

Tema 0. REPASO DE ASPECTOS BASICOS**Grupo B. Curso 2024/25****Contenidos**

Resolución de ecuaciones

Peso atómico y masa molar

Medidas de concentración

Disolución y dilución

Nomenclatura química básica

Ajuste de reacciones de oxidación-reducción

Estequiometría de la reacción química

Constantes de equilibrio: equilibrios sucesivos

Cálculos en el equilibrio

1.- Resolución de ecuaciones

$$2x-3 = 1 \quad \rightarrow \quad 2x = 1+3 \quad \rightarrow \quad 2x = 4 \quad \rightarrow \quad x = \frac{4}{2} = 2$$

$$\ln(8x) = 2 \quad \rightarrow \quad e^{\ln(8x)} = e^2 \quad \rightarrow \quad 8x = 7.39 \quad \rightarrow \quad x = \frac{7.39}{8} = 0.92$$

$$pC = -\log(C) = 2.64 \quad \rightarrow \quad \log(C) = -pC \quad \rightarrow \quad C = 10^{\log(C)} = 10^{-pC} = 10^{-2.64} = 0.0023$$

$$\frac{4}{x} \sqrt{\frac{x}{2}} = 4 \quad \rightarrow \quad \sqrt{\frac{16x}{x^2 \cdot 2}} = 4 \quad \rightarrow \quad \sqrt{\frac{8}{x}} = 4 \quad \rightarrow \quad \frac{8}{x} = 16 \quad \rightarrow \quad x = \frac{8}{16} = 0.5$$

$$ax^2 + bx + c = 0 \quad \rightarrow \quad x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

Problema 1: Resolver las siguientes ecuaciones

a) $2(x + 5) = -2$

i) $-10 = 10(k - 9)$

b) $\frac{x + 6}{-16} = -1$

j) $6 = \frac{a}{4} + 2$

c) $0 = 4 + \frac{x}{5}$

k) $\ln(1 + x) = 2$

d) $9x - 7 = -7$

l) $\frac{2}{\log(p)} = 6$

e) $-4 = \frac{x}{20} - 5$

m) $10^{2+y} = 20$

f) $-6 + \frac{r}{4} = -5$

n) $\frac{y}{2} \sqrt{\frac{18}{y}} = \frac{6}{y}$

g) $\frac{m}{9} - 1 = -2$

o) $x^2 - x - 1 = 0$

h) $\frac{v + 9}{3} = 8$

Soluciones: a) $x = -6$, b) $x = 10$, c) $x = -20$, d) $x = 0$, e) $x = 20$, f) $r = 4$, g) $m = -9$, h) $v = 15$,
i) $k = 8$, j) $a = 16$, k) $x = 6.389$, l) $p = 2.154$, m) $y = -0.699$, n) $y = 2$, o) $x = 1.61803$ y -0.61803

2.- Peso atómico y masa molar

El peso de un átomo es muy pequeño, por ejemplo, un átomo de Carbono-12 pesa 1.992647×10^{-23} g, por ello, para medir las masas atómicas se utilizan unidades relativas. Por razones históricas, se establece como unidad de masa atómica (uma, u, o Dalton, Da), la doceava parte de la masa de un átomo de carbono-12 que equivale a 1.660540×10^{-24} g, de forma que la masa atómica relativa o peso atómico (A_r) de un átomo de carbono-12 es de 12 u ($12 \times 1.66054 \times 10^{-24} = 1.99265 \times 10^{-23}$ g), mientras para el Carbono-13 es 13.00335 u ($13.00335 \times 1.66054 \times 10^{-24} = 2.15926 \times 10^{-23}$ g). Como el mol se definió en relación con el número de átomos de carbono-12 en 12 g de este isótopo, el peso en gramos de una uma es, con suficiente exactitud, igual a la inversa del número de Avogadro, (en 2018 este número se estableció con el valor exacto de $N_A = 6.02214076 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ y el mol como la cantidad de sustancia que contiene ese número de partículas, por lo que la relación ya no es totalmente exacta). Por ello, la masa atómica relativa de un átomo nos indica el peso, en gramos, de un mol de esos átomos con suficiente exactitud. Así un átomo de flúor (el flúor sólo tiene un isótopo estable) tiene una masa de 18.9984 u ($18.9984 \times 1.66054 \times 10^{-24} = 3.15476 \times 10^{-23}$ g), y un mol de átomos de flúor pesa 18.9984 g ($3.15476 \times 10^{-23} \times 6.02214076 \times 10^{23} = 18.9984 \text{ g/mol}$).

Se define como **masa molar** (M) a la masa de un mol de partículas y se mide en g/mol. Para los elementos con un sólo isótopo el valor de la masa molar coincide numéricamente con la masa atómica relativa (A_r) aunque las unidades son distintas, A_r tiene unidades de masa atómica (u) y M, se mide en g/mol. En el caso de elementos con varios isótopos, las masas molares se determinan como la media ponderada, según su abundancia en la naturaleza, de las masas molares de cada isótopo. Por ejemplo, el carbono tiene dos isótopos estables, el carbono-12 representa el 98.93 % y el carbono-13 el 1.07 %, por lo tanto, la masa molar del carbono será:

$$M = 0.9893 \times 12.00000 + 0.0107 \times 13.00335 = 12.0107 \text{ g/mol}$$

La masa molar de un compuesto (o grupo de átomos con estequiometría bien establecida) es la suma de las masas molares de los elementos que lo constituyen y se calcula multiplicando la masa molar de cada elemento por el número de átomos de ese elemento en el compuesto. Por ejemplo, la masa molar del paracetamol ($C_8H_9NO_2$) es:

$$M = 8 \times 12.0107 + 9 \times 1.0079 + 1 \times 14.0067 + 2 \times 15.9994 = 151.1622 \text{ g/mol}$$

Si conocemos la masa molar, podemos saber los moles de compuesto que hay en una determinada masa de sustancia pura (m):

$$n = \frac{m(\text{gramos})}{M(\text{g/mol})}$$

3.- Medidas de concentración

Existen diferentes formas para indicar la composición de una disolución algunas son las siguientes:

- Molaridad:
$$C_A = \frac{\text{moles de A}}{\text{litro de disolución}} = \frac{n}{V}$$

- Molalidad:
$$m_A = \frac{\text{moles de A}}{\text{kilogramo de disolvente}}$$

- Porcentaje en peso:
$$A\% = \frac{\text{masa de A}}{\text{masa total}} \times 100$$

- Partes por millón:

$$\text{ppmA} = \frac{\text{masa de A}}{\text{masa total}} \times 10^6 = \frac{\text{mg de A}}{\text{masa total (Kg)}} = \text{mg/Kg} = \mu\text{g/g} \equiv \text{mg/L} = \mu\text{g/mL}$$

- Partes por billón:

$$\text{ppbA} = \frac{\text{masa de A}}{\text{masa total}} \times 10^9 = \frac{\mu\text{g de A}}{\text{masa total (Kg)}} = \mu\text{g/Kg} = \text{ng/g} \equiv \mu\text{g/L} = \text{ng/mL}$$

- Fracción molar:
$$\chi_A = \frac{\text{moles de A}}{\text{moles totales}}$$

Algunas de estas unidades, como el porcentaje, también se utilizan para expresar la composición global de mezclas heterogéneas (suelos, alimentos...). En general, se recomienda utilizar las unidades del Sistema Internacional, por ejemplo, mg/L (o mg L⁻¹) en lugar de ppm. De esta forma se evitan confusiones en disoluciones donde el peso de un litro puede diferir del kilogramo.

La **concentración analítica** de una sustancia es su concentración total cualquiera que sea su estado en disolución. Así para una disolución de H₂SO₄ 0.1 M, C_{H₂SO₄} = 0.1 M

La **concentración en el equilibrio** es la concentración de la especie que existe en disolución en el equilibrio. En el ejemplo anterior [H₂SO₄] = 0.000 M, [HSO₄⁻] = 0.091 M y [SO₄²⁻] = 0.009 M

4.- Disolución y dilución

El proceso de **disolución** consiste en mezclar n moles de un soluto con un disolvente para formar una fase homogénea cuya concentración molar será C = n/V. En el proceso de **dilución**, a un volumen de disolución inicial (V_i) de concentración C_i, se le añade disolvente hasta un volumen final (V_f) para formar una disolución final de menor concentración (diluida), C_f. Como los moles de soluto no varían pues solo se ha añadido disolvente, la concentración final puede obtenerse de la siguiente relación:

$$n_i = n_f \quad C_i V_i = C_f V_f$$

Problema 2: Una muestra de cenizas de 0.2472 g se disolvió con HCl 2 M y posteriormente se llevó a 50 mL (disolución A). Un volumen de 10 mL de esta disolución se trató convenientemente y se llevó a 25 mL. El análisis de esta disolución dio una concentración de 2.72 × 10⁻⁵ M de Fe(III). Determina la concentración de Fe(III) en la disolución A y la cantidad de Fe en la muestra en μg/g.

$$\text{Dilución: } C_i \times 10 = 2.72 \times 10^{-5} \times 25 \quad \rightarrow \quad C_i = 6.80 \times 10^{-5} \text{ M}$$

Esta es la concentración de la disolución inicial (disolución A) de 50 mL donde se ha disuelto toda la muestra. Los moles de Fe en esta disolución serán:

$$n_{\text{Fe}} = C \times V = 6.80 \times 10^{-5} \times 0.05 = 3.40 \times 10^{-6} \text{ moles en los 50 mL}$$

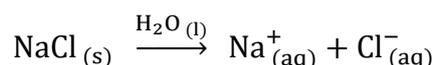
y los gramos:

$$g_{\text{Fe}} = n_{\text{Fe}} \times M_{\text{Fe}} = 3.40 \times 10^{-6} \times 55.845 = 1.90 \times 10^{-4} \text{ gramos en los 50 mL}$$

que serán los gramos de Fe en la muestra, luego:

$$\text{ppm}_{\text{Fe}} = \frac{\mu\text{g}_{\text{Fe}}}{g_{\text{muestra}}} = \frac{1.90 \times 10^{-4} \times 10^6}{0.2472} = 769 \mu\text{g/g}$$

El proceso de disolución se debe a la entropía positiva de disolución y a la interacción favorable entre las moléculas de disolvente y las de soluto frente a las interacciones entre las moléculas de disolvente y soluto por separado. Por ello, las sustancias no polares como las grasas no son solubles en agua al no poder sustituir los enlaces de hidrógeno del agua por otros enlaces agua-soluto de fuerza similar. En general se cumple la regla de que “lo similar disuelve a lo similar”. Una de las propiedades más importantes del agua es su capacidad para disolver sustancias iónicas y polares. Si el soluto es iónico, se establece una atracción entre la parte positiva del agua con los aniones y la negativa con los cationes. Este proceso se conoce como hidratación y causa la disolución de la sal dando lugar a los respectivos iones hidratados y disueltos en medio acuoso (aq o ac):



Los iones hidratados tienen un cierto número de moléculas de agua estrechamente unidas a ellos formando la capa de hidratación y alrededor ella se forma una capa con un nivel de orden decreciente hasta llegar a el agua pura. Las sustancias que forman iones en disolución se conocen como **electrolitos** y, para un disolvente dado, un electrolito puede ser **fuerte** cuando su disociación es completa (NaCl y HCl en agua) o **débil** cuando la disociación es parcial (HF en agua). Los electrolitos también pueden clasificarse como **verdaderos**, cuando en estado puro están formados por iones (NaCl, MgSO₄), o **potenciales**, cuando en estado puro están formados por moléculas que forman iones en el proceso de disolución (HCl y HF).

