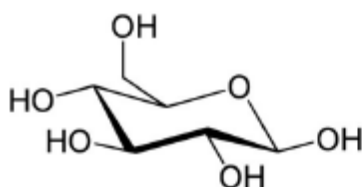


GUÍA DE PROBLEMAS RESUELTOS - UNIDAD 8 - QGI1

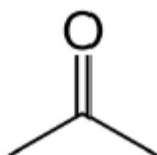
Problema 1

Para las siguientes sustancias, identifique qué tipo de solutos constituyen (polar, no polar, iónico), prediga qué especies se formarán al disolverlas en agua, escriba la reacción de disolución, calcule la concentración final de cada especie para una solución 10^{-3} M del compuesto e indique si espera que dichas soluciones conduzcan la corriente eléctrica:

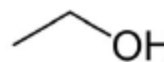
NaCl, Glucosa, Etanol (EtOH), Acetona, I_2 , $CaCl_2$, O_2



Glucosa



Acetona



Etanol

En primer lugar analicemos qué tipo de solutos son cada uno de los mencionados. Para ello debemos analizar si constituyen solutos polares, no polares o iónicos, basándonos en los fenómenos ya vistos en la materia como las diferentes electronegatividades (X^-) de los elementos involucrados (tenemos presente para esto, que un valor de diferencia de electronegatividad (ΔX^-) de 1,7 es generalmente aceptado como un valor límite para considerar la interacción interatómica entre elementos como covalente o iónica).

- **NaCl:** Para esta sustancia analicemos las diferentes electronegatividades, $X^-_{Na} = 0,93$ y $X^-_{Cl} = 3,16$, $\Delta X^-_{Na-Cl} = 2,23$. Dado que $\Delta X^-_{Na-Cl} > 1,7$ podemos concluir que es un **soluto iónico**.
- **Glucosa:** Mirando las electronegatividades ($X^-_C = 2,55$; $X^-_O = 3,44$ y $X^-_H = 2,20$) tenemos que ninguna diferencia supera el valor de 1,7 por lo que estamos en presencia de un **soluto covalente**. Además podemos decir que se encuentran presentes interacciones intermoleculares de tipo dispersivas, dipolo permanente – dipolo permanente (oxígeno con densidad negativa e hidrógeno con densidad positiva en los enlaces O-H, y oxígeno con densidad negativa y carbono con densidad positiva en los enlaces O-C) y de puente de hidrógeno (en los hidrógenos unidos a oxígeno con oxígenos de otra molécula) lo que harán de éste un **soluto polar**.
- **Etanol:** Al igual que en la glucosa, las diferencias de electronegatividades no superan el valor de 1,7 y tenemos presentes los mismos tipos de interacciones intermoleculares, por lo que será un **soluto covalente polar**.
- **Acetona:** Aquí analizando las diferencias de electronegatividades podemos decir nuevamente que estamos en presencia de un **soluto covalente polar** con interacciones intermoleculares de tipo dispersivas y de dipolo permanente – dipolo

permanente (debido al enlace C-O con densidad negativa en el oxígeno y positiva en el carbono), pero no se encuentran presentes interacciones intermoleculares de tipo puente de hidrógeno (por no haber H unido a O).

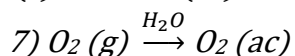
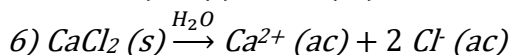
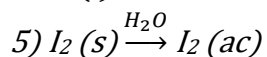
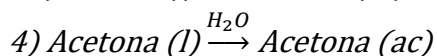
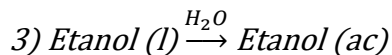
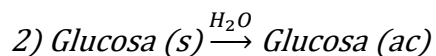
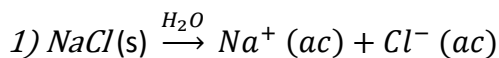
- I₂: En este caso por ser una molécula diatómica homonuclear podemos decir que es un **soluto covalente no polar** con interacciones intermoleculares de tipo dispersivas.
- CaCl₂: Analizando las diferentes electronegatividades ($X_{Ca}^- = 1,0$ y $X_{Cl}^- = 3,16$) y siendo que $\Delta X_{Ca-Cl}^- = 2,16 > 1,7$ podemos decir que nos encontramos ante un **soluto iónico**.
- O₂: Al igual que en el caso del I₂, es una molécula diatómica homonuclear por lo que es un **soluto covalente no polar**.

Para continuar con lo pedido por el problema debemos predecir las especies que se formarán al disolverlas en agua y escribir las reacciones correspondientes, y para esto analizaremos los diferentes tipos de solutos presentes ya que se comportarán de forma diferente.

Los solutos iónicos como el **NaCl** y el **CaCl₂** serán estabilizados, y separados sus iones, por las moléculas de solvente (H₂O), siendo los cationes Na⁺ y Ca²⁺ rodeados por las moléculas de agua con los oxígenos (densidad negativa) apuntando hacia ellos, y los aniones Cl⁻ rodeados por la moléculas de agua con los hidrógenos (densidad positiva) apuntando hacia ellos, en una primer capa y luego desordenándose en capas posteriores. De esta forma, los solutos iónicos se solubilizarán en agua dando iones acuosos o estabilizados por el solvente.

Los solutos covalentes polares se solubilizarán mediante interacciones intermoleculares con el solvente de tipo dispersivas, dipolo permanente – dipolo permanente (**Acetona**) y puente de hidrógeno en los casos en donde sea posible (**glucosa** y **etanol**), sin romper sus uniones moleculares. Cuanto mayores sean las zonas polares de los solutos en cuestión mayor será la solubilidad del soluto en agua (ver mejor análisis en el Problema 2).

Por último los solutos covalentes no polares sólo se solubilizarán por interacciones intermoleculares de tipo dispersivas, y para ello deben vencer las interacciones intermoleculares soluto-soluto y las propias del solvente que son muy intensas, por lo que la solubilidad de estas especies en agua será muy baja. En base a lo dicho hasta ahora se pueden escribir las diferentes reacciones según:

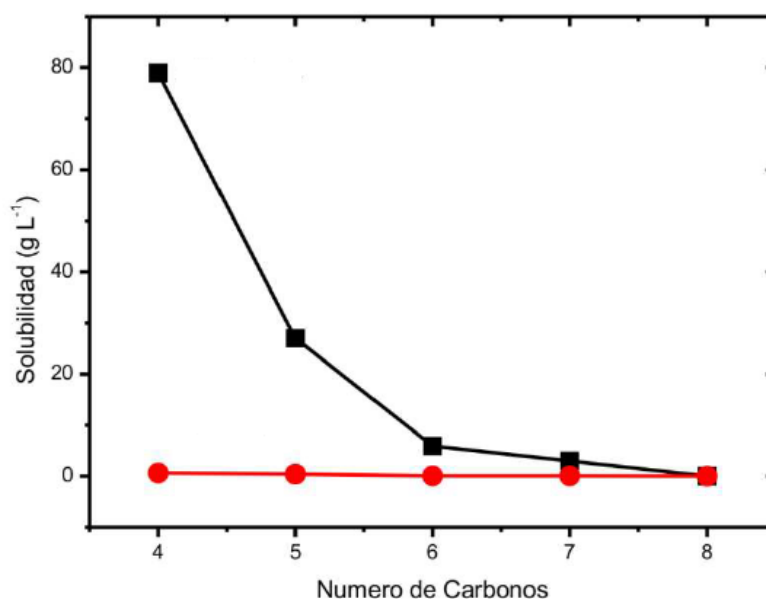


A partir de las reacciones se puede calcular las concentraciones molares obtenidas en la solución a partir de la dilución de 10^{-3} M de soluto en agua. 1) $[\text{Na}^+ (\text{ac})] = [\text{Cl}^- (\text{ac})] = 1 \times 10^{-3}$ M; 2) $[\text{Glucosa} (\text{ac})] = 1 \times 10^{-3}$ M; 3) $[\text{Etanol} (\text{ac})] = 1 \times 10^{-3}$ M; 4) $[\text{Acetona} (\text{ac})] = 1 \times 10^{-3}$ M; 5) $[\text{I}_2 (\text{ac})] = 1 \times 10^{-3}$ M; 6) $[\text{Ca}^{2+} (\text{ac})] = 1 \times 10^{-3}$ M y $[\text{Cl}^- (\text{ac})] = 2 \times 10^{-3}$ M y 7) $[\text{O}_2 (\text{ac})] = 1 \times 10^{-3}$ M.

Por último, para que una solución conduzca la electricidad es necesario que haya cargas presentes en la solución que puedan moverse, por lo que solamente los solutos iónicos (NaCl y CaCl_2) permitirán el armado de una solución que conduzca la electricidad a partir de la movilidad de los iones cargados en solución.

