

GUÍA DE ESTUDIO

PARA

QUÍMICA II

Código: 559

**Elaborada por:
MÁSTER FERNANDO CORRALES**

2006

Producción académica, asesoría metodológica
y corrección de estilo:

M. L. Ana Beatriz Picado

Encargado de Cátedra:

M. Sc. Roberto Bravo

Esta guía de estudio ha sido confeccionada para ser utilizada en el curso de *Química II* (código 559) que imparte la UNED en la carrera de *Enseñanza de las ciencias naturales* (código 27), nivel de profesorado (bloque C).

ÍNDICE DE CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	
Importancia de la guía de estudio.....	
Estructura y contenido del curso.....	
Tema 1. GASES	
Lectura para este tema.....	
Objetivo general.....	
Objetivos específicos.....	
Orientaciones.....	
Ejercicios de autoevaluación.....	
Tema 2. LÍQUIDOS Y SÓLIDOS	
Lectura para este tema.....	
Objetivo general.....	
Objetivos específicos.....	
Orientaciones.....	
Ejercicios de autoevaluación.....	
Tema 3. DISPERSIONES	
Lectura para este tema.....	
Objetivo general.....	
Objetivos específicos.....	
Orientaciones.....	
<i>Dispersiones o mezclas</i>	
Mezclas homogéneas.....	
Mezclas heterogéneas.....	
Coloides.....	
<i>Definiciones</i>	
<i>Diluciones</i>	
<i>Fórmulas para expresar las concentraciones</i>	
Ejercicios de autoevaluación.....	
Tema 4. ESPONTANEIDAD	
Lectura para este tema.....	
Objetivo general.....	

Objetivos específicos.....

Orientaciones.....

Definiciones.....

Ejercicios de autoevaluación.....

Tema 5. CINÉTICA Y EQUILIBRIO QUÍMICO.....

Lectura para este tema.....

Objetivo general.....

Objetivos específicos.....

Orientaciones.....

Cinética química.....

Equilibrio químico.....

Ejercicios de autoevaluación.....

Tema 6. ÁCIDOS Y BASES.....

Lectura para este tema.....

Objetivo general.....

Objetivos específicos.....

Orientaciones.....

Teoría de Arrhenius y Ostwald.....

Teoría de Brönsted y Lowry.....

Teoría de Lewis.....

Medida de la fuerza de ácidos o bases.....

Cómo estimar la concentración de H^+ y OH^- en diferentes disoluciones

Anfoterismo.....

Efecto del ion común.....

Aplicaciones de los equilibrios ácido-base.....

 Disoluciones amortiguadoras.....

 Valoraciones ácido-base o volumetrías de neutralización.....

Ejercicios de autoevaluación.....

Tema 7. REACCIONES DE REDUCCIÓN-OXIDACIÓN.....

Lectura para este tema.....

Objetivo general.....

Objetivos específicos.....

Orientaciones.....

Las reacciones de oxidación-reducción.....

Ejercicios de autoevaluación.....

RESPUESTAS A LOS EJERCICIOS DE AUTOEVALUACIÓN.....
ANEXO.....
BIBLIOGRAFÍA.....

ÍNDICE DE CUADROS Y FIGURAS

- Cuadro 1. Lista de videos con la resolución de ejercicios
- Cuadro 2. Lista de videos de las prácticas de laboratorio
- Cuadro 3. Ley de los gases, según el comportamiento de las variables P, V, n, T
- Cuadro 4. Tipo de fuerza interpartículas, según el tipo de partículas que interaccionan
- Figura 1. Clasificación de la materia
- Cuadro 5. Tipos de coloides
- Cuadro 6. Ejemplos de mezclas o dispersiones
- Figura 2. Disociación de una sustancia en un 50%
- Cuadro 7. Fórmula que expresa cada una de las propiedades coligativas
- Cuadro 8. Reacciones químicas cotidianas
- Cuadro 9. Orden de una reacción, de acuerdo con la ecuación que rige su velocidad
- Cuadro 10. Sustancias que afectan la velocidad de reacción
- Cuadro 11. Estimación del valor de $[H^+]$ y $[OH^-]$
- Cuadro 12. Estimación del valor de pH o pOH
- Cuadro 13. Características de las disoluciones de sales
- Cuadro 14. Valor de K y E°_{celda} de acuerdo con la espontaneidad de la reacción
- Cuadro 15. Diferencias entre las celdas galvánica y electrolítica

INTRODUCCIÓN

IMPORTANCIA DE LA GUÍA DE ESTUDIO

Usted estudia en un sistema de educación a distancia. Una de las premisas de este sistema es que el proceso de aprendizaje se realice de la forma más autosuficiente posible. El propósito de esta guía no es agregar lecturas al curso, que se sumen al enorme trabajo que –ya de por sí– significa este curso, sino más bien ayudarle a “navegar” de una forma eficaz por los distintos temas y materiales que el curso ofrece.

En el curso de Química II, que ofrece la UNED, el libro base seleccionado, en adelante llamado “el texto”, es *Química*, del autor Raymond Chang, editado en México por la McGraw-Hill en el 2003 (séptima edición). El texto fue escrito para ser utilizado bajo otra modalidad de enseñanza; sin embargo, en cada capítulo cuenta con elementos didácticos generales muy útiles, como son:

- Ejemplos resueltos.
- Una lista de palabras clave del capítulo con su definición al final del texto (en el glosario).
- Un resumen final del capítulo.
- Una lista de preguntas y problemas, ordenados por secciones; algunos traen las respuestas al final del texto.

No se justifica –desde el punto de vista del contenido– adicionar material a este texto, pero, por la modalidad a distancia, se requiere reforzar la explicación de la ciertos aspectos.

