

Caracas
Venezuela



EQUILIBRIO QUÍMICO

Teoría y Ejercicios

Constantes de Equilibrio K, Equilibrio Iónico, pH y pOH. Electrolitos Débiles, Indicadores; Electrolitos Fuertes. Producto de Solubilidad.

Prof. Leopoldo Simoza
Colegio La Salle TH
Caracas Venezuela



Tabla de contenido

1.- INTRODUCCIÓN	2
2.- Constante de equilibrio k_c	4
3.- Ley de acción de las masas	5
4.- Cociente de reacción “Q”	23
5.- Influencia de la concentración o presión sobre la constante de equilibrio ..	24
6.- Grado de disociación (α)	27
7.- Influencia de la temperatura sobre la constante de equilibrio	40
8.- Factores que modifican el equilibrio	43
9.- Equilibrio iónico	44
10.- Equilibrios en electrolitos débiles	44
11.- Indicadores	54
12.- Equilibrios en electrolitos fuertes y débiles	59
13.- Ácidos débiles (monopróticos)	64
14.- Bases Débiles	68
15.- Sales Débiles	71
16.- Ácidos Dipróticos	74
17.- Ácidos Tripróticos	82

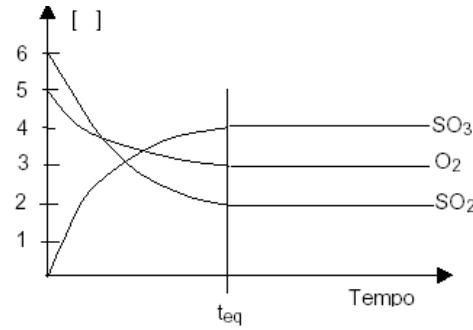
1.- INTRODUCCIÓN:

La mayoría de las personas cree intuitivamente, que cuando los reactivos se ponen en contacto en una reacción química, éstos reaccionan hasta agotarse, mientras que simultáneamente aparecen los productos de la reacción. Esto es cierto en algunos casos, pero la mayoría de las reacciones químicas transcurren hasta cierto punto en que existe proporciones determinadas de reactivos y productos y después de cierto tiempo y si la temperatura permanece constante, se alcanzará un estado de equilibrio en las proporciones molares, tanto de los reactivos como de los productos. Este equilibrio no es más que la igualación de las velocidades de las reacciones directa e inversa. En otras palabras, es una reacción que nunca llega a completarse, pues se produce simultáneamente en ambos sentidos (los reactivos forman productos, y a su vez, éstos forman de nuevo reactivos). En otras palabras, se trata de un equilibrio dinámico. Cuando las concentraciones de cada una de las sustancias que intervienen (reactivos o productos) se estabiliza, en otras palabras, se gastan a la misma velocidad que se forman, se llega al equilibrio.

Así, en la reacción:



La doble flecha indica que la velocidad de reacción desde los reactivos hasta los productos es igual a la velocidad de la reacción, desde los productos hasta los reactivos.



$$V_1 = K_1 \cdot [A]^a \cdot [B]^b$$

$$V_2 = K_2 \cdot [C]^c \cdot [D]^d$$

En equilibrio: $V_1 = V_2$, luego:

$$K_1 \cdot [A]^a \cdot [B]^b = K_2 \cdot [C]^c \cdot [D]^d;$$

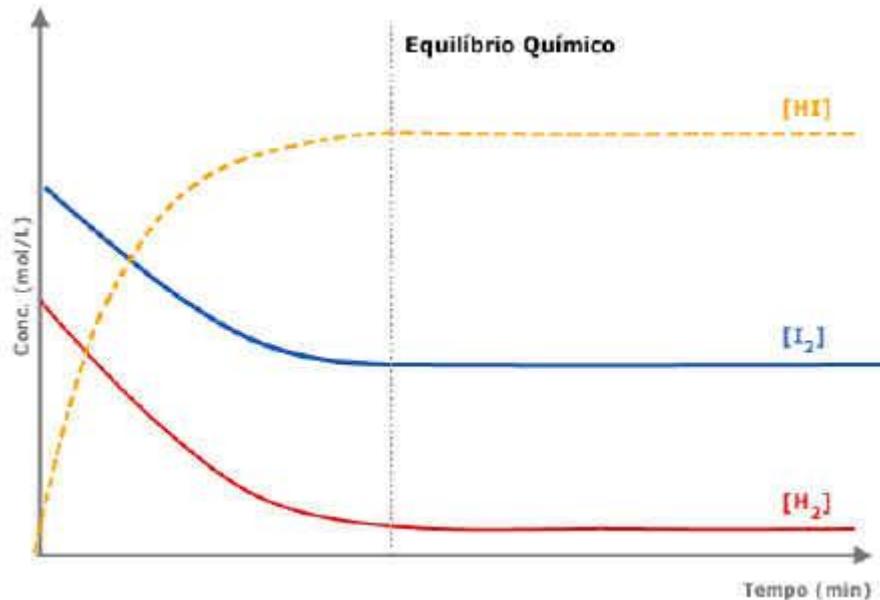
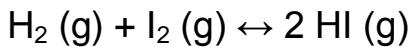
$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} = K_e$$

$K > 1$: la reacción procede hacia la derecha (el numerador es mayor que el denominador).

$K < 1$: la reacción procede hacia la izquierda (el numerador es menor que el denominador).

$K = 1$: Equilibrio.

Veamos la reacción de formación de yoduro de hidrógeno:



Cuando se coloca en un reactor cierta cantidad de Hidrógeno y Yodo, estos reaccionan para producir yoduro de hidrógeno, por lo que con el

trascurrir del tiempo, las concentraciones molares de hidrógeno y yodo disminuyen, mientras que la concentración molar del yoduro de hidrógeno aumenta, hasta que después de cierto tiempo (línea punteada vertical), las concentraciones molares de los tres componentes de la reacción, permanece constante. En este punto se alcanza el equilibrio.

Se puede deducir que el sistema evolucionará cinéticamente en uno u otro sentido, con el fin de adaptarse a las condiciones energéticas más favorables. Cuando estas se consigan, el sistema habrá alcanzado el equilibrio.

En un sistema en equilibrio, se dice que el mismo está desplazado hacia la derecha cuando hay más cantidad de productos (C y D) presentes en el mismo que de reactivos (A y B), y se encontrará desplazado hacia la izquierda, cuando ocurra lo contrario.

2.- CONSTANTE DE EQUILIBRIO K_c :

Sea el equilibrio: $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \leftrightarrow 2\text{SO}_3(\text{g})$. Se hacen cinco experimentos en los que se introducen diferentes concentraciones iniciales de ambos reactivos (SO_2 y O_2). Se produce la reacción y una vez alcanzado el equilibrio se miden las concentraciones tanto de reactivos como de productos observándose los siguientes datos:

	Concentraciones iniciales (mol/l)			Concentraciones en equilibrio (mol/l)			
	SO_2	O_2	SO_3	SO_2	O_2	SO_3	K_c
Experimento 1	0,200	0,200	-	0,030	0,115	0,170	279,2
Experimento 2	0,150	0,400	-	0,014	0,332	0,135	280,1
Experimento 3	-	-	0,200	0,053	0,026	0,143	280,0
Experimento 4	-	-	0,700	0,132	0,066	0,568	280,5
Experimento 5	0,150	0,400	0,250	0,037	0,343	0,363	280,6

K_c se obtiene aplicando la expresión:

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

Observe como permanecen constantes los valores calculados para K_c , aunque se han variado las concentraciones iniciales para el SO_2 y O_2 .

“Si las condiciones en que trascurre la reacción permanecen inalterables, la K_c permanece constante pues se ha alcanzado el equilibrio”.

En el ejemplo anterior se comprueba que las concentraciones de las sustancias que intervienen en el proceso permanecen constantes, cuando este alcanza el equilibrio, independientemente de las concentraciones iniciales, lo que nos lleva a pensar que debe existir una relación entre ellas que permanece constante, siempre y cuando la temperatura permanezca inalterable.

- **Equilibrio químico:** situación en la que en una reacción reversible las concentraciones de todas las sustancias que intervienen permanecen constantes a lo largo del tiempo.

En la reacción simple



$$v_{directa} = K_d [\text{A}]^a \cdot [\text{B}]^b$$

$$\text{En el equilibrio: } v_{directa} = v_{inversa}$$

$$v_{inversa} = K_l [\text{C}]^c \cdot [\text{D}]^d$$

LEY DE ACCIÓN DE MASAS

K_c = constante de Equilibrio (mol.l⁻¹)^x

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

Fue así como Guldberg y Wage, en 1864 determinaron, de manera experimental, la Ley que relacionaba las concentraciones molares de los reactivos y los productos en el equilibrio con una magnitud adimensional que denominaron “**Constante de Equilibrio, K_c** ”.

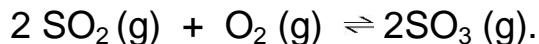
3.- LEY DE ACCION DE LAS MASAS:

El producto de las concentraciones molares de los productos, elevadas a sus respectivos coeficientes estequiométricos, dividido por el producto de las concentraciones molares de los reactivos en el equilibrio, elevadas a sus coeficientes estequiométricos, es una constante para cada temperatura y se denomina, Constante de Equilibrio, representándose por K_c .

Problemas Tipo:

1.- En un recipiente de un litro de capacidad, se somete a reacción el Dióxido de Azufre y el Oxígeno. Al alcanzarse el equilibrio se tienen 0,6 moles de Trióxido de Azufre, 0,2 moles de Dióxido de Azufre y 0,3 moles de oxígeno. Calcular la constante de equilibrio.

Como la molaridad es el número de moles por litro, tenemos:



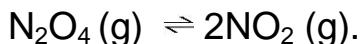
$$[\text{SO}_3] = 0,6$$

$$[\text{SO}_2] = 0,2$$

$$[\text{O}_2] = 0,3$$

$$K_c = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2 \cdot [\text{O}_2]} = \frac{(0,6)^2}{(0,2)^2 \cdot (0,3)} = \frac{0,36}{0,04 \cdot 0,3} = \frac{0,36}{0,012} = 30$$

2.- Un recipiente de 400 cc de capacidad a 30 °C, contiene una mezcla de 0,42 g de NO₂ y 1,8 g de N₂O₄. Calcular la constante de equilibrio.



Como la concentración molar es el número de moles por litro, aplicamos la fórmula que ya conocemos y tenemos:

$$[\text{NO}_2] = \frac{\text{g}}{\text{PM} \times \text{lt}} = \frac{0,42}{46 \times 0,4} = 0,02$$

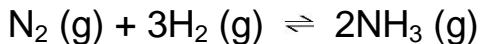
$$[\text{N}_2\text{O}_4] = \frac{\text{g}}{\text{PM} \times \text{lt}} = \frac{1,8}{92 \times 0,4} = 0,048$$

$$K_c = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} = \frac{(0,02)^2}{(0,048)} = \frac{0,0004}{0,048} = 0,0083$$

$$K_c = 8,3 \times 10^{-3}$$

3.- K_C para la reacción $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$ es igual a $2,37 \cdot 10^{-3}$ a $1000\text{ }^{\circ}K$. Calcular la concentración en el equilibrio de NH_3 si la de N_2 es 2 mol/lit y la de H_2 es 3 mol/lit.

Como el sistema está en equilibrio, debe cumplirse la condición:



$$K_C = \frac{[NH_3]^2}{[N_2] \times [H_2]^3}$$

$$2,37 \cdot 10^{-3} = \frac{[NH_3]^2}{(2,00) \times (3,00)} = 0,358 \text{ mol/lit}$$

4.- Si $K_C = 2,37 \cdot 10^{-3}$ a $1000\text{ }^{\circ}K$ para: $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$, calcule la concentración de H_2 en un sistema en equilibrio que contiene 0,683 M de N_2 y 1,05 M de NH_3 .

$$K_C = \frac{[NH_3]^2}{[N_2] \times [H_2]^3}$$

$$2,37 \cdot 10^{-3} = \frac{(1,05)^2}{(0,683) \times [H_2]^3} = 8,80 \text{ mol/lit}$$

Problemas propuestos:

a.- Dado que $K_C = 0,0224$ para $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$ a $500\text{ }^{\circ}K$. Calcular la concentración de Cl_2 en el equilibrio si $[PCl_5] = 0,0428 \text{ mol/lit}$ y $[PCl_3] = 1,32 \text{ mol/lit}$.

Respuesta: $7,26 \cdot 10^{-4} \text{ moles/lit}$

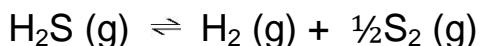
b.- Dado que $K = 6,45 \cdot 10^5$ para $2NO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$ a $500\text{ }^{\circ}K$, calcule la concentración necesaria de oxígeno para mantener el equilibrio en un sistema donde hay concentraciones iguales de NO y NO_2 .

Respuesta: $[O_2] = 1,55 \cdot 10^{-6} \text{ moles/lit}$.

5.- Dado que $K_C = 1,03 \cdot 10^{-3}$ para $H_2S(g) \rightleftharpoons H_2(g) + \frac{1}{2}S_2(g)$ a $750^\circ C$
 ¿Cuántos moles de S_2 tendremos en el equilibrio en un recipiente de 3,68 lt donde hay 1,63 moles de H_2S y 0,864 moles de H_2 ?

$$[H_2S] = \frac{1,63 \text{ moles } H_2S}{3,68 \text{ lt}} = 0,443 \text{ M}$$

$$[H_2] = \frac{0,864 \text{ moles } H_2}{3,68 \text{ lt}} = 0,235 \text{ M}$$



$$K_C = \frac{[H_2]x[S_2]^{\frac{1}{2}}}{[H_2S]}$$

$$1,03 \cdot 10^{-3} = \frac{(0,235)x[S_2]^{\frac{1}{2}}}{0,443} = 3,77 \cdot 10^{-6} \text{ moles/lit}$$

Pero el enunciado nos pide los moles en el recipiente, luego:

$$\text{moles de } S_2 = \left(3,77 \cdot 10^{-6} \frac{\text{moles}}{\text{lt}} \right) x(0,368 \text{ lt}) = 1,30 \cdot 10^{-5} \text{ moles}$$

Problemas propuestos:

a.- Dado $K_C = 4,40$ para $H_2(g) + CO_2(g) \rightleftharpoons H_2O(g) + CO(g)$ a $2000^\circ K$, calcule el número de moles de CO que habrá en un recipiente de 1 lt que contiene 2 moles de H_2 , 3 moles de CO_2 y 4 moles de H_2O .

Respuesta: 6,60 moles.

6.- $K_C = 3,76 \cdot 10^{-5}$ para $I_2(g) \rightleftharpoons 2I(g)$ a $1000^\circ K$. Empezamos un experimento inyectando 1 mol de I_2 en un recipiente de 2 lt a $1000^\circ K$, dejando que se establezca el equilibrio. ¿Cuál será la concentración de I_2 e I en el sistema?

$$[I_2] = \frac{1 \text{ mol}}{2 \text{ lt}} = 0,5 \text{ M}$$

Supongamos que se descomponen x moles/lt de I_2 , por lo que quedarán $0,5 - X$ moles de I_2 en el equilibrio. La reacción de descomposición $I_2 \rightarrow 2I$ muestra que por cada mol de I_2 descompuesto, se forman 2 moles de I . Si se descomponen x moles/l de I_2 se formarán $2X$ moles/l de I .

Cuando finalmente se establece el equilibrio habrá $(0,5 - X)$ moles/l de I_2 y $2X$ moles/l de I . Podemos escribir $[I_2] = 0,5 - X$ y $[I] = 2X$. Luego, para la reacción: $I_2(g) \rightleftharpoons 2I(g)$, la condición de equilibrio se expresa así:

$$K_C = \frac{[I]^2}{[I_2]} = \frac{(2X)^2}{(0,5 - X)} = 3,76 \cdot 10^{-5}$$

$$4X^2 = 3,76 \cdot 10^{-5} \cdot (0,5 - X); \quad 4X^2 = 1,88 \cdot 10^{-5} - 3,76 \cdot 10^{-5}X$$

Despejando:

$$4X^2 + 3,76 \cdot 10^{-5}X - 1,88 \cdot 10^{-5} = 0$$

Resolviendo la ecuación obtenemos $X = 2,16 \cdot 10^{-3}$.

Puede darse una respuesta aproximada observando que, dado que el miembro de la derecha de la ecuación algebraica es muy pequeño (K_C), el de la izquierda también lo será (en realidad, esto solo es aceptable si X es muy pequeño en comparación con 0,500). Si despreciamos la X del denominador tendremos $(2X)^2 = (0,500) \cong 3,76 \cdot 10^{-5}$ que al resolver arroja $X = 2,17 \cdot 10^{-3}$ que es un valor bastante aproximado a la respuesta exacta antes calculada con la ecuación cuadrática.

Finalmente, podemos concluir:

$$[I_2] = 0,5 - X = 0,5 - 2,17 \cdot 10^{-3} = 0,498 \text{ M}$$

$$[I] = 2X = 2 \times (2,17 \cdot 10^{-3}) = 4,34 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

Ejercicio para resolver:

- a.- Dado que $K_C = 3,76 \cdot 10^{-5}$ para $I_2(g) \rightleftharpoons 2I(g)$ a 1000°K , ¿Cuáles serán las concentraciones finales en el equilibrio para I_2 e I después de inyectar 0,750 moles de I_2 en un recipiente de 2 lt?

Respuesta: $[I_2] = 0,373 \text{ M}$

$$[I] = 3,74 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

7.- La constante de equilibrio para la descomposición del PCl_5 a 760 °K es $K_C = 33,3$ para $\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$. En un tubo cerrado de 36,3 cc se inyectan 1,50 g de PCl_5 . ¿Cuál será la concentración del PCl_5 una vez alcanzado el equilibrio? ¿Cuáles serán las concentraciones del PCl_3 y Cl_2 ?

Se determina la Masa molecular del PCl_5 (208,24 g/mol) y calculamos:

$$1,50 \text{ g } \text{PCl}_5 = \left(\frac{1,50 \text{ g}}{208,24 \text{ g - mol}} \right) = 0,00720 \text{ moles } \text{PCl}_5$$

Como el volumen del sistema es 36,3 cc = 0,0363 lt, la concentración del PCl_5 será:

$$\frac{0,00720 \text{ moles}}{0,0363 \text{ lts}} = 0,198 \text{ moles/litro}$$

Sea "X" los moles de PCl_5 que se descomponen, podemos construir la siguiente tabla:

	$\text{PCl}_5(\text{g})$	\rightleftharpoons	$\text{PCl}_3(\text{g})$	+	$\text{Cl}_2(\text{g})$
Moles iniciales	0,198		-	-	-
Reacción	-X		X		X
Equilibrio	0,198 - X		X		X

$$[\text{PCl}_5] = 0,198 - X$$

$$[\text{PCl}_3] = X \quad K_C = \frac{[\text{PCl}_3] \times [\text{Cl}_2]}{[\text{PCl}_5]} = 33,3$$

$$[\text{Cl}_2] = X \quad \frac{(X) \cdot (X)}{(0,198 - X)} = 33,3$$

Esta ecuación no puede resolverse por métodos de aproximación porque si el miembro de la derecha es grande, el denominador debe ser pequeño.

Resolviendo la ecuación cuadrática, obtendremos $X = 0,197$ lo que complica las cosas pues $[PCl_5] = 0,198 - X = 0,198 - 0,197 = 0,001$ y según la regla de las cifras significativas, este es un resultado dudoso.

Cuando se enfrenta este tipo de complicaciones, los Químicos recurren a un truco. Puesto que el estado final de equilibrio no depende del camino por el que se llegue a él, se procede indirectamente suponiendo que todo el PCl_5 se descompone inicialmente y luego, se recombina parte del PCl_3 y del Cl_2 .

Concretamente, si se parte de 0,198 moles/lt de PCl_5 , asumimos que se descompone todo dando lugar a 0,198 moles/lt de PCl_3 y 0,198 moles/lt de Cl_2 según la reacción: $PCl_5 \rightarrow PCl_3 + Cl_2$. Entonces consideramos la reacción inversa, $PCl_5 \leftarrow PCl_3 + Cl_2$ y definimos una segunda incógnita "Y" que representa los moles/lt de PCl_5 producidos, que como es natural, solo puede provenir de la descomposición del PCl_3 y del Cl_2 , resultando en:

	$PCl_5(g)$	\leftarrow	$PCl_3(g)$	$+$	$Cl_2(g)$
Moles iniciales	-		0,198		0,198
Reacción	Y		0,198 - Y		0,198 - Y
Equilibrio	Y		0,198 - Y		0,198 - Y

$$[PCl_5] = Y$$

$$K_C = \frac{[PCl_3] \times [Cl_2]}{[PCl_5]} = 33,3$$

$$[PCl_3] = 0,198 - Y$$

$$\frac{(0,198-Y) \times (0,198-Y)}{X} = 33,3$$

$$[Cl_2] = 0,198 - Y$$

La ecuación final podría parecer, a primera vista, tan inadecuada como la primera, sin embargo, al ser "Y" tan pequeña en comparación con 0,198, se puede dar una respuesta aproximada despreciando la Y del numerador:

$$\frac{(0,198 - Y) \times (0,198 - Y)}{Y} \cong \frac{(0,198) \times (0,198)}{Y} \cong 33,3$$

El símbolo \cong se lee “aproximadamente igual a”. Resolviendo la igualdad, se obtiene $Y = 0,00117$, resultado que es mucho más confiable que el obtenido inicialmente, por lo que concluimos:

$$[\text{PCl}_5] = Y = 0,00117 \text{ M}$$

$$[\text{PCl}_3] = 0,198 - Y = 0,197 \text{ M}$$

$$[\text{Cl}_2] = 0,198 - Y = 0,197 \text{ M}.$$

Problema propuesto:

a.- A 760 °K el PCl_5 se descompone en PCl_3 y Cl_2 con una constante de equilibrio de 33,3 para la reacción: $\text{PCl}_5 \text{ (g)} \rightleftharpoons \text{PCl}_3 \text{ (g)} + \text{Cl}_2 \text{ (g)}$. Calcular las concentraciones en el equilibrio para el PCl_5 , PCl_3 y Cl_2 suponiendo que inicialmente se han inyectado 18,8 g de PCl_5 en un volumen de 208 cc a 760 °K.