5.- Nomenclatura química básica

Valencias usuales

Li, Na, K: +1

F: -1

Be, Mg, Ca, Sr, Ba: +2

O: -2

Fe, Co, Ni: +2, +3

H: +1, -1

Cu, Hg: +1, +2

Cl, Br, I: +1, +3, +5, +7, -1

B, Al, Bi: +3

S, Se, Te: +4, +6, -2

Sn, Pb: +2, +4

N, P: +3, +5, -3

Nombres usuales de algunos cationes

Na⁺: ion sodio

Cu⁺: ion cobre(I); ion cuproso

Fe²⁺: ion hierro(II); ion ferroso

Fe³⁺: ion hierro(III); ion férrico

NH₄⁺: amonio

H_3O^+ : ion hidronio (oxonio) (para simplificar se suele escribir como H^+)

Nombres usuales de algunos aniones

H^- : hidruro	F^- : fluoruro	Cl^- : cloruro
Br^- : bromuro	I^- : yoduro	I_3^- : triyoduro
S^{2-} : sulfuro	HS^- : hidrogenosulfuro	
CN^- : cianuro	SCN^- : tiocianato (sulfocianuro)	
OH^- : hidróxido	O^{2-} : oxido	O_2^{2-} : peróxido
NO_3^- : nitrato	NO_2^- : nitrito	
ClO_4^- : perclorato	ClO_3^- : clorato	ClO_2^- : clorito
		ClO^- : hipoclorito
CO_3^{2-} : carbonato	HCO_3^- : hidrogenocarbonato (bicarbonato)	
PO_4^{3-} : fosfato	HPO_4^{2-} : hidrogenofosfato	H_2PO_4^- : dihidrogenofosfato
SO_4^{2-} : sulfato	HSO_4^- : hidrogenosulfato	SO_3^{2-} : sulfito
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$: tiosulfato	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$: tetratiónato	
MnO_4^- : permanganato	CrO_4^{2-} : cromato	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$: dicromato
$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$: acetato	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$: oxalato	
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$: Ferricianuro, hexacianoferrato (III)		
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$: Ferrocianuro, hexacianoferrato (II)		

Nombres comunes de algunos compuestos

NaCl : cloruro sódico	MgSO_4 : sulfato de magnesio
NH_4NO_3 : nitrato de amonio	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$: fosfato de calcio
$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$: dihidrogenofosfato de calcio	
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$: tiosulfato de sodio	KHCO_3 : bicarbonato de potasio
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: cloruro de cobalto(II) hexahidrato	
FeCl_2 : cloruro de hierro(II)	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$: nitrato de hierro(III)
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$: dicromato de potasio	KMnO_4 : permanganato de potasio
FeO : óxido de hierro(II); óxido ferroso	CaO : óxido de calcio
H_2O : agua	H_2O_2 : peróxido de hidrógeno
	CO_2 : dióxido de carbono

Nombres comunes de algunos ácidos

HCl : ácido clorhídrico (cloruro de hidrógeno)	
H_2S : ácido sulfhídrico (sulfuro de hidrógeno)	
HCN : ácido cianhídrico (cianuro de hidrógeno)	
HClO_4 : ácido perclórico	H_2SO_4 : ácido sulfúrico
H_3PO_4 : ácido fosfórico	H_2CO_3 : ácido carbónico
HNO_3 : ácido nítrico	HNO_2 : ácido nitroso
$\text{B}(\text{OH})_3$: ácido bórico (a veces se escribe como metabórico HBO_2 para simplificar)	

CH₃COOH : ácido acético

H₂C₂O₄ : ácido oxálico

Nombres comunes de algunas bases

NaOH : hidróxido de sodio

KOH : hidróxido de potasio

Ca(OH)₂ : hidróxido de calcio

NH₃ : amoniaco

CH₃NH₂ : metilamina

H₂NCH₂CH₂NH₂ : etilendiamina

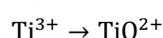
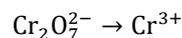
6.- Ajuste de reacciones de oxidación-reducción

Supondremos que conocemos los reactantes y los pares redox implicados. Para facilitar el procedimiento ajustaremos por separado cada semirreacción de acuerdo a las siguientes etapas:

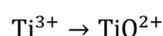
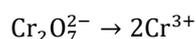
- 1) Escribir el oxidante y el reductor de cada semirreacción tal como van a reaccionar.
- 2) Ajustar los átomos que no sean O ni H.
- 3) Ajustar los oxígenos añadiendo agua.
- 4) Ajustar los hidrógenos añadiendo iones H⁺.
- 5) Si la reacción es en medio básico se suman a cada lado de la semirreacción tantos iones OH⁻ como iones H⁺ haya. Los iones OH⁻ y H⁺ del mismo lado se combinan para dar moléculas de agua y se simplifican las aguas de ambos lados.
- 6) Ajustar las cargas utilizando electrones de forma que ambos miembros de la semirreacción tengan la misma carga.
- 7) Igualar el número de electrones de ambas semirreacciones multiplicando por los enteros adecuados más pequeños. También puede multiplicarse cada semirreacción por el número de electrones de la otra y posteriormente simplificar si es necesario.
- 8) Sumar las semirreacciones y simplificar las especies comunes en ambos lados (los electrones deben desaparecer pues deben ser los mismos en ambos miembros)
- 9) Comprobar el ajuste. Tanto el número de átomos como las cargas deben ser iguales en ambos miembros.

Problema 3: Ajustar la reacción: Cr₂O₇²⁻ + Ti³⁺ → Cr³⁺ + TiO²⁺

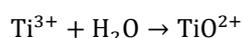
- 1) Escribir el oxidante y el reductor de cada semirreacción tal como van a reaccionar.



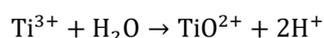
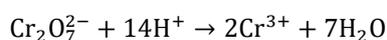
- 2) Ajustar los átomos que no sean O ni H.



- 3) Ajustar los oxígenos añadiendo agua.

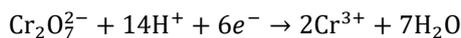


- 4) Ajustar los hidrógenos añadiendo iones H⁺.

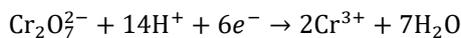


- 5) Por defecto se considera que la reacción es en medio ácido salvo que se sepa lo contrario.

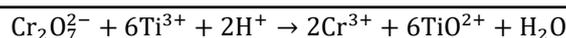
6) Ajustar las cargas utilizando electrones:



7) Igualar el número de electrones:



8) Sumar las semirreacciones y simplificar



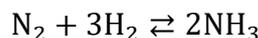
9) Comprobar el ajuste: en ambos miembros hay 2Cr, 6Ti, 7O, 2H y una carga de 18+

7.- Estequiometría de la reacción química

La estequiometría de la reacción química se basa en la aplicación del principio de conservación de la materia e indica que, para un elemento, los moles permanecen constantes, independientemente de su forma química. Este principio se aplica mediante el **balance de materia** o de masas que puede expresarse como:

$$\sum_{i=1}^N \omega_{A,i} n_i^o = \sum_{i=1}^N \omega_{A,i} n_i$$

Donde A es el elemento al que se le aplica el balance, $n_{,i}^o$ son los moles iniciales del compuesto i , n_i los moles en el equilibrio y $\omega_{A,i}$ el número de átomos del elemento A en el compuesto i . Consideremos la reacción de formación del amoníaco:



Pueden plantearse dos balances de masas, uno para el nitrógeno y otro para el hidrógeno:

$$2n_{\text{N}_2}^o + n_{\text{NH}_3}^o = 2n_{\text{N}_2} + n_{\text{NH}_3}$$

$$2n_{\text{H}_2}^o + 3n_{\text{NH}_3}^o = 2n_{\text{H}_2} + 3n_{\text{NH}_3}$$

Estos balances indican que la materia se conserva y los moles iniciales de N y H son iguales a los moles finales. A partir de los balances de masa, agrupando cada especie:

$$-2n_{\text{N}_2} + 2n_{\text{N}_2}^o = n_{\text{NH}_3} - n_{\text{NH}_3}^o$$

$$-2n_{\text{H}_2} + 2n_{\text{H}_2}^o = 3n_{\text{NH}_3} - 3n_{\text{NH}_3}^o$$

Si dividimos la primera ecuación entre 3×2 y la segunda entre 1×2 :

$$\frac{n_{\text{N}_2} - n_{\text{N}_2}^o}{-1} = \frac{n_{\text{NH}_3} - n_{\text{NH}_3}^o}{2}$$

$$\frac{n_{\text{H}_2} - n_{\text{H}_2}^o}{-3} = \frac{n_{\text{NH}_3} - n_{\text{NH}_3}^o}{2}$$

Esta magnitud se conoce como grado de avance de la reacción:

$$\xi = \frac{n_{\text{N}_2} - n_{\text{N}_2}^o}{-1} = \frac{n_{\text{H}_2} - n_{\text{H}_2}^o}{-3} = \frac{n_{\text{NH}_3} - n_{\text{NH}_3}^o}{+2}$$

El grado de avance es una consecuencia de la conservación de la materia y se define como:

$$\xi = \frac{n_A - n_A^0}{\nu_A}$$

donde n_A^0 son los moles iniciales de A, n_A los moles de A cuando la reacción ha tenido lugar en un grado de avance ξ y ν_A el coeficiente estequiométrico de la especie en la reacción con signo positivo para los productos y negativo para los reactivos. El grado de avance describe el progreso de la reacción cuantificando el número de transformaciones molares que han tenido lugar. Es independiente de la especie que se utilice para calcularlo, por lo que permite relacionar las distintas especies y realizar cálculos estequiométricos de forma sencilla. Además, es positivo si la reacción se desplaza hacia la derecha y negativo si la reacción se desplaza de los productos hacia los reactivos.

Es interesante destacar que el grado de avance permite relacionar los moles que han intervenido en la reacción de todos los compuestos:

$$\frac{\Delta n_{N_2}}{1} = \frac{\Delta n_{H_2}}{3} = \frac{\Delta n_{NH_3}}{2}$$

donde los moles que han reaccionado o se han producido de cada especie (con signo positivo) se dividen por su coeficiente estequiométrico (también con signo positivo). Así, las cantidades de moles que cumplen la relación anterior se dicen que están en **proporción estequiométrica**. Esta definición será muy útil para obtener el reactivo limitante como veremos más adelante.

A partir del grado de avance puede plantearse un balance de grado de avance de la reacción para cada especie:

$$n_A = n_A^0 + \nu_A \xi$$

Por ejemplo para la reacción de formación del amoníaco:

$$n_{N_2} = n_{N_2}^0 - \xi$$

$$n_{H_2} = n_{H_2}^0 - 3\xi$$

$$n_{NH_3} = n_{NH_3}^0 + 2\xi$$

Para simplificar los llamaremos **balances de reacción** pues indican como afecta la reacción a los balances de materia, en moles, de cada especie.

Problema 4: Se introducen en un recipiente de 5 litros 0.2 moles de H_2 , 0.1 moles de N_2 y 0.01 moles de NH_3 a 500 K. Al cabo de un tiempo en el recipiente se comprueba que hay 0.043 moles de amoníaco ¿Cuál ha sido el grado de avance de la reacción y los moles de H_2 y N_2 que quedarán?

$$\xi = \frac{n_{NH_3} - n_{NH_3}^0}{+2} = \frac{0.043 - 0.01}{2} = 0.0165 \quad \text{moles}$$

y de los balances de reacción:

$$n_{H_2} = n_{H_2}^0 - 3\xi = 0.2 - 3 \times 0.0165 = 0.1505 \quad \text{moles}$$

$$n_{N_2} = n_{N_2}^0 - \xi = 0.1 - 0.0165 = 0.0835 \quad \text{moles}$$

Cuando el volumen no varía puede plantearse el grado de avance en unidades de concentración:

$$x = \frac{\xi}{V} = \frac{n_A/V - n_A^0/V}{\nu_A}$$

Finalmente:

$$x = \frac{[A] - C_A}{\nu_A}$$

donde $[A]$ es la concentración en el equilibrio o en cualquier momento de la reacción definido por el grado de avance x y C_A es la concentración inicial cuando $x=0$.