Problema 2

En el siguiente gráfico puede observarse cómo varía la solubilidad de alcanos y alcoholes en función del largo de la cadena carbonada:



Teniendo en cuenta las interacciones presentes tanto en el soluto como en la solución, justifique las diferencias de solubilidad entre ambos tipos de sustancias. Indique por qué las mayores diferencias en solubilidades se presentan para los sistemas con bajo número de carbonos.

Lo primero que necesitamos aclarar, dado que no está explícitamente consignado en el enunciado del problema, es que para el análisis presupondremos que las solubilidades presentadas fueron medidas en agua – por el contexto de esta guía –.

En relación al gráfico, en general cuando una curva se arma en base a datos experimentales “discretos” medidos sobre una variable continua, tiene sentido trazar una curva (equivale a presuponer que los puntos no medidos, intermedios, deben seguir la misma tendencia). Pero en este caso, no se trata de una variable continua por lo que no tendrían sentido físico esos puntos

intermedios. Entonces, el único sentido de la curva sería “guiar la vista” (si se tratara de un ajuste con alguna función matemática, nos permitiría determinar el valor del/de los parámetro/s característico/s, con algún eventual sentido físico).

Dicho esto, analicemos y ordenemos un poco la información que nos presentan. Se observa experimentalmente que:

- los alcanos que se muestran tienen solubilidades muy bajas, las cuales no se ven modificada apreciablemente por el agregado de más unidades carbonadas ($-CH_2-$).
- los alcoholes presentan una disminución de la solubilidad a medida que se aumenta el largo de la cadena carbonada no polar.

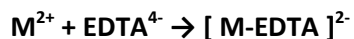
Nuestra herramienta termodinámica para analizar espontaneidad de procesos (a temperatura y presión constantes) es el ΔG , el cuál posee aportes del cambio de entalpía del mismo (ΔH) y del cambio de entropía (ΔS) según:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

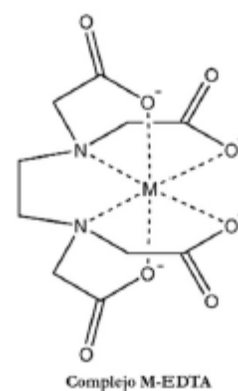
Como se mencionó en las clases teóricas de la unidad 3 y de esta unidad, la disolución de solutos en agua involucra la formación de cavidades que modifican la estructura del solvente (con consecuencias tanto entálpicas como entrópicas). A menos que existan interacciones intermoleculares atractivas soluto – agua particularmente intensas, la formación de dichas cavidades resultará un proceso desfavorable. Por esta razón, la solubilidad de los alcanos en agua es baja (las interacciones dipolo-dipolo inducido y dispersivas no son suficientemente intensas para favorecer este proceso). En el caso de los alcoholes, a las interacciones anteriores se suman otras interacciones, más intensas: dipolo-dipolo y puente H. Las mismas contribuirán más significativamente cuanto más pequeños sean los alcoholes a disolver (menor el tamaño de la cavidad a crear”).

Problema 3

Una forma de determinar la concentración de iones metálicos en solución es a través de una titulación por formación de complejos con ácido etilendiaminetetraacético (EDTA), mediante la siguiente reacción:



Una muestra de 10,00 mL de una solución que contiene Ca^{2+} se tituló con 16,45 mL de una solución de EDTA 0,01 M. ¿Cuál es la concentración molar de Ca^{2+} en la solución?



Este problema involucra una titulación por formación de complejos, que es una técnica de química analítica ampliamente utilizada para la determinación cuantitativa de diferentes metales en solución, en donde se coloca algún indicador que cambia de color cuando hay un mínimo exceso (una gota o media) del titulante (en este caso el EDTA). De esta forma podemos frenar el agregado de titulante en el momento en que se consumió todo el titulado (en este caso el Ca^{2+}) y conocer mediante la reacción la cantidad estequiométrica del mismo.

Como se puede ver en la reacción escrita en el enunciado la relación entre Ca^{2+} y EDTA para formar el complejo es 1:1, por lo tanto si conocemos el número de moles de EDTA colocado (n_{EDTA}) conoceremos los moles de Ca^{2+} que se encontraban presentes en los 10,00 mL de solución titulada ($n_{\text{Ca}^{2+}}(10 \text{ mL})$). Entonces:

$$n_{\text{Ca}^{2+}}(10 \text{ mL}) = n_{\text{EDTA}} = C_{\text{EDTA}}(M) \times V_{\text{EDTA}}(L) = 0,01 \text{ M} \times 0,01645 \text{ L} = 1,645 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

Ahora que conocemos la cantidad de moles de Ca^{2+} que se encuentra presente en los 10 mL de solución sólo resta calcular su concentración molar según la siguiente ecuación:

$$[\text{Ca}^{2+}] = \frac{n_{\text{Ca}^{2+}}(10 \text{ mL})}{V(L)} = \frac{1,645 \times 10^{-4} \text{ mol}}{0,01 \text{ L}} = \mathbf{0,01645 \text{ M}}$$

Si no queremos resolver en varios pasos para evitar las sucesivas aproximaciones y redondeos, y de forma más general la correcta expresión quedaría:

$$[\text{Titulado}] (M) = \frac{A \times C_{\text{Titulante}}(M) \times V_{\text{Titulante}}(L)}{V_{\text{Titulado}}(L) \times f_{\text{dil}}}$$

En donde A correspondería al coeficiente estequiométrico de la relación de moles entre titulante y titulado de la reacción (en este caso es 1 por ser la reacción 1:1) y f_{dil} es el factor de dilución de la muestra si es que se realiza alguno (en nuestro caso no ocurrió).

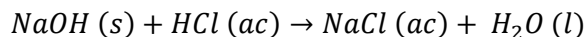
Problema 4 – Ácido base

Un estudiante encuentra un frasco de NaOH(s) que alguien dejó destapado. El hidróxido de sodio es higroscópico por lo cual quiere determinar cuánto NaOH existe realmente en la muestra humedecida. Para ello determina que, después de disolver 0,300 g del sólido en 50,00 mL de agua, se requieren 14,30 mL de HCl 0,50 M para titularlo. ¿Cuál es la pureza del NaOH expresada como % m/m?

En este caso estamos nuevamente en presencia de una titulación, en particular ácido-base, en donde se usa un indicador adecuado que cambie de color para indicarnos cuando frenar el agregado de titulante (HCl) porque ya reaccionó todo el titulado (NaOH) y así conocer la cantidad desconocida inicial.

Los datos de que disponemos son la masa de muestra impurificada con agua ($m_{\text{NaOH impuro}} = 0,300 \text{ g}$), el volumen en que se disolvieron ($V = 50 \text{ mL}$), el volumen de titulante gastado ($V_{\text{HCl}} = 14,30 \text{ mL}$) y su concentración ($[\text{HCl}] = 0,50 \text{ M}$).

Para conocer el % m/m del NaOH debemos conocer los gramos de NaOH presentes en 100 g de muestra impura, pero para eso debemos conocer primero los gramos de NaOH en nuestros 0,300 g de muestra. Hasta ahora lo que podemos calcular son los moles de HCl agregados, pero veamos cómo se relacionan éstos con los moles de NaOH presentes en nuestra muestra, para eso miremos la reacción de neutralización que ocurre en la solución:



Como podemos observar la relación entre NaOH y HCl es 1:1, por lo que los moles de HCl utilizados (n_{HCl}) son iguales a los moles de NaOH que había presentes en los 0,300 g de muestra ($n_{NaOH(0,300\text{ g})}$). Tenemos entonces:

$$n_{NaOH(0,300\text{ g})} = n_{HCl} = C_{HCl}(M) \times V_{HCl}(L) = 0,50\text{ M} \times 0,01430\text{ L} = 7,15 \times 10^{-3}\text{ mol}$$

Ahora bien, ya tenemos los moles de NaOH presentes en los 0,300 g de muestra impura original, ahora los pasaremos a masa de NaOH (m_{NaOH}) utilizando la masa molar ($M_{R,NaOH} = A_{R,Na} + A_{R,O} + A_{R,H} = \frac{(22,990+15,999+1,008)\text{g}}{\text{mol}} = 39,997\text{g/mol}$).

$$\begin{aligned} m_{NaOH(0,300\text{ g})} &= n_{NaOH(0,300\text{ g})} \times M_{R,NaOH} = 7,15 \times 10^{-3}\text{ mol} \times 39,997 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \\ &= 0,2860\text{ g NaOH} \end{aligned}$$

Por último, sabiendo cuanto NaOH se encontraba realmente en los 0,300 g de muestra impura sólo queda obtener cuánto habría en 100 g de muestra impura para obtener el % m/m.

$$\% m/m = \frac{m_{NaOH(0,300\text{ g})} \times 100\%}{m_{\text{(muestra impura)}}} = \frac{0,2860\text{ g NaOH} \times 100\%}{0,300\text{ g}} = 95,3\%$$