Respuesta: $[\text{PCl}_5] = 0,00505 \text{ M}$; $[\text{PCl}_3] = 0,411 \text{ M}$; $[\text{Cl}_2] = 0,411 \text{ M}$

8.- La constante de equilibrio para la reacción: $\text{NO}_2 \text{ (g)} \rightleftharpoons \text{NO} \text{ (g)} + \frac{1}{2}\text{O}_2\text{(g)}$ a 500 °K es $K_C = 1,25 \cdot 10^{-3}$. Calcular la concentración de cada especie en el equilibrio después de inyectar 0,0683 moles de NO_2 en un volumen de 0,769 lt a 500 °K.

$$[\text{NO}_2] = \frac{0,0683 \text{ moles}}{0,769 \text{ lts}} = 0,0888 \text{ M}$$

Suponiendo que se descomponen x moles/litro de NO_2 , en el equilibrio habrán $(0,0888 - X)$ moles:

	$\text{NO}_2 \text{ (g)}$	\rightleftharpoons	$\text{NO} \text{ (g)}$	+	$\frac{1}{2} \text{ O}_2 \text{ (g)}$
Moles iniciales	0,0888		-	-	
Reacción	$-X$		X		$\frac{1}{2} X$
Equilibrio	$0,0888 - X$		X		$\frac{1}{2} X$

$$[NO_2] = 0,0888 - X \quad K_C = \frac{[NO] \cdot [O_2]^{\frac{1}{2}}}{[NO_2]} = 1,25 \cdot 10^{-3}$$

$$[NO] = X \quad \frac{(X) \cdot (X)^{\frac{1}{2}}}{(0,0888-X)} = 1,25 \cdot 10^{-3}$$

$$[O_2] = \frac{1}{2} X$$

Esta ecuación puede resolverse elevando ambos miembros al cuadrado y utilizando el método corriente para las ecuaciones cúbicas, sin embargo, es más sencillo un método de aproximaciones sucesivas.

En principio, podemos ver que "X" es pequeña respecto a 0,0888 por lo que para una primera aproximación, ignoramos la "X" del denominador, suponiendo entonces que $(0,0888 - X) \cong 0,0888$ y resolvemos:

$$\frac{(X) \cdot \left(\frac{1}{2}X\right)^{\frac{1}{2}}}{0,0888} \cong 1,25 \cdot 10^{-3}$$

$$(X) \cdot \left(\frac{1}{2}X\right)^{\frac{1}{2}} \cong (1,25 \cdot 10^{-3}) \cdot (0,0888) = 1,11 \cdot 10^{-4}$$

Elevando ambos miembros al cuadrado:

$$(X)^2 \left(\frac{1}{2}X\right)^{\frac{1}{2}} \cong (1,11 \cdot 10^{-4})^2 = 1,23 \cdot 10^{-8}$$

$$X^3 \cong 2,46 \cdot 10^{-8}; \quad x \cong 2,91 \cdot 10^{-3}$$

$$0,0888 - 2,91 \cdot 10^{-3} = 0,0859$$

$$\frac{(X) \cdot \left(\frac{1}{2}X^{\frac{1}{2}}\right)^{\frac{1}{2}}}{0,0859} \cong 1,25 \cdot 10^{-3}$$

Resolviendo obtenemos $X = 2,85 \cdot 10^{-3}$. Suponiendo este valor, el denominador $(0,0888-X)$ será 0,0860.

Las concentraciones en el equilibrio serán:

$$[\text{NO}_2] = 0,0888 - X = 0,0888 - 2,85 \cdot 10^{-3} = 0,0860 \text{ M}$$

$$[\text{NO}] = X = 2,85 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{O}_2] = \frac{1}{2} X = \frac{1}{2} (2,85 \cdot 10^{-3}) = 1,42 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

Problema para resolver:

a.- La constante de equilibrio para el $\text{H}_2\text{S} (\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2 (\text{g}) + \frac{1}{2} \text{S}_2$ a 750°C es $K_C = 1,03 \cdot 10^{-3}$. Calcular las concentraciones de H_2S , H_2 y S_2 en el sistema en equilibrio establecido después de inyectar 0,0638 moles de H_2S en un volumen de 0,769 lt a 750°C .

$$\text{Respuesta: } [\text{H}_2\text{S}] = 0,0863 \text{ M}; [\text{H}_2] = 2,51 \cdot 10^{-3} \text{ M};$$

$$[\text{S}_2] = 2,51 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

9.- El amoníaco se descompone a 600°K , según la reacción:

$\text{NH}_3 (\text{g}) \rightleftharpoons \frac{3}{2} \text{H}_2 (\text{g}) + \frac{1}{2} \text{N}_2 (\text{g})$ cuya $K_C = 0,395$. En un recipiente de 1 lt a 600°K se inyectan 2,65 g de NH_3 . Calcule las concentraciones de cada especie en el equilibrio.

$$[\text{NH}_3] = \frac{2,65 \text{ g}}{17,03 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot 1 \text{ lt}} = 0,156 \text{ M}$$

	$\text{NH}_3 (\text{g})$	\rightleftharpoons	$\frac{3}{2} \text{H}_2 (\text{g})$	$+$	$\frac{1}{2} \text{N}_2 (\text{g})$
Moles iniciales	0,156		-	-	
Reacción	$-X$		$\frac{3}{2} X$		$\frac{1}{2} X$
Equilibrio	$0,156 - X$		$\frac{3}{2} X$		$\frac{1}{2} X$

$$[\text{NH}_3] = 0,156 - X$$

$$[\text{H}_2] = \frac{3}{2} X \qquad K_C = \frac{[\text{N}_2]^{\frac{3}{2}} X [\text{H}_2]^{\frac{1}{2}}}{\text{NH}_3} = \frac{(\frac{3}{2} X)^{\frac{3}{2}} X (\frac{1}{2} X)^{\frac{1}{2}}}{(0,156 - X)} = 0,395$$

$$[\text{N}_2] = \frac{1}{2} X$$

Esta ecuación no puede resolverse por el método de aproximación pues "X" no es despreciable respecto a 0,156.

$$K_C = \frac{\left(\frac{3}{2}X\right)^{\frac{3}{2}} x \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{1}{2}}}{0,156 - X} = \frac{\left(\frac{3}{2}\right)^{\frac{3}{2}} x \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{1}{2}} x (X)^{\frac{3}{2}} x (X)^{\frac{1}{2}}}{0,156 - X} = \frac{(3)^{\frac{3}{2}} X^2}{(2)^2(0,156 - X)}$$

$$\frac{5,20}{4} x \frac{X^2}{(0,156 - X)} = 1,30 x \frac{X^2}{0,156 - X} = 0,395$$

Esta expresión conduce a una ecuación de segundo grado:

$$1,30 X^2 + 0,395 X - 0,0616 = 0$$

Cuya solución es $X = 0,114$. Luego, las concentraciones en el equilibrio son:

$$[\text{NH}_3] = 0,156 - X = 0,156 - 0,114 = 0,042 \text{ M}$$

$$[\text{N}_2] = \frac{1}{2} X = \frac{1}{2} (0,114) = 0,0570 \text{ M}$$

$$[\text{H}_2] = \frac{3}{2} X = \frac{3}{2} (0,114) = 0,171 \text{ M}$$

Ejercicios propuestos:

a.- Dado que $K_C = 0,395$ para $\text{NH}_3 \text{ (g)} \rightleftharpoons \frac{3}{2} \text{ H}_2 \text{ (g)} + \frac{1}{2} \text{ N}_2 \text{ (g)}$ a $600 \text{ }^\circ\text{K}$, calcule las concentraciones de cada especie en el equilibrio establecido después de inyectar 1,59 g de NH_3 en un volumen de 15 cc a esa temperatura.

Respuesta: $[\text{NH}_3] = 4,99 \text{ M}; [\text{N}_2] = 0,615 \text{ M}; [\text{H}_2] = 1,84 \text{ M}$

b.- Dado que $K_C = 5,31 \cdot 10^{-10}$ para $2\text{H}_2\text{O} \text{ (g)} \rightleftharpoons 2\text{H}_2 \text{ (g)} + \text{O}_2 \text{ (g)}$ a $2000 \text{ }^\circ\text{K}$ ¿Qué porcentaje de vapor de agua se descompondrá si se llena un recipiente de 10 lt a $2000 \text{ }^\circ\text{K}$ con vapor de agua a 1 atm de presión?

Respuesta: 0,556 %

10.- Dado $K_C = 3,76 \cdot 10^{-5}$ para la reacción $I_2(g) \rightleftharpoons 2I(g)$ a $1000\text{ }^{\circ}\text{K}$. Supóngase que se inyecta 1mol de I_2 en un recipiente de 2 lt que ya contenía $5 \cdot 10^{-3}$ moles de I. Calcule las concentraciones de cada especie en el equilibrio.

La concentración de I_2 debida a la inyección es $\frac{1\text{ mol}}{2\text{ lt}} = 0,5\text{ M}$

Suponiendo que se descomponen x moles/litro de I_2 , se formarán $2X$ mol/litro de I además de los ya existentes que se encuentran en una concentración de $\frac{5 \cdot 10^{-3}\text{ mol}}{2\text{ lts}} = 2,50 \cdot 10^{-3}\text{ mol/litro}$. Por tanto en el equilibrio:

$$[I_2] = 0,500 - X; [I] = 2,50 \cdot 10^{-3} + 2X$$

Donde $[I_2]$ se calcula considerando que se ha disociado X moles/litro de los 0,500 M inyectados y donde $[I]$ se calcula considerando que a los $2,50 \cdot 10^{-3}$ M que ya existían en el recipiente se suma $2X$ moles/litro generados en la disociación.

	$I_2(g)$	\rightleftharpoons	$2I(g)$
Moles iniciales	0,500	-	
Reacción	$-X$		$2X + 2,5 \cdot 10^{-3}$
Equilibrio	$0,500 - X$		$2X + 2,5 \cdot 10^{-3}$

$$K_C = \frac{[I_2]^2}{[I]} = 3,76 \cdot 10^{-5} = \frac{(2,50 \cdot 10^{-3} + 2X)^2}{(0,500 - X)}$$

X es mucho menor que 0,500 en el denominador, por lo que aproximadamente $(0,500 - X) \approx 0,500$. Sin embargo, no podemos despreciar $2,50 \cdot 10^{-3}$ del numerador, ya que los dos términos son de magnitudes similares.

Se resuelve la ecuación:

$$3,76 \cdot 10^{-5} \cong \frac{(2,50 \cdot 10^{-3} + 2X)}{0,500}$$

La fórmula cuadrática resulta $X = 9,15 \cdot 10^{-4}$.

$$[I_2] = 0,500 - X = 0,500 - 9,15 \cdot 10^{-4} = 0,499 \text{ M}$$

$$[I] = 2,50 \cdot 10^{-3} + 2X = 2,50 \cdot 10^{-3} + 2(9,15 \cdot 10^{-4}) = 4,33 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

11.- Para el equilibrio $\text{H}_2(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{CO}(\text{g})$, $K_C = 4,40$ a $2000 \text{ }^{\circ}\text{K}$. Calcular la concentración de cada especie en el equilibrio después de introducir 1 mol de H_2 y 1 mol de CO_2 en un recipiente de 4,68 lt a $2000 \text{ }^{\circ}\text{K}$.

$$[\text{H}_2] = \frac{1 \text{ mol}}{4,68 \text{ lt}} = 0,214 \text{ M}$$

$$[\text{CO}_2] = \frac{1 \text{ mol}}{4,68 \text{ lt}} = 0,214 \text{ M}$$

	$\text{H}_2(\text{g})$	$+$	$\text{CO}_2(\text{g})$	\rightleftharpoons	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	$+$	$\text{CO}(\text{g})$
Inicio	0,214 mol		0,214 mol		-		-
Reacción	- X moles		-X moles		X moles		X moles
Equilibrio	0,214 - X		0,214 - X		X moles		X moles

$$K_C = \frac{[\text{H}_2\text{O}] \times [\text{CO}]}{[\text{H}_2] \times [\text{CO}_2]} = \frac{(X) \cdot (X)}{(0,214 - X) \cdot (0,214 - X)} = 4,40$$

Esta ecuación puede resolverse por la formula cuadrática o más directamente, por ser el segundo término un cuadrado perfecto, sacando la raíz cuadrada a ambos miembros,

$$K_C = \frac{(X)^2}{(0,214 - X)^2} = 4,40; \quad \frac{X}{(0,214 - X)} = \sqrt{4,40}$$

El resultado es $X = 0,145$.

$$[\text{H}_2] = 0,214 - X = 0,214 - 0,145 = 0,069 \text{ M}$$

$$[\text{CO}_2] = 0,214 - X = 0,214 - 0,145 = 0,069 \text{ M}$$

$$[\text{H}_2\text{O}] = 0,145 \text{ M}$$

$$[\text{CO}] = 0,145 \text{ M}$$

Todo lo anteriormente visto es correcto cuando se trata de reacciones entre substancias gaseosas, aunque en estos casos, se deduce de consideraciones teóricas más exactas, la constante K_p , establecida en función de las presiones parciales de los gases reaccionantes y cuya expresión es:

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

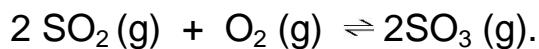
La relación entre K_c y K_p se encuentra a partir de la ecuación Universal de los gases:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T; \text{ y } \frac{n}{V} = c; \text{ de donde se deduce:}$$

$$K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n}$$

Δn representa la variación del número de moles de los cuerpos reaccionantes.

Por ejemplo, sea la reacción:



Ya indicamos que de la ecuación universal de los gases tenemos:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T, \text{ despejando: } \frac{n}{V} = \frac{P}{R \cdot T}; \quad \frac{n}{V} = \text{Concentración molar}$$

$$[\text{SO}_2] = \frac{n_{\text{SO}_2}}{V} = \frac{P_{\text{SO}_2}}{RT}$$

$$[\text{SO}_3] = \frac{n_{\text{SO}_3}}{V} = \frac{P_{\text{SO}_3}}{RT}$$

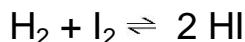
$$[\text{O}_2] = \frac{n_{\text{O}_2}}{V} = \frac{P_{\text{O}_2}}{RT}$$

$$K_c = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2 \cdot [\text{O}_2]} = \frac{\left[\frac{P_{\text{SO}_3}}{RT}\right]^2}{\left[\frac{P_{\text{SO}_2}}{RT}\right]^2 \cdot \left[\frac{P_{\text{O}_2}}{RT}\right]} = \frac{[P_{\text{SO}_3}]^2}{[P_{\text{SO}_2}]^2 [P_{\text{O}_2}]} \cdot RT^{-1}$$

$$K_c = K_p \cdot RT^{-1}; \quad K_p = K_c \cdot [RT]^{\Delta n}$$

Ejemplo:

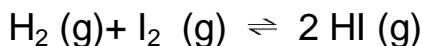
12.- A 450°C, las presiones parciales de H₂, I₂, y HI en equilibrio son, respectivamente, 0,1095 atms., 0,1095 atms. Y 0,7810 atms. Hallar la constante K_P para el proceso:



De la definición de la constante de equilibrio tenemos:

$$K_p = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]} = \frac{(0,781 \text{ atm})^2}{(0,195 \text{ atms} \cdot 0,195 \text{ atms})} = 50,9$$

13.- A 400°C, una mezcla gaseosa de hidrogeno, iodo y yoduro de hidrogeno en equilibrio contiene 0,0031 moles de H₂, 0,0031 moles de I₂ y 0,0239 moles de HI por litro. Calcular a) el valor de la constante K_C; b) la presión total de la mezcla y las presiones parciales de cada componente y c) el valor de la constante K_P.



a) Como en el ejemplo anterior, tenemos:

$$K_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]} = \frac{(0,0239 \frac{\text{moles}}{\text{lt}})^2}{(0,0031 \frac{\text{moles}}{\text{lt}} \cdot 0,0031 \frac{\text{moles}}{\text{lt}})} = 59,4$$

b) Mediante la ecuación general de los gases, podemos calcular la presión total a partir de los moles totales de la mezcla gaseosa. Tendremos:

$$P = \frac{n}{V} \cdot R \cdot T = (0,0031 + 0,0031 + 0,0239) \cdot 0,082 \cdot 673 = 1,661 \text{ atms}$$

La presión parcial de cada uno de los componentes será:

Moles totales:

$$0,0031+0,0031+0,0239= 0,0301 \text{ moles}$$

$$X_{H_2} = \frac{0,0031}{0,0301} = 0,1029$$

$$X_{I_2} = \frac{0,0031}{0,0301} = 0,1029$$

$$X_{HI} = \frac{0,0239}{0,0301} = 0,7940$$

$$p_{H_2} = X_{H_2} \cdot P = 0,1029 \cdot 1,661 \text{ atm} = 0,1711 \text{ atms}$$

$$p_{I_2} = X_{I_2} \cdot P = 0,1029 \cdot 1,661 \text{ atm} = 0,1711 \text{ atms}$$

$$p_{HI} = X_{HI} \cdot P = 0,7940 \cdot 1,661 \text{ atm} = 1,3190 \text{ atms}$$

c) El valor de K_P puede calcularse a partir de estas expresiones:

$$K_P = \frac{(p_{HI})^2}{p_{H_2} \cdot p_{I_2}} = \frac{(1,3190)^2}{0,1711 \text{ atms} \cdot 0,1711 \text{ atms}} = 59,4$$

El valor obtenido para K_P es el mismo obtenido para K_C , como podría suponerse ya que $K_P = K_C \cdot [RT]^{\Delta n}$ y en esta reacción $\Delta n = 0$; y como todo número elevado a la cero es igual a 1, nos queda:

$$K_P = K_C \cdot [RT]^{\Delta n} = K_C \cdot 1$$

$$K_P = K_C$$

Si se conoce una de estas constantes y se desea conocer la otra, se utilizará siempre esta relación:

$$K_P = K_C \cdot (RT)^{\Delta n} \quad y \quad K_C = K_P \cdot (RT)^{-\Delta n}$$

Si la reacción correspondiente al sistema en equilibrio tiene lugar sin variación en el número de moléculas, estas dos constantes son números iguales, sin dimensión.

Si la reacción tiene lugar entre substancias líquidas o en disolución, la constante de equilibrio que se deduce teóricamente es K_x , expresada en función de las fracciones molares de cada uno de los cuerpos reaccionantes, esto es:

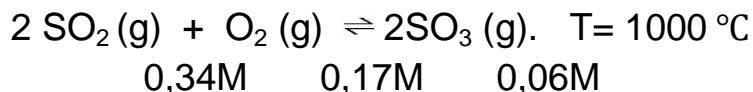
$$K_x = \frac{X_C^c \cdot X_D^d}{X_A^a \cdot X_B^b}$$

Si la disolución es muy diluida la fracción molar de cada cuerpo disuelto es prácticamente proporcional a la concentración molar, por lo que entonces, y solo en estos casos, puede utilizarse la expresión K_c establecida en función de las concentraciones molares de los cuerpos reaccionantes.

Cuando alguna de las substancias reaccionantes es sólida, “**Sistema Heterogéneo**”, su masa activa es constante, cualquiera sea la cantidad presente en el sistema y por ello se excluye del cálculo de la constante de equilibrio.

Ejercicios:

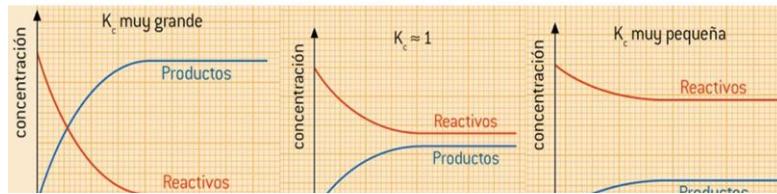
14.- Consideremos el equilibrio estudiado anteriormente:



Significado químico del valor de la constante de equilibrio

La constante de equilibrio de una reacción química, K_c o K_p , indica en qué grado los reactivos se transforman en productos, una vez alcanzado el equilibrio.

- Si K es muy grande: La reacción directa progresó hasta que prácticamente se agota alguno de los reactivos.
- Si $K \approx 1$: En el equilibrio, las concentraciones de reactivos y productos son similares.
- Si K es muy pequeña: La reacción está muy desplazada hacia los reactivos. Apenas se forman productos.



$$K_c = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2 \cdot [\text{O}_2]} = \frac{(0,06)^2}{(0,34)^2 \cdot (0,17)} = 0,18$$

15.- En el sistema: $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$, a 25°C , se encuentra que las concentraciones molares son 0,0457 moles/lit. para el NO_2 y 0,448 moles/lit. para el N_2O_4 . Indique ¿cuál será el rendimiento de esta reacción?

Solución:

$$K_c = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} = \frac{(0,0457)^2}{(0,448)} = 4,65 \cdot 10^{-3}$$

Este valor indica que la reacción, a 25°C , está desplazada hacia la izquierda y por lo tanto su rendimiento será muy bajo.