Para iniciar el estudio del contenido de este curso, se debe tener dominio de los temas de Química I:

1. Materia y mediciones.
2. Estructura atómica.
3. Periodicidad y ordenamiento periódico.
4. Teoría de enlace y estructura de los compuestos.
5. Nomenclatura inorgánica.
6. Reacciones químicas y estequiometría.
7. Termodinámica.

El contenido del curso se complementa con la realización de doce prácticas de laboratorio, que se incluyen en el *Manual de experimentos de laboratorio para Química I y II* (Corrales, 2003).

Entre los recursos que la institución pone a su alcance para el mejor desempeño en el curso se encuentran, además del texto y esta guía de estudio, video-casetes con **problemas resueltos** del texto Masterton (1987), muy similares a los del Chang y que cubren todo el curso; además, videocasetes con **doce prácticas de laboratorio** que serán evaluadas en su totalidad. Estos recursos forman parte de la unidad didáctica modular que se le entrega. También, usted cuenta con tutorías presenciales y el PADD (Programa de Apoyo Didáctico a Distancia) para consultar las dudas que le surjan con respecto a los contenidos del curso. Con el fin de obtener un mayor provecho de ellas, debe estudiar *previamente* los temas que correspondan –según el cronograma– e identificar los aspectos concretos que no comprenda.

A continuación, se ofrece la lista de los videos con la resolución de ejercicios y la lista de los videos con las prácticas de laboratorio.

Cuadro 1
Lista de videos con la resolución de ejercicios

N° DE VIDEO	N° DE TEMA	TEMA	N° DE CLASES
465	I	Propiedades físicas de los gases	2
466	II	Líquidos y sólidos	2
467	III	Disoluciones	1
468	IV	Espontaneidad de las reacciones	2
469	V	Velocidad de reacción / Equilibrio químico	2
470	VI	Ácidos y bases / Equilibrios ácidos y bases	1

Cuadro 2
Lista de videos de las prácticas de laboratorio

PRÁCTICA	TÍTULO	NOTAS
13	Las reacciones de los metales	Estudiar el video
14	Estructuras de los elementos y los compuestos	No tiene video Se realiza
15	Estequiometría	Estudiar el video
16	Los estados de agregación y los cambios de fase	Se realiza
17	Difusión de gases	Se realiza
18	Ley de Boyle	Se realiza
19	Estudio de las disoluciones	Estudiar el video
20	La velocidad de reacción y el equilibrio químico	Estudiar el video
21	Los ácidos y las bases	Se realiza
22	Determinación cualitativa del pH	Estudiar el video
23	Efecto de ion común en sales poco solubles	Se realiza
24	Las reacciones de reducción oxidación	Estudiar el video

NOTA: La práctica 14 se ensaya en la casa y se realiza en el laboratorio; el estudiante aporta los materiales.

Los videos de cada práctica deben ser vistos y estudiados con cierta anticipación a la realización de la misma con el fin de informarse sobre los detalles y particularidades del experimento, lo que aumenta las posibilidades de éxito en su ejecución.

Recomendación

El proceso de aprendizaje es distinto en cada persona y la utilización de estos recursos también varía de acuerdo con las necesidades del estudiante, por ejemplo, los videos pueden ser vistos individualmente o en grupos, en forma continua o por partes, según se considere necesario. Se recomienda verlos con actitud reflexiva y tratar de evacuar las dudas que le surjan.

ESTRUCTURA Y CONTENIDO DEL CURSO

Para exponer el contenido general del curso a través de una secuencia lógica y con claridad, el material se ha distribuido en siete temas. Estos **temas** son:

1. Gases.
2. Líquidos y sólidos.
3. Disoluciones.
4. Espontaneidad de las reacciones.
5. Equilibrio químico y velocidad de reacción.
6. Ácidos y bases.
7. Reacciones de oxidación y reducción (electroquímica).

En Química II, con base en el comportamiento de la materia en el nivel microscópico (estudiado en Química I), se aborda la materia desde la perspectiva macroscópica. En los temas 1 y 2 del curso, se hace una descripción de los tres **estados de agregación** clásicos de la materia: de sus propiedades, así como de las relaciones cualitativas y cuantitativas que los gobiernan. En el tema 3, se desarrollan algunas particularidades de la materia, específicamente de las **mezclas**.

Estos tres temas se refieren prioritariamente a la materia en un **estado no dinámico** (con fines didácticos, se asume que las sustancias existen y permanecen sin cambiar indefinidamente). Los temas siguientes, remiten a los **cambios químicos** (reacciones) sufridos por la materia.

El tema 4 corresponde al capítulo 18 del texto, y señala las **causas intrínsecas** por las cuales ocurren las reacciones. El tema 5, que corresponde a los capítulos 13 y 14 del texto explica la **velocidad** y el avance de una reacción, como consecuencia de **factores externos**. Los temas 6 y 7 se refieren a **tipos particulares de reacciones**, sus características, ventajas y aplicaciones. El estudiante debe dominar los subtemas indicados en el índice de contenidos de cada capítulo del texto y los objetivos que se detallan a continuación.

Es importante aclarar que los contenidos desarrollados en las secciones del texto denominadas *La química en acción* **no** se incluyen en las evaluaciones regulares del curso, aunque pueden ser objeto de algún tipo de evaluación por parte del tutor, previo aviso.

Tema 1

LOS GASES

LECTURA PARA ESTE TEMA

Del texto, el capítulo 5, *Gases*, con excepción de las páginas 183, 184, 185 y 186.