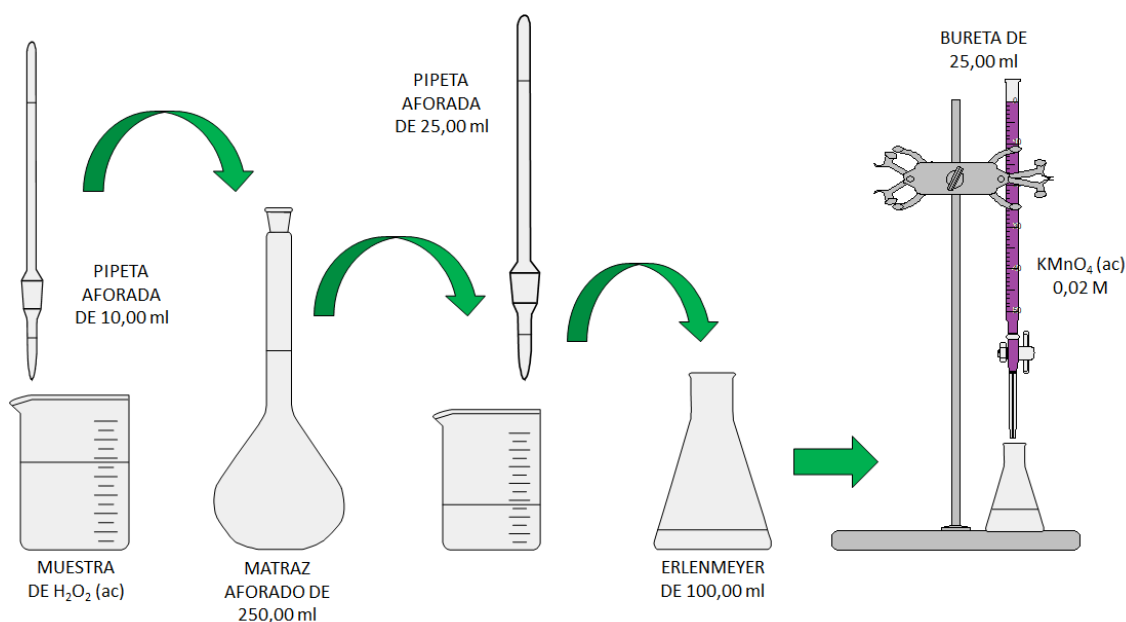
Problema 5 - Redox

Para determinar la concentración de H_2O_2 en una muestra se realizó una titulación con $KMnO_4$, siguiendo el siguiente protocolo:

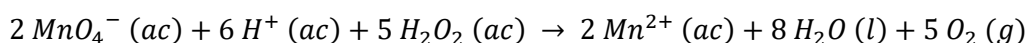
Se toman 10,00 mL de la muestra de H_2O_2 y se diluyen a 250mL, (solución A). Posteriormente 25,00 mL de la solución A son titulados empleándose 22,40 mL de $KMnO_4$ 0,02 M.

Este problema nos propone el empleo de una titulación, técnica analítica cuantitativa ampliamente utilizada tanto en laboratorios de investigación como de control de calidad en industrias, entre otras. La misma consiste en la determinación de la concentración desconocida de un reactivo a partir del agregado de otro reactivo de concentración conocida.

El protocolo que nos describe el enunciado se muestra en la siguiente figura:



En este caso, el proceso químico que ocurre es una reacción redox, la cual consiste en el intercambio de electrones entre especies químicas (se verá un poco más adelante en la materia):



Vamos a las preguntas del ejercicio...

a) ¿Cómo se determina experimentalmente el volumen exacto de MnO_4^- por el cual se consume la totalidad del agua oxigenada (Punto Final)?

Sabiendo que tanto la solución de H_2O_2 (reactivo) como el H_2O y el $Mn^{2+} (ac)$ son incoloras, cuando se agregue la solución titulante de $KMnO_4$ (violeta) cada gota que caiga se decolorará mientras haya todavía H_2O_2 en el erlenmeyer por titular. De esta manera, debemos detener el procedimiento cuando una última gota de titulante deje una coloración rosa-violácea persistente en el erlenmeyer característica del MnO_4^- , indicando de esta manera que hemos agregado $KMnO_4$ en exceso y que ya no hay más H_2O_2 en el recipiente. Por lo tanto, entre esa gota y la anterior se consumió todo el H_2O_2 , lo que nos permite una precisa determinación del volumen de titulante que hizo falta agregar para llevar a cabo la reacción en forma estequiométrica.

b) Calcule la concentración molar de H_2O_2 en la muestra.

Vamos a utilizar los datos experimentales obtenidos para obtener la concentración de interés yendo desde atrás hacia adelante. No hay una única forma de realizar estas cuentas, el camino que se propone a continuación es sólo uno de los posibles. Cada cuál encontrará la forma que le resulte más cómoda y adecuada.

Ordenemos un poco los procesos que se realizan con la muestra original (apóyense en el esquema que presentamos anteriormente):

- i) “Se toman 10,00 mL de la muestra de H_2O_2 y se diluyen a 250 mL, solución A” → Se realiza una dilución 10/250 que es equivalente a una dilución 1/25.
- ii) “Posteriormente 25,00 mL de la solución A son titulados empleándose 22,40 mL de $KMnO_4$ 0,02M” → Con esta información vamos a poder vincular los moles desconocidos de la muestra con el volumen y concentración conocida del titulante.

Calculemos los moles de MnO_4^- presentes en el volumen empleado en la titulación:

$$n_{MnO_4^-} = C_{MnO_4^-}(M) \cdot V_{MnO_4^-}(L) = 0,02M \cdot 0,0224 L = 4,48 \times 10^{-4} mol$$

Para vincularlos con los moles de H_2O_2 en la muestra titulada tenemos que tener en cuenta la estequiometría $H_2O_2 : MnO_4^-$ de la reacción, que es 5 : 2 (ver reacción de interés), por lo que:

$$n_{H_2O_2} = \frac{5}{2} n_{MnO_4^-} = 1,12 \times 10^{-3} mol$$

Esta cantidad de H_2O_2 se encuentran en la muestra de 25,00 mL titulada, con lo que podemos obtener la concentración de H_2O_2 en la llamada *solución A*:

$$C_{H_2O_2}(sn A) = \frac{n_{H_2O_2}}{V_{muestra}(L)} = \frac{1,12 \times 10^{-3} mol}{0,025 L} = 0,0448 M$$

Lo único que resta es corregir esta concentración por el factor dilución ya mencionado arriba:

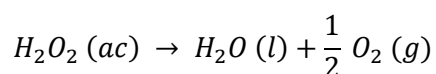
$$C_{H_2O_2}(muestra) = \frac{C_{H_2O_2}(sn A)}{f_{dil}} = \frac{0,0448 M}{1/25} = 1,12 M$$

Resumiendo, la expresión que puede utilizarse de modo genérico para calcular la concentración de la muestra de H_2O_2 siguiendo este protocolo puede obtenerse haciendo el siguiente cálculo:

$$C_{H_2O_2}(muestra) = \frac{\frac{5}{2} \cdot C_{MnO_4^-} \cdot V_{MnO_4^-}}{V_{muestra}(sn A) \cdot f_{dil}} = 1,12 M$$

Tal como prosigue el enunciado del problema, la descomposición del H_2O_2 es un hecho experimental (que ustedes pueden respaldar con cálculos termodinámicos sencillos). Dicha descomposición puede retrasarse si se emplean botellas plásticas y de color opaco, ya que la reacción se cataliza en la superficie de vidrio o metal y con la luz solar.

Una unidad de concentración típica empleada para el H_2O_2 es la de volúmenes, que refiere a la cantidad de litros que ocuparía el $O_2(g)$ medidos en CNPT (1 atm y 273 K) desprendido por la descomposición completa de 1 litro de $H_2O_2(ac)$ según:



c) Indique la concentración en volúmenes del H_2O_2 empleada en el experimento de titulación con MnO_4^- .

Para convertir entonces la unidad de molar a volúmenes es necesario realizar las siguientes consideraciones y cálculos:

- $V_{O_2} = \frac{n_{O_2} \cdot R \cdot T}{P} \rightarrow$ aplicando el modelo de gases ideales en CNPT
- $n_{O_2} = \frac{1}{2} n_{H_2O_2} \rightarrow$ dada la estequiometría de la reacción
- $n_{H_2O_2} = C_{H_2O_2}(M) \cdot V_{H_2O_2}(L) \rightarrow$ utilizando los datos ya calculados en el punto b

Todo queda resumido en la siguiente expresión:

$$V_{O_2} = \frac{\frac{1}{2} \cdot C_{H_2O_2}(M) \cdot V_{H_2O_2}(L) \cdot R \cdot T}{P} = \frac{\frac{1}{2} \cdot 1,12 M \cdot 1 L \cdot 0,082 L \cdot atm \cdot 273 K}{1 atm \cdot K \cdot mol} = 12,5 vol$$

Para enmarcar un poco con algunos valores, las concentraciones típicas de H_2O_2 que se comercializan suelen ser:

- 10 vol (H_2O_2 de uso medicinal)
- 30 vol (H_2O_2 utilizada por ejemplo para aclarar el pelo)
- 100 vol (H_2O_2 concentrada, utilizada en laboratorios o industrias como reactivo o insumo).