Otros Ejemplos:

- $\text{H}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{ HCl}(\text{g}); \quad K_c(298 \text{ }^\circ\text{K}) = 2,5 \cdot 10^{33}$

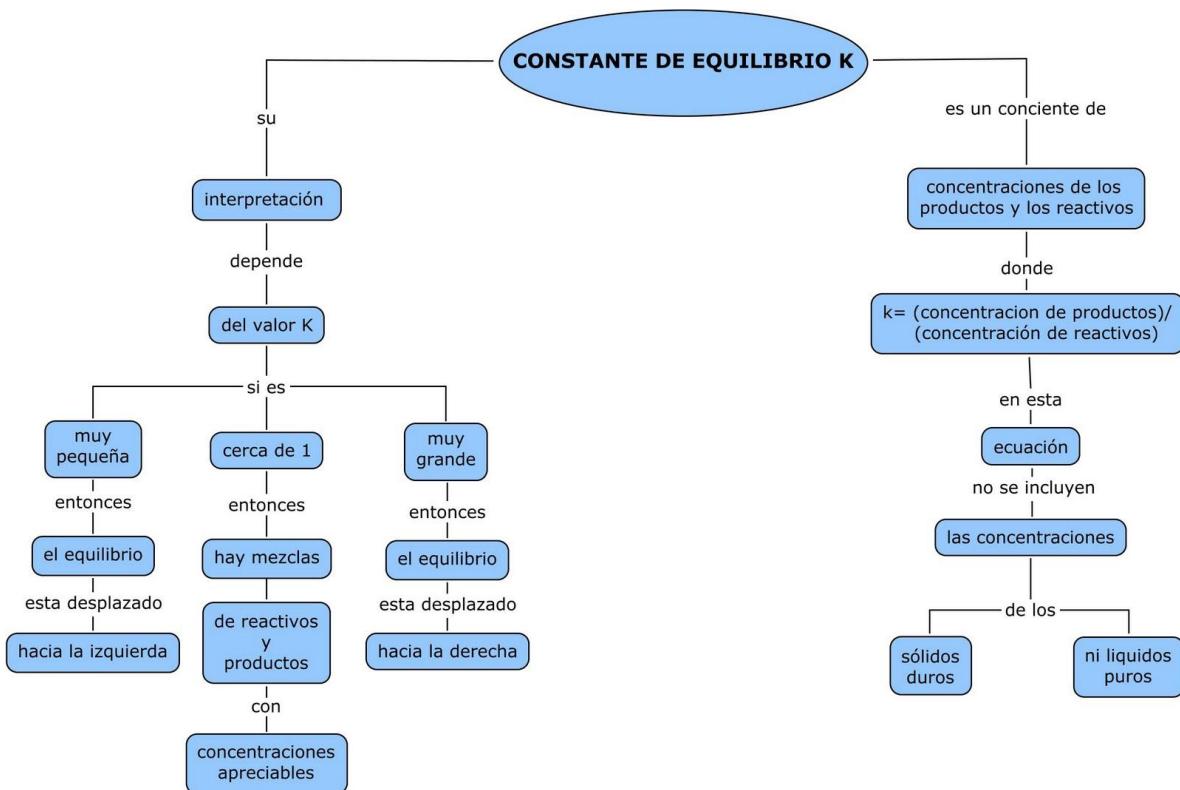
La reacción está muy desplazada a la derecha (en realidad se puede sustituir el símbolo \rightleftharpoons por \rightarrow).

- $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{ HI}(\text{g}); \quad K_c(698 \text{ }^\circ\text{K}) = 55,0$

Se trata de un verdadero equilibrio (hay concentraciones apreciables de reactivos y productos).

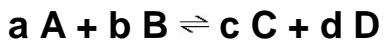
- $\text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{ NO}(\text{g}); \quad K_c(298 \text{ }^\circ\text{K}) = 5,3 \cdot 10^{-31}$

La reacción está muy desplazada a la izquierda, En otras palabras, apenas se forman productos.



4.- COCIENTE DE REACCIÓN “Q”:

En la expresión:



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

Q es el llamado “**Coeficiente de Reacción**” y las concentraciones expresadas en el no son las concentraciones en el equilibrio.

Este índice es de gran utilidad pues cuando se comparan Q con K_c bajo las mismas condiciones de presión y temperatura en la cual se determinó esta última, permite predecir si una reacción está desplazada hacia la derecha o hacia la izquierda. Así, por ejemplo, si en un momento determinado $Q < K_c$, como el sistema tiende al equilibrio, la reacción se

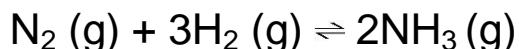
Conocido el valor de K_c podemos predecir el estado de la reacción calculando el valor de Q y de esta manera se puede determinar en un momento en específico, si la reacción se encuentra o no en equilibrio

Predicción del Sentido de una Reacción

estará desplazando hacia la izquierda. Por el contrario, si $Q > K_c$, el desplazamiento será hacia la derecha, en dirección hacia los productos.

Ejemplo:

16.- En un volumen de 3,5 lt y a 200°C, se tienen 0,249 moles de N₂, $3,21 \times 10^{-2}$ moles de H₂ y $6,42 \times 10^{-4}$ moles de NH₃, según la reacción:



$$K_c = 0,65$$

Determine si el sistema se encuentra en equilibrio y en caso contrario, el sentido de la reacción.

$$Q = \frac{[NH_3]^2}{[N_2] \cdot [H_2]^3} = \frac{\frac{(6,42 \cdot 10^{-4} mol)^2}{3,5 \text{ lt}}}{\frac{0,249 \text{ moles}}{3,5 \text{ lt}} \times \frac{(3,2 \cdot 10^{-2} \text{ moles})^3}{(3,5 \text{ lt})^3}} = 0,61$$

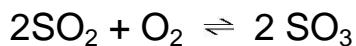
$Q < K_c$ por lo que el sistema no ha alcanzado el equilibrio y se encuentra desplazado hacia la izquierda, en el sentido de los reactivos.

5.- INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN O PRESIÓN SOBRE LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO:

Cuando un sistema reaccionante alcanza el estado de equilibrio, un análisis del mismo permite calcular el valor de la constante de equilibrio. Si en el sistema en equilibrio se modifica la concentración o la presión de alguno de los cuerpos reaccionantes, el equilibrio se desplaza en el sentido que tiende a minimizar el efecto del cambio externo impuesto al sistema (**Ley de Le Chatelier**). Si se conoce la constante de equilibrio, puede calcularse cuantitativamente la extensión en que se modifica el punto de equilibrio del sistema reaccionante.

Los ejemplos que se muestran a continuación nos ayudarán a comprender la manera de expresar y calcular la constante de equilibrio de una reacción química y su utilización en el desplazamiento del equilibrio al modificar a temperatura constante, la concentración o presión de alguna de las sustancias que intervienen en el proceso.

17.- Al calentar a 600 °C el anhídrido sulfúrico, se obtiene una mezcla en equilibrio que contiene 0,0106 moles por litro de SO₃, 0,0032 moles/litro de SO₂ y 0,0016 moles/litro de O₂. Calcular a) La Constante K_C y b) la constante K_P correspondiente al equilibrio:



a. Puesto que las concentraciones de las substancias relacionadas están dadas en moles/litro, procedemos así:

$$K_c = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2 \cdot [\text{O}_2]} = \frac{(0,0106)^2}{(0,0032)^2 \cdot (0,0016)} \\ = 6860$$

b. Para el cálculo de K_P el valor de la constante R se debe expresar en atmósferas / lt, por lo tanto, siendo:

$$\Delta_n = -1, \text{ se tiene: } K_p = K_c \cdot (RT)^{-1}$$

$$K_p = 6860 \frac{\text{moles}}{\text{lt}} \cdot (0,082 \frac{\text{lt.at}}{\text{°K.mol}})^{-1} = \\ \frac{6869}{0,082 \cdot 873} = 95,82$$

Principio de Le Châtelier

El **principio de Le Châtelier**, postulado en 1884 por Henri-Louis Le Châtelier (1850-1936), químico industrial francés, establece que:

Si se presenta una perturbación externa sobre un sistema en equilibrio, el sistema se ajustará de tal manera que se cancele parcialmente dicha perturbación en la medida que el sistema alcanza una nueva posición de equilibrio

El término “perturbación” significa aquí un cambio de concentración, presión, volumen o temperatura que altera el estado de equilibrio de un sistema. El principio de Le Châtelier se utiliza para valorar los efectos de tales cambios.

18.- En un recipiente de 306 cc de capacidad se tiene a 35 °C una mezcla gaseosa en equilibrio de 0,384 g de NO₂ y 1,653 g de N₂O₄. Calcular las constantes de equilibrio K_C y K_P para la reacción: N₂O₄ ⇌ 2NO₂, correspondiente a la disociación del tetra oxido de di nitrógeno en dióxido de nitrógeno a dicha temperatura.

Primero se calculan las concentraciones molares de las substancias en equilibrio:

Peso fórmula NO₂:

$$\begin{aligned} \text{N} &= 1 \text{ átomo} \times 14 \text{ g} = 14 \\ \text{O} &= 2 \text{ átomos} \times 16 \text{ g} = \frac{32}{46 \text{ g/mol}} \end{aligned}$$

$$\text{NO}_2 = \frac{0,384 \text{ g}}{0,306 \text{ lt}} \times \frac{1 \text{ mol NO}_2}{46 \text{ g}} = 0,02727 \text{ moles NO}_2/\text{lt}$$

Peso fórmula N₂O₄:

$$\begin{aligned} \text{N} &= 2 \text{ átomo} \times 14 \text{ g} = 28 \\ \text{O} &= 4 \text{ átomos} \times 16 \text{ g} = \frac{64}{92 \text{ g/mol}} \end{aligned}$$

$$\text{N}_2\text{O}_4 = \frac{1,653 \text{ g}}{0,306 \text{ lt}} \times \frac{1 \text{ mol NO}_2}{92 \text{ g}} = 0,05872 \text{ moles N}_2\text{O}_4/\text{lt}$$

$$K_C = \frac{[\text{NO}_2]^2}{\text{N}_2\text{O}_4} = \frac{[0,02727]^2}{0,05872} = 0,01267$$

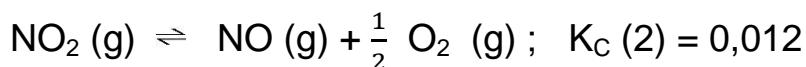
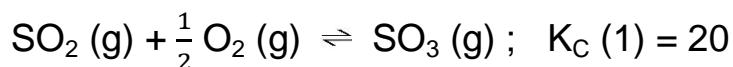
A partir de K_C se calcula K_P:

$$K_P = K_C \cdot (RT)^{\Delta_n}; \quad \Delta_n = 1$$

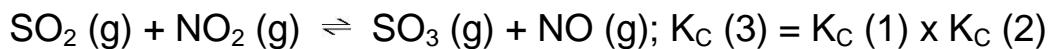
$$K_P = 0,01267 \times \left(0,082 \frac{\text{lt} \cdot \text{at}}{\text{°K} \cdot \text{mol}} \times 308 \text{ °K} \right) = 0,32$$

Una muy importante propiedad de la constante de equilibrio es la mostrada por los equilibrios múltiples, de manera que si se puede decir que una reacción se puede expresar como la suma de otras dos o más, entonces la K_C de la reacción global será igual al producto de las constantes de equilibrio de las reacciones individuales

Ejemplo:



Al sumar ambas ecuaciones, se cancela el O_2 y se obtiene:



$$K_C(3) = 20 \times 0,012 = 0,24$$

6.- GRADO DE DISOCIACIÓN (α):

Ya se ha dicho que una de las más importantes aplicaciones de la Ley del Equilibrio químico consiste en determinar el rendimiento de una reacción química. Así, una K_c alta, indica un alto rendimiento de la reacción o desplazamiento hacia los productos, y un K_c bajo, lo contrario. De allí la importancia de poder determinar el grado de disociación α .

Para ello, nos valemos de la siguiente fórmula:

$$\alpha = \frac{x}{c} \cdot 100$$

“ α ” es el grado de disociación

“ x ” son los moles disociados

“ c ” los moles totales

Reacción	$A \rightleftharpoons 2B$	$A \rightleftharpoons B + C$	$2A \rightleftharpoons B + C$	$2A + B \rightleftharpoons 2C$
Moles iniciales	c 0	c 0 0	c 0 0	c c 0
Moles en equilibrio	$c(1-\alpha)$ $c2\alpha$	$c(1-\alpha)$ $c\alpha$ $c\alpha$	$c(1-\alpha)$ $c\alpha/2$ $c\alpha/2$	$c(1-2\alpha)$ $c(1-\alpha)$ $2c\alpha$
	$(c-x)$ $2x$	$(c-x)$ x x	cx $x/2$ $x/2$	$c-2x$ $c-x$ $2x$
Ejemplo	$N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$	$PCl_5 \rightleftharpoons PCl_3 + Cl_2$	$2HI \rightleftharpoons H_2 + I_2$	$2SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2SO_3$

Tabla 1:

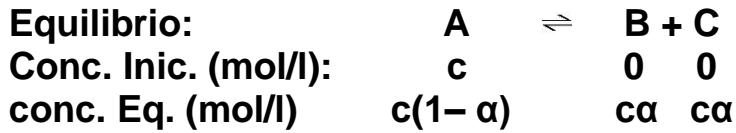
La tabla relaciona el grado de disociación con las concentraciones en el equilibrio; c y x expresan el número de moles de las especies en equilibrio

Ejemplo:

19.- En un matraz de 5 litros se introducen 2 moles de PCl_5 (g) y 1mol de PCl_3 (g) y se establece el siguiente equilibrio: $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$. Sabiendo que $K_c(250^{\circ}C) = 0,042$; a) ¿cuáles son las concentraciones de cada sustancia en el equilibrio?; b) ¿cuál es el grado de disociación?

Sea una reacción $A \rightleftharpoons B + C$.

Si llamamos "c" = $[A]_{\text{inicial}}$ y suponemos que en principio sólo existe sustancia "A", tendremos que:



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

En el caso de que la sustancia esté poco disociada (K_c muy pequeña): $\alpha < 1$ y $K_c = c \cdot \alpha^2$, con lo que se tiene α de manera inmediata. En caso de duda, se puede despreciar y si $\alpha < 0,02$, mientras que si $\alpha > 0,02$ conviene resolver la ecuación de segundo grado.

	$\text{PCl}_5 \text{ (g)}$	\rightleftharpoons	$\text{PCl}_3 \text{ (g)}$	+	$\text{Cl}_2 \text{ (g)}$
Moles iniciales	2		1		0
Reacción	$-x$		$1 + x$		x
Equilibrio	$(2-x) / 5$		$(1+x) / 5$		$x / 5$

$$K_c = \frac{[\text{PCl}_3] \cdot [\text{Cl}_2]}{[\text{PCl}_5]} = \frac{\frac{(1+x)}{5} \cdot \frac{x}{5}}{\frac{(2-x)}{5}} = 0,042$$

Resolviendo:

$$0,042 = \frac{(x+x^2)}{(10-5x)}; 0,42 - 0,21x = x + x^2;$$

$$x^2 + 1,21x - 0,42 = 0;$$

$$x = \frac{-1,21 \pm \sqrt{1,46 + 1,68}}{2} = \frac{-1,21 \pm 1,77}{2}$$

Una sola solución posible: $x=0,28$

$$[\text{PCl}_3] = \frac{1+x}{5} = 0,256 \text{ M}; [\text{Cl}_2] = 0,056 \text{ M}; [\text{PCl}_5] = 0,344 \text{ M}$$

b) Si de dos moles de PCl_5 se disocian 0,28 moles en PCl_3 y Cl_2 , por cada mol de PCl_5 se disociarán $0,28/2 = 0,14$ moles de PCl_5 y 0,14 moles de Cl_2 , por lo que $\alpha = 0,14 \times 100 = 14\%$

20.- En un recipiente de 200 cm^3 de capacidad se coloca, a baja temperatura, 0,40 g de tetra óxido de di nitrógeno líquido. Se cierra el recipiente y se calienta a 45°C . El N_2O_4 se vaporiza y disocia en un 41,6 % en NO_2 . Calcular las constantes de equilibrio K_c y K_p para la disociación del N_2O_4 en NO_2 a 45°C .

Convertimos las unidades:

$$\text{PM N}_2\text{O}_4 = (14 \times 2 + 16 \times 4) = 92 \text{ g/mol}; 0,40 \text{ g}/92 \text{ g/mol} = 0,0043 \text{ moles};$$

$$0,42 \text{ moles} / 0,2 \text{ lt} = 0,02174 \text{ moles/litro de N}_2\text{O}_4$$

T = 45 °C.

	N ₂ O ₄ (g)	⇒	2 NO ₂ (g)
Moles iniciales	0,42		0
reacción	c (1-α)		c2α
equilibrio	c(1-α)		c2α

$$K_C = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]} = \frac{(c2\alpha)^2}{c(1-\alpha)} = \frac{c^2 \cdot 4 \cdot \alpha^2}{c(1-\alpha)} = \frac{c \cdot 4 \cdot \alpha^2}{1-\alpha} = \frac{0,02174 \times 4 \times (0,416)^2}{1 - 0,4126} \\ = 0,02567$$

$$K_P = K_C \cdot (R \cdot T)^{\Delta n} \quad \Delta n = 2 - 1 = 1$$

$$K_P = 0,02567 \times (0,082 \times 318) = 0,6694$$

21.- El monóxido de carbono, CO, reacciona con vapor de agua de acuerdo con la reacción: CO (g) + H₂O (g) ⇌ CO₂ (g) + H₂ (g).

a.- En un recipiente cerrado se coloca inicialmente, 1 mol de CO y 1 mol de H₂O. Se calienta hasta 1000 °C y una vez alcanzado el equilibrio, se tienen 0,558 moles de H₂ y 0,558 moles de CO₂. Calcular K_C.

b.- En un recipiente cerrado se tienen 1 mol de CO₂ y un mol de H₂. Se calienta a 1000 °C y en el equilibrio se obtienen 0,442 moles de H₂O. Calcular K_C.

a.-

	CO (g)	+	H ₂ O (g)	⇒	CO ₂ (g)	+	H ₂ (g)
Inicio	1 mol		1 mol		-		-
Reacción	-0,558 moles		-0,558 moles		0,558 moles		0,558 moles
Equilibrio	1-0,558 =		1-0,558 =		0,558 moles		0,558 moles
	0,442 moles		0,442 moles				

Nota: Los datos en color azul son aportados por el texto del ejercicio y los de color rojo se deducen.

$$K_C = \frac{[CO_2] \cdot [H_2]}{[CO] \cdot [H_2O]} = \frac{\frac{(0,558 \text{ moles}) \cdot (0,558 \text{ moles})}{V} \cdot \frac{(0,558 \text{ moles}) \cdot (0,558 \text{ moles})}{V}}{\frac{(0,442 \text{ moles}) \cdot (0,442 \text{ moles})}{V} \cdot \frac{(0,442 \text{ moles}) \cdot (0,442 \text{ moles})}{V}} = 1,59$$

b.-

	CO (g)	+	H ₂ O (g)	↔	CO ₂ (g)	+	H ₂ (g)
Inicio	-		-		1 mol		1 mol
Reacción	0,442 moles		0,442 moles		-0,442 moles		-0,442 moles
Equilibrio	0,442 moles		0,442 moles		1-0,442 =		1-0,442 =
					0,558 moles		0,558 moles

$$K_C = \frac{[\text{CO}_2] \cdot [\text{H}_2]}{[\text{CO}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]} = \frac{\frac{(0,558 \text{ moles})}{V} \cdot \frac{(0,558 \text{ moles})}{V}}{\frac{(0,442 \text{ moles})}{V} \cdot \frac{(0,442 \text{ moles})}{V}} = 1,59$$

22.- El pentacloruro de fósforo se disocia según la ecuación: $\text{PCl}_5 \rightleftharpoons \text{PCl}_3 + \text{Cl}_2$. A 250 °C y presión de 1 atm. La densidad del PCl_5 parcialmente disociado es igual a 2,695 g/litro. Determine el grado de disociación del PCl_5 y la constante de equilibrio K_P a dicha temperatura.

Si α es el grado de disociación, 1 mol de PCl_5 dará lugar a α moles de PCl_3 y α moles de Cl_2 y quedarán $(1-\alpha)$ moles de PCl_5 sin disociar. Así, los moles totales de la mezcla en equilibrio serán: $(1-\alpha)+\alpha+\alpha= (1+\alpha)$, esto es, 1 mol inicial de PCl_5 se transforma en $(1+\alpha)$ moles de la mezcla en equilibrio. Si existían inicialmente, "n" moles de PCl_5 tendremos ahora $(1+\alpha)n$ moles de mezcla gaseosa.

Aplicando la ecuación general de los gases tenemos, entonces:

$$PV = (1+\alpha) n RT;$$

$$PV = (1+\alpha) \cdot \frac{g}{PM} \cdot RT, \text{ por lo tanto:}$$

$$1+\alpha = \frac{PM \cdot P \cdot V}{g \cdot R \cdot T};$$

El Peso Molecular del PCl_5 es: 208,3 g/mol, por lo que al sustituir en la ecuación anterior, tendremos:

$$(1 + \alpha) = \frac{\frac{208,3 \text{ g PCl}_5}{\text{mol PCl}_5} \cdot 1 \text{ atm} \cdot 1 \text{ lt}}{2,695 \text{ g PCl}_5 \cdot 0,082 \frac{\text{lt. atm}}{\text{°K. mol}} \cdot 523 \text{ °K}} = 1,802$$

$$\alpha = 0,802 \times 100 = 80,2 \%$$

A partir del valor de α , podemos calcular el valor de K_p puesto que:

$$K_p = \frac{p_{\text{PCl}_3} \cdot p_{\text{Cl}_2}}{p_{\text{PCl}_5}} = \frac{X_{\text{PCl}_3} P \cdot X_{\text{Cl}_2} P}{X_{\text{PCl}_5} P} = \frac{X_{\text{PCl}_3} \cdot X_{\text{Cl}_2}}{X_{\text{PCl}_5}} \cdot P =$$

$$\frac{\frac{\alpha n}{(1 + \alpha)n} \cdot \frac{\alpha n}{(1 + \alpha)n}}{\frac{(1 - \alpha)n}{(1 + \alpha)n}} \cdot P = \frac{\alpha^2}{(1 + \alpha) \cdot (1 - \alpha)} \cdot P = \frac{\alpha^2}{(1 - \alpha^2)} \cdot P$$

Sustituyendo nos queda:

$$K_p = \frac{(0,802)^2}{1 - 0,802^2} \cdot 1 \text{ atm} = 1,80 \text{ atm}$$

23.- En un matraz de 1 lt de capacidad se colocan 6 g de pentacloruro de fósforo sólido. Se hace vacío, se cierra el matraz y se calienta a 250 °C. El PCl_5 pasa al estado de vapor y se disocia parcialmente. Se determina la presión y se encuentra que esta es de 2,078 atm. Hallar el grado de disociación (α) del PCl_5 en PCl_3 y Cl_2 y la constante K_p a esa temperatura.

Al igual que en el ejemplo anterior, tenemos:

$$P \cdot V = (1 + \alpha)n RT; \text{ por tanto:}$$

$$(1 + \alpha) = \frac{PV}{nRT} = \frac{2,078 \text{ atm} \cdot 1 \text{ lt}}{\frac{6 \text{ g}}{208,3 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \cdot 0,082 \frac{\text{lt. atm}}{\text{°K. mol}} \cdot 523 \text{ °K}} =$$

$$\frac{(2,078) \times (208,3)}{6 \times 0,082 \times 523} = 1,682$$

$$\alpha = 0,682 \times 100 = 68,2 \%$$

$$K_P = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha^2} \cdot P = \frac{(0,682)^2}{1 - (0,682)^2} \times 2,078 \text{ atm} = 1,81$$

Observe que la constante K_P es igual al del ejemplo anterior, dentro del error experimental, ya que la temperatura es la misma, sin embargo, el grado de disociación ha disminuido, lo cual podía predecirse aplicando el principio de Le Chatelier, pues al aumentar la presión, el equilibrio se desplaza en el sentido que disminuya el número de moléculas.