OBJETIVO GENERAL

Explicar el comportamiento general de los gases y sus desviaciones respecto al modelo ideal, en términos de las variables volumen, presión, temperatura y cantidad de partículas.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Al finalizar el estudio de este capítulo, usted, entre otras habilidades, será capaz de:

1. Describir las características generales de los gases.
2. Explicar el concepto de presión y la forma de medirla.
3. Aplicar las relaciones entre volumen, moles, temperatura y presión.
4. Establecer las relaciones entre cada una de las variables de un gas, cuando otras permanecen constantes.
5. Relacionar el comportamiento de los gases con la masa molar y la densidad.
6. Realizar cálculos estequiométricos con base en las reacciones en las que intervienen gases.
7. Interpretar la teoría cinética de los gases.
8. Citar la ecuación de Van der Waals.

ORIENTACIONES

¿Qué es un gas? Los gases no son un tipo particular de sustancias, que existen siempre con las características particulares del gas; el estado gaseoso de una sustancia es uno de los tres de agregación clásicos –sólido, líquido y gaseoso– en los que cualquier sustancia se puede presentar, de acuerdo con la condiciones existentes. Además, se ha determinado la existencia de otros estados, tales como el plasma y los fluidos supercríticos, pero, en este curso interesan, específicamente, los gases (en el tema 1), los líquidos y los sólidos (en el tema 2).

Una buena parte de las sustancias existentes en el universo podrían existir como gases si –como se mencionó– se les proporciona las condiciones adecuadas de temperatura y presión. (*Ver secciones 11.8 y 11.9 del texto*). En el estado gaseoso es posible identificar algunas propiedades microscópicas y macroscópicas típicas; las principales se señalan a continuación.

Propiedades macroscópicas de los gases:

- Densidad baja, menos de 20 g/l.
- Viscosidad baja.
- Ocupan todo el volumen del recipiente.
- Su forma es la del recipiente.
- Compresibilidad alta.
- Volumen, cantidad de sustancia, presión y temperatura mutuamente dependientes.
- Transparentes (generalmente) o levemente coloreados.

Propiedades microscópicas de los gases:

- Gran espacio interpartículas.
- Alta movilidad de sus partículas.
- Baja efectividad de las atracciones interpartículas.

En el estudio de los gases fue necesaria la utilización de un modelo teórico para describir su comportamiento general; este modelo no corresponde al comportamiento particular o real de cada gas. Los gases reales, dependiendo de su naturaleza y las condiciones, pueden desviarse en mayor o menor grado de la descripción dada en el modelo general, al cual se le ha denominado **gas ideal** (*ver sección 5.8*). En este tema se estudia el comportamiento ideal como si fuera

aplicable a cualquier gas: el texto desarrolla las distintas secciones del capítulo 5, *Gases*, suponiendo que todos los gases exhiben un comportamiento ideal. El modelo de gas ideal es un modelo matemático que relaciona cuatro variables como se indica a continuación.

$$P V = n R T \text{ (Ecuación 5.1)}$$

En la cual:

P = Presión del gas.

V = Volumen del recipiente.

n = Cantidad de sustancia o número de partículas en moles.

R = Constante de los gases = 8,3 kPa ℓ / (K mol) o 0,082 ℓ atm / (K mol).

T = Temperatura absoluta del gas en K.

La interpretación de esta relación en términos del fenómeno físico de los gases es lo que se conoce como **la teoría cinética de los gases** (*ver sección 5.7 del texto*).

Como $n = m/MM$, la relación del gas ideal se puede expresar de la siguiente manera:

$$P V = \frac{m}{MM} R T \text{ (Ecuación 5.2)}$$

En la cual:

m = Masa en gramos.

MM = Masa molar en gramos por mole.

Finalmente si se despeja **R**, que es una constante, la relación se expresa como:

$$R = \frac{P V}{n T} \text{ (Ecuación 5.3)}$$

Esto significa que, para cualquier evento o situación en que se encuentre un gas confinado (desde la perspectiva de gas ideal), la combinación de las cuatro variables en esta relación siempre va generar el mismo valor **R**, lo cual permite comparar situaciones distintas para gases ideales confinados, como se muestra a continuación:

$$\frac{P_1 V_1}{n_1 T_1} = \frac{P_2 V_2}{n_2 T_2} \quad (\text{Ecuación 5.4})$$

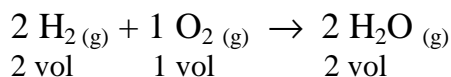
Cuando una o más de las variables permanecen fijas o constantes, se omiten en la ecuación para dar origen a nuevas relaciones, según se detallan en el siguiente cuadro.

Cuadro 3
Ley de los gases, según el comportamiento de las variables P, V, n, T

<i>P</i>	<i>V</i>	<i>n</i>	<i>T</i>	<i>Ley</i>	<i>Proceso</i>	<i>Página del texto</i>
Variable	Variable	Fijo	Fija	Ley de Boyle	Isotérmico	159
Fija	Variable	Fijo	Variable	Ley de Charles	Isobárico	163
Fija	Variable	Variable	Fija	Ley de Avogadro	Isocórico	165
Variable	Variable	Fijo	Variable	Ley combinada	-----	No se describe
Variable	Variable	Variable	Variable	Ley de los gases	-----	166

En todos los casos, sea con la ecuación 5.1, la 5.2 o la 5.4, se puede calcular una de las variables involucradas a partir del conocimiento de las demás. De esta manera, despejando adecuadamente en la ecuación 5.2, es posible calcular la masa molar (si se conocen los valores de los otros parámetros), y la densidad de un gas, según se detalla en las páginas 170 y 171 (*ver sección 5.4*).