A partir del grado de avance se pueden obtener balances en concentraciones:

$$[A] = C_A + \nu_A x$$

Para la reacción de formación del amoníaco:

$$[N_2] = C_{N_2} - x$$

$$[H_2] = C_{H_2} - 3x$$

$$[NH_3] = C_{NH_3} + 2x$$

El procedimiento de la Tabla ICE (Inicio, Cambio, Equilibrio) utilizado en Química General para estudiar las concentraciones en el equilibrio aplica implícitamente estos balances.

Si se producen varias reacciones, cada una de ellas tendrá un grado de avance y los balances de reacción se obtendrán sumando las contribuciones de cada reacción. Por ejemplo:



Los balances de grado de avance serán:

$$[\text{NO}] = C_{\text{NO}} - 2 x_1$$

$$[\text{O}_2] = C_{\text{O}_2} - x_1$$

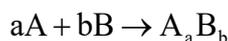
$$[\text{NO}_2] = C_{\text{NO}_2} + 2 x_1 - 2 x_2$$

$$[\text{N}_2\text{O}_4] = C_{\text{N}_2\text{O}_4} + x_2$$

donde x_1 es el grado de avance de la reacción (1) y x_2 el de la reacción (2).

Estequiometría de los compuestos químicos.

Si consideramos la reacción de formación de un compuesto químico a partir de sus elementos en proporciones estequiométricas:



Al evaluar el grado de avance final, obtenemos la relación estequiométrica entre los moles de compuesto y los moles de los elementos que lo forman:

$$\xi = n_{A_a B_b} = \frac{n_A}{a} = \frac{n_B}{b}$$

Finalmente:

$$n_A = a \times n_{A_a B_b}$$

$$n_B = b \times n_{A_a B_b}$$

Donde n_A y n_B son los moles de A y B que forman $n_{A_a B_b}$ moles del compuesto.

Problema 5: Indica cuantos gramos de P_2O_5 podrían obtenerse de 0.2389 g de $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$

$$n_{\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}} = \frac{g}{M} = \frac{0.2389}{5 \times 22.99 + 3 \times 30.97 + 10 \times 16.00} = \frac{0.2389}{367.86} = 0.0006494 \text{ moles}$$

A partir de la estequiometría de los compuestos tenemos:

$$n_{\text{P}} = 3 \times n_{\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}}$$

$$n_{\text{P}} = 2 \times n_{\text{P}_2\text{O}_5}$$

Igualando:

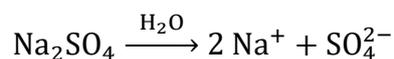
$$n_{\text{P}_2\text{O}_5} = \frac{3}{2} \times n_{\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}} = \frac{3}{2} \times 0.0006494 = 0.0009741 \text{ moles}$$

Finalmente:

$$g_{\text{P}_2\text{O}_5} = n_{\text{P}_2\text{O}_5} \times M_{\text{P}_2\text{O}_5} = 0.0009741 \times 141.94 = 0.1383 \text{ g}$$

Disociación de sales

De igual forma puede actuarse para conocer las concentraciones de iones obtenidos en la disolución de sales. Por ejemplo, al disolver en agua sulfato sódico, Na_2SO_4 , este se disocia completamente en el catión sodio (Na^+) y el anión sulfato (SO_4^{2-}):



al completarse la disolución la concentración de los iones será:

$$[\text{Na}_2\text{SO}_4] = C_{\text{Na}_2\text{SO}_4} - x = 0 \quad \rightarrow \quad x = C_{\text{Na}_2\text{SO}_4}$$

$$[\text{Na}^+] = 2x = 2 C_{\text{Na}_2\text{SO}_4}$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = x = C_{\text{Na}_2\text{SO}_4}$$

En el caso de que se disuelvan varias sales se suman las contribuciones de cada una. Así, al disolver Na_2SO_4 y Na_3PO_4 :

$$[\text{Na}^+] = 2 C_{\text{Na}_2\text{SO}_4} + 3 C_{\text{Na}_3\text{PO}_4}$$

Problema 6: Determina la concentración de cloruro al disolver 0.3564 g de KCl y 0.2825 g de MgCl_2 en 250 mL de agua.

$$n_{\text{KCl}} = \frac{0.3564}{74.55} = 0.004781 \text{ moles}$$

$$n_{\text{MgCl}_2} = \frac{0.2825}{95.21} = 0.002967 \text{ moles}$$

$$C_{\text{KCl}} = \frac{0.004781}{0.25} = 0.01912 \text{ M}$$

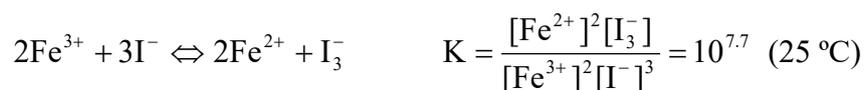
$$C_{\text{MgCl}_2} = \frac{0.002967}{0.25} = 0.01187 \text{ M}$$

Finalmente:

$$[\text{Cl}^-] = C_{\text{KCl}} + 2 \times C_{\text{MgCl}_2} = 0.04286 \text{ M}$$

8.- Constantes de equilibrio

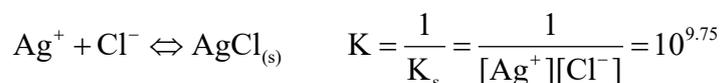
Desde el punto de vista del equilibrio químico, una reacción química viene caracterizada por su constante de equilibrio. La constante de equilibrio indica el valor del cociente de reacción que se cumple en el equilibrio. En primer lugar es necesario considerar que las constantes de equilibrio tabuladas, salvo que se indique lo contrario, son constantes termodinámicas que se calculan en condiciones ideales en las que no se consideran las fuerzas intermoleculares. En el caso de equilibrios en disolución en el que intervienen iones las fuerzas intermoleculares entre iones de carga opuesta pueden ser significativas. Considerar las fuerzas intermoleculares requiere sustituir las concentraciones por actividades y calcular los coeficientes de actividad lo que complica mucho los cálculos. Por ello, en esta asignatura no se considera el efecto de las fuerzas intermoleculares y las constantes de equilibrio serán función de las concentraciones. Por ejemplo, para la reacción entre el hierro (III) y el yoduro:



En ocasiones **unas reacciones son combinación de otras** y sus constantes están relacionadas entre sí. De esta forma un mismo sistema en equilibrio puede describirse con reacciones y constantes de equilibrio diferentes. **Es importante saber obtener unas constantes a partir de otras.** El caso más simple es el de un solo equilibrio que puede describirse tanto con la reacción directa como con la inversa. Por ejemplo, en el caso de sustancias poco solubles puede utilizarse el equilibrio de solubilidad y el producto de solubilidad:



Aunque en ocasiones es interesante expresar la reacción como el equilibrio de precipitación:

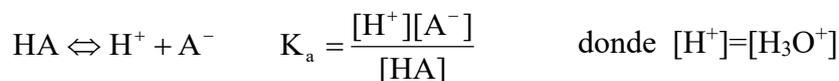


Ambos equilibrios están perfectamente descritos por el producto de solubilidad que es el que se utiliza por su mayor sencillez formal.

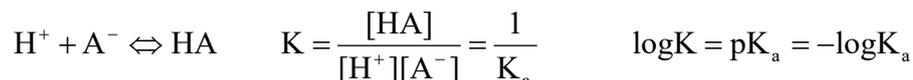
En el estudio de las reacciones ácido base se suelen utilizar las reacciones de disociación o acidez:



que para simplificar puede ponerse como:

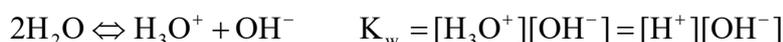


La reacción inversa es una reacción de formación o protonación en este caso:

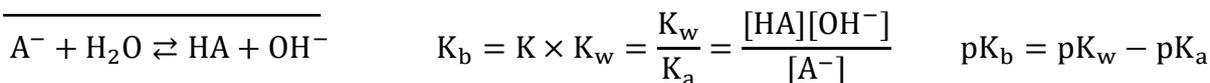


Por lo tanto la constante de formación es la inversa de la constante de disociación y el logaritmo decimal de la constante de protonación es igual al $\text{p}K_a$.

Si existen varios equilibrios relacionados la complejidad aumenta. Por ejemplo, en las **reacciones ácido-base, el disolvente tiene gran importancia** pues interviene en los equilibrios ácido base y, además, experimenta una reacción de autoprotólisis:

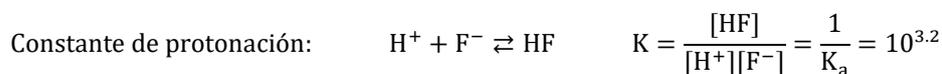
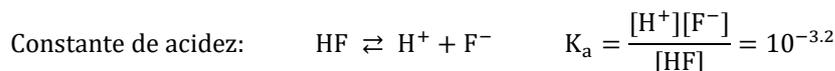


Para un par ácido-base conjugado, la reacción de basicidad es la combinación de la reacción de protonación del ácido y la de autoprotólisis del agua:

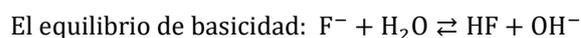


Por ello, las constantes de basicidad no están tabuladas y deben obtenerse a partir de los pK_a tabulados.

Problema 7: Sabiendo que el valor de la constante del acidez del HF es $pK_a=3.2$, obtener el valor de las constantes de protonación y de basicidad del fluoruro.

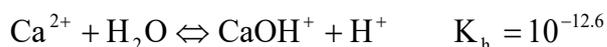


luego $\log K = pK_a = 3.2$

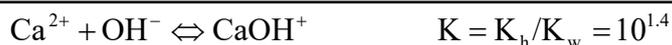
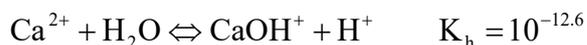
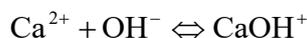


Y el valor de la constante $pK_b = pK_w - pK_a = 14 - 3.2 = 10.8$

Problema 8: Sabiendo el valor de la constante del equilibrio de hidrólisis:



Determina el valor de la constante del equilibrio de formación:



Equilibrios sucesivos: constantes sucesivas y acumuladas

Algunas sustancias pueden dar lugar a equilibrios consecutivos como los ácidos polipróticos. Por ejemplo, el ácido sulfhídrico (H_2S) puede experimentar dos disociaciones sucesivas. Cada equilibrio se describe por una constante de acidez:

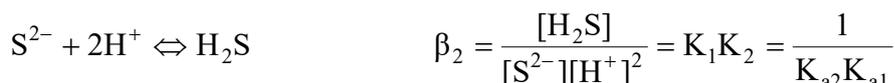


Los mismos equilibrios pueden plantearse desde el punto de vista de la base que experimenta dos protonaciones sucesivas, descritas por sus constantes de protonación:



Puede verse que las constantes de protonación además de ser las inversas de las de acidez también siguen un orden invertido.