De estas tres posibilidades, la muestra parecería ser de H_2O_2 de uso medicinal pero de mayor concentración. Quizás el fabricante no quería ser acusado de vender agua oxigenada rebajada o previó un ligero exceso para compensar pérdidas por descomposición espontánea durante el período de almacenamiento antes de la venta.

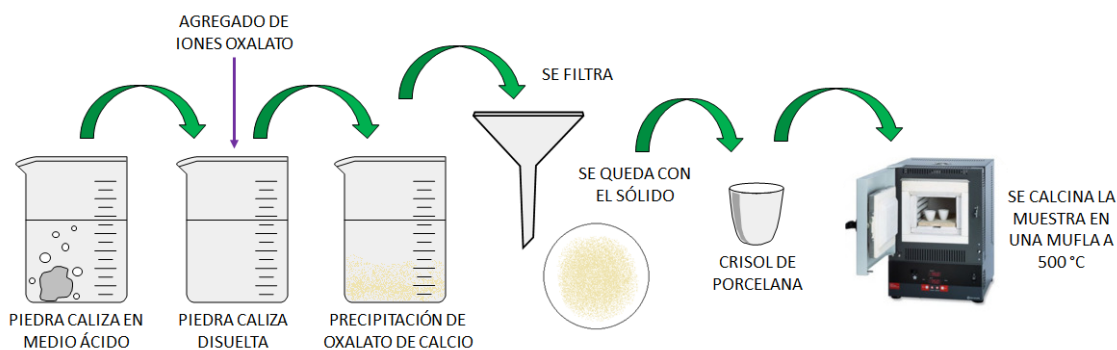
Problema 6 - Gravimetría

La caliza es una roca sedimentaria compuesta mayoritariamente por calcita ($CaCO_3$) aunque frecuentemente presenta trazas de magnesita ($MgCO_3$) y otros carbonatos. En busca de determinar el porcentaje de calcio de una muestra de piedra caliza se realizó el siguiente experimento:

- Se disolvieron 0,7554 g de piedra caliza en medio ácido y se precipitó cuantitativamente el calcio presente en la misma empleando iones oxalato.
- Se calcinó la muestra a $500^\circ C$ transformando todo el oxalato de calcio en carbonato de calcio.
- Se pesó el carbonato formado obteniendo una masa de 0,3015 g.

Este problema nos propone el empleo de una gravimetría, técnica analítica cuantitativa ampliamente utilizada en laboratorios de química para determinar la cantidad de un elemento específico presente en una muestra mediante la precipitación y el posterior uso de la balanza.

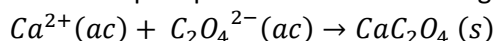
El protocolo que nos describe el enunciado para el análisis porcentual de calcio en una muestra de piedra caliza se presenta en la siguiente figura:



Veamos cómo obtener lo que nos pide el enunciado a partir de la información que nos proporciona el mismo. Vamos a desglosar el protocolo en sentido inverso poco a poco. Nuevamente, aclaramos que la ruta elegida para resolver este problema no es la única, habiendo varias formas de proceder para obtener lo que se nos pide.

Ordenemos un poco los procedimientos que se realizan con la muestra original (apóyense en el esquema que presentamos anteriormente):

- i) “Se disolvieron 0,7554 g de piedra caliza en medio ácido y se precipitó cuantitativamente el calcio presente en la misma empleando iones oxalato” → Se disuelve por completo la muestra y, al agregar iones oxalato precipita oxalato de calcio según:



- ii) “Se calcinó la muestra a 500 °C transformando todo el oxalato de calcio en carbonato de calcio” → El proceso que ocurre en la calcinación es:



- iii) “Se pesó el carbonato formado obteniendo una masa de 0,3015 g” → Mediante el empleo de una balanza se pesa el resto sólido de la calcinación (CaCO_3).

Vayamos a la pregunta del problema...

¿Cuál es el porcentaje de calcio en la muestra de piedra caliza?

Calculemos, entonces, los moles de CaCO_3 que se obtuvieron luego de la calcinación, para ello necesitamos la M_R de esta sal que es 100,09 g/mol. Entonces:

$$n_{\text{CaCO}_3} = \frac{m_{\text{CaCO}_3}}{M_{R\text{CaCO}_3}} = \frac{0,3015 \text{ g}}{100,09 \text{ g/mol}} = 3,01 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

Para vincular los moles de CaCO_3 con la muestra de piedra caliza es necesario tener en cuenta las estequiometrías de todas las reacciones. En todas ellas, la relación es 1 : 1 entre todas las especies que contienen calcio que son las que nos importan. De esta manera, podemos asegurar que esta es la cantidad de moles presentes en la muestra de piedra caliza.

Utilizando la M_R del Calcio (40,08 g/mol) podemos obtener la masa de este presente en la muestra original:

$$m_{Ca} = n_{Ca} \cdot M_{RCa} = 3,01 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot 40,08 \text{ g/mol} = 0,1207 \text{ g}$$

Resta únicamente calcular el porcentaje respecto de la masa de muestra según:

$$\% m/m_{Ca} = \frac{m_{Ca}}{m_{muestra}} \cdot 100 \% = \frac{0,1207 \text{ g}}{0,7554 \text{ g}} \cdot 100 \% = 15,98 \% m/m$$

Resumiendo, la expresión que puede utilizarse de modo genérico para calcular el porcentaje de calcio de la muestra de piedra caliza siguiendo este protocolo puede obtenerse haciendo el siguiente cálculo:

$$\% m/m_{Ca} = \frac{\frac{m_{CaCO_3}}{M_{RCaCO_3}} \cdot M_{RCa}}{m_{muestra}} \cdot 100 \% = 15,98 \% m/m$$

Problema 7 – Equilibrios en solución acuosa: Precipitación

El proceso químico asociado a la disolución del $Mg(OH)_2(s)$ en agua se describe a continuación: $Mg(OH)_2(s) \leftrightarrow Mg^{2+}(ac) + 2 OH^-(ac)$. Una vez establecido el equilibrio se obtienen los siguientes resultados que resultan de agregar $Mg(OH)_2$ sólido a 10,0 L de agua a 25 °C:

Masa de $Mg(OH)_2$ agregado / g	Número de moles de $Mg(OH)_2$ agregado / mol	Concentración de $[Mg^{2+}]$ en solución / M	Concentración de $[OH^-]$ en solución / M	Masa de $Mg(OH)_2$ sin disolver / g
0,00963	$1,65 \times 10^{-4}$	$1,65 \times 10^{-5}$	$3,30 \times 10^{-5}$	0,00000
0,04815	$8,26 \times 10^{-4}$	$8,26 \times 10^{-5}$	$1,65 \times 10^{-4}$	0,00000
0,09590	$1,64 \times 10^{-3}$	$1,64 \times 10^{-4}$	$3,29 \times 10^{-4}$	0,00000
0,09630	$1,65 \times 10^{-3}$	$1,65 \times 10^{-4}$	$3,30 \times 10^{-4}$	0,00000
0,09700	$1,66 \times 10^{-3}$	$1,65 \times 10^{-4}$	$3,30 \times 10^{-4}$	0,00070
0,10000	$1,71 \times 10^{-3}$	$1,65 \times 10^{-4}$	$3,30 \times 10^{-4}$	0,00370
0,15000	$2,57 \times 10^{-3}$	$1,65 \times 10^{-4}$	$3,30 \times 10^{-4}$	0,05370
0,20000	$3,43 \times 10^{-3}$	$1,65 \times 10^{-4}$	$3,30 \times 10^{-4}$	0,10370

En base a los resultados de la tabla, responda las siguientes preguntas:

(a) Cuando se agregan $8,26 \times 10^{-4}$ moles de $Mg(OH)_2$:

i. ¿Por qué es $[Mg^{2+}] = 8,26 \times 10^{-5} M$?

Según la reacción presentada en el enunciado, por cada mol de $Mg(OH)_2$ que se disuelve se obtiene un mol de Mg^{2+} en solución, por lo tanto, si se disuelven $8,26 \times 10^{-4}$ moles de $Mg(OH)_2$ se obtendrán $8,26 \times 10^{-4}$ moles de Mg^{2+} disueltos. Esto ocurre en 10 L de solución (considerando despreciable el cambio de volumen producido por la masa disuelta), por lo que para obtener la concentración molar (moles/L) de Mg^{2+} disuelto solo hay que dividir por el volumen expresado en litros. Entonces:

$$[Mg^{2+}] = n_{Mg^{2+}} / V(L) = 8,26 \times 10^{-4} \text{ mol} / 10 \text{ L} = 8,26 \times 10^{-5} M$$

ii. ¿Por qué es $[OH^-] = 1,65 \times 10^{-4} M$?