En Química I, usted aprendió a realizar cálculos estequiométricos con base en los coeficientes de la ecuación que representa la reacción química. Estos coeficientes pueden corresponder a moléculas, átomos o iones, pero también a moles de partículas, según convenga. La Ley de Avogadro permite establecer relaciones estequiométricas a partir de volúmenes (se puede trabajar con volúmenes, en lugar de moles o número de partículas):



El fundamento de esta ley es que *un volumen dado de cualquier gas con comportamiento ideal tiene un mismo número de partículas* (*ver sección 5.5*). Dos

volúmenes de hidrógeno gas con un volumen de oxígeno gas, ambos a iguales condiciones de temperatura y presión, reaccionan en forma estequiométricamente equivalente para producir dos volúmenes de agua gaseosa.

Dos volúmenes iguales de gases ideales distintos, a igual temperatura y presión, poseen el mismo número de partículas, en otras palabras, el comportamiento de cualquier gas solo depende del número de moles de gas. De manera que, cuando se tiene una mezcla de gases ideales, es imposible diferenciar cada uno; la presión total de la mezcla es proporcional al número total de moles de gas en la mezcla y la presión de cada gas también es igualmente proporcional a los moles de cada gas. Esto se establece y se explica por la Ley de Dalton en la *sección 5.6*.

Lo explicado en este tema, como se indicó, está basado en el comportamiento ideal, que se presenta en mayor grado cuando los gases están sometidos a bajas presiones y altas temperaturas. Se han hecho algunos intentos de aproximarse al comportamiento real de cada gas; el resultado de uno de ellos es la ecuación de **van der Waals**. (Ver *sección 5.8*).

EJERCICIOS DE AUTOEVALUACIÓN

Selección. Analice todas las opciones en cada pregunta y marque las correctas. (Pueden ser varias).

- Una presión de 150 000 Pa (pascuales) corresponde, en mm Hg, a:
 - 1,48.
 - 513,4.
 - 1 125.
 - $8,9 \times 10^{-4}$.
- Se tiene un globo hermético con 2 kilogramos de oxígeno, ¿en cuál de los siguientes ambientes presenta un mayor volumen? (Suponga que la temperatura es la misma para todos los casos).
 - El fondo del océano.
 - El nivel del mar.
 - La cima del monte Everest.
 - La luna.

3. Con respecto a los gases ideales, se puede afirmar que:
- Al igual que los gases reales son muy compresibles.
 - Su presión aumenta si el volumen disminuye isotérmicamente.
 - Cumplen con la Ley de Avogadro.
 - Cumplen con la relación $P V = n R T$.

Desarrollo

- Una muestra de gas natural contiene 5,1 moles de metano, CH_4 , 0,79 mol de etano, C_2H_6 , y 0,37 mol de propano, C_3H_8 . Si la presión total de la muestra es 205 kPa, calcule las presiones parciales de cada gas.
- Calcule el volumen de 500 moles de helio a TPN, y a 1,5 atm y 0 K. Comente la diferencia en el volumen entre las dos condiciones.
- Se afirma que no todos los postulados de la teoría cinética son válidos. Analícelos y explique el porqué de esta afirmación.

LÍQUIDOS Y SÓLIDOS

LECTURA PARA ESTE TEMA

Del texto, el capítulo 11, *Las fuerzas intermoleculares y los líquidos sólidos*, con excepción de las páginas 432, 433, 434, 435, 436 y 437.

OBJETIVO GENERAL

Explicar el comportamiento de las sustancias en función de su estado de agregación y de algunas variables, como fuerzas, temperatura y presión.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Al finalizar el estudio de este capítulo, usted, entre otras habilidades, será capaz de:

1. Reconocer la importancia de los diferentes tipos de fuerza interpartículas en las propiedades de las sustancias.
2. Predecir el tipo de fuerza que se establece entre dos sustancias a partir del conocimiento de su estructura.
3. Explicar el concepto de cristalinidad a partir de las características geométricas de las sustancias que la presentan.
4. Explicar las diferencias entre los distintos tipos de sólidos existentes:
 - Sólidos cristalinos iónicos.
 - Sólidos cristalinos covalentes.
 - Sólidos cristalinos moleculares.
 - Sólidos cristalinos metálicos.
 - Sólidos amorfos.
5. Interpretar los diagramas de estados de agregación.

ORIENTACIONES

Este tema y el anterior se complementan, ya que los gases, los líquidos y los sólidos constituyen los tres estados de agregación clásicos. En las primeras secciones del capítulo 11 del texto, se establece la relación de los estados de agregación de las sustancias covalentes con las fuerzas intermoleculares y la estructura. Además, se analizan las fuerzas ion-molécula. La *sección 11.1* describe algunas propiedades macroscópicas y microscópicas de los estados sólido y líquido, como parte de la teoría cinética molecular. La *sección 11.2* describe los tipos de fuerzas intermoleculares (interpartículas) e intramoleculares (intrapartícula), según se detalla a continuación.

Cuadro 4
Tipo de fuerza interpartículas, según el tipo de las partículas que interactúan

<i>Tipo de fuerza</i>	<i>Partícula 1</i>	<i>Partícula 2</i>	<i>Ejemplos</i>
Dipolo-dipolo	Covalente polar	Covalente polar	HCl, acetona
Ion-dipolo	Iónica	Covalente	Sales en agua
Dispersión	Covalente no polar	Covalente no polar	Metano, hidrógeno
Puente de hidrógeno	Covalente con O–H F–H N–H	Covalente con –O –F –N	Agua Alcoholes Amoníaco
Enlace iónico	Iónico	Iónico	Sales y bases
Enlace metálico	Metal	Metal	Cobre, hierro

En el hielo, el agua líquida y el vapor de agua, el tipo de fuerza es siempre *puente de hidrógeno* (sin importar el estado de agregación), a pesar de que la magnitud y eficacia de una fuerza interpartículas influye en el estado de agregación de una sustancia tal y como se señala en la *sección 11.2*.