De igual forma, el sistema puede describirse con las constantes acumuladas de protonación:



Las reacciones acumuladas son la suma de las protonaciones sucesivas, por ello, las constantes están relacionadas como se indica a continuación para un ácido con n protones, H_nA :

$$\log \beta_k = \log K_1 + \log K_2 + \dots + \log K_k$$

$$\log \beta_k = \log \beta_{k-1} + \log K_k$$

De esta forma, a partir de los $\text{p}K_{as}$ de las tablas es muy sencillo obtener las otras constantes como se muestra en el siguiente ejemplo:

Problema 9: Para el ácido sulfhídrico $\text{p}K_{a1} = 7.05$ y $\text{p}K_{a2} = 12.9$. Obtén los valores de los logaritmos de las constantes sucesivas y acumuladas de protonación.

$$\log K_1 = \text{p}K_{a2} = 12.9$$

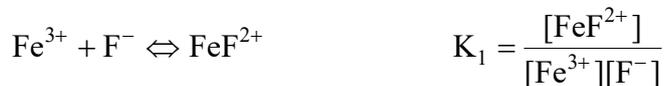
$$\log K_2 = \text{p}K_{a1} = 7.05$$

y

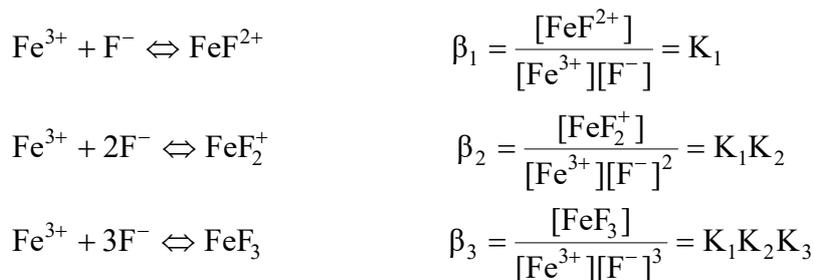
$$\log \beta_1 = \log K_1 = 12.9$$

$$\log \beta_2 = \log \beta_1 + \log K_2 = 12.9 + 7.05 = 19.95$$

El mismo planteamiento puede realizarse en **equilibrios de formación de complejos** múltiples, aunque en este caso solo se consideran las constantes de formación sucesivas y acumuladas. Por ejemplo, para el sistema $\text{Fe}^{3+}/\text{F}^-$:



Las reacciones de formación acumuladas:



Las constantes de formación también se conocen como constantes de estabilidad (sucesivas o acumuladas). Las constantes acumuladas de formación definen perfectamente el equilibrio múltiple al igual que las sucesivas pues las reacciones de formación acumuladas son una combinación de las reacciones sucesivas.

A partir de las constantes de formación acumuladas pueden obtenerse las constantes sucesivas:

$$\begin{aligned} \log K_1 &= \log \beta_1 \\ \log K_2 &= \log \beta_2 - \log \beta_1 \\ \log K_3 &= \log \beta_3 - \log \beta_2 \end{aligned}$$

y en general

$$\log K_i = \log \beta_i - \log \beta_{i-1}$$

Problema 10: Obtén los logaritmos de las constantes de formación sucesivas del sistema $\text{Fe}^{3+}/\text{F}^-$ sabiendo que $\log \beta_i = 5.2, 9.2, 11.9$

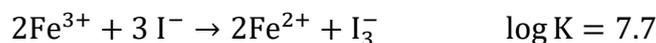
$$\begin{aligned} \log K_1 &= \log \beta_1 = 5.2 \\ \log K_2 &= \log \beta_2 - \log \beta_1 = 9.2 - 5.2 = 4.0 \\ \log K_3 &= \log \beta_3 - \log \beta_2 = 11.9 - 9.2 = 2.7 \end{aligned}$$

10. Obtención de las concentraciones en el equilibrio

Para obtener las concentraciones en el equilibrio debe plantearse un sistema de ecuaciones con tantas ecuaciones como incógnitas se necesitan obtener. Para ello, es necesario recurrir a diferentes balances. Los balances más importantes se describen a continuación.

Balances de reacción (o de grado de avance)

Los balances de reacción permiten una descripción completa del sistema en equilibrio. Tomaremos como ejemplo en todo este apartado la reacción redox:



Supongamos una concentración inicial de 0.06 M de FeCl_3 y 0.1 M de KI:

$$\begin{aligned} [\text{Fe}^{3+}] &= 0.06 - 2x \\ [\text{I}^-] &= 0.1 - 3x \\ [\text{Fe}^{2+}] &= 2x \\ [\text{I}_3^-] &= x \end{aligned}$$

Que con la constante de equilibrio forman un conjunto de 5 ecuaciones para 5 incógnitas: las cuatro concentraciones y el grado de avance.

Balance de materia o masas

Como vimos, indica la conservación de los moles de los elementos que intervienen en la reacción. El balance exacto es en moles, pero cuando el **volumen es constante**, pueden utilizarse concentraciones dividiendo por el volumen (V) ambos términos del balance:

$$\sum_{i=1}^N \omega_{A,i} \frac{n_i^o}{V} = \sum_{i=1}^N \omega_{A,i} \frac{n_i}{V}$$

$$\sum_{i=1}^N \omega_{A,i} C_i^o = \sum_{i=1}^N \omega_{A,i} C_i$$

donde C_i es la concentración inicial del compuesto i , $[C]_i$ la concentración en el equilibrio del compuesto i y $\omega_{A,i}$ el número de átomos del elemento A en el compuesto i . Por ejemplo, en el caso de la reacción que nos sirve de ejemplo:

$$C_{\text{Fe}^{3+}} = C_{\text{FeCl}_3} = 0.06 = [\text{Fe}^{3+}] + [\text{Fe}^{2+}]$$

$$C_{\text{I}^-} = C_{\text{KI}} = 0.1 = [\text{I}^-] + 3[\text{I}_3^-]$$

El balance de masas puede aplicarse a elementos o grupos de elementos que permanezcan inalterados durante las reacciones (por ejemplo sulfato o acetato).

Balance de cargas

Este balance puede realizarse de dos formas:

1) Como la carga se mantiene constante durante la reacción puede plantearse igual que el balance de materia igualando las cargas iniciales y las del equilibrio pero considerando solo las especies que intervienen en la reacción. Para la reacción anterior:

$$3C_{\text{Fe}^{3+}} - C_{\text{I}^-} = 3[\text{Fe}^{3+}] + 2[\text{Fe}^{2+}] - [\text{I}^-] - [\text{I}_3^-]$$

$$0.18 - 0.1 = 3[\text{Fe}^{3+}] + 2[\text{Fe}^{2+}] - [\text{I}^-] - [\text{I}_3^-]$$

La aparición de signos negativos hace poco utilizado este procedimiento.

2) La forma más común es suponer que la disolución es neutra y su carga inicial cero por lo que se igualan las cargas positivas y las negativas totales en el equilibrio. En este caso deben incluirse todos los iones, no solo los que intervienen en la reacción:

$$[\text{K}^+] + 3[\text{Fe}^{3+}] + 2[\text{Fe}^{2+}] = [\text{Cl}^-] + [\text{I}^-] + [\text{I}_3^-]$$

Este procedimiento exige cuantificar la concentración de los iones que no intervienen en la reacción. En este caso:

$$[\text{Cl}^-] = 3C_{\text{FeCl}_3} = 3 \times 0.06 = 0.18 \text{ M}$$

$$[\text{K}^+] = C_{\text{KI}} = 0.1 \text{ M}$$

Sustituyendo:

$$0.1 + 3[\text{Fe}^{3+}] + 2[\text{Fe}^{2+}] = 0.18 + [\text{I}^-] + [\text{I}_3^-]$$

Que, como es lógico, da lugar a la misma ecuación final.

Balances estequiométrico para los productos de reacción

Cuando inicialmente la concentración de los productos de una reacción es cero, su concentración estará siempre en proporción estequiométrica pues es consecuencia del avance de la reacción:

$$x = \frac{C_{\text{Fe}^{3+}} - [\text{Fe}^{3+}]}{2} = \frac{C_{\text{I}^-} - [\text{I}^-]}{3} = \frac{C_{\text{Fe}^{2+}} - [\text{Fe}^{2+}]}{2} = \frac{C_{\text{I}_3^-} - [\text{I}_3^-]}{1}$$

para la reacción entre el Fe(III) y el yoduro, si $C_{\text{Fe}^{2+}} = 0$ y $C_{\text{I}_3^-} = 0$:

$$\frac{[\text{Fe}^{2+}]}{2} = \frac{[\text{I}_3^-]}{1}$$

Además, cuando los reactivos están inicialmente en proporciones estequiométricas, es decir, en el ejemplo anterior:

$$\text{si } \frac{C_{\text{Fe}^{3+}}}{2} = \frac{C_{\text{I}^-}}{3} \quad \rightarrow \quad \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{2} = \frac{[\text{I}^-]}{3}$$

Todos estos balances pueden obtenerse además a partir de los balances de reacción combinándolos para eliminar el grado de avance. En el ejemplo que estamos tratando:

$$[\text{Fe}^{3+}] = C_{\text{Fe}} - 2x$$

$$[\text{Fe}^{2+}] = 2x$$

sumando:

$$C_{\text{Fe}} = [\text{Fe}^{3+}] + [\text{Fe}^{2+}]$$

$$[\text{I}^-] = C_{\text{I}} - 3x$$

$$[\text{I}_3^-] = x$$

sumando:

$$C_{\text{I}} = [\text{I}^-] + 3[\text{I}_3^-]$$

$$[\text{Fe}^{2+}] = 2x$$

$$[\text{I}_3^-] = x$$

sustituyendo:

$$\frac{[\text{Fe}^{2+}]}{2} = \frac{[\text{I}_3^-]}{1}$$

Sumando los cuatro balances multiplicados por la carga se obtiene el balance de cargas

$$3[\text{Fe}^{3+}] + 2[\text{Fe}^{2+}] + 0.1 - 2x = [\text{I}^-] + [\text{I}_3^-] + 0.18 - 6x + 4x$$

Cálculos en el equilibrio

En general los problemas de equilibrio se resuelven de forma exacta utilizando **balances de conservación** como los balances de materia y el balance de cargas junto con las constantes de equilibrio. El número de balances independientes necesarios en un sistema de equilibrio viene dado por la diferencia entre las especies que intervienen en los equilibrios (E) y el número de equilibrios que tienen lugar (R), esto es $B=E-R$. De esta forma se obtendrá un sistema de ecuaciones con tantas ecuaciones ($R+B=\text{constantes de equilibrio} + \text{balances de conservación}=E$) como incógnitas (E). Sin embargo, si hay **solo un equilibrio** es más sencillo utilizar los **balances de grado de avance** de la reacción y también cuando se realizan simplificaciones y se puede identificar un equilibrio principal. Para ello, se plantean los balances de reacción y se sustituyen en la constante dando lugar a una ecuación con una incógnita. Por ejemplo, en la reacción entre el Fe^{3+} y el I^- , en las condiciones que se plantearon anteriormente, al sustituir los balances en la constante se obtiene:

$$K = \frac{[\text{Fe}^{2+}]^2[\text{I}_3^-]}{[\text{Fe}^{3+}]^2[\text{I}^-]^3} = \frac{(2x)^2x}{(0.06 - 2x)^2(0.1 - 3x)^3}$$

Ecuación que debemos resolver por métodos numéricos y que da $x=0.02944$, sustituyendo en los balances se obtienen las concentraciones en el equilibrio:

$$[\text{Fe}^{3+}] = 0.06 - 2x = 0.06 - 2 \times 0.02944 = 0.00112 \text{ M}$$

$$[\text{I}^-] = 0.1 - 3x = 0.1 - 3 \times 0.02944 = 0.01168 \text{ M}$$

$$[\text{Fe}^{2+}] = 2x = 2 \times 0.02944 = 0.05888 \text{ M}$$

$$[\text{I}_3^-] = x = 0.02944 \text{ M}$$

Lógicamente, el problema también puede resolverse mediante balances de conservación. En este caso hay cuatro especies: Fe^{3+} , Fe^{2+} , I^- y I_3^- . Por lo tanto necesitamos cuatro ecuaciones: la constante de equilibrio y tres balances, los dos balances de masas y el balance de cargas o el balance estequiométrico.

$$K = \frac{[\text{Fe}^{2+}]^2[\text{I}_3^-]}{[\text{Fe}^{3+}]^2[\text{I}^-]^3}$$

$$C_{\text{Fe}} = [\text{Fe}^{3+}] + [\text{Fe}^{2+}]$$

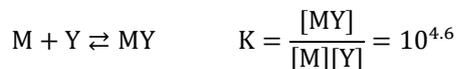
$$C_{\text{I}} = [\text{I}^-] + 3[\text{I}_3^-]$$

$$\frac{[\text{Fe}^{2+}]}{2} = \frac{[\text{I}_3^-]}{1}$$

Pero este sistema es más complejo que la utilización de balances de reacción, aunque tiene la ventaja de que todas las variables son concentraciones y siempre deben tener signo positivo. El grado de avance además de poder ser negativo si la reacción se desplaza en sentido contrario, puede dar lugar a concentraciones negativas durante la minimización.