24.- A 200 °C y a la presión de 1 atm, el PCl_5 se disocia en un 48,5 %. Calcular el grado de disociación a la misma temperatura pero a la presión de 10 atm.

Calculamos primero K_P a 200 °C:

$$K_P = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha^2} \cdot P = \frac{(0,485)^2}{1 - (0,485)^2} \cdot 1 \text{ atm} = 0,3075$$

Para calcular el valor de α a 10 atm, utilizamos la misma ecuación anterior y despejamos el valor de α , puesto que conocemos K_P y P :

$$K_P = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha^2} \cdot P = K_P - K_P\alpha^2 = P\alpha^2$$

$$P\alpha^2 + K_P\alpha^2 = K_P$$

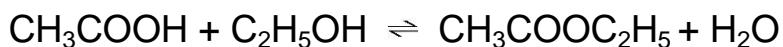
$$\alpha^2(P + K_P) = K_P$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_P}{P + K_P}}$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{0,3075}{(10 + 0,3075)}} = 0,173 \times 100 = 17,3\%$$

25.- Se calienta a 100°C, 1 mol de ácido acético con 0,5 moles de alcohol etílico. Al establecerse el equilibrio se han formado 0,423 moles de

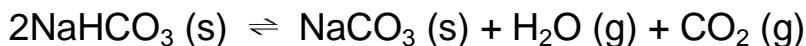
acetato de etilo y el mismo número de moles de agua. Calcular la constante de equilibrio K_x para el proceso de esterificación del alcohol etílico con ácido acético, según la reacción:



$$K_x = \frac{X_{\text{ester}} \cdot X_{\text{agua}}}{X_{\text{ácido}} \cdot X_{\text{alcohol}}} = \frac{\frac{n_{\text{ester}}}{N} \cdot \frac{n_{\text{agua}}}{N}}{\frac{n_{\text{ácido}}}{N} \cdot \frac{n_{\text{alcohol}}}{N}} = \frac{n_{\text{ester}} \cdot n_{\text{agua}}}{n_{\text{ácido}} \cdot n_{\text{alcohol}}}$$

$$K_x = \frac{0,423 \times 0,423}{(1 - 0,423) \times (0,5 - 0,423)} = 4,026$$

26.- Un matraz que contiene algo de bicarbonato de sodio y en el cual se ha practicado vacío, se calienta a 100 °C . La presión de equilibrio es 0,962 atm. Calcular a) La constante de equilibrio K_p para la descomposición del bicarbonato de sodio según la ecuación:



b) La cantidad de NaHCO_3 descompuesto sabiendo que el matraz tiene una capacidad de 2 lt.

Puesto que el NaHCO_3 y el NaCO_3 son sólidos, la constante de equilibrio para esta reacción será:

$$K_p = p_{\text{H}_2\text{O}} \cdot p_{\text{CO}_2}$$

Como se forma el mismo número de moles de agua y dióxido de carbono, la presión parcial de cada uno de ellos será la mitad de la presión total ($0,962/2 = 0,481$ atm), por lo tanto:

$$K_p = (0,481 \times 0,481) = 0,2313$$

La cantidad de bicarbonato de sodio descompuesto se calcula aplicando la ecuación general de los gases y despejando:

$$PV = nRT; \quad n = \frac{PV}{RT}$$

$$n = \frac{0,481x2}{0,082x373} = 0,03145; \quad n = \frac{g}{PM}; \quad g = nxPM$$

$$g = 0,03145 \times 84,02 = 2,64 \text{ g}$$

Sin embargo, la ecuación balanceada de la reacción nos indica que se descomponen dos moles de bicarbonato, luego, los gramos totales de bicarbonato descompuesto será: $2,64 \text{ g} \times 2 = 5,28 \text{ g NaHCO}_3$

27.- Se ha realizado la reacción $\text{N}_2\text{O}_4 \text{ (g)} \rightleftharpoons 2 \text{ NO}_2 \text{ (g)}$ varias veces, con distintas cantidades, siempre a 134°C . Una vez alcanzado el equilibrio las concentraciones de las dos substancias en cada muestra fueron:

Muestra	1	2	3
$[\text{N}_2\text{O}_4]/(\text{moles/l})$	0,29	0,05	-
$[\text{NO}_2]/(\text{moles/l})$	0,74	-	0,3

Completar la tabla

Hay que tener en cuenta que K_c es una constante, para cada ecuación de equilibrio, que sólo depende de la temperatura, luego:

$$K_c = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} = \frac{(0,74)^2}{0,29} = 1,89$$

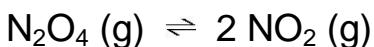
$$1,89 = \frac{[\text{NO}_2]^2}{0,29}; \quad [\text{NO}_2] = \sqrt{(1,89 \times 0,29)} = 0,304 \text{ M}$$

$$1,89 = \frac{(0,304)^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]}; \quad [\text{N}_2\text{O}_4] = \frac{(0,304)^2}{1,89} = 0,04890 \text{ M}$$

Muestra	1	2	3
$[\text{N}_2\text{O}_4]/(\text{moles/l})$	0,29	0,05	0,04890
$[\text{NO}_2]/(\text{moles/l})$	0,74	0,304	0,3

28.- La constante K_p para la disociación del tetra óxido de di nitrógeno a 25 °C es igual a 0,141 atm. Calcule a dicha temperatura la concentración de NO₂ en equilibrio con 0,0072 moles de N₂O₄ existentes en un recipiente de 0,250 lt. de capacidad. Hallar la presión y la densidad de la mezcla gaseosa.

Solución:



$$K_p = K_c \times (R \cdot T)^{\Delta n} \quad \Delta n = 2 - 1 = 1$$

$$K_c = \frac{K_p}{R \cdot T} = \frac{0,141}{0,082 \cdot 298} = 0,00577$$

$$K_c = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]}; \quad [NO_2] = \sqrt{(0,00577 \cdot \frac{0,0072}{0,25})} = 0,0129$$

Densidad:

$$\frac{0,0072 \text{ moles } N_2O_4}{0,25 \text{ lts}} \times \frac{92 \text{ g. } N_2O_4}{\text{mol}} + \frac{0,0129 \text{ moles}}{\text{lt}} \times \frac{46 \text{ g } NO_2}{\text{mol}} = 3,243 \text{ g/lt}$$

29.- A temperatura próxima a 400 °C se mezclan 0,062 moles de H₂ y 0,042 moles de I₂. Al establecerse el equilibrio se han formado 0,076 moles de HI. Calcular a.) Las constantes de equilibrio K_C y K_P y b.) El número de moles de HI que se formarían al mezclar a la misma temperatura, 0,08 moles de H₂ con 0,08 moles de I₂.

Solución:

$$T \cong 400 \text{ °C}$$

	H ₂ (g)	+	I ₂ (g)	⇒	2 HI (g)
Inicio	0,062 moles		0,042 moles		-
Reacción	-x		-x		2x
Equilibrio	0,062-x		0,042-x		0,076 moles

$$2x=0,076; \quad x = 0,076/2 = 0,038 \text{ moles}$$

$$[H_2] = \frac{(0,062 - 0,038) \text{ moles}}{V} = \frac{0,024 \text{ moles}}{V}$$

$$[I_2] = \frac{(0,042 - 0,038) \text{ moles}}{V} = \frac{0,004 \text{ moles}}{V}$$

$$[HI] = \frac{0,038 \text{ moles}}{V}$$

a.)

$$K_C = \frac{[HI]^2}{[H_2] \times [I_2]} = \frac{\left(\frac{0,038 \text{ moles}}{V}\right)^2}{\frac{0,024 \text{ moles}}{V} \times \frac{0,04 \text{ moles}}{V}} = 60,16$$

$$K_P = K_C \times (RT)^{\Delta n}; \quad \Delta n = 0; \quad K_P = K_C$$

$$K_P = 60,16$$

b.)

$$K_C = \frac{(2x)^2}{(0,08 - X) \times (0,08 - X)}$$

$$60,16 = \frac{(2X)^2}{(0,08 - X)^2}; \quad \sqrt{60,16} = \frac{2x}{0,08 - X}$$

$$7,757 \times (0,08 - X) = 2X$$

$$X = 0,0636$$

$$2X = 0,1272 \text{ moles de HI formados}$$

30.- A 200 °C , la constante K_p para la disociación del PCl_5 en PCl_3 y Cl_2 es igual a 0,007927. Hallar a) El grado de disociación del PCl_5 a esa temperatura si en un matraz de 1 lt de capacidad se tienen 3,125 g de PCl_5 ; b) el grado de disociación del PCl_5 si el matraz estaba previamente lleno de cloro en condiciones normales.



a) $[\text{PCl}_5]_{\text{inicial}} = \frac{3,125 \text{ g PCl}_5/\text{lt}}{208,3 \text{ g PCl}_5/\text{mol}} = 0,0150 \text{ moles/litro}$

	$\text{PCl}_5(\text{g})$	\rightleftharpoons	$\text{PCl}_3(\text{g})$	+	$\text{Cl}_2(\text{g})$
Inicio	c		-		-
Reacción	$-\alpha$		$c\alpha$		$c\alpha$
Equilibrio	$c(1 - \alpha)$		$c\alpha$		$c\alpha$

$$K_c = \frac{c\alpha \times c\alpha}{c(1 - \alpha)} = \frac{c\alpha^2}{(1 - \alpha)}$$

$$K_c - K_c\alpha = c\alpha^2; \quad c\alpha^2 + K_c\alpha - K_c = 0$$

$$\alpha = \frac{-K_c \pm \sqrt{K_c^2 - 4cK_c}}{2c} =$$

$$\frac{-0,007927 \pm \sqrt{(0,007927)^2 - 4 \times 0,0150 \times 0,007927}}{2 \times 0,0150} =$$

$$\frac{-0,007927 + \sqrt{0,0005384}}{0,0300} =$$

$$\frac{-0,007927 + 0,023205}{0,0300} =$$

$$0,5089 \times 100 = 50,89 \%$$

$$b) [\text{PCl}_5]_{\text{inicial}} = c = 0,0150 \text{ moles/lt}$$

$$[\text{PCl}_5] = c(1 - \alpha) \text{ moles/lt}$$

$$[\text{PCl}_3] = c\alpha \text{ moles/lt}$$

$$[\text{Cl}_2] = c\alpha \text{ moles/lt} + \frac{1 \text{ lt Cl}_2/\text{lt}}{22,4 \text{ lts/mol}} = (c\alpha + n); \quad n = 0,04465$$

$$K_c = \frac{c\alpha(c\alpha + n)}{c(1 - \alpha)} = \frac{\alpha(c\alpha + n)}{(1 - \alpha)}$$

$$K_c - K_c\alpha = c\alpha^2 + n\alpha$$

$$c\alpha^2 + (n + K_c)\alpha - K_c = 0$$

$$\alpha = \frac{-(n + K_c) + \sqrt{(n + K_c)^2 + 4cK_c}}{2c} =$$

$$\frac{-0,05258 + \sqrt{(0,05258)^2 + 0,0004756}}{0,0300} =$$

$$\frac{-0,05258 + 0,05694}{0,0300} =$$

$$0,145 \times 100 = 14,5 \%$$

31.- A 250 °C, un recipiente de 12 lt de capacidad contiene 0,428 moles de PCl_5 , 0,125 moles de PCl_3 y 1,710 moles de Cl_2 . Calcular a) La constante K_c para la disociación del PCl_5 en PCl_3 y Cl_2 , y b) La composición de la mezcla si a temperatura constante se reduce el volumen a exactamente la mitad.

T = 250 °C

	$\text{PCl}_5 \text{ (g)}$	\rightleftharpoons	$\text{PCl}_3 \text{ (g)}$	+	$\text{Cl}_2 \text{ (g)}$
Inicio	0,428 moles		0,125 moles		1,710 moles
Reacción					
Equilibrio					

$$a) K_c = \frac{[PCl_3] \times [Cl_2]}{[PCl_5]} = \frac{\frac{n_{PCl_3}}{V} \times \frac{n_{Cl_2}}{V}}{\frac{n_{PCl_5}}{V}} = \frac{n_{PCl_3} \times n_{Cl_2}}{n_{PCl_5} \times V} = \frac{0,125 \times 1,710}{0,428 \times 12} = 0,0416$$

$$b) K_c = \frac{(0,125-X).(1,710-X)}{(0,428-X) \times 6} = 6 \cdot 0,428 \cdot K_c - 6 K_c X = (0,125 - X) \cdot (1,710 - X) =$$

$$2,57K_c + 6K_cX = 0,213 - 1,835X + X^2$$

$$0,107 + 0,250X = 0,213 - 1,835X + X^2$$

$$X^2 - 2,085X + 0,1069 = 0$$

$$X = \frac{2,085 - \sqrt{(2,085)^2 - 4 \cdot 0,1069}}{2} = \frac{2,085 - \sqrt{4,349 - 0,4276}}{2}$$

$$X = \frac{2,085 - 1,979}{2} = 0,053$$

$$n_{PCl_5} = 0,428 + 0,053 = 0,481 \text{ moles}$$

$$n_{PCl_3} = 0,125 - 0,053 = 0,072 \text{ moles}$$

$$n_{Cl_2} = 1,710 - 0,053 = 1,657 \text{ moles}$$

7.- INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA SOBRE LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO:

Ya hemos visto como al variar la presión o la concentración de alguna sustancia reaccionante en un sistema en equilibrio, este se desplaza de acuerdo con la Ley de Le Chatelier, permaneciendo constantes K_C y K_P . Sin embargo, esto solo ocurre cuando la temperatura permanece invariable pues cuando se modifica esta, el equilibrio se desplazará por variar K_P y K_C , en el sentido que tienda a contrarrestar la variación térmica provocada; esto es, si aumenta la temperatura, el equilibrio se desplazará en el sentido de favorecer la reacción que absorbe calor, mientras que si se disminuye la temperatura, la reacción favorecida es la que desprende calor. Este efecto se conoce con el nombre de “**Ley de Van’t Hoff**” sobre el equilibrio, la cual es un caso particular de la Ley de Le Chatelier.

Cuanto mayor sea el calor de reacción, tanto mayor será la influencia de la variación de temperatura sobre la constante de equilibrio. La expresión cuantitativa que relaciona K_P con la temperatura es:

$$\ln \frac{K_{P(1)}}{K_{P(2)}} = \frac{Q_P}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

La misma expresión con logaritmos decimales es:

$$\log \frac{K_{P(1)}}{K_{P(2)}} = \frac{Q_P}{2,303 \cdot R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Q_P es el calor de reacción a presión constante del proceso directo; R es la constante universal de los gases expresada en calorías ($2,303 \times R = 4,576$) y $K_{P(1)}$ y $K_{P(2)}$ son las constantes de equilibrio a las temperaturas absolutas T_1 y T_2 , respectivamente.

Estas expresiones son aproximadas pues presuponen que el calor de reacción es constante y no cambia con la temperatura, lo cual no es cierto y el calor de reacción calculado Q_P , es el valor medio entre las temperaturas T_1 y T_2 .

Veamos los siguientes ejemplos:

32.- A 400 °C y 450°C, las constantes de equilibrio K_P para la reacción:

$H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2 HI$ son, respectivamente, 59,4 y 50,9. Calcule el valor medio del calor de reacción para este proceso a dichas temperaturas.

$$\log \frac{K_{P(1)}}{K_{P(2)}} = \frac{Q_P}{2,303 \cdot R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = \frac{Q_P}{4,576} \cdot \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right)$$

Despejando, tenemos:

$$Q_P = \frac{4,576 \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \log \frac{K_{P(1)}}{K_{P(2)}},$$

$$Q_P = \frac{4,576 \cdot 673 \cdot 723}{723 - 673} \log \frac{59,4}{50,9} = \frac{4,576 \cdot 673 \cdot 723}{50} \cdot 0,0671 = 2990 \text{ calorías}$$

La reacción de formación de Ioduro de Hidrógeno es algo exotérmica (libera calor).

33.- A 35°C, la constante K_P para la disociación del N_2O_4 en NO_2 es igual a 0,320. El calor de reacción para este proceso endotérmico es de -14.690 cal. Hallar la constante de equilibrio a 50 °C.

$$\log \frac{K_{P(1)}}{K_{P(2)}} = \frac{Q_P}{2,303 R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = \log \frac{K_{P(1)}}{K_{P(2)}} = \frac{Q_P}{4,576} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}$$

$$\log K_{P(1)} = \log K_{P(2)} + \frac{Q_P}{4,576} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}$$

$$\log K_{P(50\text{ }^{\circ}\text{C})} = \log K_{P(35\text{ }^{\circ}\text{C})} + \frac{(-14690)}{4,576} \cdot \frac{308 - 323}{323 \cdot 308} =$$

$$\log 0,320 + \frac{(-14690) \cdot (-15)}{4,576 \cdot 323 \cdot 308} = 0,976$$

34.- La constante K_P para la disociación del PCl_5 en PCl_3 y Cl_2 a 200 °C es igual 0,3075 atm. El calor de reacción es -17380 cal. Calcular la temperatura a la cual la disociación del PCl_5 a una presión de 3 atm. es del 50 %.

$$K_P = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha^2} \cdot P = \frac{(0,5)^2}{1 - (0,5)^2} \cdot 3 = 1$$

$$\log \frac{K_{P(1)}}{K_{P(2)}} = \frac{Q_P}{4,576} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\log \frac{1,00}{0,3075} = \frac{-17380}{4,576} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{473} \right) =$$

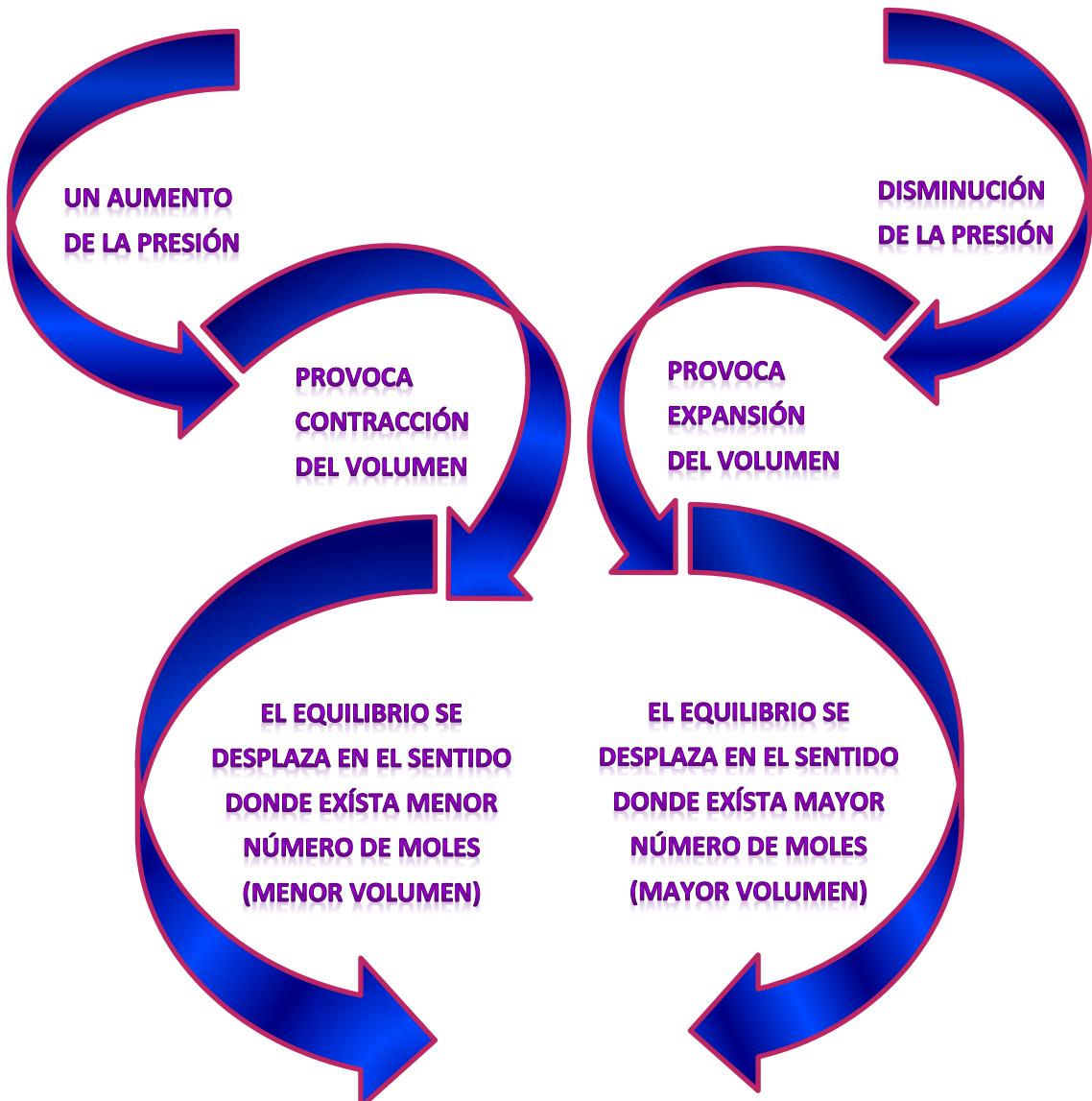
$$0,5122 = -\frac{17380}{4,576} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - 0,002114 \right) =$$

$$\frac{1}{T_1} - 0,002114 = \frac{(0,5122) \cdot (4,576)}{17380} =$$

$$\frac{1}{T_1} - 0,002114 = -0,0001349$$

$$\frac{1}{T_1} = 0,001979; \quad T_1 = 505,3 \text{ } ^\circ\text{K} (= 232,31 \text{ } ^\circ\text{C})$$

8.- FACTORES QUE MODIFICAN EL EQUILIBRIO:



9.- EQUILIBRIO IÓNICO:

Las reacciones entre substancias iónicas en disolución son reacciones reversibles a las que puede aplicarse las Leyes del Equilibrio Químico ya estudiadas.