En la *sección 11.3*, se procura relacionar algunas propiedades de los líquidos con las fuerzas interpartículas.

En las *secciones 11.6 y 11.7*, los sólidos se clasifican en cristalinos y amorfos. La cualidad de un sólido de ser cristalino, o sea, su *cristalinidad*, no se debe confundir, como ocurre con frecuencia, con la transparencia, pues la cristalinidad se refiere a un ordenamiento casi perfecto de las partículas del sólido, de acuerdo

con patrones geométricos bien definidos, y que genera macropartículas con elementos también bien definidos geoméricamente. La unidad mínima representativa de los cristales se denomina *celda unitaria*; existen 7 tipos de celdas unitarias, como se explica en la *sección 11.4*. Cada tipo de celda tiene sus particularidades geométricas y de empaque.

Los tipos de sólidos cristalinos existentes, que se estudian en la *sección 11.6* y se describen en el cuadro 11.4, son:

- Sólidos iónicos.
- Sólidos cristalinos covalentes.
- Sólidos cristalinos moleculares.
- Sólidos cristalinos metálicos.

El cuadro en cuestión se puede complementar con los sólidos no cristalinos o amorfos, para hacer referencia a los sólidos en general. Dentro de los sólidos amorfos existe un grupo que se denomina polímeros (el texto los menciona en el capítulo 25, *Polímeros orgánicos sintéticos y naturales*, pero no son tema de estudio de este curso). En los polímeros, se puede encontrar un cierto grado de ordenamiento en las estructuras, por lo que es posible hablar de un grado de cristalinidad; no obstante, en términos generales, se clasifican como amorfos.

En el tema anterior se mencionó que el estado de agregación de una sustancia no está asociado a la sustancia ni a su naturaleza química, sino que puede alcanzarse un estado u otro por elección de adecuados valores de temperatura y presión, en otras palabras, muchas sustancias pueden existir en cualquiera de los tres estados de agregación si se les aplica la presión y la temperatura adecuadas; sin embargo, algunas sustancias se pueden descomponer antes de cambiar de estado.

Desde luego, comúnmente el hierro se presenta sólido, el alcohol líquido y el oxígeno gaseoso, pero no necesariamente ese es su estado de agregación permanente; ellos presentan esos estados en ciertas condiciones que se llaman condiciones normales (PTN) y que consisten en una presión de 101,3 kPa (1 atm) y una temperatura cercana a los 25 °C. Bajo esta premisa, la *sección 11.8* analiza todas las implicaciones que conllevan los cambios de estado de agregación en relación con los siguientes aspectos:

- Presión de vapor.
- Temperatura.

- Presión.
- Calor de vaporización.
- Calor de fusión.
- Temperatura de fusión.
- Punto de ebullición.
- Condiciones críticas.
- Equilibrio de fases o estados de agregación.

Finalmente, estas relaciones se pueden resumir en un diagrama conocido con el nombre de *diagrama de fases* y que muestra, en términos de temperatura en el eje X y presión en el eje Y, lo siguiente:

- Valores (T, P) correspondientes al estado sólido.
- Valores (T, P) correspondientes al estado líquido.
- Valores (T, P) correspondientes al estado gas.
- Línea de equilibrio de las fases sólido-líquido.
- Línea de equilibrio de las fases líquido-gas.
- Línea de equilibrio de las fases sólido-gas.
- Punto triple.
- Temperatura y presión críticas (punto crítico).
- Temperatura de fusión normal.
- Temperatura de ebullición normal.

Estos aspectos que muestra el diagrama se explican en la *sección 11.9*.

Durante el análisis de esta temática se presentan algunos tópicos cuantitativos que requieren cálculos sencillos. Estos tópicos y sus cálculos se indican a continuación.

1. Relación entre temperatura y presión de vapor; ecuación de Clausius–Clapeyron. Cuando se refiere a dos estados (1 y 2) de la sustancia, puede expresarse como:

$$\ln \frac{P_1}{P_2} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \left[\frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2} \right]$$

En la cual:

P_1 = Presión de vapor inicial.

P_2 = Presión de vapor.

ΔH_{vap} = Calor molar de vaporización.

T_1 = Temperatura inicial.

T_2 = Temperatura final.

Se aplica tal y como se ilustra en el *ejemplo 11.7*.

2. Transferencia de calor en calentamientos y en cambios de estado. Cuando una sustancia es calentada, el calor absorbido por esta sustancia se manifiesta como un aumento en su temperatura, y la cantidad de calor transferido se puede calcular a partir de la siguiente relación:

$$Q = m s \Delta T$$

En la cual:

q = Calor transferido.

m = Masa de sustancia a calentar.

s = Calor específico o capacidad calórica másica.

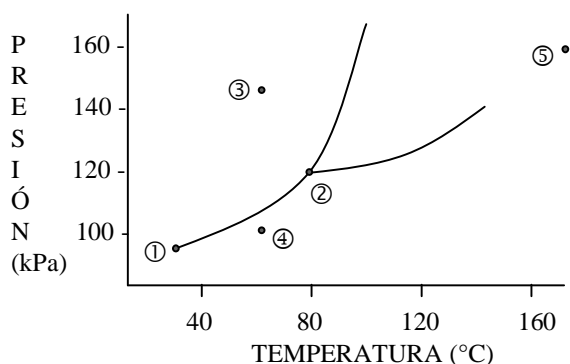
ΔT = Incremento o variación de temperatura.

EJERCICIOS DE AUTOEVALUACIÓN

Selección. Analice todas las opciones en cada pregunta y marque las correctas. Pueden ser varias.