Problema 11: Se mezclan 50 mL de una disolución de magnesio 0.12 M y 25 mL del ligando EDTA (Y) 0.15 M ambas a pH = 7 (en estas condiciones $\log K_{\text{MY}} = 4.6$). Determina las concentraciones en el equilibrio.

El equilibrio de formación del complejo es:



En el equilibrio tendremos:

$$[\text{M}] = C_{\text{M}} - x$$

$$[\text{Y}] = C_{\text{Y}} - x$$

$$[\text{MY}] = x$$

Sustituyendo en la constante:

$$K = \frac{[\text{MY}]}{[\text{M}][\text{Y}]} = \frac{x}{(C_{\text{M}} - x)(C_{\text{Y}} - x)}$$

Lo que da lugar a la siguiente ecuación de segundo grado:

$$x^2 - \left(C_{\text{M}} + C_{\text{Y}} + \frac{1}{K}\right)x + C_{\text{M}}C_{\text{Y}} = 0$$

Las concentraciones iniciales se obtienen de la dilución:

$$C_{\text{M}} = \frac{0.12 \times 50}{50 + 25} = 0.08 \text{ M} \quad C_{\text{Y}} = \frac{0.15 \times 25}{50 + 25} = 0.05$$

Sustituyendo y resolviendo:

$$x^2 - 0.130025x + 0.004 = 0 \quad x = 0.04996$$

y de los balances:

$$[\text{M}] = 0.08 - 0.04996 = 0.03004 \text{ M}$$

$$[\text{Y}] = 0.05 - 0.04996 = 0.00004 \text{ M}$$

$$[\text{MY}] = 0.04996 \text{ M}$$

El problema también puede resolverse utilizando la constante y los balances de materia:

$$C_M = [M] + [MY]$$

$$C_Y = [Y] + [MY]$$

Simplificaciones: Reactivo limitante

Utilizando los balances de reacción pueden hacerse simplificaciones cuando K es cercana a cero (el grado de avance es muy pequeño) o cuando K es muy grande (reacción cuantitativa). Una reacción es cuantitativa cuando el equilibrio está completamente desplazado de los reactivos a los productos. En estas reacciones, puede suponerse que se alcanzará el grado de avance más alto posible, en el cual se habrá consumido totalmente el **reactivo limitante**. Por ello, para conocer el reactivo limitante se calcula el grado de avance máximo que podría lograrse si se consume totalmente cada reactivo y el que proporcione un grado de avance menor, será el reactivo limitante, puesto que al alcanzarse su avance máximo la reacción se detendrá al haberse agotado el reactivo limitante.

Problema 12. Calcula las concentraciones en el equilibrio de la reacción entre el Fe(III) y el yoduro si inicialmente se tiene FeCl_3 0.06 M y KI 0.2 M, aplicando el reactivo limitante.

Primero obtenemos los grados de avance máximos que puede alcanzarse con las concentraciones inicial de cada reactivo:

$$x_{Fe} = \frac{C_{\text{Fe}^{3+}}^{\circ}}{2} = \frac{0.06}{2} = 0.03 \text{ M}$$

$$x_I = \frac{C_{I^-}^{\circ}}{3} = \frac{0.2}{3} = 0.0667 \text{ M}$$

El reactivo limitante será el que proporcione un grado de avance menor, en este caso el reactivo limitante es el hierro(III) y en estas condiciones la reacción solo puede alcanzar un grado de avance de $x = 0.03 \text{ M}$ (en ese punto todo el Fe(III) se habrá consumido). A partir de este dato y con los balances de reacción podemos obtener las concentraciones del resto de especies:

$$[\text{Fe}^{3+}] = 0.06 - 2x = 0.06 - 2 \times 0.03 = 0$$

$$[I^-] = 0.2 - 3x = 0.2 - 3 \times 0.03 = 0.11 \text{ M}$$

$$[\text{Fe}^{2+}] = 2x = 2 \times 0.03 = 0.06 \text{ M}$$

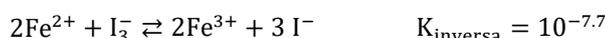
$$[I_3^-] = x = 0.03 \text{ M}$$

Como vemos bajo este supuesto la concentración en el equilibrio del reactivo limitante será nula (siempre es cero y en realidad no debería calcularse para evitar errores de redondeo si el grado de avance no es un número exacto), pero como el equilibrio no es totalmente cuantitativo calcularemos su concentración a partir de la constante de equilibrio utilizando las concentraciones anteriores:

$$[\text{Fe}^{3+}] = \sqrt{\frac{[\text{Fe}^{2+}]^2 \times [I_3^-]}{K \times [I^-]^3}} = \sqrt{\frac{0.06^2 \times 0.03}{10^{7.7} \times 0.11^3}} = 4.02 \times 10^{-5} \text{ M}$$

Como la concentración remanente de Fe(III) es muy pequeña en comparación con la inicial puede considerarse buena la aproximación del reactivo limitante.

Al sustituir en la constante, lo que se ha hecho es volver a resolver el equilibrio inverso con las concentraciones obtenidas del reactivo limitante:



$$[\text{Fe}^{2+}] = 0.06 - 2x \cong 0.06 \text{ M}$$

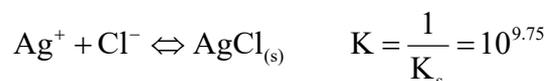
$$[I_3^-] = 0.03 - x \cong 0.03 \text{ M}$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = 2x = [\text{Fe}^{3+}]$$

$$[\text{I}^-] = 0.11 + 3x \cong 0.11 \text{ M}$$

Suponiendo que ahora x es despreciable, pues la constante de la reacción inversa es muy pequeña. Al sustituir en la constante se obtiene la concentración de Fe^{3+} como hemos calculado antes.

Problema 13: Se realiza una disolución con concentraciones iniciales 0.05 M de Ag^+ y 0.09 M de Cl^- . Determina la concentración de iones Ag^+ en el equilibrio.



Como la reacción es bastante cuantitativa, podemos aplicar la **aproximación del reactivo limitante**. El grado de avance máximo que se puede alcanzar con cada reactivo será:

$$x_{\text{Ag}} = \frac{0.05}{1} = 0.05$$

$$x_{\text{Cl}} = \frac{0.09}{1} = 0.09$$

como $x_{\text{Ag}} < x_{\text{Cl}}$ el reactivo limitante es el ion Ag^+ y el grado de avance final será $x = 0.05$, finalmente:

$$[\text{Ag}^+] = C_{\text{Ag}} - x = 0.05 - 0.05 = 0 \text{ M}$$

$$[\text{Cl}^-] = C_{\text{Cl}} - x = 0.09 - 0.05 = 0.04 \text{ M}$$

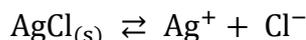
y la concentración del ion Ag^+ se obtendrá del producto de solubilidad:

$$K_s = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 10^{-9.75}$$

$$K_s = [\text{Ag}^+] \times 0.04 = 10^{-9.75} \rightarrow [\text{Ag}^+] = \frac{10^{-9.75}}{0.04} = 4.45 \times 10^{-9} \text{ M}$$

$$\text{pAg} = -\log[\text{Ag}^+] = 8.35$$

Recalquemos otra vez que lo que se ha hecho es resolver primero la reacción cuantitativa y después el equilibrio inverso a partir de los datos de la reacción cuantitativa:



$$[\text{Ag}^+] = x$$

$$[\text{Cl}^-] = 0.04 + x \cong 0.04 \text{ M}$$

Problema 14: Determina las concentraciones en el equilibrio en una disolución con concentraciones iniciales 0.06 M de Fe^{3+} y 0.09 M de I^- , si tiene lugar el siguiente equilibrio:



Si aplicamos la simplificación del reactivo limitante, el grado de avance máximo que se podrá alcanzar para cada especie será:

$$x_{\text{Fe}} = \frac{C_{\text{Fe}^{3+}}}{2} = \frac{0.06}{2} = 0.03 \text{ M}$$

$$x_I = \frac{C_{I^-}}{3} = \frac{0.09}{3} = 0.03 \text{ M}$$

Ambas proporcionan el mismo grado de avance máximo por lo que ambas se consumirán totalmente cuando $x=0.03 \text{ M}$:

$$[\text{Fe}^{3+}] = 0.06 - 2x = 0.06 - 2 \times 0.03 = 0 \text{ M}$$

$$[\text{I}^-] = 0.09 - 3x = 0.09 - 3 \times 0.03 = 0 \text{ M}$$

$$[\text{Fe}^{2+}] = 2x = 2 \times 0.03 = 0.06 \text{ M}$$

$$[\text{I}_3^-] = x = 0.03 \text{ M}$$

En realidad en el equilibrio quedará una pequeña concentración de ambas especies, para obtenerla deberemos tener en cuenta que al estar inicialmente en proporciones estequiométricas también lo estarán en el equilibrio:

$$x = \frac{C_{\text{Fe}^{3+}} - [\text{Fe}^{3+}]}{2} = \frac{C_{\text{I}^-} - [\text{I}^-]}{3}$$

y como inicialmente:

$$\frac{C_{\text{Fe}^{3+}}}{2} = \frac{C_{\text{I}^-}}{3}$$

se deduce que:

$$\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{2} = \frac{[\text{I}^-]}{3} \quad \rightarrow \quad [\text{Fe}^{3+}] = \frac{2}{3}[\text{I}^-] = 0.6667 \times [\text{I}^-]$$

sustituyendo en la constante de equilibrio:

$$K = 10^{7.7} = \frac{[\text{Fe}^{2+}]^2 [\text{I}_3^-]}{[\text{Fe}^{3+}]^2 [\text{I}^-]^3} = \frac{0.06^2 \times 0.03}{0.6667^2 \times [\text{I}^-]^2 \times [\text{I}^-]^3} = \frac{2.43 \times 10^{-4}}{[\text{I}^-]^5}$$

de donde:

$$[\text{I}^-] = \left(\frac{2.43 \times 10^{-4}}{10^{7.7}} \right)^{1/5} = 0.00546 \text{ M}$$

y por lo tanto

$$[\text{Fe}^{3+}] = 0.6667 \times [\text{I}^-] = 0.00364 \text{ M}$$

Caso de equilibrios múltiples

En sistemas múltiples, en los que intervienen varios equilibrios, el uso de los balances de reacción puede complicar la resolución pues se introduce un grado de avance por cada equilibrio aumentando el número de variables. Por ello, es recomendable la aplicación de balances de conservación. El procedimiento general para resolver los equilibrios múltiples consta de los siguientes pasos:

- 1.- Establecer las especies iniciales. Realizar las disociaciones completas de electrolitos fuertes y establecer las concentraciones de las especies iniciales.
- 2.- Plantear los equilibrios que tienen lugar y sus constantes de equilibrio.
- 3.- Determinar el número de especies que habrá en el equilibrio, E, y cuyas concentraciones

deben calcularse

4.- Calcular el número de balances necesarios como la diferencia entre las especies y las constantes de equilibrio ($B = E - R$). Establecer los balances necesarios utilizando balances de conservación de masas y el balance de cargas si es necesario.

5.- Establecer el sistema de ecuaciones con igual ecuaciones que incógnitas utilizando las constantes de equilibrio y los balances ($E = R + B$)

6.- Resolver utilizando un método numérico o planteando simplificaciones.

Veamos como ejemplo una mezcla de un ácido diprótico de concentración C_A y una base fuerte de concentración C_{OH} .