Según la reacción, por cada mol de $Mg(OH)_2$ que se disuelve se obtienen dos moles de OH^- en solución, por lo tanto, si se disuelven $8,26 \times 10^{-4}$ moles de $Mg(OH)_2$ se obtendrán el doble de moles de OH^- disueltos. Esto ocurre en 10 L de solución, por lo que dividiendo por el volumen expresado en litros se obtiene:

$$[OH^-] = n_{OH^-}/V(L) = 2 \times 8,26 \times 10^{-4} mol / 10 L = 1,652 \times 10^{-4} M$$

(b) Cuando se agregan 0,20000 g de $Mg(OH)_2$, ¿cuántos gramos se disuelven?

Según la tabla, al agregar 0,20000 g de $Mg(OH)_2$ quedan 0,10370 g sin disolver, por lo que haciendo la resta se obtienen los gramos de $Mg(OH)_2$ que se disolvieron:

$$m_{Mg(OH)_2 \text{ disuelta}} = m_{Mg(OH)_2 \text{ agregada}} - m_{Mg(OH)_2 \text{ remanente}} = 0,20000 g - 0,10370 g = 0,0963 g$$

(c) Cuando se agregan 0,09700 g de $Mg(OH)_2$, ¿cuántos gramos se disuelven?

Al igual que en el ítem b) basta con hacer la resta de la masa agregada menos lo que quedó remanente sin disolver:

$$m_{Mg(OH)_2 \text{ disuelta}} = m_{Mg(OH)_2 \text{ agregada}} - m_{Mg(OH)_2 \text{ remanente}} = 0,09700 g - 0,00070 g = 0,0963 g$$

Como es de esperar, se obtiene el mismo resultado que el anterior ya que 0,0963 g de $Mg(OH)_2$ parece ser lo máximo que permite disolverse en 10 L de solución, por lo que cualquier agregado superior a esa masa dejará un remanente sin disolver.

(d) De acuerdo a la tabla, cuál es el máximo número de moles de $Mg(OH)_2$ que pueden ser disueltos en 10,0 L de agua?, y en 1,0 L de agua?

Por lo dicho en el ítem anterior 0,963 g de $Mg(OH)_2$ es lo máximo que se permite disolver en 10 L de solución, que corresponden a **$1,65 \times 10^{-3}$ moles de $Mg(OH)_2$** . En un volumen de 1 L, diez veces inferior, se podrán disolver diez veces menos moles (**$1,65 \times 10^{-4}$ moles**), o la concentración molar que es lo mismo.

$$[Mg(OH)_2]_{\text{disuelto}} = n_{Mg(OH)_2 \text{ total}} / V_{\text{total}}(L) = 1,65 \times 10^{-3} mol / 10 L = 1,65 \times 10^{-4} M$$

(e) De acuerdo a los resultados de la pregunta (d), ¿cuál es el valor máximo para el producto: $[Mg^{2+}] \times [OH^-]^2$?

El producto de $[Mg^{2+}] \times [OH^-]^2$ no es otra cosa que la constante de equilibrio del producto de solubilidad (Kps) que se verá en más detalle en la Unidad 11. Para calcularlo nos basaremos en los resultados obtenidos en el ítem d), y sabiendo de la reacción que por cada mol de $Mg(OH)_2$ se obtiene un mol de Mg^{2+} y dos moles de OH^- podemos inferir que la $[Mg^{2+}] = 1,65 \times 10^{-4} M$ y que la $[OH^-] = 2 \times 1,65 \times 10^{-4} M$.

Resolviendo:

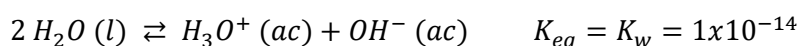
$$K_{ps_{Mg(OH)_2}} = [Mg^{2+}] \times [OH^-]^2 = [1,65 \times 10^{-4} M][2 \times 1,65 \times 10^{-4} M]^2 = 1,80 \times 10^{-11} M^3$$

(f) ¿Es posible que en algún caso el valor de $[Mg^{2+}] \times [OH^-]^2$ sea menor que el que obtuvo en la respuesta (e)? Explique.

Si, de hecho si se calcula este valor para los primeros tres puntos de la tabla se obtendrán valores inferiores al calculado en el ítem e), pero esto solo ocurre ya que la solución no se encuentra saturada aún, es decir que no ha alcanzado la máxima cantidad de $Mg(OH)_2$ que le es posible disolver. Lo que seguro no se obtendrán son valores superiores dado que las concentraciones de Mg^{2+} y OH^- no aumentan más que lo calculado, aun cuando agregue más soluto ya que éste quedará sin disolver. En algunos casos podemos encontrarnos en presencia de soluciones sobresaturadas (cuyo valor de Kps sea mayor al calculado) pero estas son soluciones metaestables, es decir que termodinámicamente no son favorables, pero por una cuestión de cinética lenta aún no alcanzan el equilibrio, y cualquier perturbación mínima del sistema hará que precipite el excedente hasta alcanzar el valor de saturación. Este concepto fue utilizado en el TP1, al momento de obtener cristales de sacarosa y cloruro de sodio.

Problema 8 – Ácido - Base

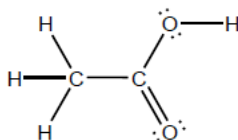
En este problema vamos a hacer una primera presentación del equilibrio ácido – base, el cual se estudiará con mayor profundidad un poco más adelante en la materia. A grandes rasgos, una de las formas de abordar estos procesos es pensar que está relacionado con la capacidad de una sustancia de intercambiar H^+ u OH^- en medio acuoso, teniendo en cuenta que esto tiene una vinculación directa con el equilibrio de autoprotólisis de agua:



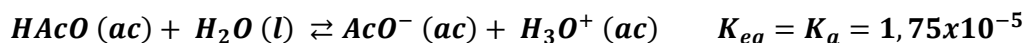
El proceso implica la ruptura de un enlace elemento – H del ácido y la captación de ese átomo de hidrógeno (en forma de H^+) por una base portadora de pares electrónicos libres. Es por ello que nos vamos a centrar en el análisis de la naturaleza química de estos enlaces ya que no todos son propensos a sufrir este tipo de ruptura.

Veamos qué nos propone el problema...

El ácido acético posee la fórmula molecular CH_3COOH ($HAcO$) y su estructura electrónica puede describirse mediante la siguiente estructura de Lewis:



A pesar de que esta molécula contiene 4 hidrógenos, sólo uno de ellos es ácido, y puede ser sustraído por el solvente, según:



a) Analice la polaridad de los enlaces químicos, las interacciones intermoleculares presentes en una solución acuosa de ácido acético, e indica cuál de los hidrógenos de esta molécula es capaz de disociar y transferirse al solvente.

Vamos a centrarnos en el análisis de la polaridad de los enlaces O-H y C-H que son los que nos interesan en este caso para analizar la acidez de los hidrógenos del ácido acético (tengamos presente para esto, que un valor de diferencia de electronegatividad de 1,7 es generalmente aceptado como un valor límite para considerar la interacción interatómica entre elementos como covalente o iónica).

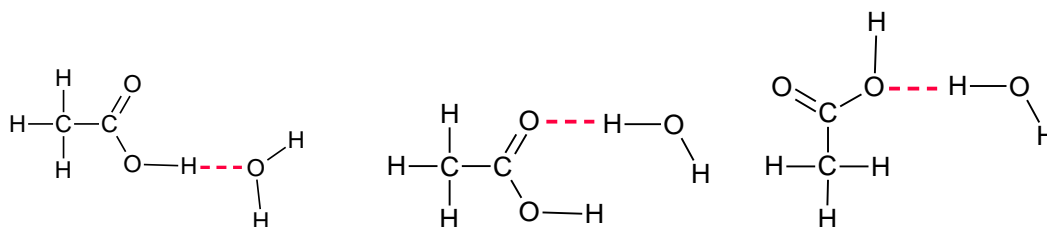
Busquemos la electronegatividad (χ^-) de cada uno de estos elementos y calculemos la diferencia de electronegatividad ($\Delta\chi$) entre ellos, lo que nos dará una idea de cuán polarizado es el mismo y cuán factible es la liberación de la especie H^+ :

$$\chi^-_H = 2,2 \quad \chi^-_O = 3,44 \quad \chi^-_C = 2,55 \quad \rightarrow \quad \Delta\chi_{O-H} = 1,24 \quad \Delta\chi_{C-H} = 0,35$$

Se observa que el enlace O-H es altamente polarizado (con la región de densidad positiva sobre el H y la negativa sobre el O) a diferencia del C-H, cuyos elementos no poseen diferencias significativas de electronegatividad.