Por tratarse en general de disoluciones diluidas, las fracciones molares de los cuerpos reaccionantes, iones o no, que intervienen en el proceso en equilibrio, son prácticamente proporcionales a las concentraciones molares, por lo que se considera y establece únicamente la constante K_C , cuya magnitud determina la composición del sistema iónico en equilibrio.

El estudio de los equilibrios iónicos se refiere, fundamentalmente a “**electrolitos débiles**”, escasamente ionizados y “**electrolitos fuertes**” prácticamente ionizados del todo, en especial, en disoluciones diluidas.

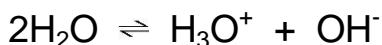
pH

ACIDO	0	HCl
	0,5	Ácido de batería
	1	Ácido sulfúrico
	2	Jugo gástrico
	2,4	Jugo de limón
	2,9	Vinagre
	3	Jugo de naranja
	5	Café
	5,6	Lluvia ácida
	5,5 - 6,5	Orina
	6,5	Leche
NEUTRO	7	Agua pura
	6,5 - 7,4	Saliva humana
	7,35 - 7,45	Sangre
	8	Agua de mar
	9 - 10	Jabón de manos
	11,5	Amoniaco
	12,5	Lejía
	13,5	Limpiatuberías
BASICO	14	NaOH

10.- EQUILIBRIOS EN ELECTROLITOS DÉBILES:

Estas disoluciones muestran propiedades coligativas casi normales. Las moléculas de estos electrolitos están muy poco ionizadas, siendo muy pequeña la proporción de los iones formados. Aunque estos iones están unidos a moléculas del disolvente (generalmente agua), se representan generalmente desprovistos de ellas. Entre los iones formados y las moléculas sin ionizar existe un equilibrio cuya constante se denomina “**constante de ionización**”.

De enorme interés es la propia ionización del agua, pues los iones formados, aunque en pequeñísima proporción, juegan un papel muy importante en muchos fenómenos químicos. Para el equilibrio:



La constante K_C será:

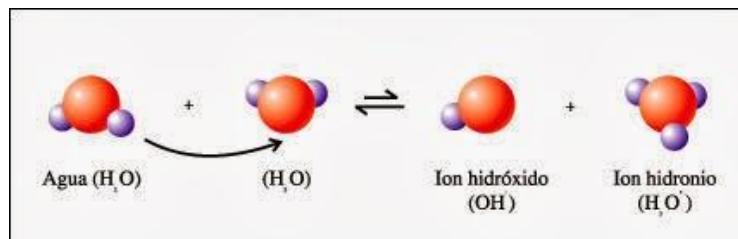
$$K_C = \frac{[\text{H}_3\text{O}]^+ \times [\text{OH}]^-}{[\text{H}_2\text{O}]^2}$$

Y puesto que la concentración del agua es invariable, tendremos:

$$K_C \times [\text{H}_2\text{O}]^2 = K_W = [\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{OH}^-]$$

En otras palabras, el producto de las concentraciones de los iones H_3O^+ y OH^- es constante y prácticamente invariable, aunque en el agua se disuelvan substancias.

El “**Producto Iónico del Agua**”, se representa K_W (K water), donde “W” es la inicial de la palabra alemana e inglesa del agua, ya que K_a se refiere, en general, a la constante de ionización de un ácido.



Veamos algunos ejemplos acerca de la forma de operar en estos tipos de cálculos para la determinación de la Constante de ionización de los electrolitos débiles y su significado en la composición iónica del sistema. La concentración de los iones hidronio (H_3O^+) viene a veces establecida en función del “pH” de la disolución.

35.- En el agua pura, a 25°C , el $1,8 \times 10^{-7}$ % de sus moléculas se encuentra disociada en iones OH^- y protones (H^+) que al unirse a moléculas de agua forman los iones hidronio (H_3O^+). Calcular el producto iónico del agua a esa temperatura.

Para calcular el producto iónico del agua, se calcula, primeramente, la concentración de los iones OH^- y H_3O^+ existentes en 1 lt de agua, es decir, su concentración molar.

1 lt de agua o muy aproximadamente, 1000 g de agua, equivalen a un número de moles igual a:

$$1000 \text{ g. } \text{H}_2\text{O} \times \frac{1 \text{ mol H}_2\text{O}}{18,16 \text{ g H}_2\text{O}} = 55,5 \text{ moles de H}_2\text{O}$$

Puesto que $1,8 \times 10^{-7}$ % de estos moles están disociados, el número de moles de iones OH^- y de iones H_3O^+ existentes (estos últimos se originan al unirse a una molécula de agua, cada protón formado), será:

$$55,5 \times 1,8 \cdot 10^{-9} = 1,00 \cdot 10^{-7}$$

La concentración de los iones OH^- y H_3O^+ es, pues, $1,00 \cdot 10^{-7}$ moles/lit y por lo tanto, el producto iónico del agua a 25 °C será:

$$K_W = [\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{OH}^-] = 1,00 \cdot 10^{-7} \times 1,00 \cdot 10^{-7} = 1,00 \cdot 10^{-14}$$

36.- En una disolución ligeramente ácida, la concentración de los iones H_3O^+ es $1 \cdot 10^{-5}$ moles/lit. Determinar la concentración de los iones OH^- .

Ya se ha dicho que la presencia de ácido en el agua no modifica el producto iónico de esta que ya hemos calculado es $1 \cdot 10^{-14}$. Si se conoce la concentración de los iones H_3O^+ puede calcularse la de los iones OH^- , así:

$$K_W = [\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{OH}^-]$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_W}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{1 \cdot 10^{-5}} = 1 \cdot 10^{-9} \text{ moles/lit}$$

37.- El pH de una disolución, es el logaritmo decimal inverso de la concentración de los iones hidronio. Determinar el pH: a) De una disolución neutra; b) De una disolución ácida para la cual $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,78 \cdot 10^{-4}$ moles/lit, y c) De una disolución alcalina para la cual $[\text{OH}^-] = 3,40 \cdot 10^{-3}$ moles/lit

a) Puesto que en disolución neutra $[H_3O^+] = [OH^-]$, el valor de $[H_3O^+]$ será:

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_W} = \sqrt{1 \cdot 10^{-14}} = 1 \cdot 10^{-7} \left(\frac{\text{moles}}{\text{lt}} \right)$$

Y puesto que:

$$pH = \log \frac{1}{[H_3O^+]} = -\log[H_3O^+] = 7$$

b)

$$pH = -\log(1,78 \cdot 10^{-4}) = 3,75$$

c)

$$[H_3O^+] = \frac{K_W}{[OH^-]} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{3,4 \cdot 10^{-3}} = 2,94 \cdot 10^{-12}$$

$$pH = -\log(2,94 \cdot 10^{-12}) = 11,53$$

38.- El pH de una disolución es a.) 4,22; b.) 10,38. Hallar la concentración correspondiente del ión H_3O^+ .

a.) De la definición de pH se deduce:

$$[H_3O^+] = \text{antilogaritmo}(-pH)$$

Por consiguiente:

$$[H_3O^+] = \text{antilog}(-4,22) = 6,03 \cdot 10^{-5}$$

b.)

$$[H_3O^+] = \text{antilog}(-10,38) = 4,17 \cdot 10^{-11}$$

La concentración de iones OH^- en esta disolución alcalina será:

$$[OH^-] = \frac{K_W}{[H_3O^+]} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{4,17 \cdot 10^{-11}} = 2,4 \cdot 10^{-4}$$

39.- A 1 lt de agua destilada se le agrega una gota ($\frac{1}{20} \text{ cm}^3$) de ácido 0,1 N. Hallar el pH de la disolución resultante.

La cantidad de iones hidronio existentes en la gota de ácido 0,1 N, por agregarse a 1 lt de agua destilada, constituye la concentración de estos iones en la disolución obtenida. Luego:

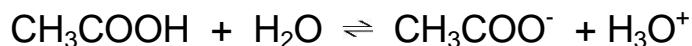
$$\frac{0,1 \text{ moles de } H_3O^+}{1000 \text{ cm}^3} \times \frac{1}{20} \text{ cm}^3 = 5 \cdot 10^{-6} \text{ moles } H_3O^+ (\text{por lt})$$

Por consiguiente, el pH de la disolución será:

$$pH = -\log (5 \cdot 10^{-6}) = 5,30$$

40.- La concentración de iones hidronio en una disolución 0,1 molar de ácido acético es igual a $1,32 \cdot 10^{-3}$ moles por litro. Hallar la constante de ionización del ácido acético.

El ácido acético se ioniza según la reacción:



$$K_c = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]x [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]x [\text{H}_2\text{O}]}$$

Como la concentración del agua en una disolución acuosa es invariable, su valor se incluye en la constante de equilibrio, la cual como constante de ionización, toma la forma habitual:

$$K_c = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]x [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

	CH_3COOH	\rightleftharpoons	CH_3COO^-	$+$	H_3O^+
Inicio	0,1 moles		-	-	-
Reacción	- X		$1,32 \cdot 10^{-3}$ moles	$1,32 \cdot 10^{-3}$ moles	
Equilibrio	$0,1 - 1,32 \cdot 10^{-3} =$ $0,09868$		$1,32 \cdot 10^{-3}$ moles	$1,32 \cdot 10^{-3}$ moles	

$$K = \frac{1,32 \cdot 10^{-3} \times 1,32 \cdot 10^{-3}}{0,09868} = 1,77 \cdot 10^{-5}$$

Cuando el grado de ionización es muy pequeño, como en este caso en que el ácido acético está ionizado en un 1,32 %, la concentración del ácido sin ionizar es prácticamente la del ácido total. Si en este ejemplo hacemos $[CH_3COOH] = 0,1$, la constante K sería:

$$K = \frac{(1,32 \cdot 10^{-3})^2}{0,1} = 1,74 \cdot 10^{-5}$$

41.- Se disuelve 1 g de amoníaco en agua, obteniéndose 610 cm³ de disolución cuyo pH es igual a 11,11. Hallar la constante de ionización del amoníaco.

La ecuación para la ionización del amoníaco es:



La concentración de los iones $[H_3O^+]$ = antilog (- pH):

$$[H_3O^+] = \text{antilog}(-pH) = \text{antilog}(-11,11) = 7,76 \cdot 10^{-12}$$

$$[OH^-] = \frac{K_W}{[H_3O^+]} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{7,76 \cdot 10^{-12}} = 1,29 \cdot 10^{-3} \text{ moles/lit}$$

Como se forma 1 ión de NH_4^+ por cada ión de OH^- , la concentración de iones NH_4^+ será también $1,29 \cdot 10^{-3}$ moles/lit. La concentración total del amoníaco será:

$$\frac{1 \text{ g } NH_3 \times \frac{1 \text{ mol } NH_3}{17,03 \text{ g } NH_3}}{0,610 \text{ lit}} = 0,0963 \text{ moles/lit}$$

Como se ionizan 0,00129 moles/lit, la concentración del amoníaco sin ionizar será $0,0963 - 0,00129 = 0,09501$ moles/lit. En consecuencia:

$$K = \frac{[NH_4^+] \times [OH^-]}{[NH_3]} = \frac{1,29 \cdot 10^{-3} \times 1,29 \cdot 10^{-3}}{0,09501} = 1,75 \cdot 10^{-5}$$

42.- La constante de ionización del ácido acético es $1,77 \cdot 10^{-5}$. Calcular el grado de ionización y el pH: a.) de una disolución 0,05 molar de ácido acético; b.) de la misma disolución a la que se agregan, por litro, 0,05 moles de acetato sódico.

a.) En general, α es el grado de ionización del ácido acético y “c”, su concentración molar, por tanto, tendremos:

	CH_3COOH	\rightleftharpoons	CH_3COO^-	+	OH^+
Inicio	c		-	-	-
Reacción	$-\alpha$		$c\alpha$		$c\alpha$
Equilibrio	$c(1 - \alpha)$		$c\alpha$		$c\alpha$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = c\alpha, [\text{CH}_3\text{COO}^-] = c\alpha \text{ y } [\text{CH}_3\text{COOH}] = c(1 - \alpha)$$

Por lo tanto:

$$K = \frac{c\alpha \times c\alpha}{c(1 - \alpha)} = \frac{c\alpha^2}{1 - \alpha}$$

Si la constante de ionización es muy pequeña, inferior a 10^{-6} , α es también muy pequeño, en cuyo caso $1 - \alpha \cong 1$, y en consecuencia:

$$K \cong c\alpha^2 \text{ y } \alpha = \sqrt{\frac{K}{c}}$$

Si la constante K no es tan pequeña, se puede despejar el valor de α en esa expresión, puesto que

$$K - K\alpha = c\alpha^2 \text{ y } c\alpha^2 + K\alpha - K = 0$$

De donde:

$$\alpha = \frac{-K \pm \sqrt{K^2 - 4cK}}{2c}$$

Y como K^2 es muchísimo más pequeño que $4cK$, puede suprimirse, por lo que, muy aproximadamente:

$$\alpha = \frac{-K + \sqrt{4cK}}{2c}$$

Sustituyendo, tenemos:

$$\alpha = \frac{-1,77 \cdot 10^{-5} + \sqrt{4 \times 0,05 \times 1,77 \cdot 10^{-5}}}{2 \times 0,05} = \frac{-1,77 \cdot 10^{-5} + 1,88 \cdot 10^{-3}}{0,1} = \\ 1,86 \cdot 10^{-2}$$

$$[H_3O^+] = c\alpha = 0,05 \times 1,86 \cdot 10^{-2} = 9,3 \cdot 10^{-4} \text{ moles/lt}$$

$$pH = -\log(9,3 \cdot 10^{-4}) = 3,03$$

b.) Sea α_1 el grado de disociación del ácido acético en presencia del ión acetato en concentración inicial c_1 . Tendremos:

$$[H_3O^+] = c\alpha_1; [CH_3COO^-] = c_1 + c\alpha_1 \quad y \quad [CH_3COOH] = c(1 - \alpha_1)$$

Y por tanto:

$$K = \frac{c\alpha_1 \times c_1}{c} = c_1\alpha_1; \quad \alpha_1 = \frac{K}{c_1}$$

Sustituyendo valores:

$$\alpha_1 = \frac{1,77 \cdot 10^{-5}}{0,05} = 3,54 \cdot 10^{-4}$$

$$[H_3O^+] = c\alpha_1 = 0,05 \times 3,54 \cdot 10^{-4} = 1,77 \cdot 10^{-5}$$

$$pH = -\log(1,77 \cdot 10^{-5}) = 4,75$$

La adición de acetato a la disolución de ácido acético disminuye la concentración de iones hidronio y el pH se eleva considerablemente.

43.- La constante de equilibrio para la descomposición del PCl_5 a 760 °C es $K = 33,3$ para la reacción $\text{PCl}_5 \rightleftharpoons \text{PCl}_3 + \text{Cl}_2$. En un tubo cerrado de 36,3 cc inyectamos 1,50 g de PCl_5 . ¿Cuál será la concentración de PCl_5 una vez alcanzado el equilibrio? ¿Cuáles serán las del PCl_3 y Cl_2 ?

Un mol de PCl_5 pesa 208,24 g, luego:

$$1,50 \text{ g } \text{PCl}_5 = \left(\frac{1,50 \text{ g}}{208,24 \text{ g/mol}} \right) = 0,00720 \text{ moles}$$

El volumen del sistema es 36,3 g, lo que es lo mismo, 0,0363 lt, luego:

$$[\text{PCl}_5] = \frac{0,00720 \text{ moles}}{0,0363 \text{ lt}} = 0,198 \text{ moles/litro}$$

	$\text{PCl}_5 \text{ (g)}$	\rightleftharpoons	$\text{PCl}_3 \text{ (g)}$	+	$\text{Cl}_2 \text{ (g)}$
Inicio	0,198		-		-
Reacción	$-x$		x		x
Equilibrio	$198 - x$		x		x

$$[\text{PCl}_5] = 0,198 - x$$

$$[\text{PCl}_3] = x$$

$$[\text{Cl}_2] = x$$

$$K = \frac{[\text{PCl}_3] \cdot [\text{Cl}_2]}{[\text{PCl}_5]} = 33,3; \quad \frac{(x) \cdot (x)}{0,198 - x} = 33,3$$

Esta ecuación no puede ser resuelta por métodos aproximados porque si el miembro de la derecha es grande, indica que $(0,198 - X)$ es pequeño. En otras palabras, X es muy aproximadamente igual a 0,198. Efectivamente, al resolver la ecuación cuadrática resulta que $X = 0,197$, por lo que la expresión:

$$[\text{PCl}_5] = 0,198 - x = 0,001 \text{ moles/litro}.$$

Según la regla de las cifras significativas, este resultado es muy inconsistente pues solamente obtenemos una cifra significativa y, además, una cifra dudosa.

Cuando aparece este tipo de dificultades de aproximación, los químicos emplean un pequeño truco que consiste en visualizar el equilibrio desde otro ángulo. Puesto que el estado final de equilibrio no depende del camino por el que se llegue a él, se puede suponer que inicialmente se descompone todo el PCl_5 y luego se recombinan el PCl_3 y el Cl_2 . Concretamente, si partimos de 0,198 moles/lt de PCl_5 , suponemos primero que se descompone 0,198 moles/lt produciendo 0,198 moles de PCl_3 y 0,198 moles de Cl_2 , según la ecuación:



Luego consideramos la ecuación contraria:



$$[\text{PCl}_5] = y$$

$$[\text{PCl}_3] = 0,198 - y$$

$$[\text{Cl}_2] = 0,198 - y$$

$$K = \frac{[\text{PCl}_3] \cdot [\text{Cl}_2]}{[\text{PCl}_5]} = 33,3$$

$$\frac{(0,198 - y) \cdot (0,198 - y)}{y} = 33,3$$

Partiendo de la misma ecuación de K, pues la condición de equilibrio no sufre ninguna variación. La ecuación final puede parecer tan inadecuada como la anterior, pero aquí "y" es pequeña en comparación con 0,198 así:

$$\frac{(0,198 - y) \cdot (0,198 - y)}{y} \cong \frac{(0,198) \cdot (0,198)}{y} \cong 33,3$$

El símbolo " \cong " se lee: "aproximadamente igual a". Resolviendo la igualdad, obtenemos $y \cong 0,00117$. Luego:

$$[\text{PCl}_5] = y = 0,00117 \text{ M}$$

$$[\text{PCl}_3] = 0,198 - y = 0,198 - 0,00117 = 0,197 \text{ M}$$

$$[\text{Cl}_2] = 0,198 - y = 0,198 - 0,00117 = 0,197 \text{ M}$$

Sustituyendo estos valores en la expresión:

$K = \frac{[\text{PCl}_3] \cdot [\text{Cl}_2]}{[\text{PCl}_5]} = 33,3$, resulta que estos valores son completamente aceptables.

11.- INDICADORES:

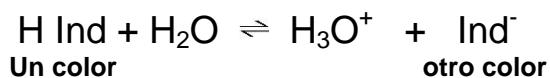
En química, un indicador es una sustancia que siendo ácidos o bases débiles, al añadirse a una muestra sobre la que se desea realizar el análisis, se produce un cambio químico que es apreciable, generalmente, como un cambio de color; esto ocurre porque estas sustancias sin ionizar tienen un color distinto que al ionizarse.

Se puede considerar a los indicadores como colorantes, cuyo color cambia según estén en contacto con un ácido o con una base. La variación de color se denomina viraje, para esto, el indicador debe cambiar su estructura química al perder o aceptar un protón.

Este cambio en el indicador se produce debido a que durante el análisis se lleva a cabo un cambio en las condiciones de la muestra e indica el punto final de la valoración. El funcionamiento y la razón de este cambio varían mucho según el tipo de valoración y el indicador. El indicador más usado es el Indicador de pH que detecta el cambio del pH. Por ejemplo, la fenolftaleína y el azul de metileno.

TABLA DE INDICADORES DE PH				
Nombre	Fórmula	Color a PH bajo	Rango	Color a PH alto
Cristal violeta	C ₂₃ H ₃₅ CIN ₃	Amarillo	0.0-1.6	Azul-violeta
Rojo cresol	C ₇ H ₁₁ NaO ₂ S	Rojo	0.0-1.0	Amarillo
Azul timol	C ₂₇ H ₃₀ O ₅ S	Rojo	1.2-2.8	Amarillo
Eritrosina B	C ₂₀ H ₁₈ Br ₂ N ₂ O ₅	Rojo	2.15-3.6	Rojo
2,4 Dinitrofenol	C ₆ H ₄ N ₂ O ₃	Incoloro	2.7-3.9	Amarillo
Azul de bromofenol	C ₁₅ H ₁₅ O ₃ SBr ₄	Amarillo	3.0-4.6	Púrpura
Naranja de metilo	C ₁₂ H ₁₄ N ₃ NaO ₂ S	Rojo	3.1-4.4	Amarillo
Verde bromocresol	C ₁₂ H ₁₄ Br ₂ O ₂ S	Amarillo	3.8-5.4	Azul-verde
Rojo de metilo	C ₁₅ H ₁₅ N ₃ O ₂	Rojo	4.4-6.2	Amarillo
Morado de bromocresol	C ₁₂ H ₁₄ Br ₂ O ₂ S	Amarillo	5.2-6.8	Púrpura
Negro de ericromo	C ₂₀ H ₁₄ N ₃ NaO ₂ S	Púrpura	4.9-6.5	Negro
Alizarina	C ₁₄ H ₈ O ₄	Rojo	11.0-12.4	Púrpura
Azul de bromotimol	C ₂₇ H ₂₈ O ₅ SBr ₂ x C ₂ H ₅ O	Amarillo	6.7-7.6	Azul
Rojo fenol	C ₁₅ H ₁₄ O ₂ S	Amarillo	6.6-8.0	Rojo
m-Nitrofenol	C ₆ H ₄ NO ₂	Incoloro	6.8-8.7	Amarillo
o-Cresoltaleína	C ₁₂ H ₁₈ O ₄	Incoloro	8.1-9.8	Rojo
Fenoltaleína	C ₁₀ H ₁₂ O ₄	Incoloro	8.2-10.0	Fucsia
Timolftaleína	C ₂₃ H ₃₀ O ₄	Incoloro	9.3-10.5	Azul
Amarillo de alizarina	C ₁₅ H ₈ N ₃ NaO ₂	Amarillo	10.1-12.0	Rojo

Los indicadores son, entonces, substancias orgánicas que pueden existir en dos o más formas de equilibrio (formas **tautómeras**), una de las cuales se comporta como un ácido débil que al ionizarse da lugar a un anión de color distinto al de la forma molecular no ionizada. Se tiene:



La extensión de este proceso de ionización y por tanto, el predominio de una u otra forma coloreada, depende de la concentración de iones H_3O^+ presentes en la disolución. Si una de las formas es preponderante, la disolución muestra únicamente el color de la misma, ya que el de la otra es indistinguible.