1.- Especies iniciales: H_2A , $NaOH$

Reacciones cuantitativas: $NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$ luego: $[Na^+] = C_{OH}$

2.- Equilibrios:



luego $R=3$

3.- Especies en el equilibrio que intervienen en las reacciones: H_2A , HA^- , A^{2-} , H^+ y OH^- , luego $E=5$. El Na^+ no se incluye pues no interviene en los equilibrios y por lo tanto su concentración no cambia y permanece igual a C_{OH} .

4.- Balances necesarios: $B = E - R = 5 - 3 = 2$

Balance de masas para el ácido: $C_A = [A^{2-}] + [HA^-] + [H_2A]$

Balance de cargas: $[Na^+] + [H^+] = [OH^-] + [HA^-] + 2[A^{2-}]$

Se suele emplear el balance de cargas pues usualmente se obtiene de forma sencilla. La utilización de balances de reacción puede facilitar la obtención de otros balances de conservación como el de protones.

5.- Establecer el sistema de ecuaciones: Tenemos cinco incógnitas y cinco ecuaciones

$$K_{a1} = \frac{[HA^-][H^+]}{[H_2A]}$$

$$K_{a2} = \frac{[A^{2-}][H^+]}{[HA^-]}$$

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

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

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

6.- Resolver empleando un programa de resolución de ecuaciones no lineales, o bien reducir todas las ecuaciones a una sola en función de una variable. En problemas ácido-base se utiliza el ion hidrógeno:

$$h = [\text{H}^+]$$

y se pone el balance de cargas en función de h . A partir de las constantes de protonación acumuladas:

$$[\text{HA}^-] = \beta_1 [\text{A}^{2-}] [\text{H}^+] = \beta_1 [\text{A}^{2-}] h$$

$$[\text{H}_2\text{A}] = \beta_2 [\text{A}^{2-}] [\text{H}^+]^2 = \beta_2 [\text{A}^{2-}] h^2$$

Sustituyendo en el balance de materia se obtienen las concentraciones en función de h :

$$C_A = [\text{A}^{2-}] + \beta_1 [\text{A}^{2-}] h + \beta_2 [\text{A}^{2-}] h^2$$

Despejando:

$$[\text{A}^{2-}] = \frac{C_A}{1 + \beta_1 h + \beta_2 h^2}$$

Y las otras especies:

$$[\text{HA}^-] = \beta_1 [\text{A}^{2-}] h = \frac{\beta_1 h}{1 + \beta_1 h + \beta_2 h^2} C_A$$

$$[\text{H}_2\text{A}] = \beta_2 [\text{A}^{2-}] h^2 = \frac{\beta_2 h^2}{1 + \beta_1 h + \beta_2 h^2} C_A$$

De la constante de autoprotólisis del agua tendremos:

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{h}$$

Sustituyendo en el balance de cargas:

$$C_B + h = \frac{K_w}{h} + \frac{\beta_1 h + 2}{1 + \beta_1 h + \beta_2 h^2} C_A$$

La resolución de esta ecuación permite obtener h y a partir de esta variable el resto de las concentraciones. La resolución numérica más segura se realiza utilizando el pH como variable en lugar de h y aplicando un método de minimización seguro como el método de la bisección.

Un tratamiento similar puede emplearse para resolver problemas de **formación de complejos**. Por ejemplo en la mezcla de un metal M en concentración C_M y un ligando L en concentración C_L , que forman tres complejos sucesivos ML, ML_2 y ML_3 . Se tienen 3 equilibrios de formación y 5 especies (el metal y el ligando libre y los tres complejos), por lo tanto necesitamos dos balances, en este caso, serán los de materia para el metal y el ligando:

$$C_M = [\text{M}] + [\text{ML}] + [\text{ML}_2] + [\text{ML}_3]$$

$$C_L = [\text{L}] + [\text{ML}] + 2 [\text{ML}_2] + 3 [\text{ML}_3]$$

Con las constantes de formación acumuladas y el balance de masas para el metal se obtienen las concentraciones de los complejos en función de la concentración de ligando de igual forma al caso que hemos visto del ácido. Sustituyendo en el balance del ligando queda:

$$C_L = l + \frac{\beta_1 l + 2\beta_2 l^2 + 3\beta_3 l^3}{1 + \beta_1 l + \beta_2 l^2 + \beta_3 l^3} C_M$$

donde la variable $l = [\text{L}]$.

Simplificaciones en equilibrios ácido base

Para resolver las ecuaciones anteriores se realizan simplificaciones con el fin de obtener una ecuación de segundo grado. Para ello, se deben eliminarse las especies con menos predominio, lo que puede hacerse con dos tipos de simplificaciones:

- Eliminar la concentración de OH^- en medio ácido o la de H^+ en medio básico en el balance de cargas. Adecuado para concentraciones iniciales suficientemente altas que den pH inferiores a 6.0 en disoluciones de ácidos y superiores a 8.0 en disoluciones de bases. Equivale a no considerar el equilibrio de autoprotólisis del agua.
- Eliminar especies que no predominen. Permite reducir el número de equilibrios y de términos $\beta_i h^i$ frente a otros de especies predominantes. También puede aplicarse en equilibrios de formación de complejos.

Por ejemplo:

Ácido o base fuerte: Directamente se obtiene una ecuación de segundo grado.

Ácido débil o base débil. Eliminar OH^- en medio ácido o H^+ en medio básico. En sistemas ácido-base múltiples, se considera solo el ácido o la base y su especie conjugada.

Disoluciones amortiguadoras: considerar solo las dos especies conjugadas y H^+ si el medio es ácido o bien OH^- si es básico.

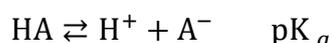
Especie intermedia: considerar solo tres especies, la intermedia y las dos contiguas.

El problema de este sistema es el tratamiento matemático y determinar el pH aproximado para poder realizar las simplificaciones.

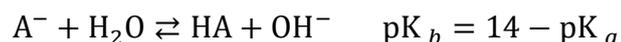
Por ello, en el estudio de las volumetrías es más conveniente utilizar los **balances de reacción**. El procedimiento es similar al anterior, pero enfocándolo desde el punto de vista del equilibrio predominante. En primer lugar, la reacción volumétrica es bastante cuantitativa por lo que conviene aplicar el **reactivo limitante** lo que nos dará información relevante para saber qué sistema ácido-base es el principal. Este procedimiento permite abordar el problema desde un punto de vista más químico. Los equilibrios principales debemos considerar son:



Acido débil monoprótico o poliprótico y disolución amortiguadora con $\text{pH} < 7$:



Base débil monoprótica o poliprótica y disolución amortiguadora con $\text{pH} > 7$:



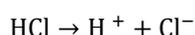
Especie intermedia: $2\text{HA}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{A} + \text{A}^{2-}$

Mezcla de ácido y base débiles compatibles: $2\text{HA} + \text{B}^- \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{HA}$

Veamos ejemplos de cada caso:

Problema 15: Determina el pH de las siguientes disoluciones de HCl de concentraciones 0.02 M y 5×10^{-8} M.

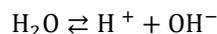
El ácido clorhídrico es un **ácido fuerte** en agua y estará totalmente disociado:



Lo que nos permite obtener una concentración inicial de iones hidronio:

$$[\text{H}^+]_0 = C_{\text{HCl}} = C_{\text{H}}$$

Esto afectará al equilibrio de disociación del agua:



Los balances de reacción serán:

$$[\text{H}^+] = C_{\text{H}} + x$$

$$[\text{OH}^-] = x$$

El pH se debe a la suma de la contribución del iones hidronio generados por el ácido fuerte (C_{H}) y los generados por el agua (x). En este problema el valor máximo es $x = 10^{-7}$ que es el valor en agua pura cuando no se ha añadido ácido fuerte, cualquier concentración de ácido fuerte reducirá este valor por Le Chatelier, por lo tanto, si la concentración de ácido fuerte es suficientemente alta ($>10^{-6}$ M), la disociación del agua será despreciable:

$$\text{Si } C_{\text{H}} \gg x \quad [\text{H}^+] \cong C_{\text{H}} \quad \text{pH} = -\log[\text{H}^+] = -\log 0.02 = 1.70$$

Para la segunda concentración obtendríamos un pH= 7.30, que es básico lo que es un error grave pues el agua impone la barrera de pH=7 como pH máximo de una disolución ácida. Por lo tanto, en este caso no se cumple la hipótesis de que $C_{\text{H}} \gg x$ y debe resolverse la constante de equilibrio:

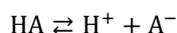
$$K_{\text{w}} = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = (C_{\text{H}} + x)x \quad x^2 + C_{\text{H}}x - 10^{-14} = 0$$

$$C_{\text{H}} = 5 \times 10^{-8} \quad x = 7.8 \times 10^{-8} \quad [\text{H}^+] = C_{\text{H}} + x = 5 \times 10^{-8} + 7.8 \times 10^{-8} \quad \text{pH} = 6.89$$

El mismo procedimiento es aplicable a una base fuerte. En el caso de especies fuertes la disociación del agua puede despreciarse salvo que el pH esté en el intervalo 6.0-7.0 para ácidos y 7.0-8.0 para bases.

Problema 16: Determina el pH de ácido fórmico ($\text{p}K_{\text{a}} = 3.74$) si la concentración es 0.1 M y si es 0.001 M.

El ácido fórmico es un **ácido débil**, pero si la concentración es suficiente para dar un $\text{pH} < 6.0$ no será necesario considerar el agua. Plantearemos el equilibrio y el diagrama de predominio:



Los balances de reacción:



$$[\text{HA}] = C - x$$

$$[\text{H}^+] = x$$

$$[\text{A}^-] = x$$

Sustituyendo en la constante de equilibrio y si suponemos que el ácido es débil, $x \ll C$:

$$K_{\text{a}} = \frac{x^2}{C - x} \cong \frac{x^2}{C} \quad x = [\text{H}^+] = \sqrt{K_{\text{a}} \times C} \quad \text{pH} = \frac{\text{p}K_{\text{a}} - \log C}{2}$$

Si el $\text{pH} < \text{p}K_{\text{a}} - 1$, se da por buena la aproximación pues el pH está dentro del área de predominio de HA. En caso contrario HA se habrá disociado en mayor proporción y el ácido no será suficientemente débil teniendo que resolverse la ecuación de segundo grado. Por ejemplo, para $C=0.1$ M:

$$C = 0.1 \quad \text{pH} = \frac{3.74 - \log 0.1}{2} = 2.37 < 2.74 \quad \text{correcto}$$

Pero en el caso de una concentración $C=0.001$ M:

$$C = 0.001 \quad \text{pH} = \frac{3.74 - \log 0.001}{2} = 3.37 > 2.74 \quad \text{incorrecto}$$

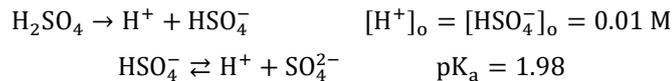
Hay que resolver la ecuación de segundo grado:

$$K_{\text{a}} = \frac{x^2}{C - x} \quad x^2 + 10^{-3.74}x - 10^{-3.74} \times 0.001 = 0 \quad x = 3.45 \times 10^{-4} \quad \text{pH} = 3.46$$

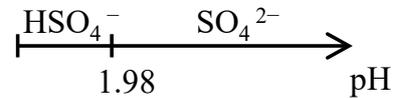
Además, debe cumplirse que el $\text{pH} < 6$ para poder eliminar la contribución de la disociación del agua.

Problema 17: pH de una disolución $C = 0.01 \text{ M}$ de H_2SO_4 .