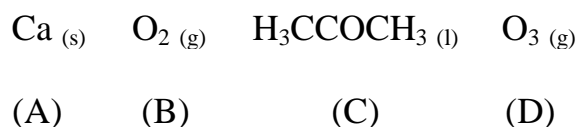
1. Acerca de los estados de agregación de la materia, se indica correctamente que:
 - a) Las partículas de los gases tienen fuerzas de atracción muy débiles.
 - b) Los sólidos son poco compresibles porque la distancia entre sus partículas es poca.
 - c) Algunos líquidos poseen una alta capilaridad porque su tensión superficial es alta.
 - d) Los alótropos de un elemento tienen propiedades diferentes porque químicamente son diferentes.
 - e) Cuanto mayor es la presión de vapor, mayor es la volatilidad de las sustancias.

2. A continuación se incluye el diagrama de fases de una sustancia pura:



Con base en él, se puede afirmar que:

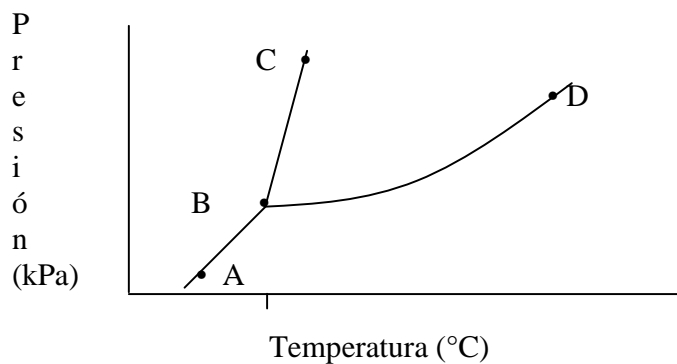
- Al calentarla en un *beaker*, la sustancia sublima.
 - El paso de ③ a ④ se denomina deposición.
 - La línea ①-② representa puntos de ebullición.
 - A 120 kPa y 80 °C coexisten los estados sólido, líquido y gas.
 - En ⑤ no se puede diferenciar el líquido del sólido.
3. Con respecto de los estados de agregación de una sustancia, se dice correctamente que:
- Si posee las propiedades de viscosidad y densidad es un líquido.
 - En el estado sólido, las partículas que la constituyen solo vibran.
 - Si presenta la propiedad de polimorfismo, solo existe la posibilidad de que sea un elemento.
 - Si toma la forma del recipiente y posee presión de vapor es un gas.
 - Si posee dureza y cristalinidad es un sólido.
4. Se tienen las siguientes muestras de sustancias en el laboratorio:



Las opciones correctas, en relación con ellas, son:

- A y B son estados condensados.
- C presenta tensión superficial.
- A y D tienen forma propia.
- B y D son formas alotrópicas.
- D y A tienen diferente compresibilidad.

5. Con base en el diagrama de estados de agregación de una sustancia pura, indique las opciones correctas respecto de la sustancia:
- Tiene como mínimo tres interfases, un punto triple y un solo punto crítico.
 - Existe en el mismo estado de agregación a diferentes valores de presión y temperatura.
 - Siempre se puede condensar un vapor o gas mediante el aumento de presión.
 - Al punto triple le corresponde un único valor de presión y temperatura y tres fases.
 - Si el punto triple está a 0,05 MPa, hay sublimación bajo condiciones normales.
6. Considere el siguiente diagrama de estados de agregación para una sustancia pura:



A partir de él, analice los siguientes enunciados y escoja los verdaderos.

- De A a B, la sustancia podría estar sublimando o depositando.
 - En C, la sustancia alcanzó el punto crítico.
 - En B, al disminuir la presión, desaparecen el sólido y el gas.
 - La sustancia podría presentar alotropía y polimorfismo.
 - La distancia entre C y B corresponde a un conjunto de puntos de fusión.
7. Con respecto de los cristales, se puede afirmar que:
- La celda unitaria es el patrón repetitivo.
 - En los cristales iónicos actúan las fuerzas electrostáticas.
 - Se clasifican en 4 tipos, según las partículas que los integran.
 - Siempre que se use el término cristalino, debe existir transparencia.

8. En general, las fuerzas intermoleculares con respecto a las fuerzas intramoleculares son más:
- Débiles.
 - Fuertes.
 - Aproximadamente iguales.
 - No son comparables.
9. La capilaridad es un fenómeno físico debido básicamente a:
- Las fuerzas ion-dipolo.
 - Las fuerzas dipolo-dipolo.
 - La viscosidad.
 - La tensión superficial.

Desarrollo

- Calcule el calor molar de vaporización de un líquido cuya presión de vapor se duplica cuando la temperatura se eleva de 85 °C a 95 °C.
- Durante una descarga eléctrica, un fusible de plata de 0,5 g pasa de 28 °C a 1010 °C. Con los datos incluidos a continuación, calcule el calor involucrado en este proceso.

TEMPERATURA, °C		CAPACIDAD CALÓRICA, J / (g K)			CAMBIO DE ENTALPÍA, J/g	
<i>Fusión</i>	<i>Ebullición</i>	<i>Sólido</i>	<i>Líquido</i>	<i>Gas</i>	<i>Fusión</i>	<i>Evaporación</i>
962,1	2212	0,235	0,318	0,193	104,76	2389

DISPERSIONES

LECTURA PARA ESTE TEMA:

- Del texto, el capítulo 12, *Propiedades físicas de las disoluciones*.
- De esta guía, las explicaciones que se incluyen.

OBJETIVO GENERAL

Analizar el comportamiento de las dispersiones en lo relativo a sus propiedades constitutivas y coligativas.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Al finalizar el estudio de este capítulo, usted, entre otras habilidades, será capaz de:

1. Explicar los siguientes conceptos:
 - Disolución.
 - Soluteo.
 - Disolvente.
 - Fase dispersa.
 - Fase dispersante.
 - Solubilidad.
 - Concentración.
 - Disolución saturada.
 - Disolución sobresaturada.
 - Disolución no saturada.
2. Utilizar las distintas formas de expresar la concentración en las disoluciones:
 - Molaridad.
 - Molalidad.
 - Fracción molar.
3. Explicar de qué manera la temperatura y la presión afectan la solubilidad.