Para un cierto intervalo en la concentración de los iones hidronio o del pH, las dos formas coexisten en cantidad apreciable y la disolución muestra un color intermedio al correspondiente a cada una de ellas.

Puesto que el indicador se agrega a la disolución que se investiga en cantidad muy pequeña, inferior a 0,1 mg, su ionización parcial no influye en la concentración de los iones hidronio de la disolución, sino que,

inversamente, es esta concentración la que determina la mayor o menor extensión de aquella ionización y, como consecuencia, el predominio de una u otra forma coloreada.

Estudiemos algunos ejemplos:

44.- El indicador Rojo de Metilo, es rojo en medio ácido y amarillo en medio alcalino; tiene una constante de ionización de $7,93 \cdot 10^{-6}$. Si se supone que un 6 % de la forma roja no ionizada y un 12 % de la forma amarilla iónica ya no son reconocibles por su color, determinar el intervalo de pH para el viraje de este indicador.

La constante de ionización es:

$$K = \frac{[H_3O^+] \times [Ind^-]}{[H\ Ind]}$$

De donde se deduce:

$$[H_3O^+] = \frac{[H\ Ind]}{[Ind^-]} \times K$$

Si en un determinado medio hay un 6 % de la forma roja molecular y un 94 % de la forma amarilla ionizada, con lo que el color de la disolución será solo amarillo, la concentración de los iones H_3O^+ en el medio será:

$$[H_3O^+] = \frac{6}{94} \times K = \frac{6}{94} \times 7,93 \cdot 10^{-6} = 5,06 \cdot 10^{-7}$$

Por lo tanto:

$$pH = -\log (5,06 \cdot 10^{-7}) = 6,30$$

Si la concentración de H_3O^+ se hace mayor, esto es, si el pH disminuye, la proporción de la forma molecular roja del indicador, aumentaría, su color se haría visible y la disolución tendría un tono anaranjado.

Si en el medio hay un 88 % de la forma roja no ionizada y un 12 % de la forma iónica amarilla, con lo que el color de la disolución será únicamente rojo, la concentración de los iones H_3O^+ será:

$$[H_3O^+] = \frac{88}{12} \times K = \frac{88}{12} \times 7,93 \cdot 10^{-6} = 5,82 \cdot 10^{-5} \text{ moles/litro}$$

Por tanto:

$$pH = -\log(5,82 \cdot 10^{-5}) = 4,24$$

Si la concentración de H_3O^+ se hace menor, esto es, si el pH aumenta, la proporción de la forma iónica amarilla del indicador aumentaría, su color se haría visible y la disolución tendría un tono anaranjado.

El intervalo de viraje del indicador rojo de metilo está comprendido entre los pH 4,24 y 6,30, en cuyo intervalo el color es anaranjado. A un pH inferior a 4,24, el color es únicamente rojo, y a un pH superior a 6,30, el color será amarillo.

45.- A un litro de agua destilada se le agrega 0,1 g de ácido clorhídrico o 0,1 g de sosa cáustica. a.)Determinar en cada caso el pH de la disolución; b.) A 1 lt de disolución 0,05 M en ácido acético y en acetato de sodio ($pH = 4,75$) se agrega 0,1 g de ácido clorhídrico o 0,1 g de sosa cáustica. Determinar el pH de la disolución en cada caso.

a.)

$$\begin{aligned} 0,1 \text{ g } HCl &\times \frac{1 \text{ mol g } HCl}{36,47 \text{ g } HCl} \times \frac{1 \text{ mol } H_3O^+}{1 \text{ mol } HCl} \\ &= 2,742 \cdot 10^{-3} \text{ moles } H_3O^+ \text{ agregados} \end{aligned}$$

$$[H_3O^+] = 2,742 \cdot 10^{-3} + 1 \cdot 10^{-7} = 2,742 \cdot 10^{-3} \text{ moles/litro}$$

$$pH = -\log 2,742 \cdot 10^{-3} = 2,56$$

$$\begin{aligned} 0,1 \text{ g } NaOH &\times \frac{1 \text{ mol } NaOH}{40 \text{ g } NaOH} \times \frac{1 \text{ mol } OH^-}{1 \text{ mol } NaOH} \\ &= 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ moles } OH^- \text{ agregados} \end{aligned}$$

$$[OH^-] = 2,5 \cdot 10^{-3} + 1 \cdot 10^{-7} = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ moles/litro}$$

$$[H_3O^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{2,5 \cdot 10^{-3}} = 4,0 \cdot 10^{-12} \text{ moles/litro}$$

$$pH = -\log 4,0 \cdot 10^{-12} = 11,40$$

El pH varía aproximadamente 4,5 unidades en cada caso.

b.) En la disolución de ácido acético y acetato de sodio de pH=4,75, la concentración de iones H₃O⁺ será:

$$[H_3O^+] = \text{antilog} (-4,75) = 1,78 \cdot 10^{-5} \text{ moles/litro}$$

Al agregar los 2,742 · 10⁻³ moles de H₃O⁺ (0,1 g HCl), estos deben unirse casi en su totalidad a los iones acetato para formar ácido acético, de modo que se mantenga constante la relación:

$$\frac{[H_3O^+] \times [CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

Igual a la constante de ionización del ácido acético, K= 1,77·10⁻⁵.

La concentración momentánea inicialmente de iones H₃O⁺ y de iones CH₃COO⁻ que se unen para formar ácido acético, se tendrá:

$$K = \frac{(2,76 \cdot 10^{-3} - X) \cdot (0,05 - X)}{(0,005 + X)}$$

Al resolver esta expresión, resulta una ecuación de segundo grado en X, cuya resolución nos da X= 2,740·10⁻³ por lo que la concentración de iones H₃O⁺ será (2,76·10⁻³ – 2,740·10⁻³) = 2,0·10⁻⁵ moles/litro, muy ligeramente superior al valor inicial.

Si se supone que prácticamente todos los iones H₃O⁺ agregados se unen con iones CH₃COO⁻ para formar CH₃COOH sin ionizar, el cálculo de la nueva concentración de los iones H₃O⁺ puede obtenerse de forma muy sencilla:

$$K = \frac{[H_3O^+] \times [CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}; \quad 1,77 \cdot 10^{-5} = \frac{[H_3O^+] \cdot (0,05 - 0,002742)}{(0,05 - 0,002742)}$$

De donde:

$$[H_3O^+] = 1,77 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{0,052742}{0,047258} = 1,976 \cdot 10^{-5} \text{ moles/litro}$$

$$pH = -\log 1,976 \cdot 10^{-5} = 4,70$$

Puede efectuarse el cálculo análogo al agregar los $2,5 \cdot 10^{-3}$ moles de iones OH^- . Como debe mantenerse el producto iónico del agua, estos iones se unen a iones H_3O^+ suministrados por el ácido acético que se ioniza en mayor extensión. En el cálculo aproximado, tendremos:

$$K = \frac{[H_3O^+] \times [CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

$$1,77 \cdot 10^{-5} = \frac{[H_3O^+] \times (0,05 + 0,0025)}{(0,05 + 0,0025)}$$

De donde:

$$[H_3O^+] = 1,77 \cdot 10^{-5} \times \frac{0,0475}{0,0525} = 1,60 \cdot 10^{-5} \text{ moles/litro}$$

$$pH = -\log 1,60 \cdot 10^{-5} = 4,80$$

El pH se modifica en unas 5 centésimas al agregar a la disolución de ácido acético y acetato, 0,1 g de HCl o 0,1 g de NaOH, mientras que en agua destilada estas mismas adiciones producen una variación de 4,5 unidades de pH. Estas disoluciones se denominan **Tampones o Amortiguadoras**.

12.- EQUILIBRIOS EN ELECTROLITOS FUERTES Y DÉBILES:

Los electrolitos fuertes están constituidos por iones que al disolverse se separan moviéndose libremente en la disolución. Este proceso se denomina “**disociación iónica**”. Las fuerzas electrostáticas entre los iones, muy intensas excepto en soluciones muy diluidas, disminuyen la acción de cada uno de ellos en las propiedades coligativas de la disolución, lo que se traduce en un número de iones inferior,

aparentemente, que al que se calcularía a partir de la fórmula del compuesto, si este se disociase parcialmente. Solo en soluciones concentradas, existen pares de iones que se comportan como partículas neutras y es entonces para estas, que puede hablarse con propiedad de un grado de disociación.

En general, la mayoría de las sales, unos pocos ácidos y relativamente pocas bases, son electrolitos fuertes. Entre las sales más representativas podemos indicar las de sodio y potasio con casi cualquier anión, por ejemplo, el cloruro de sodio, NaCl; nitrato potásico, KNO₃; sulfato de sodio, Na₂SO₄; carbonato de sodio, Na₂CO₃ y el sulfato lumínico potásico, KAl(SO₄)₂ (sal doble). El mejor ejemplo de ácido como electrolito fuerte es el ácido perclórico, HClO₄. Otros ejemplos posibles son el ácido nítrico, HNO₃; ácido clorhídrico, HCl y el primer protón del ácido sulfúrico, H₂SO₄. Entre las bases son buenos ejemplos los hidróxidos de sodio y potasio, NaOH y KOH, respectivamente. El hidróxido de calcio, Ca(OH)₂; hidróxido de estroncio, Sr(OH)₂ y el hidróxido de Bario, Ba(OH)₂. En estos dihidróxidos se supone que los dos grupos OH⁻ están completamente disociados y en todos los ejemplos mencionados se suele considerar que la disociación es del 100 %.

Si el electrolito fuerte es un compuesto covalente, como el ácido clorhídrico, nítrico o sulfúrico, su ionización al reaccionar con el agua es prácticamente total y los iones generados se disocian, tal como ocurre para los electrolitos iónicos.

El grado de disociación calculado, según la teoría de “**Arrhenius**” es, por lo tanto, aparente y el comportamiento de los electrolitos fuertes se expresa mejor por el “**Coeficiente Osmótico**”. Por este motivo, el supuesto equilibrio entre las moléculas sin disociar y los iones formados, da lugar a una expresión para la “constante de equilibrio”, que no es constante, puesto que su valor varía considerablemente al modificarse la concentración del electrolito. No obstante, cuando un electrolito fuerte escasamente soluble se pone en contacto con el agua, una muy pequeña cantidad del mismo se disuelve y se disocia completamente y las fuerzas

electrostáticas entre los iones, al ser esta una disolución tan diluida, son despreciables.

El equilibrio que existe entre los iones disueltos y el compuesto insoluble en contacto con la disolución, permite establecer la constante de equilibrio correspondiente, en la cual intervienen las concentraciones de los iones, pero no la del electrolito sólido insoluble, pues como se indicó anteriormente en los equilibrios estudiados con anterioridad, dicha concentración es constante y se incluye en la constante de equilibrio. Esta constante de equilibrio se conoce como "**Producto de Solubilidad**" del compuesto insoluble a que se refiere.

Veamos algunos ejemplos:

46.- Se tiene una disolución de cloruro de sodio, NaCl 0,010 M. ¿Cuáles serán las concentraciones de los iones Cl⁻ y Na⁺?

Suponemos una disociación al 100 % por tratarse de una sal típica:



La ecuación de disociación muestra que un mol de NaCl produce un mol de iones de sodio y un mol de iones cloruro, por tanto, una solución 0,010M de cloruro, que implica 0,010 moles de la sal por litro de solución, se disociará produciendo 0,010 moles de Na⁺ y 0,010 moles de Cl⁻.

47.- ¿Cuál es la concentración de iones K⁺ y (SO₄)⁼ en una disolución de K₂SO₄, 0,015 M?



$$[\text{SO}_4^{=}] = 0,015 \text{ M}$$

$$[\text{K}^+] = 2 \times (0,015 \text{ M}) = 0,030 \text{ M}$$

48.- Se añaden 3,63 g de KAl(SO₄) a la cantidad de agua necesaria para obtener 0,250 lt de disolución. ¿Cuál será la concentración de cada ión?

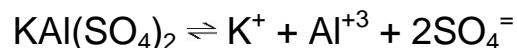
TEORÍA DE ARRHENIUS



$$3,63 \text{ g AlK}(\text{SO}_4)^2 =$$

$$\frac{3,63 \text{ g}}{259,2 \text{ g/mol}} = 0,0141 \text{ mol}$$

Suponiendo una disociación del 100 %:



$$[K^+] = \frac{0,0141 \text{ mol}}{0,250 \text{ lt}} = 0,0564 \text{ M}$$

$$[Al^{+3}] = \frac{0,0141 \text{ mol}}{0,250 \text{ lt}} = 0,0564 \text{ M}$$

$$[SO_4^{=}] = \frac{2 \times 0,141 \text{ moles}}{0,250 \text{ lt}} = 0,113 \text{ M}$$

Problemas propuestos:

a.- ¿Cuál es la concentración de iones Ca^{2+} y NO_3^- en una disolución de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0,028 M?

Respuesta: $[Ca^{2+}] = 0,028 \text{ M}$

$$[\text{NO}_3^-] = 0,0560 \text{ M}$$

b.- ¿Cuál es la concentración de cada ión en una disolución que se prepara disolviendo 3,63 g de $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2$ en agua suficiente para hacer 0,250 lt de disolución? Suponer que la disociación es completa.

Respuesta: $[K^+] = 0,0512 \text{ M}$

$$[\text{Cr}^{3+}] = 0,0512 \text{ M}$$

$$[\text{SO}_4^{=}] = 0,102 \text{ M}$$

49.- Suponer que se añaden 5,15 g de HClO_4 a 0,250 lt de solución 0,150 M del mismo ácido. Si no varía el volumen de la disolución, calcule $[\text{H}^+]$ y $[\text{ClO}_4^-]$.

$$5,15 \text{ g } \text{HClO}_4 = \frac{5,15 \text{ g}}{100,46 \text{ g/mol}} = 0,0513 \text{ moles } \text{HClO}_4$$

El ácido perclórico es un electrolito fuerte que se disocia según la reacción:



De esta manera 5,15 g de HClO_4 aporta a la solución, 0,0513 moles de H^+ y 0,0513 moles de ClO_4^- .

0,250 lt de solución 0,15 molar aportan a la mezcla:

$$0,250 \text{ lt} \times 0,15 \frac{\text{moles}}{\text{lt}} = 0,375 \text{ moles de cada ión}$$

Moles totales de H^+ : $0,0513 + 0,375 = 0,0888$ moles H^+

Moles totales de ClO_4^- : $0,0513 + 0,375 = 0,0888$ moles ClO_4^-

$$[\text{H}^+]_{final} = \frac{0,0888 \text{ moles}}{0,250 \text{ lt}} = 0,355 \text{ M}$$

$$[\text{ClO}_4^-]_{final} = \frac{0,0888 \text{ moles}}{0,250 \text{ lt}} = 0,355 \text{ M}$$

Ejercicio propuesto:

a.- Si se añaden 0,269 g de HNO_3 a 36,3 ml de HNO_3 1,18 M. ¿Cuál será la concentración final de H^+ y NO_3^- suponiendo que no varía el volumen de la disolución?

Respuesta: $[\text{H}^+] = 1,30 \text{ M}$; $[\text{NO}_3^-] = 1,30 \text{ M}$

b.- Supóngase que se añaden 1,65 g de Ba(OH)_2 a una mezcla de 47,6 ml de Ba(OH)_2 0,0562 M y 23,2 ml de Ba(OH)_2 0,100 M. Calcule las concentraciones finales de Ba^{2+} y OH^- suponiendo que la disociación es

completa y que el volumen final de la disolución es la suma exacta de las dos disoluciones mezcladas.

Resultados: $[Ba^{2+}] = 0,206\text{ M}$; $[OH^-] = 0,412\text{ M}$

13.- ÁCIDOS DÉBILES (monopróticos):

Un ácido monoprótico es aquel que solo puede aportar un protón (H^+) por molécula. Un ácido débil es aquel que, a concentraciones ordinarias solamente tiene una pequeña fracción de sus moléculas disociadas en H^+ y algún otro ión. El porcentaje de la disociación y la concentración de las diversas especies, puede calcularse aplicando las leyes del equilibrio químico tal como se ha hecho con anterioridad. Si tenemos un ácido de forma general “HA”, que puede disociarse en H^+ y A^- , la reacción reversible de disociación puede escribirse: $HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$, cuya condición de equilibrio será:

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

K_a recibe el nombre de constante de ionización o disociación del ácido y suele indicarse como K_{dis} .

Para facilitar los cálculos, se acostumbra obviar el agua de hidratación de cada especie, sin embargo, se supone que todas las especies están hidratadas.

Como ejemplos de ácidos débiles se tienen:

Ácido Nitroso	$\text{HNO}_2 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{NO}_2^-$	$K_{dis} = 4,5 \cdot 10^{-4}$
Ácido Hipocloroso	$\text{HClO} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{ClO}^-$	$K_{dis} = 3,2 \cdot 10^{-8}$
Ácido Cianhídrico	$\text{HCIN} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CN}^-$	$K_{dis} = 4,0 \cdot 10^{-10}$
Ácido Acético	$\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$	$K_{dis} = 1,8 \cdot 10^{-5}$

50.- Se tiene una disolución 0,0200 M de HNO_2 . Calcular la concentración de las especies reaccionantes, sabiendo que $K_{\text{dis}} = 4,5 \cdot 10^{-4}$

	HNO_2	\rightleftharpoons	H^+	+	NO_2^-
Inicio	0,0200		-		-
Reacción	$-x$		x		x
Equilibrio	$0,0200 - x$		x		x

$$K_{\text{dis}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{NO}_2^-]}{[\text{HNO}_2]} = 4,5 \cdot 10^{-4}$$

$$K_{\text{dis}} = \frac{(X) \cdot (X)}{(0,0200 - X)} = 4,5 \cdot 10^{-4}$$

Esta ecuación nos conduce a una ecuación de segundo grado:

$$X^2 + 4,5 \cdot 10^{-4}X - 9,0 \cdot 10^{-6} = 0, \text{ cuya solución es } X = 2,8 \cdot 10^{-3}$$

Sin embargo, para una K_{dis} tan pequeña resulta más fácil emplear la técnica de aproximación:

$$K_{\text{dis}} = \frac{(X) \cdot (X)}{(0,0200)} = 4,5 \cdot 10^{-4}; \quad X^2 = 9,0 \cdot 10^{-6}; \quad X = 3,0 \cdot 10^{-3}$$

$$K_{\text{dis}} = \frac{(X) \cdot (X)}{(0,0200 - 3,0 \cdot 10^{-3})} = 4,5 \cdot 10^{-4};$$

$$K_{\text{dis}} = \frac{(X) \cdot (X)}{0,017} = 4,5 \cdot 10^{-4}; \quad X^2 = 7,65 \cdot 10^{-6}; \quad X = 2,766 \cdot 10^{-3} \cong 2,8 \cdot 10^{-3}$$

$$[\text{HNO}_2] = 0,0200 - 2,8 \cdot 10^{-3} = 0,0172 \text{ M}$$

$$[\text{H}^+] = 2,8 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{NO}_2^-] = 2,8 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

Problemas propuestos:

a.- Se tiene una disolución de ácido ciánico (HCNO) 0,0136 M. Calcular las concentraciones de todas las especies reaccionantes sabiendo que $K_{\text{dis}} = 1,2 \cdot 10^{-4}$.

Respuesta:

$$[\text{H}^+] = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{M}; [\text{CNO}^-] = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{M};$$

$$[\text{HCNO}] = 0,0124 \text{ M}$$

b.- Se disuelve 1,08 g de HClO (ácido hipocloroso) en agua suficiente para hacer 427 ml de disolución. Determinar las concentraciones de las especies reaccionantes en la disolución final sabiendo que $K_{\text{dis}} = 3,2 \cdot 10^{-8}$

Respuesta:

$$[\text{H}^+] = 3,9 \cdot 10^{-5} \text{M}; [\text{ClO}^-] = 3,9 \cdot 10^{-5} \text{M}; [\text{HClO}] = 0,0482 \text{ M}$$

51.- Se añade 1,08 g de HClO_2 (ácido cloroso) a 427 ml de una disolución de NaClO_2 0,0150 M. Si el volumen no varía, calcule las concentraciones finales de H^+ , ClO_2^- , HClO_2 . $K_{\text{dis}} = 1,1 \cdot 10^{-2}$

El clorito de sodio, NaClO_2 es un electrolito fuerte que se disocia en un 100 %. Esto significa, sin necesidad de hacer ningún cálculo que la disolución es 0,0150 M en Na^+ y 0,0150 M en ClO_2^- .

$$1,08 \text{ g HClO}_2 = \frac{1,08 \text{ g}}{68,46 \text{ g/mol}} = 0,0158 \text{ moles de HClO}_2$$

En un volumen de 0,427 lt, representa:

$$\frac{0,0158 \text{ moles}}{0,427 \text{ lt}} = 0,0370 \text{ M de HClO}_2 \text{ añadido}$$

	HClO_2	\rightleftharpoons	H^+	+	ClO_2^-
Inicio	0,0200		-		0,0150
Reacción	$-x$		x		$x + 0,0150$
Equilibrio	$0,0370 - x$		x		$x + 0,0150$

$$K = \frac{[H^+] \cdot [HCl_2^-]}{[HClO_2]} = \frac{(x) \cdot (x + 0,0150)}{(0,0370 - x)} = 1,1 \cdot 10^{-2}$$

Se plantea una ecuación de segundo grado: $x^2 + 0,026x - 4,07 \cdot 10^{-4} = 0$

$$x = 0,011$$

$$[H^+] = 0,011 \text{ M}; [ClO_2^-] = 0,026 \text{ M}; [HClO_2] = 0,026 \text{ M}$$

Nota: Es una coincidencia que $[HClO_2]$ y $[ClO_2^-]$ sean iguales.