El ácido sulfúrico tiene dos disociaciones, la primera es fuerte:



La primera disociación proporciona una concentración 0.01 M de protones por lo que el $\text{pH}=2$. En el diagrama de predominio vemos que a $\text{pH}=2$, se ha entrado en la zona de predominio del sulfato, luego el hidrogenosulfato se disociará. Los balances de reacción del equilibrio del hidrogenosulfato serán:



$$[\text{HSO}_4^-] = 0.01 - x$$

$$[\text{H}^+] = 0.01 + x$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = x$$

Sustituyendo en la constante:

$$K_a = \frac{(0.01 + x)x}{(0.01 - x)} = 10^{-1.98} = 0.01047$$

$$x^2 + (0.01 + 0.01047)x - 0.01 \times 0.01047 = 0 \quad x = 0.00424 \text{ M}$$

Estos son los protones producidos en la segunda disociación. Por lo tanto:

$$[\text{H}^+] = 0.01 + 0.00424 = 0.01424 \quad \text{pH} = 1.85$$

De igual forma se resuelve la mezcla de un ácido fuerte y un ácido débil. Cuando la concentración del ácido fuerte es alta o el $\text{p}K_a$ del débil es suficientemente elevado, el pH lo marca el ácido fuerte. Por ejemplo si la concentración de ácido sulfúrico fuese 0.1 la primera disociación daría un $\text{pH}=1$ prácticamente igual a 0.98 por lo que podría darse por bueno pues el hidrogenosulfato no se habrá disociado apreciablemente a ese pH .

Para resolver el problemas mediante el balance de cargas:

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{HSO}_4^-] + 2[\text{SO}_4^{2-}]$$

Despreciando la concentración de OH^- , pues el pH será menor de 2 , y sustituyendo de la constante de protonación:

$$h = \frac{K h + 2}{1 + K h} C$$

cuya resolución da el mismo resultado.

Problema 18: Disolución 0.1 M de acetato sódico, $\text{p}K_a (\text{HAc})=4.76$.

El acetato sódico se disocia completamente:



El acetato se hidroliza:



Los balances serán:

$$[\text{Ac}^-] = C_B - x$$

$$[\text{HAc}] = x$$

$$[\text{OH}^-] = x$$

Y de la constante de equilibrio:

$$K_b = \frac{[\text{HAc}][\text{OH}^-]}{[\text{Ac}^-]} = \frac{x^2}{C_B - x} \quad x^2 + K_b x - K_b C_B = 0$$

Si consideramos que la base es suficientemente **débil** y la concentración suficientemente elevada:

$$C \gg x \quad K_b \cong \frac{x^2}{C} \quad x = [\text{OH}^-] = \sqrt{K_b \times C} \quad \text{pOH} = \frac{\text{p}K_b - \log C}{2} \quad \text{pH} = 14 - \text{pOH}$$

Como $\text{p}K_b = 14 - \text{p}K_a$, también puede utilizarse directamente la ecuación:

$$\text{pH} = \frac{14 + \text{p}K_a + \log C}{2} = \frac{14 + 4.76 + \log 0.1}{2} = 8.88 > 5.76 \quad \text{Correcto}$$

Para que esta aproximación sea adecuada el pH debe estar claramente en la zona de predominio de la base, es decir $\text{pH} > \text{p}K_a + 1$. Además, el $\text{pH} > 8$ para poder eliminar la contribución de la disociación del agua.

Si lo resolvemos por balance de cargas:

$$[\text{Na}^+] + [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{Ac}^-]$$

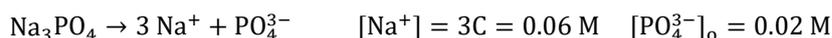
Eliminamos el H^+ pues es una base y sustituimos:

$$C_B = \frac{K_w}{h} + \frac{C_B}{1 + Kh}$$

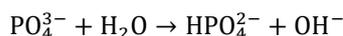
que da una ecuación de segundo grado y el mismo resultado que antes.

Problema 19: Determina el pH de una disolución de fosfato sódico 0.02 M

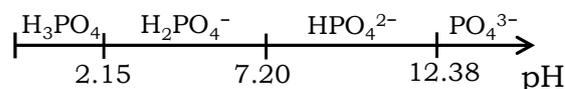
La disociación de la sal dará:



Y la reacción de basicidad del fosfato:



Planteamos el diagrama de predominio para el fosfato:



Es una base, si utilizamos la ecuación para una base débil:

$$\text{pH} = \frac{14 + \text{p}K_a + \log C}{2} = \frac{14 + 12.38 - 1.70}{2} = 12.34 < 13.38 \quad \text{Incorrecto}$$

No es una base débil. Planteamos los balances de reacción:

$$[\text{PO}_4^{3-}] = 0.02 - x$$

$$[\text{HPO}_4^{2-}] = x$$

$$[\text{OH}^-] = x$$

La constante de basicidad es:

$$\text{p}K_b = 14 - 12.38 = 1.62$$

Sustituyendo los balances en la constante:

$$K_b = 10^{-1.62} = 0.0240 = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}][\text{OH}^-]}{[\text{PO}_4^{3-}]} = \frac{x^2}{0.02 - x}$$

Se obtiene:

$$x^2 + 0.024 \times x - 4.8 \times 10^{-4} = 0 \quad \rightarrow \quad x = 0.0130$$

Por lo tanto::

$$[\text{OH}^-] = x = 0.0130 \text{ M}$$

Finalmente:

$$\text{pOH} = -\log(0.0130) = 1.89 \quad \rightarrow \quad \text{pH} = 14 - 1.89 = 12.11$$

Si se resuelve por el balance de cargas:

$$[\text{Na}^+] + [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + 2 [\text{HPO}_4^{2-}] + 3 [\text{PO}_4^{3-}]$$

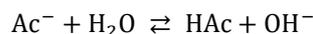
Eliminamos el H^+ pues es una base y solo conservamos las especies fosfato e hidrogenofosfato:

$$0.06 = \frac{K_w}{h} + \frac{2\beta_1 h + 3}{1 + \beta_1 h} 0.02$$

Se obtiene una ecuación de segundo orden.

Problema 20: Se prepara una disolución 0.08 M en ácido acético y 0.12 M en acetato sódico. Determina el pH sabiendo que $\text{p}K_a = 4.76$ para el ácido acético.

Tenemos una **disolución amortiguadora** en la que el ácido acético puede disociarse y el acetato hidrolizarse:



Considerando C_{HA} y C_{A} las concentraciones iniciales de ácido y base conjugados y x e y los grados de avance de las reacciones, los balances de reacción serán:

$$[\text{HAc}] = C_{\text{HAc}} - x + y$$

$$[\text{Ac}^-] = C_{\text{Ac}} + x - y$$

$$[\text{H}^+] = x$$

$$[\text{OH}^-] = y$$

Sustituyendo:

$$[\text{HAc}] = C_{\text{HAc}} - [\text{H}^+] + [\text{OH}^-]$$

$$[\text{Ac}^-] = C_{\text{Ac}} + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-]$$

Si las concentraciones de ácido y base iniciales son suficientemente grandes, como las especies son débiles, los grados de avance serán pequeños y:

$$C_{\text{HAc}} \text{ y } C_{\text{Ac}} \gg [\text{H}^+] \text{ y } [\text{OH}^-]$$

Entonces,

$$[\text{HAc}] \cong C_{\text{HAc}} \quad \text{y} \quad [\text{Ac}^-] \cong C_{\text{Ac}}$$

Operando con la constante de acidez:

$$K_a = \frac{[\text{Ac}^-][\text{H}^+]}{[\text{HAc}]} \quad \text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]} \cong \text{p}K_a + \log \frac{C_{\text{Ac}}}{C_{\text{HAc}}}$$

Si no se cumplen el criterio para hacer la simplificación se debe recurrir a resolver el equilibrio principal, que será el de acidez si el pH es ácido puesto que se generan protones respecto al agua y su grado de avance será positivo, o el de basicidad si el pH es básico pues se ha generado OH^- y el avance de la reacción de basicidad será positivo. En este caso:

$$\text{pH} = 4.76 + \log \frac{0.12}{0.08} = 4.94$$

Como:

$$C_{\text{HAc}} \text{ y } C_{\text{Ac}} \gg [\text{H}^+] \text{ y } [\text{OH}^-]$$

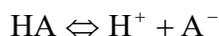
El resultado se considera correcto.

Problema 21: Se prepara una disolución 0.04 M en ácido dicloroacético y 0.06 M en dicloroacetato sódico. Determina el pH sabiendo que $\text{p}K_a = 1.30$ para este ácido.

En este caso:

$$\text{pH} = 1.30 + \log \frac{0.06}{0.04} = 1.48$$

Ahora $[\text{H}^+] = 0.033 \text{ M}$ que es del orden de magnitud de C_{HA} . Por ello, como el pH es ácido se resuelve el equilibrio de acidez:



Aplicando los balances de reacción:

$$[\text{HA}] = 0.04 - x$$

$$[\text{A}^-] = 0.06 + x$$

$$[\text{H}^+] = x = h$$

Sustituyendo en la constante de equilibrio:

$$K_{\text{a1}} = \frac{[\text{HA}^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{A}]} = \frac{(0.06 + h)h}{0.04 - h} = 10^{-1.3} = 0.050$$

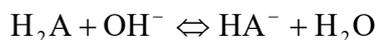
Que da lugar a una ecuación de segundo grado

$$h^2 + 0.11 \times h - 0.002 = 0$$

$$\text{Resolviendo } h = 0.0159 \text{ M} \quad \rightarrow \quad \text{pH} = -\log(h) = 1.80$$

Problema 22: Determina el pH de una disolución de ácido malónico ($\text{p}K_{\text{a1-2}} = 2.9, 5.7$) de concentración 0.1 M y NaOH de concentración 0.08 M.

Como hemos visto, en un ácido diprótico se producen tres equilibrios, las disociaciones del ácido y la del agua. En este caso como se añade una base fuerte, inicialmente se produce la reacción de neutralización del ácido que es cuantitativa:



El reactivo limitante es la base pues proporciona un grado de avance menor al del ácido:

$$x_{\text{H}_2\text{A}} = 0.10 \text{ M} \quad x_{\text{OH}^-} = 0.08 \text{ M}$$

Por lo tanto:

$$x = x_{\text{OH}^-} = 0.08 \text{ M}$$

De los balances de reacción tendremos:

$$[\text{H}_2\text{A}]_0 = 0.1 - x = 0.1 - 0.08 = 0.02 \text{ M}$$

$$[\text{HO}^-]_0 = 0.08 - x = 0.08 - 0.08 = 0$$

$$[\text{HA}^-]_0 = x = 0.08 \text{ M}$$

Vemos que se ha formado una disolución amortiguadora ácido malónico/hidrógenomalonato. Por ello se ha utilizado el subíndice "o" indicando que las concentraciones son las iniciales para la resolución de equilibrio siguiente. En este caso, la ecuación más simple para obtener el pH de una disolución amortiguadora es:

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{a}} + \log \frac{[\text{HA}^-]_0}{[\text{H}_2\text{A}]_0} = 2.9 + \log \frac{0.08}{0.02} = 3.502$$

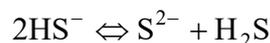
Como $[\text{H}_2\text{A}]_0$ y $[\text{HA}^-]_0 \gg [\text{H}^+]$ y $[\text{OH}^-]$ el resultado se considera correcto.

Problema 23: Especie intermedia anfótera. Determinar el pH de una disolución de hidrogenosulfuro sódico $C = 0.1 \text{ M}$.