En relación a las interacciones intermoleculares presentes en el sistema $HAcO(ac)$ vamos a centrarnos en las que existen entre el ácido acético y el agua ya que estas con las que nos interesan para entender la acidez del ácido acético. Estas son:

- Puentes de hidrógeno:



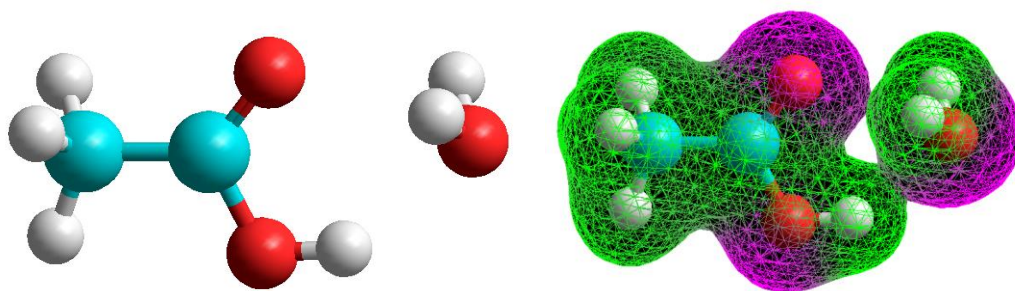
Noten que existen varias formas en que las dos moléculas pueden formar puentes de hidrógeno, pero únicamente con los hidrógenos unidos a oxígenos.

- Dipolo permanente / dipolo permanente:

Presten atención a la cercanía de las regiones de densidad de carga opuesta que existen entre el hidrógeno unido al oxígeno del ácido acético y la molécula de agua. Además, noten como no hay tal separación en la distribución de cargas entorno de los hidrógeno

unidos al carbono del ácido (lo que coincide con el análisis realizado anteriormente de la polaridad de los enlaces elemento – H de esta molécula).

-



(Los átomos blancos representan hidrógeno; los celestes, carbono; los rojos, oxígeno. En violeta se muestran las regiones de densidad de carga negativa y en verde las positivas)

- Dispersivas (como existen entre todas las moléculas)

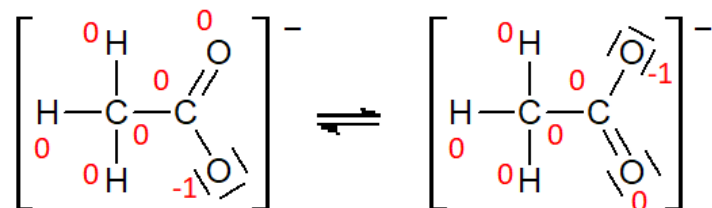
Con todo esto sobre la mesa, podemos ver que el enlace O-H del ácido acético presenta una polarización importante, mientras que no ocurre lo mismo con los enlaces C-H. A su vez, el análisis de las interacciones intermoleculares, específicamente puentes de hidrógeno y dipolo permanente – dipolo permanente, nos permite entender la fuerte atracción existente entre el ácido acético y el agua por la región cercana del enlace O-H del acético viéndose involucradas regiones de densidad de carga opuestas.

Es por ello, que el ácido acético posee un único hidrógeno ácido ($\text{H-O}_{\text{ácido}}$). La gran diferencia de electronegatividad entre los elementos O-H que da cuenta de la polarización del enlace y la fuerte interacción del agua con el ácido acético por esta misma región dada la asimetría en la distribución de cargas, sumado a los pares libres del O_{agua} permiten entender cómo ese átomo de $\text{H}_{\text{ácido}}$ puede transferirse como H^+ al agua, formando un nuevo enlace H-OH_2 (generando la especie H_3O^+) quedando el par electrónico de ese enlace $\text{H-O}_{\text{ácido}}$ que ya estaba polarizado completamente sobre el átomo de oxígeno $\text{O}_{\text{ácido}}$ (ruptura heterolítica del enlace), generando la especie CH_3COO^- (acetato).

Es importante mencionar que hay también otros argumentos a considerar, ya que el análisis que acabamos de hacer podría sugerir también pensar en acidez de alcoholes (R-OH). Sin embargo, dicho comportamiento no se observa en agua.

b) Describa la estructura electrónica del ion acetato (AcO^-) empleando estructuras de Lewis.

Las estructuras de Lewis del ion acetato son las que se muestran a continuación, en rojo también se incorpora el cálculo de cargas formales:

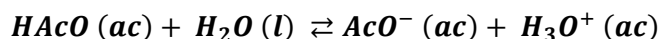


¿Por qué nos piden que escribamos las estructuras de resonancia de la base conjugada del ácido de interés? Un argumento que también puede utilizarse con el fin de analizar la acidez de una especie es pensar en la estabilidad de su base conjugada en el medio que se obtiene. Cuanto más se estabilice la misma, la reacción estará más favorecida hacia productos (ya que estos serán más estables). La existencia de dos estructuras de resonancia, en las cuales la densidad de carga negativa se distribuye principalmente en el átomo de oxígeno que es altamente electronegativo (ver cargas formales) es algo que favorece la estabilidad de esta especie por lo tanto la acidez del ácido acético.

Notar que si esto mismo intenta plantearse para los alcoholes, dicha resonancia no existe, por lo que podría servir como argumento de comparación para entender la diferencia entre la menor acidez del grupo hidroxilo (R-OH) de los alcoholes versus el grupo carboxilo (R-COOH) de los ácidos carboxílicos (como el ácido acético).

c) Escriba la expresión para la constante de equilibrio de esta reacción.

Como toda expresión de constante de equilibrio, para la reacción ácido – base del ácido acético:



la expresión de la misma es:

$$K_a = \frac{[H_3O^+][AcO^-]}{[HAcO]} = 1,75 \times 10^{-5}$$

d) Analice las siguientes especies moleculares e indique si las mismas contienen hidrógenos ácidos:

HCl	CH ₂ Cl ₂	H ₃ PO ₄	H ₃ PO ₃

Para responder este ítem, vamos a basarnos en los parámetros ya discutidos en los puntos anteriores:

- polaridad del enlace elemento - H (analizando diferencia de electronegatividad)

- estabilidad de la base conjugada en medio acuoso (analizando sus estructuras de Lewis)

Vamos a analizar cada una de las especies...

HCl :

- $\chi_{Cl}^- = 3,16 \rightarrow \Delta\chi_{Cl-H} = 0,96$ (enlace polarizado)
- La base conjugada es un ion monoatómico, altamente estable en medio acuoso

Podemos concluir que la especie será ácida hecho que se verifica experimentalmente.

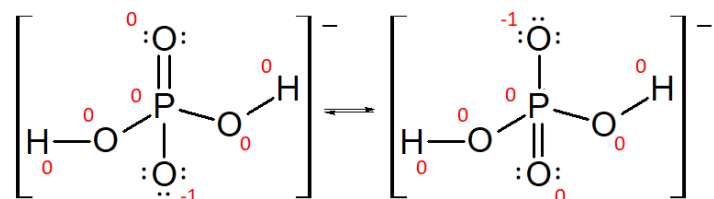
CCl_2H_2 :

- Enlace no polarizado (analizado anteriormente en el problema)
- La base conjugada no tiene ninguna estructura de resonancia que permita concluir que tiene alguna estabilidad por distribución de la carga

Podemos concluir que la especie no será ácida hecho que se verifica experimentalmente.

H_3PO_4 :

- Enlace polarizado (analizado anteriormente en el problema)
- La base conjugada posee estructuras de resonancia en las cuales la densidad de carga negativa se distribuye principalmente en el átomo de oxígeno:



Podemos concluir que esta especie será ácida (de hecho, puede intercambiar hasta tres H^+) hecho que se verifica experimentalmente.

H_3PO_3 :

- Hay que analizar dos tipos de enlaces:
 - O-H: enlace polarizado (analizado anteriormente en el problema)
 - P-H: $\chi_P^- = 2,19 \rightarrow \Delta\chi_{P-H} = 0,03$ (enlace no polarizado)
- Nuevamente para cada enlace:
 - O-H: la base conjugada posee estructuras de resonancia en las cuales la densidad de carga negativa se distribuye principalmente en el átomo de oxígeno (son similares a las analizadas para el H_3PO_4)
 - P-H: La base conjugada no tiene ninguna estructura de resonancia que permita concluir que tiene alguna estabilidad por distribución de la carga

Podemos concluir que esta especie será ácida pero únicamente intercambiará dos H^+ (los unidos a los oxígenos) hecho que se verifica experimentalmente.

Problema 9 – Números de oxidación

Para la obtención de los números de oxidación (NO) debemos tener en cuenta varios factores, en primer lugar las electronegatividades de los elementos involucrados nos dirán si la unión es covalente o iónica. Una vez determinado esto, podemos considerar para los elementos involucrados en uniones iónicas, que su estado de oxidación corresponderá al número de electrones que deberá aceptar (negativos) o liberar (positivos) para obtener la configuración electrónica del gas noble más cercano (estable).