52.- El Cianuro de hidrógeno, HCN, es un ácido débil con $K_{dis} = 4 \cdot 10^{-10}$ para la reacción: $HCN \rightleftharpoons H^+ + CN^-$. Si se mezcla 5,01 g de HCl y 6,74 g de NaCN en agua suficiente para hacer 0,275 lt de disolución ¿Cuáles serán las concentraciones finales de H^+ , CN^- y HCN ?

$$5,01 \text{ g HCl} = \frac{5,01 \text{ g}}{36,46 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0,137 \text{ moles HCl}$$

$$6,74 \text{ g NaCN} = \frac{6,74 \text{ g}}{49,01 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0,137 \text{ moles NaCN}$$

El HCl y NaCN son electrolitos fuertes que se disocian el 100 %, por tanto:

0,137 moles de HCl producen 0,137 moles de H^+ y 0,137 moles de Cl^- ; y

0,137 moles de NaCN producen 0,137 moles de Na^+ y 0,137 moles de CN^- .

Al combinarse:

0,137 moles de H^+ con 0,137 moles de CN^- se obtienen 0,137 moles de HCN.

$$\frac{0,137 \text{ moles HCN}}{0,275 \text{ lt}} = 0,498 \text{ M}$$

	HCN	\rightleftharpoons	H^+	$+$	CN^-
Inicio	0,498		-		-
Reacción	$-x$		x		x
Equilibrio	$0,498 - x$		x		x

$$K_{dis} = \frac{[H^+]. [CN^-]}{[HCN]} = \frac{X \cdot X}{0,498 - X} = 4 \cdot 10^{-10}$$

$$\frac{X^2}{0,498} = 4 \cdot 10^{-10}; \quad X = 1,41 \cdot 10^{-5}$$

$$[H^+] = 1,41 \cdot 10^{-5} M$$

$$[CN^-] = 1,41 \cdot 10^{-5} M$$

$$[HCN] = 0,498 - 1,41 \cdot 10^{-5} = 0,498 M$$

Problemas propuestos:

a.- El fluoruro de hidrógeno, HF, es un ácido débil con $K_{dis} = 6,71 \cdot 10^{-4}$ para la reacción: $HF \rightleftharpoons H^+ + F^-$. Si se mezclan 5,01 g de HCl con 5,77 g de NAF en agua suficiente para obtener 0,275 lt de disolución. ¿Cuáles son las concentraciones molares de los componentes de la reacción en el equilibrio?

Respuesta:

0,0180 M H^+ ; 0,0180 M F^- y 0,480 M HF

b.- Se disuelve 1 g de $HClO_4$ y 1 g de $NaClO_2$ en agua suficiente para hacer 0,150 lt de disolución. Recordando que el $HClO_4$, $NaClO_2$ y $NaClO_4$ son todos electrolitos fuertes, pero que el $NaClO_2$ es un electrolito débil ($NaClO_2 \rightleftharpoons Na^+ + ClO_2^-$), con $K_{dis} = 1,1 \cdot 10^{-2}$, calcule la concentración H^+ en la solución final.

Respuesta: 0,019 M

14.- BASES DÉBILES:

Una base es un compuesto de formula general MOH, donde M es un metal y el grupo OH^- (oxidrilo u hidroxilo) es el grupo funcional que caracteriza este tipo de compuestos. Una base débil, por tanto, es aquella cuyo porcentaje de moléculas M^+ y OH^- disociadas, es muy pequeño.

53.- Cuando se disuelve amoníaco en agua, la disolución tiene propiedades básicas y una concentración pequeña, pero apreciable, de iones NH_4^+ y OH^- . Para explicarlo, se dice que el NH_3 reacciona con H_2O para producir NH_4OH , que se comporta a su vez como una base débil, disociándose en NH_4^+ y OH^- . Si en 1 lt de disolución que contiene 0,106 moles de NH_3 hay concentraciones iguales de NH_4^+ y OH^- y de magnitud $1,38 \cdot 10^{-3}$ M, ¿Cuál será el valor de la constante de dissociación del NH_4OH suponiendo que todo el NH_3 diluido se convierte en NH_4OH ?

Suponiendo una conversión al 100 %, 0,106 moles de NH_3 se disocian en agua para producir 0,106 moles de NH_4^+ y 0,106 moles de OH^- .

De la ecuación: $NH_4OH \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$, por cada mol de NH_4OH disociado se forma un mol de NH_4^+ y un mol de OH^- , luego, en el equilibrio, la cantidad de NH_4OH sin disociar será: $0,106 - 1,38 \cdot 10^{-3} = 0,105$ M. La concentración de NH_4^+ y OH^- será, respectivamente, $1,38 \cdot 10^{-3}$ M.

$$K = \frac{[NH_4^+]x[OH^-]}{[NH_4OH]} = \frac{(1,38 \cdot 10^{-3})x(1,38 \cdot 10^{-3})}{0,105} = 1,81 \cdot 10^{-5}$$

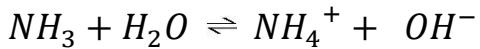
Problema propuesto:

a.- Cuando se disuelve hidracina, N_2H_4 , en agua, se forma algo de $N_2H_5^+$ y de OH^- , que se atribuye a la hidrólisis de una hipotética base N_2H_5OH .

Si 0,105 moles de N_2H_4 en un litro de disolución acuosa producen $N_2H_5^+$ y OH^- en concentraciones iguales, $3,2 \cdot 10^{-4}$ M ¿Cuál será la K_{dis} de N_2H_5OH ?

Respuesta: $9,8 \cdot 10^{-7}$

En realidad, hay importantes pruebas que objetan la existencia del NH_4OH (o N_2H_5OH) en disolución y hay tendencia cada vez menor a considerarla como una especie en disolución. Probablemente la mejor forma de describir las disoluciones acuosas de amoníaco en la actualidad, es por medio de la reacción química:



Cuya condición de equilibrio es:

$$K_{dis} = \frac{[NH_4^+] \times [OH^-]}{[NH_3]} = 1,81 \cdot 10^{-5}$$

Esta expresión K, que aún suele llamarse constante de disociación del amoníaco, es la misma del problema “54”, excepto que en el denominador aparece la concentración de NH₃ en lugar de NH₄OH, de existencia hipotética. Obsérvese que se ha omitido la concentración del agua en el denominador, pues esta se considera constante y se incluye en el valor de la constante. Al tratar con soluciones acuosas, se omitirá siempre el agua en la expresión de la constante de equilibrio, tanto si aparece en el miembro izquierdo como en el derecho de la ecuación química.

54.- En la reacción NH₃ + H₂O ⇌ NH₄⁺ + OH⁻, K = 1,81 · 10⁻⁵. Calcule las concentraciones de NH₃, NH₄⁺ y OH⁻ en la disolución formada por 2,63 g de NH₃ en 768 ml de disolución.

$$\frac{2,63 \text{ g}}{17,03 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \times 0,768 \text{ lt}} = 0,201 \text{ M de } NH_3$$

$$K = \frac{[NH_4^+] \times [OH^-]}{[NH_3]} = \frac{(X) \cdot (X)}{0,201 - X} = 1,81 \cdot 10^{-5}$$

$$X = 1,91 \cdot 10^{-3}$$

$$[NH_4^+] = 1,91 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$[OH^-] = 1,91 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$[NH_3] = 0,201 - 1,91 \cdot 10^{-3} = 0,199 \text{ M}$$

15.- SALES DÉBILES:

En general, mientras no se diga lo contrario, se asumirá que las sales son electrolitos fuertes disociados al 100 %, a excepción de las soluciones más concentradas.

Es un error común confundir la baja solubilidad con el porcentaje de disociación. Por ejemplo, el sulfato de bario tiene una baja solubilidad pero se disocia en un 100 %, por lo tanto, el sulfato de bario es un electrolito fuerte. Sin embargo, no todas las sales se disocian un 100 %. Las sales de Cinc, cadmio y mercurio, especialmente sus haluros, y algunas sales de plomo, en especial su acetato, muestran un comportamiento diferente.

Algunos de estos casos presentan dificultades para calcularlos cuantitativamente pues, generalmente se trata de equilibrios simultáneos.

55.- Una disolución saturada de cloruro mercúrico, $HgCl_2$, tiene una concentración de 0,26 mol/lt de sal sin disociar; $2,7 \cdot 10^{-4}$ M en $HgCl^+$ y $3,2 \cdot 10^{-4}$ M en Cl^- . Calcular K_{dis} para la reacción $HgCl_2 \rightleftharpoons HgCl^+ + Cl^-$

$$K = \frac{[HgCl^+]x[Cl^-]}{[HgCl_2]} = \frac{(2,7 \cdot 10^{-4})x(3,2 \cdot 10^{-4})}{0,26} = 3,32 \cdot 10^{-7}$$

56.- A partir de las propiedades coligativas de las disoluciones, el grado de disociación aparente del cloruro de sodio en disolución 0,01 M, 0,05 M y 0,1 M es, respectivamente, 94 %, 89 % y 88 %. Calcular para cada concentración, la magnitud de la supuesta constante de equilibrio para la disociación o ionización electrolítica $NaCl \rightleftharpoons Na^+ + Cl^-$, según la teoría de Arrhenius.

$$K_C = \frac{[Na^+] x [Cl^-]}{[NaCl]}$$

Si “c” es la concentración total de cloruro de sodio y α el grado de disociación, las concentraciones de cada especie son:

$$[\text{Na}^+] = [\text{Cl}^-] = c\alpha \quad \text{y} \quad [\text{NaCl}] = c(1 - \alpha)$$

Luego:

$$K_C = \frac{c\alpha \times c\alpha}{c(1 - \alpha)} = \frac{c\alpha^2}{(1 - \alpha)}$$

Substituyendo:

$$K_{0,01} = \frac{0,01 \times (0,94)^2}{1 - 0,94} = 0,147$$

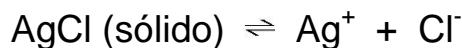
$$K_{0,05} = \frac{0,05 \times (0,89)^2}{1 - 0,89} = 0,360$$

$$K_{0,1} = \frac{0,1 \times (0,88)^2}{1 - 0,88} = 0,645$$

El valor de esta expresión no es constante, puesto que aumenta enormemente al elevarse la concentración de la disolución. De acuerdo con la justificación teórica anterior, no puede hablarse de grado de disociación de las moléculas del electrolito, ni de equilibrio entre ellas y los iones formados. Si el grado de disociación aparente que se calcula a partir de las propiedades coligativas no es prácticamente del 100 %, se debe a que las fuerzas inter iónicas reducen adecuadamente la influencia de cada ion en el valor de la propiedad coligativa.

57.- A 25°C, 1 lt de agua disuelve $1,31 \cdot 10^{-5}$ moles de cloruro de plata. Calcular el producto de solubilidad del cloruro de plata a esta temperatura.

El cloruro de plata disuelto, completamente ionizado, está en equilibrio con el exceso de cloruro de plata insoluble, esto es:

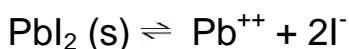


Como se disuelve $1,31 \cdot 10^{-5}$ moles de cloruro de plata por litro y un peso fórmula de este compuesto da lugar a 1 mol de iones Ag^+ y a 1 mol de iones Cl^- , la concentración de estos iones será también, $1,31 \cdot 10^{-5}$ moles/litro, y por tanto:

$$K_{\text{AgCl}} = [\text{Ag}^+] \times [\text{Cl}^-] =$$

$$1,31 \cdot 10^{-5} \times 1,31 \cdot 10^{-5} = 1,72 \cdot 10^{-10}$$

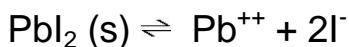
58.- A 25°C , 250 cm^3 disuelven $0,172 \text{ g}$ de Ioduro de Plomo. Calcular el producto de solubilidad del ioduro de plomo a esta temperatura.



La concentración de ioduro de plomo disuelto es:

$$\frac{0,172 \text{ g de PbI}_2}{0,250 \text{ lts}} \times \frac{1 \text{ mol PbI}_2}{461 \text{ g PbI}_2} = 1,49 \cdot 10^{-3} \text{ moles de PbI}_2/\text{lt}$$

Puesto que un peso-formula de PbI_2 da lugar a 1 mol de iones Pb^{++} y 2 moles de iones I^- , la concentración de estos iones será, respectivamente, $1,49 \cdot 10^{-3}$ y $(2 \times 1,49 \cdot 10^{-3}) = 2,98 \cdot 10^{-3}$ moles/litro, por lo que, para el equilibrio:



La constante del producto de solubilidad correspondiente será:

$$K_{\text{PbI}_2} = [\text{Pb}^{++}] \times [\text{I}^-]^2 = 1,49 \cdot 10^{-3} \times (2,98 \cdot 10^{-3})^2 = 1,33 \cdot 10^{-3}$$

59.- Calcular la solubilidad a 25°C del hidróxido magnésico si el producto de solubilidad de este compuesto es $1,2 \cdot 10^{-11}$ a esta temperatura.



$$K_{\text{Mg(OH)}_2} = [\text{Mg}^{++}] \times [\text{OH}^-]^2 = c \times (2c)^2 = 4c^3$$

$$c = \sqrt[3]{\frac{K_{\text{Mg(OH)}_2}}{4}} = \sqrt[3]{\frac{1,2 \cdot 10^{-11}}{4}}$$

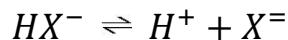
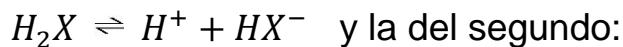
$$c = 1,44 \cdot 10^{-4} \text{ moles/litro}$$

$$c = 1,44 \cdot 10^{-4} \frac{\text{moles } Mg(OH)_2}{\text{lt}} \times \frac{58,34 \text{ g } Mg(OH)_2}{1 \text{ mol } Mg(OH)_2} = \\ 8,41 \cdot 10^{-3} \text{ g } Mg(OH)_2/\text{lt}$$

16.- ÁCIDOS DIPRÓTICOS:

Un ácido diprótico es el que puede producir dos protones en las reacciones de neutralización. En general, es mucho más fácil la liberación del primer protón que la del segundo.

Si escribimos H_2X como la fórmula general de un ácido diprótico, la disociación del primer protón puede representarse así:



La primera disociación será:

$$K_I = \frac{[H^+]x[HX^-]}{[H_2X]}$$

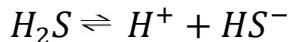
La constante de equilibrio de la segunda reacción suele indicarse K_{II} y adquiere la forma:

$$K_{II} = \frac{[H^+]x[X^=]}{[HX^-]}$$

Como regla general, puede indicarse que el valor de K_I es aproximadamente 10^4 a 10^5 mayor que la de K_{II} . Esto facilita el cálculo de la disociación de ácidos dipróticos porque una de las reacciones domina ampliamente sobre la otra.

60.- El sulfuro de hidrógeno, H_2S , es un ácido diprótico con $K_I = 1,1 \cdot 10^{-7}$ y $K_{II} = 1 \cdot 10^{-14}$. Calcule las concentraciones de H_2S , HS^- , $\text{S}^=$ y H^+ en una disolución de H_2S 0,10 M.

La primera disociación será:



K_I es bastante menor que 1, por lo que concluimos que solo se disocia una muy pequeña cantidad de H_2S . Luego el HS^- producido se disocia produciendo más H^+ y $\text{S}^=$, según la reacción:



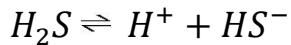
Sin embargo, esta segunda disociación no puede ser muy importante por dos razones:

- a. Solo hay una pequeña cantidad de HS^- disociable, y
- b. K_{II} para esta reacción es incluso, menor que K_I .

Por tanto, es de esperar que en la solución final aparezca H_2S sin disociar en su mayor parte, considerablemente menos HS^- y absolutamente, trazas de $\text{S}^=$.

La forma más simple de realizar los cálculos numéricos de este problema consiste en despreciar, primero, el efecto de la segunda disociación.

Partiendo de 0,10 moles/lt de H_2S , se disociarán X moles de H^+ y X moles de HS^- y quedarán sin disociar, $(0,10-X)$ moles/lt de H_2S :



$$K_I = \frac{[\text{H}^+]x[\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]} = \frac{(X) \cdot (X)}{(0,10 - X)} 1,1 \cdot 10^{-7}$$

Se desprecia absolutamente la X del denominador y obtenemos $X = 1,05 \cdot 10^{-4}$. Con ello: $[\text{H}^+] = 1,05 \cdot 10^{-4}$ M; $[\text{HS}^-] = 1,05 \cdot 10^{-4}$ M; $[\text{H}_2\text{S}] = 0,10$ M.

Ahora consideramos la segunda disociación:



$$K_{II} = \frac{[H^+]x[S^=]}{[HS^-]} = 1 \cdot 10^{-14}$$

En este segundo equilibrio se disocian y moles/litro de HS^- , con lo que la concentración de HS^- será $(1 \cdot 10^{-4} - Y)$ moles/litro. La concentración protónica será Y más los protones obtenidos en la primera disociación: $(1 \cdot 10^{-4} + Y)$ moles/litro y la concentración de $S^=$ = Y moles/litro.

$$K_{II} = \frac{(1 \cdot 10^{-4} + Y) \cdot (Y)}{(1 \cdot 10^{-4} - Y)} = 1 \cdot 10^{-14}$$

Siendo la magnitud de la constante de la segunda ionización tan pequeña, la cantidad de Y que se suma o resta a $1 \cdot 10^{-4}$ resulta tan pequeño que puede despreciarse, con lo que la expresión nos queda así:

$$K_{II} = \frac{(1 \cdot 10^{-4}) \cdot Y}{1 \cdot 10^{-4}} \cong 1 \cdot 10^{-14}$$

Que se resuelve fácilmente como $Y = 1 \cdot 10^{-14}$

Resumiendo, en una solución 0,10 M de H_2S tenemos:

$$[H^+] = 1,05 \cdot 10^{-4} \text{ M}; [HS^-] = 1,05 \cdot 10^{-4} \text{ M}; [H_2S] = 0,10 \text{ M} \text{ y } [S^=] = 1 \cdot 10^{-14} \text{ M}$$

Es importante resaltar que la segunda disociación solo tiene importancia como origen del ión $S^=$, pues prácticamente no contribuye a incrementar la concentración de H^+ a la disminución de la concentración de HS^- .

Si se introducen los valores obtenidos en la expresión de la primera disociación, no se obtiene $1,1 \cdot 10^{-7}$, valor dado previamente. Ello se debe a habernos limitado a dos cifras significativas, la segunda de las cuales es dudosa. No obstante, ello no será motivo de preocupación.

Problemas propuestos:

a.- El Teluro de hidrógeno, H_2Te es un ácido diprótico con $K_I = 2,3 \cdot 10^{-3}$ y $K_{II} = 1 \cdot 10^{-11}$. Determine las concentraciones de H_2Te , HTe^- , $Te^=$ y H^+ en una disolución de H_2Te 0,100 M.

Respuesta:

$$[\text{H}_2\text{Te}] = 0,086 \text{ M}; [\text{HTe}^-] = 0,014 \text{ M};$$

$$[\text{Te}^{=}] = 1 \cdot 10^{-11} \text{ M}; [\text{H}^+] = 0,014 \text{ M}$$

Uno de los ácidos dipróticos más importantes es el sulfúrico, H_2SO_4 . Difiere de los ejemplos anteriores en que su primera disociación es completa, es decir, se disocia en un 100 % en H^+ y $\text{SO}_4^{=}$. Otra diferencia es que la segunda disociación no es despreciable en absoluto.

La disociación puede describirse como:

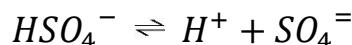


En la primera ecuación se ha dibujado una sola flecha para resaltar que esta disociación es completa, aunque hablando con propiedad, es una reacción de equilibrio. Sin embargo, como K_1 es del orden de 10^3 , es mejor suponer que la primera disociación es completa. K_{11} sin embargo, es igual a $1,26 \cdot 10^{-2}$, valor considerablemente superior a la constante de los ácidos débiles. Por este motivo, se considera al HSO_4^- , como un ácido moderadamente fuerte.

61.- Se tiene una disolución de NaHSO_4 0,150 M. Cuáles serán las concentraciones de HSO_4^- , $\text{SO}_4^{=}$ y H^+ en esta disolución.

El NaHSO_4 es una salde sodio típica, en el sentido que está totalmente disociada en Na^+ y HSO_4^- en disolución. Por este motivo, debemos considerar que la concentración de ambos iones es 0,150 M. No obstante, una parte del HSO_4^- se disociará en H^+ y $\text{SO}_4^{=}$. Si suponemos que se disocian x moles/lt del HSO_4^- , quedarán $(0,150 - X)$ moles/lt de HSO_4^- sin disociar y se formarán x moles/lt de H^+ y x moles/lt de $\text{SO}_4^{=}$.

En equilibrio tendremos, por tanto:



$$K_{II} = \frac{[H^+]. [SO_4^{=}]}{[HSO_4^{-}]} = 1,26 \cdot 10^{-2} = \frac{(x) \cdot (x)}{(0,150 - x)}$$

Puesto que K es un valor alto, se emplea directamente la formula cuadrática pues x no será despreciable frente a 0,150. La ecuación se convierte en $X^2 = 0,189 \cdot 10^{-2} - 1,26 \cdot 10^{-2}X$, lo que da: $X = 3,76 \cdot 10^{-2}$. Sustituyendo en las concentraciones en el equilibrio tenemos:

$$[H^+] = 3,76 \cdot 10^{-2} \text{ M}; [SO_4^{=}] = 3,76 \cdot 10^{-2} \text{ M}; [HSO_4^{-}] = 0,112 \text{ M}$$

Problema propuesto:

a.- Se disuelven 5,09 g de KHSO₄ en agua suficiente para hacer 0,200 lt de disolución. Calcule las concentraciones finales de H⁺, SO₄⁼, HSO₄⁻ en esta disolución. K_{dis} HSO₄⁻ = 1,26 · 10⁻². Recordar que el KHSO₄ es un electrolito fuerte.

Respuesta:

$$[H^+] = 4,26 \cdot 10^{-2} \text{ M}; [SO_4^{=}] = 3,76 \cdot 10^{-2} \text{ M};$$

$$[HSO_4^{-}] = 0,144 \text{ M}$$

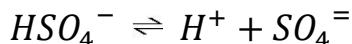
62.- ¿Cuáles serían las concentraciones de H⁺, SO₄⁼ y HSO₄⁻ en una disolución 0,150 M de H₂SO₄? K_{dis} HSO₄⁻ = 1,26 · 10⁻²

El ácido sulfúrico se disocia completamente, según la reacción:



Por esta razón, inicialmente se tendrá 0,150 M de H⁺ y 0,150 M de HSO₄⁻.