4. Explicar cómo la relación entre las interacciones soluto-soluto, disolvente-disolvente y disolvente-soluto definen la solubilidad de una sustancia en otra.
5. Calcular, a partir de la ley de Henry, la concentración de un gas en una determinada presión.
6. Explicar qué son propiedades constitutivas y coligativas.
7. Analizar la elevación del punto de ebullición y el descenso del punto de congelación en disoluciones.
8. Calcular masas molares y concentraciones de electrolitos y no electrolitos en solución, a partir de sus propiedades coligativas.
9. Interpretar el valor del coeficiente de Van't Hoff, i , de una sustancia en disolución.

ORIENTACIONES

En los temas anteriores, se ha indicado que la materia puede presentarse en cualquier estado de agregación (líquido, sólido, gas, plasma, etc.). Cualquier objeto, material o sustancia que se encuentre en nuestro alrededor es materia, de manera que esta puede ser clasificada como sigue:

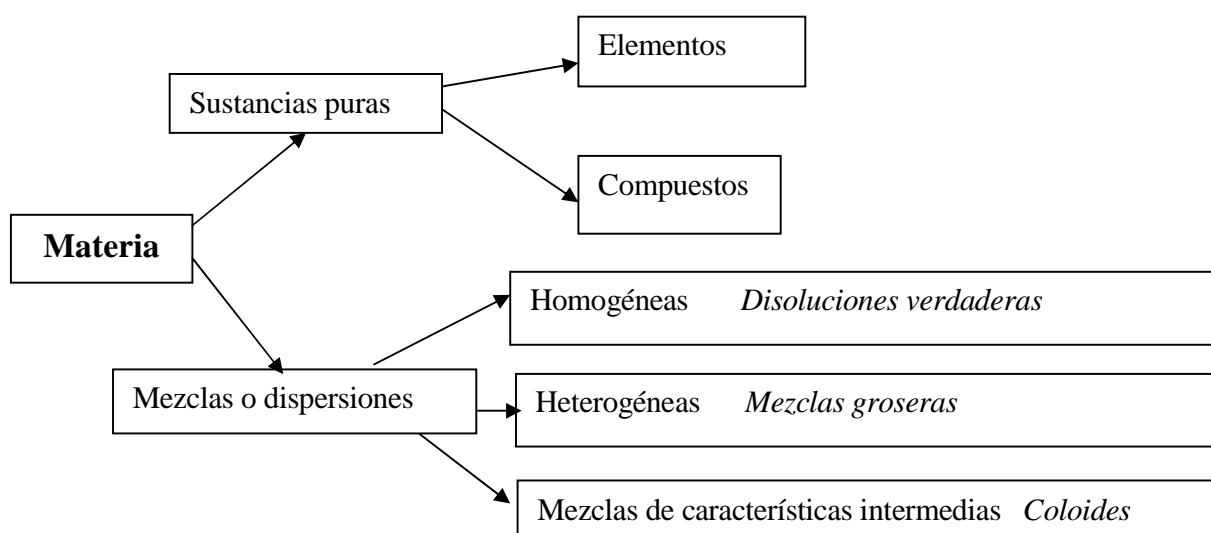


Figura 1. Clasificación de la materia.

Sustancias puras

La materia pura es aquella constituida homogéneamente por un solo tipo de elemento o de compuesto. Los *elementos* son sustancias que presentan átomos con igual número de protones. Los *compuestos* son sustancias constituidas por átomos de distintos elementos, unidos por enlaces químicos; en este caso, la relación entre el número de átomos de cada elemento es fija y la separación de los átomos de los elementos solo se logra por métodos químicos y no físicos. Cualquier intento por separar una sustancia pura en sustancias diferentes, mediante procesos físicos, fracasará, pues siempre se obtendrá un mismo componente: la sustancia en cuestión.

Dispersiones o mezclas

La materia que no cumple con la descripción anterior se categoriza como mezcla o **dispersión**. Las mezclas pueden ser homogéneas, heterogéneas y coloides.

Mezclas homogéneas

Las mezclas son homogéneas o verdaderas cuando solo se observa una fase; son totalmente uniformes y estables. En este caso, la fase dispersa se llama soluto y la fase dispersante se llama disolvente. Las partículas de la fase dispersa tienen diámetros menores que 10^{-9} m. Se denominan disoluciones.

Mezclas heterogéneas

Las mezclas son heterogéneas o groseras cuando se pueden distinguir claramente varias fases. Presentan cierta inestabilidad; es decir, pueden sedimentar. Los diámetros de las partículas de la fase dispersa son mayores que 10^{-7} m. Su composición varía de un lugar a otro de la sustancia. Cualquier material que presente más de dos fases es heterogéneo y su comportamiento es variable, de acuerdo con las características de los componentes.

Cuando se tiene una mezcla de un sólido y un líquido, y el sólido es insoluble, la mezcla es grosera y puede separarse por filtración. Si el sólido es soluble, se forma una disolución y no se puede separar por filtración. Esta característica, a menudo se usa para caracterizar las mezclas heterogéneas, pero debe tenerse cuidado, porque solo es válida en el caso de mezclas de sólidos en líquidos. Una disolución de un sólido en un líquido es imposible de separar por filtración. Un sólido insoluble disperso en un líquido puede ser separado por filtración, pero no todas las mezclas

heterogéneas pueden separarse así, por ejemplo, la madera, el hormigón, y los minerales; su estudio se omite en el texto.