El ácido sulfhídrico es un ácido diprótico:



La ecuación más sencilla para calcular el pH de una especie anfótera se obtiene al suponer que solo tiene lugar la reacción de desproporción:



los balances de reacción serán:

$$[\text{HS}^-] = C - 2x$$

$$[\text{S}^{2-}] = x$$

$$[\text{H}_2\text{S}] = x$$

luego bajo este supuesto se cumple que:

$$[\text{S}^{2-}] = [\text{H}_2\text{S}]$$

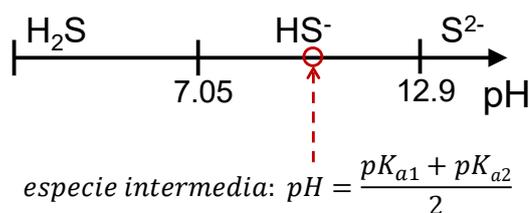
Sustituyendo de las constantes:

$$\frac{K_{a2}[\text{HS}^-]}{h} = \frac{[\text{HS}^-]h}{K_{a1}}$$

despejando:

$$h^2 = K_{a1} K_{a2} \rightarrow h = \sqrt{K_{a1} K_{a2}} \rightarrow \text{pH} = \frac{\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2}}{2} = \frac{7.05 + 12.9}{2} = 9.98$$

luego el pH será el **punto medio** entre los pK_{as} que delimitan su zona de predominio:



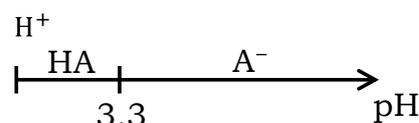
Cuando se **mezclan ácidos o bases**, el pH suele venir determinado por el más fuerte y concentrado cuya disociación inhibe la de los demás.

Problema 24: pH de una disolución C = 0.02 M de ácido perclórico y 0.15 M de ácido sulfanílico (pK_a=3.3).

El ácido perclórico es un ácido fuerte:



Su disociación proporciona una concentración 0.02 M de protones que produce un pH=1.7, en el diagrama de predominio del ácido sulfanílico a este pH predomina la especie protonada pues $1.7 < \text{p}K_{a1} - 1 = 3.3 - 1 = 2.3$ por lo que podemos dar por bueno el pH=1.7



La resolución más exacta incorpora la disociación del ácido débil:



Los balances de reacción:

$$[\text{HA}] = 0.15 - x$$

$$[\text{H}^+] = 0.02 + x$$

$$[\text{A}^-] = x$$

Sustituyendo en la constante:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{(0.02 + x)x}{(0.15 - x)} = 10^{-3.3} = 0.000501$$

$$x^2 + (0.02 + 0.000501)x - 0.15 \times 0.000501 = 0 \quad x = 0.00317$$

Estos son los protones producidos por el ácido débil. Por lo tanto:

$$[\text{H}^+] = 0.02 + 0.00317 = 0.02317 \quad \text{pH} = 1.64$$

En el caso de **mezclar ácidos y bases**, debemos ver si son compatibles o no. Serán compatibles si se solapan sus zonas de predominio compartiendo pH donde ambas predominan:

Problema 25: Mezcla de fluoruro en concentración C_B y ácido acético en concentración C_{HAc} .

En los diagramas de predominio se observa que ambas especies comparten zona de predominio entre pH 3.2 y 4.75, por lo que son compatibles. Al ser un ácido y una base la reacción principal será la neutralización:



La constante es pequeña y predominarán las especies iniciales pues el grado de avance será pequeño. De los balances de reacción:

$$[\text{HAc}] = C_{\text{HAc}} - x \cong C_{\text{HAc}}$$

$$[\text{F}^-] = C_F - x \cong C_F$$

$$[\text{Ac}^-] = x$$

$$[\text{HF}] = x$$

Por lo tanto:

$$[\text{Ac}^-] = [\text{HF}]$$

Sustituyendo de sus constantes:

$$K_{\text{aHA}} \frac{[\text{HAc}]}{[\text{H}^+]} = \frac{[\text{H}^+][\text{F}^-]}{K_{\text{aHB}}} \quad \rightarrow \quad [\text{H}^+]^2 = K_{\text{aHA}} K_{\text{aHB}} \frac{C_{\text{HA}}}{C_B}$$

$$\text{Si } C_B = C_{\text{HA}} \quad \text{pH} = \frac{\text{p}K_{\text{aHA}} + \text{p}K_{\text{aHB}}}{2}$$

El pH estará sobre el punto medio de los $\text{p}K_{\text{as}}$ de ambos, esto es el punto medio de su zona común.

Si se mezclan **especies no compatibles**, reaccionarán entre sí para dar especies compatibles. En este caso se aplica el reactivo limitante y si las concentraciones son iguales se forman las especies conjugadas y el problema es igual al anterior. Si no son iguales se forma una disolución amortiguadora de la especie en mayor concentración.

En las **volumetrías ácido base** se mezcla un ácido fuerte y una base débil o un ácido débil y una base fuerte que reaccionan cuantitativamente. Por ello, primero se aplica el **reactivo limitante** y con las concentraciones obtenidas se resuelve el sistema ácido-base resultante.

Problema 26: Calcular el pH obtenido al mezclar 25 mL de ácido acético 0.08 M con a) 25 mL de NaOH 0.10 M, b) 25 mL de NaOH 0.08 M y c) 25 mL de NaOH 0.06 M

a) En primer lugar, realizaremos la dilución:

$$C_{\text{HAc}} = \frac{0.08 \times 25}{25 + 25} = 0.04 \text{ M} \quad C_{\text{OH}^-} = \frac{0.1 \times 25}{25 + 25} = 0.05 \text{ M}$$

El hidróxido y ácido acético no son compatibles y reaccionarán cuantitativamente:



Los balances de grado de avance serán:

$$[\text{HAc}] = 0.04 - x$$

$$[\text{OH}^-] = 0.05 - x$$

$$[\text{Ac}^-] = x$$

El reactivo limitante es el HAc pues $C_{\text{HAc}} < C_{\text{OH}^-}$, luego $x = C_{\text{HAc}} = 0.04$, por lo tanto:

$$[\text{HAc}] = 0.04 - 0.04 \cong 0$$

$$[\text{OH}^-] = 0.05 - 0.04 = 0.01 \text{ M}$$

$$[\text{Ac}^-] = 0.04 \text{ M}$$

Luego tenemos una mezcla de base fuerte y base débil. La base fuerte dará un pH de:

$$\text{pH} = 14 + \log 0.01 = 12$$

A ese pH el acetato no se protona.

b) Dilución:

$$C_{\text{HAc}} = \frac{0.08 \times 25}{25 + 25} = 0.04 \text{ M} \quad C_{\text{OH}^-} = \frac{0.08 \times 25}{25 + 25} = 0.04 \text{ M}$$

Están en proporciones estequiométricas pues $x = C_{\text{HAc}} = C_{\text{OH}^-} = 0.04$. Por lo tanto:

$$[\text{HAc}] = 0.04 - 0.04 = 0$$

$$[\text{OH}^-] = 0.04 - 0.04 = 0 \text{ M}$$

$$[\text{Ac}^-] = 0.04 \text{ M}$$

Se tiene una disolución de acetato, base débil. Resolvemos el equilibrio de basicidad:

$$\text{pOH} = \frac{9.24 - \log 0.04}{2} = 5.32 \quad \text{pH} = 14 - 5.32 = 8.68$$

Como $\text{pH} = 8.68 > 5.76$ y > 8.0 se acepta el resultado.

c) En primer lugar, realizaremos la dilución:

$$C_{\text{HAc}} = \frac{0.08 \times 25}{25 + 25} = 0.04 \text{ M} \quad C_{\text{OH}^-} = \frac{0.06 \times 25}{25 + 25} = 0.03 \text{ M}$$

El reactivo limitante es el OH^- pues $C_{\text{OH}^-} < C_{\text{HAc}}$, luego $x = C_{\text{OH}^-} = 0.03$, por lo tanto:

$$[\text{HAc}] = 0.04 - 0.03 = 0.01 \text{ M}$$

$$[\text{OH}^-] = 0.03 - 0.03 = 0$$

$$[\text{Ac}^-] = 0.03 \text{ M}$$

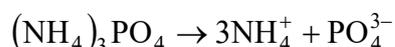
Se ha formado una disolución amortiguadora por lo tanto:

$$\text{pH} = 4.76 + \log \frac{0.03}{0.01} = 5.24 \quad [\text{H}^+] = 10^{-5.24} \ll 0.01 \quad \text{Correcto}$$

Para finalizar veamos otro ejemplo donde se forma una disolución amortiguadora:

Problema 27: Determina el pH de una disolución de fosfato amónico 0.05 M.

La sal se disociará completamente:



Luego inicialmente $C_{\text{NH}_4} = 0.15 \text{ M}$ y $C_{\text{PO}_4} = 0.05 \text{ M}$

La resolución exacta de este sistema es compleja pues el fosfato puede experimentar tres protonaciones y el amonio una disociación. El balance de cargas será:

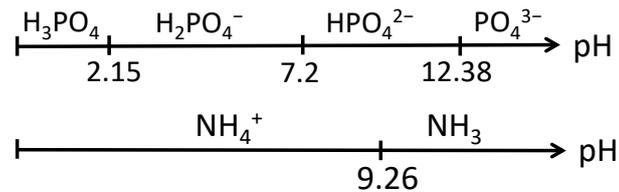
$$[\text{NH}_4^+] + [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + 2[\text{HPO}_4^{2-}] + 3[\text{PO}_4^{3-}]$$

que sustituyendo en función de la concentración de H^+ :

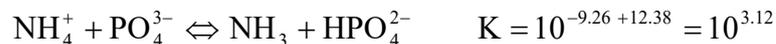
$$\frac{K_h}{1 + K_h} C_{\text{NH}_4^+} + h = \frac{K_w}{h} + \frac{\beta_2 h^2 + 2\beta_1 h + 3}{1 + \beta_1 h + \beta_2 h^2 + \beta_3 h^3} C_{\text{PO}_4^{3-}}$$

La resolución numérica de esta ecuación da $\text{pH} = 8.96$

Sin embargo, para comprender el sistema ácido base es mejor utilizar los diagramas de predominio:



Como vemos el amonio y el fosfato no son compatibles, pues no comparten ninguna zona de pH común, luego reaccionarían para producir hidrogenofosfato y amoniaco que si son compatibles:



$$[\text{NH}_4^+] = 0.15 - x$$

$$[\text{PO}_4^{3-}] = 0.05 - x$$

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

$$[\text{HPO}_4^{2-}] = x$$

El reactivo limitante es el fosfato y $x = 0.05$, por lo tanto las concentraciones ahora serán:

$$[\text{NH}_4^+] = 0.15 - 0.05 = 0.1 \text{ M}$$

$$[\text{PO}_4^{3-}] = 0.05 - 0.05 = 0$$

$$[\text{NH}_3] = 0.05 \text{ M}$$

$$[\text{HPO}_4^{2-}] = 0.05 \text{ M}$$

Vemos que se ha formado una disolución amortiguadora amonio/amoniaco cuyo pH será:

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{C_A}{C_{\text{HA}}} = 9.26 + \log \frac{0.05}{0.1} = 8.96$$

Como C_A y $C_{\text{HA}} \gg [\text{H}^+]$ y $[\text{OH}^-]$ el resultado se considera correcto.

Resumiendo, hemos desarrollado unas ecuaciones simplificadas para estimar el pH de una disolución ácido-base según sus características:

■ Ácido fuerte $[\text{H}^+] \cong C_H$ $\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = -\log C_H$

■ Ácido débil C_{HA} $\text{pH} = \frac{\text{pK}_a - \log C_{\text{HA}}}{2}$

■ Base débil C_B $\text{pOH} = \frac{\text{pK}_b - \log C_B}{2} \rightarrow \text{pH} = \frac{14 + \text{pK}_a + \log C_B}{2}$

- Ácido y base conjugados C_{HA}, C_A

$$pH = pK_a + \log \frac{C_A}{C_{HA}}$$

- Especie intermedia

$$pH = \frac{pK_{a,base} + pK_{a,ácido}}{2}$$

- Ácido y base no conjugadas compatibles

$$pH = \frac{pK_{a,base} + pK_{a,ácido}}{2}$$

Este pH estimado nos situará en una zona del diagrama de predominio para conocer las especies que predominan y ver si las simplificaciones realizadas en cada caso son adecuadas o debemos resolver el problema de forma más exacta.