Posteriormente, el HSO₄⁻, se disociará parcialmente, elevando la concentración inicial de H⁺, según la reacción:



Por lo que se tendrá x moles/litro de H⁺, x moles/litro de SO₄⁼ y (0,150 - X) moles/litro de HSO₄⁻ sin disociar.

Las concentraciones en el equilibrio serán: $[H^+] = (0,150 + X)$ moles/lt; $[SO_4^{=}] = X$ moles/lt y $[HSO_4^-] = (0,150 - X)$ moles/lt:

$$K = \frac{[H^+] \cdot [SO_4^{=}]}{[HSO_4^-]} = \frac{(0,150 + X) \cdot (X)}{(0,150 - X)} = 1,26 \cdot 10^{-2}$$

La ecuación resultante, será: $x^2 + 0,163x - 0,00189 = 0$; obteniéndose $X = 0,0109$; luego:

$$[H^+] = 0,150 + 0,0109 = 0,161 M$$

$$[SO_4^{=}] = 0,0109 M$$

$$[HSO_4^-] = 0,150 - 0,0109 = 0,139 M$$

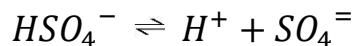
63.- Se mezcla 1 lt de HCl 0,100 M con un lt de Na_2SO_4 0,100 M. Calcular las concentraciones de H^+ , $SO_4^{=}$ y HSO_4^- en la disolución final.

Supóngase que los volúmenes son aditivos. $K_{dis} HSO_4^- = 1,26 \cdot 10^{-2}$

0,1 moles de HCl, por ser un electrolito fuerte, está disociado en 0,1 mol de H^+ y 0,1 moles de Cl^- . De la misma manera, 0,1 moles de Na_2SO_4 , al ser electrolito fuerte, produce (2 x 0,1 moles de Na^+) y 0,1 mol de $SO_4^{=}$.

Inicialmente se debe suponer que todo el H^+ y todo el $SO_4^{=}$ se convierte en HSO_4^- , según la reacción: $H^+ + SO_4^{=} \rightarrow HSO_4^-$, por lo que se ha formado 0,1 mol de HSO_4^- . El volumen total de la disolución es 1 lt + 1 lt = 2 lt., por lo que:

$$\frac{0,1 \text{ moles de } HSO_4^-}{2lt} = 0,05 M HSO_4^-, \text{ pero:}$$



$$K = \frac{[H^+] \cdot [SO_4^{=}]}{[HSO_4^-]} = \frac{(X) \cdot (X)}{(0,050 - X)} = 1,26 \cdot 10^{-2}$$

$$X = 1,96 \cdot 10^{-2}$$

$$[H^+] = 1,96 \cdot 10^{-2} M; [SO_4^{=}] = 1,96 \cdot 10^{-2}; [HSO_4^-] = 3,04 \cdot 10^{-2} M$$

64.- El ácido oxálico $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ es un ácido diprótico con $K_I = 6,5 \cdot 10^{-2}$ y $K_{II} = 6,1 \cdot 10^{-5}$. ¿Cuáles serán las concentraciones de H^+ , C_2O_4^- y HC_2O_4^- en una disolución preparada con $1,0 \cdot 10^{-2}$ moles de HCl y $3,0 \cdot 10^{-2}$ moles de $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ en agua suficiente para hacer 0,250 lt de disolución?

Tanto el HCl como el $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ son electrolitos fuertes.

$1,0 \cdot 10^{-2}$ moles de HCl producen $1,0 \cdot 10^{-2}$ moles de H^+ y $1,0 \cdot 10^{-2}$ moles de Cl^- . De la misma manera, $3,0 \cdot 10^{-2}$ moles de $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ producen $6,0 \cdot 10^{-2}$ moles de Na^+ y $3,0 \cdot 10^{-2}$ moles de C_2O_4^- .

El H^+ y el C_2O_4^- se combinan a su vez según la reacción:

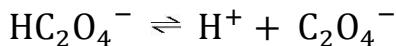


Partiendo de $1,0 \cdot 10^{-2}$ moles de H^+ y $3,0 \cdot 10^{-2}$ moles de C_2O_4^- , quedan sin combinar $1,0 \cdot 10^{-2}$ moles de HC_2O_4^- y 2,0 moles de C_2O_4^- (un mol se combinó en la reacción anterior). Siendo el volumen 0,250 lt, esto representa:

$$\frac{1,0 \cdot 10^{-2} \text{ moles de } \text{HC}_2\text{O}_4^-}{0,250 \text{ lt}} = 0,040 \text{ M de } \text{HC}_2\text{O}_4^-$$

$$\frac{2,0 \cdot 10^{-2} \text{ moles de } \text{C}_2\text{O}_4^-}{0,250 \text{ lt}} = 0,080 \text{ M de } \text{C}_2\text{O}_4^-$$

En el equilibrio el HC_2O_4^- se disocia dejando libre algo de H^+ :



$$[\text{H}^+] = X; [\text{C}_2\text{O}_4^-] = (0,800 + X); [\text{HC}_2\text{O}_4^-] = (0,040 - X)$$

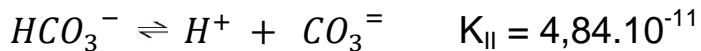
$$K = \frac{[\text{H}^+]. [\text{C}_2\text{O}_4^-]}{[\text{HC}_2\text{O}_4^-]} = 6,1 \cdot 10^{-5} = \frac{(X). (0,800 + X)}{(0,040 - X)}$$

Aproximamos: $0,080 + X \cong 0,080$; y $0,040 - X \cong 0,040$; y se obtiene:

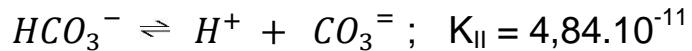
$$X = 3,0 \cdot 10^{-5}$$

$$[\text{H}^+] = 3,0 \cdot 10^{-5} \text{ M}; [\text{C}_2\text{O}_4^-] = 0,0800 \text{ M}; [\text{HC}_2\text{O}_4^-] = 0,040 \text{ M}$$

Un ejemplo importante de ácido diprótico se encuentra en las disoluciones que contienen dióxido de carbono disuelto. En estas disoluciones existe H^+ , HCO_3^- y $CO_3^{=}$ y por mucho tiempo se supuso que los equilibrios principales eran:



Se suponía que el CO_2 reaccionaba con el agua para formar H_2CO_3 y que este, a su vez, se disociaba dando sucesivamente HCO_3^- y $CO_3^=$. Actualmente se sabe que en realidad, menos del 1 % del CO_2 se convierte en H_2CO_3 por lo que el K_I anterior, no corresponde realmente al H_2CO_3 sino al CO_2 disuelto. Por lo tanto, sería más preciso escribir:



La primera reacción puede ser considerada aún, como el primer paso de la disociación del CO_2 acuoso, obviando el agua, como se ha hecho con anterioridad, se tiene:

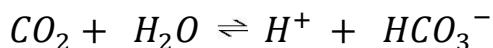
$$K_I = \frac{[H^+]. [HCO_3^-]}{[CO_2]} = 4,16 \cdot 10^{-7}$$

$$K_{II} = \frac{[H^+]. [CO_3^=]}{[HCO_3^-]} = 4,84 \cdot 10^{-11}$$

65.- Dadas las constantes $K_I = 4,16 \cdot 10^{-7}$ y $K_{II} = 4,84 \cdot 10^{-11}$ ¿Cuáles serán las concentraciones de H^+ , $CO_3^=$ y HCO_3^- en una disolución de CO_2 0,034 M?

$$[H^+] = X; \quad [HCO_3^-] = X; \quad [CO_2] = 0,034 - X$$

En la reacción:



El equilibrio se expresa:

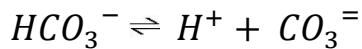
$$K = \frac{[H^+]. [HCO_3^-]}{[CO_2]} = \frac{X \cdot X}{0,034 - X} = 4,16 \cdot 10^{-7}$$

$$X = 1,2 \cdot 10^{-4}$$

$$[H^+] = 1,2 \cdot 10^{-4}; [HCO_3^-] = 1,2 \cdot 10^{-4}; [CO_2] = 0,034 M$$

En la segunda disociación, y moles/litro de HCO_3^- se disocian en $CO_3^{=}$ y más H^+ que se suma al de la primera disociación:

$$[H^+] = 1,2 \cdot 10^{-4} + Y; [CO_3^{=}] = Y; [HCO_3^-] = 1,2 \cdot 10^{-4}$$



$$K_{II} = \frac{[H^+]. [CO_3^{=}]}{[HCO_3^-]} = 4,84 \cdot 10^{-11} = \frac{(1,2 \cdot 10^{-4} + Y) \cdot (Y)}{1,2 \cdot 10^{-4} - Y}$$

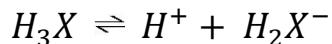
Siendo K tan pequeña, se desprecia, luego $Y = 4,84 \cdot 10^{-11}$

$$[H^+] = 1,2 \cdot 10^{-4} M; [CO_3^{=}] = 4,84 \cdot 10^{-11} M; [HCO_3^-] = 1,2 \cdot 10^{-4} M$$

17.- ÁCIDOS TRIPRÓTICOS:

Un ácido Tripróticos es el que puede entregar tres protones en una reacción de neutralización. Las reacciones trascurren por etapas y el primer protón se liberará con más facilidad que el segundo y éste, más fácilmente que el tercero.

Suponiendo un ácido triprótico de fórmula general H_3X , la disociación por etapas será:



En una disolución de H_3X habrá H_3X sin disociar, H_2X^- , $HX^=$ y H^+ . La concentración protónica final se puede considerar como la sumatoria del producto de las tres reacciones de disociación por separado, aunque en la disolución solo habrá una sola concentración protónica que deberá estar en equilibrio con las restantes especies presentes.

Las condiciones de equilibrio para las reacciones anteriores son:

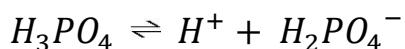
$$K_I = \frac{[H^+].[H_2X^-]}{[H_3X]}; K_{II} = \frac{[H^+].[HX^=]}{[H_2X^-]}; K_{III} = \frac{[H^+].[X^{=3}]}{[HX^=]}$$

En general, K_I será aproximadamente 10^5 veces mayor que K_{II} y éste, a su vez, 10^5 veces mayor que K_{III} .

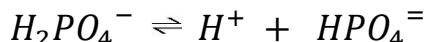
Son ejemplos típicos de ácidos Tripróticos el H_3PO_4 y H_3AsO_4 , sin embargo, debe tenerse en cuenta que no todos los ácidos que posean tres átomos de hidrógeno en su molécula, son Tripróticos. Por ejemplo, el ácido fosforoso, H_3PO_3 es díprótico, pues uno de sus hidrógenos está directamente asociado al fosforo y no reacciona con las bases ordinarias.

66.- En una disolución de ácido orto fosfórico, H_3PO_4 , se encuentran en equilibrio las siguientes especies: H_3PO_4 , 0,076 M; $H_2PO_4^-$, 0,0239 M; $HPO_4^=$, $6,2 \cdot 10^{-8}$ M; $PO_4^{=3}$, $3 \cdot 10^{-18}$ M y H^+ , 0,0239 M. Calcular K_I , K_{II} y K_{III} para este ácido.

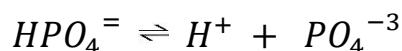
Para la reacción:



$$K_I = \frac{[H^+].[H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]} = \frac{(0,0239).(0,0239)}{(0,076)} = 7,5 \cdot 10^{-3}$$



$$K_{II} = \frac{[H^+].[HPO_4^=]}{[H_2PO_4^-]} = \frac{(0,0239).(6,2 \cdot 10^{-8})}{(0,0239)} = 6,2 \cdot 10^{-8}$$



$$K_{III} = \frac{[H^+].[H_2PO_4^-]}{[HPO_4^{=}]^2} = \frac{(0,0239).(3,0 \cdot 10^{-18})}{(6,2 \cdot 10^{-8})^2} = 1,1 \cdot 10^{-12}$$

Ejercicio propuesto:

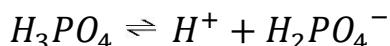
- a.- En una disolución de ácido Arsénico, H_3AsO_4 , se encuentran presentes en equilibrio: H_3AsO_4 , 0,19 M; $H_2AsO_4^-$, $6,95 \cdot 10^{-3}$; $HAsO_4^{=}$, $5,6 \cdot 10^{-8}$; AsO_4^{3-} , $2 \cdot 10^{-18}$; H^+ , 0,00695 M. Calcular K_I , K_{II} y K_{III} .

Respuesta:

$$K_I = 2,5 \cdot 10^{-4}; K_{II} = 5,6 \cdot 10^{-8}; K_{III} = 2 \cdot 10^{-13}$$

El método seguido para analizar la disociación de los ácidos Tripróticos es muy parecido al empleado para los ácidos dípróticos. Como normalmente la primera disociación es dominante, al empezar los cálculos puede ignorarse la segunda y tercera disociaciones y los resultados obtenidos en la primera, se emplean para calcular las etapas subsiguientes.

- 67.- Calcular la concentración de H^+ , $H_2PO_4^-$, $HPO_4^{=}$, PO_4^{3-} en una disolución de H_3PO_4 0,100 M, sabiendo que $K_I = 7,5 \cdot 10^{-3}$; $K_{II} = 6,2 \cdot 10^{-8}$ y $K_{III} = 1,0 \cdot 10^{-12}$.



$$K_I = \frac{[H^+].[H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]} = \frac{(X).(X)}{(0,100 - X)} = 7,5 \cdot 10^{-3}$$

$$X \cong 2,7 \cdot 10^{-2}$$

Introducimos este valor en el denominador de la ecuación anterior:

$$\frac{(2,7 \cdot 10^{-2})^2}{(0,1 - 2,7 \cdot 10^{-2})} = 7,5 \cdot 10^{-3}; \text{ este valor no reproduce el término de la derecha, así que sustituimos por la } X \text{ del denominador y calculamos nuevamente:}$$

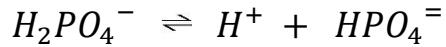
$\frac{x^2}{(0,1-0,027)} \cong 7,5 \cdot 10^{-3}$; $X \cong 0,023$; este valor tampoco reproduce la magnitud de la constante, así que aproximamos nuevamente:

$\frac{x^2}{(0,1-0,023)} \cong 7,5 \cdot 10^{-3}$; $X \cong 0,024$. Este valor si satisface la ecuación, luego determinamos las concentraciones en esta primera disociación:

$$[H^+] = x = 0,024 \text{ M}; [H_2PO_4^-] = x = 0,024 \text{ M};$$

$$[H_3PO_4] = 0,1 - 0,024 = 0,076 \text{ M}$$

La segunda disociación:



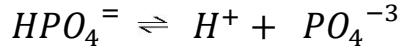
Debido al valor de K_{II} podemos inferir que esta disociación no ha de ser muy importante. Si se disocian Y moles de $H_2PO_4^-$, se formarán Y moles de H^+ a los que se suma los protones formados en la primera disociación, $(0,024+Y)$; también se formaran Y moles de $HPO_4^=$ y quedan sin disociar $(0,024-Y)$ moles de $H_2PO_4^-$:

$$K_{II} = \frac{[H^+]. [HPO_4^=]}{[H_2PO_4^-]} = \frac{(0,024 + Y). (Y)}{(0,024 - Y)} = 6,2 \cdot 10^{-8}; \quad Y = 6,2 \cdot 10^{-8}$$

Aproximamos y obviamos la Y del numerador y denominador, resultando:

$$[H^+] = 0,024 \text{ M}; [HPO_4^=] = 6,2 \cdot 10^{-8} \text{ M}; [H_2PO_4^-] = 0,024 \text{ M}$$

Finalmente, la tercera disociación:



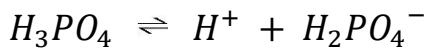
$$K_{III} = \frac{[H^+]. [PO_4^{3-}]}{[HPO_4^=]} = \frac{(0,024 + Z). (Z)}{6,2 \cdot 10^{-8}} = 1 \cdot 10^{-12}; \quad Z = 2,6 \cdot 10^{-18}$$

$$[H^+] = 0,024; [PO_4^{3-}] = 2,6 \cdot 10^{-18}; [HPO_4^=] = 6,2 \cdot 10^{-8}$$

68.- Se prepara una disolución disolviendo 0,100 moles de H_3PO_4 y 0,200 moles de NaH_2PO_4 en agua suficiente para hacer 1 lt de disolución. Siendo $K_I = 7,5 \cdot 10^{-3}$, $K_{II} = 6,2 \cdot 10^{-8}$ y $K_{III} = 1 \cdot 10^{-12}$, calcule las concentraciones de Na^+ , H^+ , $H_2PO_4^-$, $HPO_4^{=}$, PO_3^{-3} y H_3PO_4 en esta disolución.

El NaH_2PO_4 es un electrolito fuerte ($\alpha = 100\%$) que produce, por tanto, 0,200 moles de Na^+ y 0,200 moles de $H_2PO_4^-$. Obviemos por ahora, la pequeña cantidad de $H_2PO_4^-$ que se disocia en H^+ y $HPO_4^{=}$. Si la disolución inicial contiene 0,100 moles de H_3PO_4 y 0,2 moles de $H_2PO_4^-$, tendremos:

$$\frac{100 \text{ moles de } H_3PO_4}{1lt} = 0,100 M H_3PO_4$$

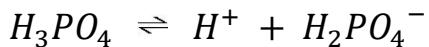


$$\frac{0,200 \text{ moles de } H_2PO_4^-}{1 lt} = 0,200 M H_2PO_4^-$$



Si se disocian x moles/litro de H_3PO_4 en el equilibrio quedarán $(0,100-X)$ moles/litro H_3PO_4 y x moles/litro de $H_2PO_4^-$, pero como también se tienen 0,200 moles/litro provenientes de la base ácida, resulta:

$$[H_2PO_4^-] = (0,200 + X); [H_3PO_4] = (0,100 - X); [H^+] = X$$



$$K_I = \frac{[H^+]. [H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]} = 7,5 \cdot 10^{-3} = \frac{(X). (0,200 + X)}{(100 - X)}$$

Esta ecuación se puede resolver por la formula cuadrática o por aproximaciones. El segundo método resulta más rápido. Al considerar que X es despreciable, la ecuación queda:

$$K_I \cong \frac{(X) \cdot (0,200)}{(0,100)}; \quad X = 3,5 \cdot 10^{-3}$$

$$[H_3PO_4] = 0,100 - X = 0,100 - 3,5 \cdot 10^{-3} = 0,096 M$$

$$[H_2PO_4^-] = 0,200 + X = 0,200 + 3,5 \cdot 10^{-3} = 0,204 M$$

$$[H^+] = X = 3,5 \cdot 10^{-3} M$$

Una vez calculado el equilibrio principal, los demás deben ser también ser satisfechos:



$$[H_2PO_4^-] = 0,204 - Y; [H^+] = 3,5 \cdot 10^{-3} + Y; [HPO_4^=] = Y$$

$$K_{II} = \frac{[H^+] \cdot [HPO_4^=]}{[H_2PO_4^-]} = \frac{(3,5 \cdot 10^{-3} + Y) \cdot (Y)}{(0,204 - Y)} = 6,2 \cdot 10^{-8}$$

Al igual que en el caso anterior, se emplea el método de aproximaciones y se obtiene $Y = 3,6 \cdot 10^{-6}$. Luego:

$$[H_2PO_4^-] = 0,204 - 3,6 \cdot 10^{-6} = 0,204 M;$$

$$[H^+] = 3,5 \cdot 10^{-3} + Y = 3,5 \cdot 10^{-3} M;$$

$$[HPO_4^=] = 3,6 \cdot 10^{-6} M$$

Finalmente, la tercera disociación, suponiendo que se disocian z moles/litro de $HPO_4^=$ obteniéndose:



$$K_{III} = \frac{[H^+] \cdot [PO_4^{=}]}{[HPO_4^=]} = \frac{(3,5 \cdot 10^{-3} + Z) \cdot (Z)}{(3,6 \cdot 10^{-6} - Z)} = 1 \cdot 10^{-12}$$

$$Z = 1 \cdot 10^{-15}$$

Luego, en la disolución final se tendrá:

$$[H_3PO_4] = 0,096 \text{ M}$$

$$[H_2PO_4^-] = 0,204 \text{ M}$$

$$[HPO_4^{=}] = 3,6 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

$$[PO_4^{\equiv}] = 1 \cdot 10^{-15} \text{ M}$$

$$[H^+] = 3,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}; [Na^+] = 0,200 \text{ M}$$

Problema propuesto:

- a.- Se prepara 0,500 lt de una disolución que contiene 0,295 moles de H_3PO_4 y 0,105 moles de NaH_2PO_4 . ¿Cuáles serán las concentraciones de Na^+ , H^+ , $H_2PO_4^-$, $HPO_4^{=}$, PO_4^{3-} y H_3PO_4 en esta disolución?

Respuesta:

$$[H_3PO_4] = 0,751 \text{ M}; [H_2PO_4^-] = 0,229 \text{ M}; [HPO_4^{=}] = 7,5 \cdot 10^{-7} \text{ M}$$

$$[PO_4^{\equiv}] = 4 \cdot 10^{-17} \text{ M}; [H^+] = 0,019 \text{ M}; [Na^+] = 0,210 \text{ M}$$

Bibliografía

- SIENKO, J. Michell; Robert Plane (1972): “**Química Teórica y Descriptiva**”. Aguilar SA. Madrid. España.
- SIENKO, J.M. (1979): “**Problemas de Química**”. Editorial Reverté, Barcelona, España.
- IBARZ, José. (1976): “**Problemas de Química General**”. Editorial Marín SA. Barcelona, España.
- “Equilibrio Químico”. <http://www.mcgraw-Hill.es/bcv/guide/capitulo/844816962X.pdf>
- http://fresno.pntic.mec.es/~fgutie6/quimica2/ArchivosHTML/Teo_2_princ.htm
- <http://www.monografias.com/trabajos15/equilibrio-quimico/equilibrio-quimico.shtml>
- http://www.juntadeandalucia.es/averroes/recursos_informaticos/concurso2005/06/quimbach/apuntes_equilibrio.pdf
- <http://academic.uprm.edu/asantana/quim3002/cap14.pdf>. “Equilibrio Químico”. Dr. Alberto Santana.