Con los elementos involucrados en uniones covalentes, su número de oxidación se obtendrá a partir de la cantidad de electrones implicados en las uniones, siendo estos positivos cuando estén unidos a un elemento más electronegativo que él o negativos cuando se unan a elementos menos electronegativos. En los casos de elementos unidos a sí mismos (moléculas diatómicas homonucleares, o los compuestos formados por un único tipo de átomo) el número de oxidación será 0 en todos los casos sin importar la cantidad de electrones involucrados en el enlace.

De esta forma la suma de todos los estados de oxidación de los elementos que forman una sustancia deben dar como resultado la carga de la misma, siendo negativas para los aniones, positivas para los cationes y cero para las sustancias neutras.

A los fines prácticos, los estados de oxidación posibles para cada elemento se encuentran tabulados en todas las tablas periódicas comerciales y podrán consultarse en todos los casos.

(a) Indique el número de oxidación de cada elemento en los siguientes compuestos:

i. NaCl (cloruro de sodio)

A partir de las electronegatividades de los elementos ($X_{Na}^- = 0,93$ y $X_{Cl}^- = 3,16$, $\Delta X_{Na-Cl}^- = 2,23 > 1,7$) podemos decir que es un compuesto iónico por lo que el número de oxidación estará dado por la cantidad de electrones que ceda el sodio y acepte el cloro. Según las configuraciones electrónicas externas de los elementos ($CEE_{Na} = 3s^1$ y $CEE_{Cl} = 3s^2 3p^5$) el sodio perderá un electrón y el cloro lo tomará. Entonces:

$$NO_{Na} = +1 \text{ y } NO_{Cl} = -1; \sum NO = (+1) + (-1) = 0$$

ii. CaCl₂ (cloruro de calcio)

Electronegatividades: $X_{Ca}^- = 1,0$ y $X_{Cl}^- = 3,16$, $\Delta X_{Na-Cl}^- = 2,16 > 1,7 \rightarrow$ Compuesto iónico

Configuración: $CEE_{Ca} = 4s^2$ y $CEE_{Cl} = 3s^2 3p^5$, por lo que el calcio cederá dos electrones que serán tomados uno por cada cloro. Entonces:

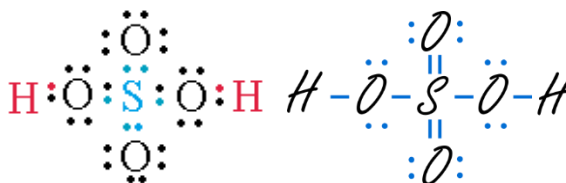
$$NO_{Ca} = +2 \text{ y } NO_{Cl} = -1; \sum NO = (+2) + 2 \times (-1) = 0$$

iii. H₂SO₄ (ácido sulfúrico)

Electronegatividades: $X^-_H = 2,2$; $X^-_S = 2,58$ y $X^-_O = 3,44$, $\Delta X^-_{H-O,S-O} < 1,7 \rightarrow$ Compuesto covalente

Configuración: $CEE_H = 1s^1$, $CEE_S = 3s^2 3p^4$ y $CEE_O = 2s^2 2p^4$

Si bien la estructura de Lewis de la izquierda no es válida estrictamente ya que distingue electrones y no disminuye la carga formal, como sí lo hace la de la derecha, nos es útil para visualizar fácilmente los electrones involucrados en los enlaces.



A partir de esto podemos decir que todos los oxígenos tendrán un número de oxidación de -2 (por ser el más electronegativo y así alcanzar la configuración más estable), los hidrógenos serán +1, y el azufre será +6. De esta forma podemos decir:

$$NO_H = +1, NO_S = +6 \text{ y } NO_O = -2; \sum NO = 2 \times (+1) + (+6) + 4 \times (-2) = 0$$

Si buscan en cualquier tabla pueden ver que los estados de oxidación posibles para el azufre son (-2) si es el elemento más electronegativo, (+2), (+4) y (+6) dependiendo la cantidad de electrones involucrados. A partir de ahora siempre que estemos en presencia de compuestos covalentes en donde el oxígeno sea el elemento más electronegativo consideraremos que su estado de oxidación es (-2) (aunque también puede tomar estados de oxidación (-1) y (-1/2) en peróxidos y superóxidos) y siempre que el hidrógeno se una a oxígeno consideraremos su estado de oxidación (+1).

iv. K₂Cr₂O₇ (dicromato de potasio)

Los números de oxidación posibles según la tabla periódica del campus para estos elementos son:

$$NO_K = +1; NO_{Cr} = +2, +3, +6; NO_O = -2$$

En función a esto y sabiendo que la suma de los estados de oxidación de la sustancia debe dar cero podemos despejar el número de oxidación del cromo:

$$\begin{aligned} \sum_{K_2Cr_2O_7} NO &= 2 \times NO_K + 2 \times NO_{Cr} + 7 \times NO_O = 2 \times (+1) + 2 \times NO_{Cr} + 7 \times (-2) = 2 \times NO_{Cr} - 12 = 0 \\ &\Rightarrow NO_{Cr} = 12/2 = +6 \end{aligned}$$

v. K₂CrO₄ (cromato de potasio)

Son los mismos elementos que el ítem anterior, siendo $NO_K = +1$, $NO_O = -2$ y despejando:

$$\begin{aligned} \sum_{K_2CrO_4} NO &= 2 \times NO_K + NO_{Cr} + 4 \times NO_O = 2 \times (+1) + NO_{Cr} + 4 \times (-2) = NO_{Cr} - 6 = 0 \\ &\Rightarrow NO_{Cr} = 6 \end{aligned}$$

vi. MnCl_2 (cloruro de manganeso)

Los estados de oxidación frecuentes según tablas son: $\text{NO}_{\text{Mn}} = +2, +3, +4, +7$ y $\text{NO}_{\text{Cl}} = \pm 1, +3, +5, +7$. Siendo que el cloro es el más electronegativo ($X_{\text{Mn}}^- = 1,55$ y $X_{\text{Cl}}^- = 3,16$) tomará el $\text{NO}_{\text{Cl}} = -1$. Despejando se tiene: $\sum_{\text{MnCl}_2} \text{NO} = \text{NO}_{\text{Mn}} + 2 \times \text{NO}_{\text{Cl}} = \text{NO}_{\text{Mn}} - 2 = 0 \Rightarrow \text{NO}_{\text{Mn}} = +2$.

vii. KMnO_4 (permanganato de potasio)

Según tablas: $\text{NO}_K = +1$; $\text{NO}_{\text{Mn}} = +2, +3, +4, +7$ y $\text{NO}_O = -2$. Despejando nos queda:

$$\sum_{\text{KMnO}_4} \text{NO} = \text{NO}_K + \text{NO}_{\text{Mn}} + 4 \times \text{NO}_O = (+1) + \text{NO}_{\text{Mn}} + 4 \times (-2) = \text{NO}_{\text{Mn}} - 7 = 0$$
$$\Rightarrow \text{NO}_{\text{Mn}} = +7$$

(b) Indique cuáles de las siguientes reacciones son redox:

Lo que caracteriza una reacción redox es el intercambio de electrones entre las sustancias involucradas, provocando cambios en los números de oxidación de los elementos al pasar de reactivos a productos. Si no hay cambios en los números de oxidación no estamos en presencia de una reacción redox. Las reacciones redox se conforman de dos hemireacciones, una de reducción (en donde una sustancia disminuye su número de oxidación, se “reduce”) y una de oxidación (en donde una sustancia aumenta su número de oxidación, se “oxida”). Por lo tanto para saber si estamos en presencia de una reacción redox debemos mirar los números de oxidación de las sustancias que participan de la misma.

i. $\text{BaCl}_2 (\text{ac}) + \text{Na}_2\text{SO}_4 (\text{ac}) \rightarrow 2 \text{NaCl} (\text{ac}) + \text{BaSO}_4 (\text{s})$

Números de oxidación de los reactivos:

BaCl_2 : $\text{NO}_{\text{Cl}} = -1$ (Por ser el más electronegativo y ser el único posible negativo), $\text{NO}_{\text{Ba}} = +2$.

Na_2SO_4 : $\text{NO}_{\text{Na}} = +1$; $\text{NO}_O = -2$ (de tablas y por ser el oxígeno el más electronegativo), despejando

$$\sum_{\text{Na}_2\text{SO}_4} \text{NO} = 2 \times \text{NO}_{\text{Na}} + \text{NO}_S + 4 \times \text{NO}_O = 2 \times (+1) + \text{NO}_S + 4 \times (-2) = \text{NO}_S - 6 = 0$$
$$\Rightarrow \text{NO}_S = +6$$

Números de oxidación de los productos:

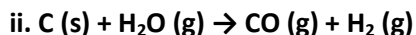
NaCl : $\text{NO}_{\text{Na}} = +1$; $\text{NO}_{\text{Cl}} = -1$

BaSO_4 : $\text{NO}_{\text{Ba}} = +2$; $\text{NO}_O = -2$ (de tablas, y por ser el oxígeno el más electronegativo), despejando

$$\sum_{BaSO_4} NO = NO_{Ba} + NO_S + 4 \times NO_O = (+2) + NO_S + 4 \times (-2) = NO_S - 6 = 0$$

$$\Rightarrow NO_S = +6$$

Dado que ningún elemento cambió su estado de oxidación podemos decir que esta **NO es una reacción redox**, de hecho es una reacción de precipitación.



Números de oxidación de los reactivos:

C: Por ser una estructura de carbonos unidos a carbonos (sólido extendido) su número de oxidación será cero. $NO_C = 0$.

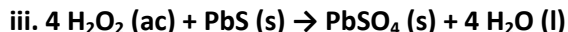
H₂O: $NO_H = +1$, $NO_O = -2$.

Números de oxidación de los productos:

CO: $NO_O = -2$ (por ser el más electronegativo), $NO_C = +2$ (por conservación de la electroneutralidad).

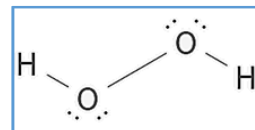
H₂: $NO_H = 0$ (Por ser una molécula diatómica homonuclear).

Esta **SÍ es una reacción redox** ya que el carbono aumenta su estado de oxidación de (0) a (+2) (el carbono sólido se oxida a dióxido de carbono gaseoso) y el hidrógeno disminuye su estado de oxidación de (+1) a (0) (el agua se reduce a hidrógeno gaseoso).



Números de oxidación de los reactivos:

H₂O₂: Aquí tenemos al hidrógeno unido a oxígeno, por lo que el $NO_H = +1$, para conservar la electroneutralidad cada uno de los átomos de oxígeno debe tomar el $NO_O = -1$. Este es uno de los casos particulares (peróxido) que se mencionaban al inicio del ejercicio en dónde el oxígeno no toma su estado característico de oxidación (-2), y esto se debe a la unión entre dos átomos de oxígeno, obteniéndose así un estado de oxidación menor al habitual.



PbS: Siendo el azufre el elemento más electronegativo tomará su único estado posible $NO_S = -2$ quedando así el $NO_{Pb} = +2$ para conservar la electroneutralidad.

Números de oxidación de los productos:

PbSO₄: Por tratarse del anión sulfato y lo visto en el ítem i) tenemos que $NO_O = -2$ y $NO_S = +6$, por lo que para conservar la electroneutralidad el $NO_{Pb} = +2$.

H₂O: $NO_H = +1$, $NO_O = -2$.

Esta **Sí es una reacción redox** ya que el azufre aumenta su estado de oxidación de (-2) a (+6) (el sulfuro de plomo se oxida a sulfato de plomo) y el oxígeno disminuye su estado de oxidación pasando de (-1) a (-2) (el agua oxigenada o peróxido de hidrógeno se reduce a agua).



Números de oxidación de los reactivos:

HNO₃: $\text{NO}_\text{H} = +1, \text{NO}_\text{O} = -2$. Despejando para mantener la electroneutralidad tenemos que

$$\sum_{\text{HNO}_3} \text{NO} = \text{NO}_\text{H} + \text{NO}_\text{N} + 3 \times \text{NO}_\text{O} = (+1) + \text{NO}_\text{N} + 3 \times (-2) = \text{NO}_\text{N} - 5 = 0 \Rightarrow \text{NO}_\text{N} = +5$$

I₂: $\text{NO}_\text{I} = 0$ (Por ser una molécula diatómica homonuclear).

Números de oxidación de los productos:

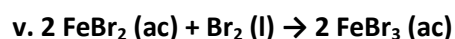
HIO₃: $\text{NO}_\text{H} = +1, \text{NO}_\text{O} = -2$. Despejando para mantener la electroneutralidad tenemos que

$$\sum_{\text{HIO}_3} \text{NO} = \text{NO}_\text{H} + \text{NO}_\text{I} + 3 \times \text{NO}_\text{O} = (+1) + \text{NO}_\text{I} + 3 \times (-2) = \text{NO}_\text{I} - 5 = 0 \Rightarrow \text{NO}_\text{I} = +5$$

NO₂: Por ser el oxígeno el elemento más electronegativo tomara el $\text{NO}_\text{O} = -2$, quedando así el nitrógeno $\text{NO}_\text{N} = +4$ a fin de mantener la electroneutralidad.

H₂O: $\text{NO}_\text{H} = +1, \text{NO}_\text{O} = -2$.

Esta **Sí es una reacción redox** ya que el yodo aumenta su estado de oxidación de (0) a (+5) (el yodo sólido se oxida a iodato de hidrógeno) y el nitrógeno disminuye su estado de oxidación de (+5) a (+4) (el nitrato de hidrógeno se reduce a dióxido de nitrógeno).



Números de oxidación de los reactivos:

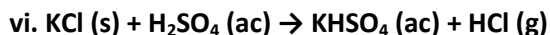
FeBr₂: $\text{NO}_\text{Br} = -1$ (Por ser el más electronegativo y único negativo posible), por lo que $\text{NO}_\text{Fe} = +2$ para mantener la electroneutralidad.

Br₂: $\text{NO}_\text{Br} = 0$ (Por ser una molécula diatómica homonuclear).

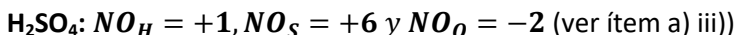
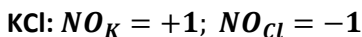
Números de oxidación de los productos:

FeBr₃: $\text{NO}_\text{Br} = -1$ (Por ser el más electronegativo y único negativo posible), por lo que $\text{NO}_\text{Fe} = +3$ para mantener la electroneutralidad.

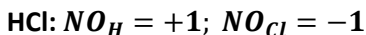
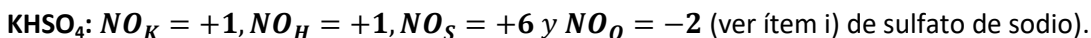
Esta **Sí es una reacción redox** ya que el hierro aumenta su estado de oxidación de (+2) a (+3) (el bromuro ferroso se oxida a bromuro férrico) y el Bromo disminuye su estado de oxidación de (0) a (-1) (el bromo se reduce a bromuro).



Números de oxidación de los reactivos:



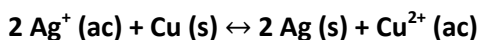
Números de oxidación de los productos:



Dado que ningún elemento cambió su estado de oxidación podemos decir que esta **NO es una reacción redox**.

Problema 10 – Equilibrio redox en solución acuosa:

La reacción siguiente tiene una constante de equilibrio $K_c = 3,7 \cdot 10^{15}$ a 25 °C:



Si en un recipiente se pusiera una chapa de cobre en contacto con una solución acuosa 0,01 M en Ag^+ y 0,0001 M en Cu^{2+} . ¿Se produciría alguna reacción? ¿Qué señal/es macroscópica/s se apreciaría/n en caso afirmativo?

Para esta reacción se puede escribir la siguiente expresión para la constante de equilibrio: $K_{eq} = [\text{Cu}^{2+}]/[\text{Ag}^+]^2$ (dado que los sólidos no aparecen en la expresión).

A priori, se podría pensar que para que exista el equilibrio, deberían encontrarse todas las especies en solución, por lo que el sistema no se encontrará en equilibrio inicialmente por no encontrarse plata sólida. Pero si estamos en concentraciones muy cercanas al equilibrio, ni bien se forme una ínfima cantidad de plata sólida la reacción se frenará y no se observarán cambios apreciables.

Para saber cuán cerca del equilibrio nos encontramos es razonable plantear la relación Q (análoga a K_{eq} pero con las concentraciones iniciales) y compararla con el valor de K_{eq} aportado en el enunciado, para indicarnos si está en equilibrio o evolucionará hacia productos.

$$Q = [\text{Cu}^{2+}]_i / [\text{Ag}^+]_i^2 = 0,0001 \text{ M} / (0,01 \text{ M})^2 = 1 < 3,7 \times 10^{15} = K_{eq}$$

Según lo obtenido, la reacción debería evolucionar hacia la formación de productos a fin de aumentar el Q para acercarse al valor de K_{eq} . Esto implica que debería observarse macroscópicamente que la chapa de cobre comenzará a disolverse para aumentar la concentración de Cu^{2+} en solución (aumenta el numerador de Q), y debería observarse la formación de plata sólida (como polvo, o depositarse sobre parte de la placa de cobre) disminuyendo la concentración de Ag^+ en solución (disminuye el denominador de Q) hasta alcanzar las concentraciones de equilibrio.