Este tipo de mezclas no se trata con mucha profundidad en los textos.

Coloides

El término coloide, etimológicamente, se refiere a un material con aspecto de cola o pegamento, aunque su significado actual es un tanto distinto. Cuando las características de la mezcla son intermedias en cuanto a homogeneidad y estabilidad, se denomina coloide. Se debe aclarar que un coloide no es un estado de agregación intermedio entre sólido y líquido, sino una mezcla. Cualquier mezcla o dispersión en la cual las partículas de la fase dispersa estén entre 1×10^{-9} y 1×10^{-7} m de diámetro, se denomina coloide; se encuentran coloides pastosos, gaseosos, sólidos, etc. y, al igual que otras dispersiones, pueden estar en cualquier estado de agregación.

Los coloides presentan el *efecto de Tyndall*, el cual consiste en dispersar la luz cuando son atravesados por esta. Tal efecto se puede observar, por ejemplo, cuando se hace el cambio de luz en un automóvil bajo la niebla, pues es posible ver la trayectoria del haz luminoso. (*Ver sección 12.8 del texto*).

Existen ocho tipos de coloides, que se incluyen, con ejemplos, en el siguiente cuadro.

Cuadro 5
Tipos de coloides

<i>Tipos</i>	<i>Ejemplos</i>
Aerosol líquido	Niebla, nubes
Aerosol sólido	Humo, polvo
Emulsión sólida	Mantequilla, queso
Espuma	De jabón, de cerveza
Emulsión	Leche, mayonesa
Sol sólido	Algunas aleaciones y gemas coloreadas
Espuma sólida	Piedra pómez
Sol	Tinta china, jaleas

A continuación se indican ejemplos de los diferentes tipos de mezclas y los estados en que se presentan.

Cuadro 6
Ejemplos de mezclas o dispersiones

<i>Estado</i>	<i>Homogénea</i>	<i>Heterogénea</i>	<i>Coloide</i>
Sólido	Bronce	Hormigón	Piedra pómez
Líquido	Jarabe	Refresco de chan	Leche
Gas	Aire puro	-	Humo

Definiciones

Dispersión. Las dispersiones son mezclas constituidas por dos o más sustancias puras, distribuidas o dispersadas entre sí en forma y proporciones caprichosas.

Fase dispersa. Sustancia disuelta o suspendida en la dispersión; en el caso de las disoluciones corresponde al **soluto**. Pueden ser átomos, iones o moléculas los que se dispersan en otra fase proporcionalmente mayor.

Fase dispersante. Medio en el cual se distribuye la fase dispersa. En las mezclas, el componente que se encuentra en mayor proporción se designa fase dispersante y el que está en menor proporción, fase dispersa. En el caso de las disoluciones, la fase dispersante se denomina *disolvente*.

Disoluciones

Con relación al estudio de las disoluciones, el texto ofrece en las primeras secciones, *la 12.1 y la 12.2*, aspectos cualitativos sobre el proceso de disolución y la clasificación. En cuanto a la clasificación es importante señalar que existen múltiples criterios, pero, en este caso, solo se aplica el estado de agregación y la concentración relativa.

La *sección 12.2* describe, desde una perspectiva microscópica, lo que sucede en el proceso de disolución y justifica la solubilidad de algunos solutos y la insolubilidad de otros; para hacerlo, analiza las estructuras y las fuerzas interpartículas involucradas.

La capacidad que tiene un soluto de disolverse en un determinado disolvente se expresa por medio de la solubilidad, concepto que se estudia en las *secciones 12.4 y 12.5*. Se entiende por solubilidad la “*cantidad máxima de soluto que puede dispersarse homogéneamente en una determinada cantidad de disolvente a una presión y temperatura determinadas*”. Cada una de las palabras usadas en esta definición son importantes, puesto que la omisión de algún detalle puede conducir a un error.

Las *secciones 12.3, 12.6 y 12.7* analizan aspectos cuantitativos de las disoluciones. La *sección 12.3* describe las formas de expresar la concentración de las disoluciones a través de diversas unidades de concentración, como se detalla a continuación.

Fórmulas para expresar las concentraciones

Porcentaje masa por masa de A:

$$\% \text{ m/m de A} = \frac{\text{Masa de A (g)}}{\text{Masa total de la disolución (g)}} \times 100\%$$

Masa de la disolución: masa del soluto + masa del disolvente

Porcentaje masa por volumen de A:

$$\% \text{ m/v de A} = \frac{\text{Masa de A (g)}}{\text{Volumen total de la disolución (mℓ)}} \times 100 \%$$

Volumen de la disolución:
$$\frac{\text{Masa de la disolución}}{\text{Densidad de la disolución}}$$

Porcentaje volumen por volumen de A:

$$\% \text{ v/v de A} = \frac{\text{Volumen de A (mℓ)}}{\text{Volumen total de la disolución (mℓ)}} \times 100 \%$$

Fracción molar de A:

$$X_A = \frac{\text{Cantidad de materia de A (mol)}}{\text{Cantidad de materia total de la disolución (mol)}}$$

Molaridad:

$$M = \frac{\text{Cantidad de materia de soluto (mol)}}{\text{Volumen total de la disolución (ℓ)}}$$

Molalidad:

$$m = \frac{\text{Cantidad de materia de soluto (mol)}}{\text{Masa de disolvente (kg)}}$$

Partes por millón:

$$\text{ppm} = \frac{\text{Masa de soluto (mg)}}{\text{Masa total de la disolución (kg)}}$$

En la *sección 12.6*, se analizan las propiedades coligativas de los disolventes en las disoluciones. Las propiedades coligativas son las que dependen del número de partículas en la disolución, y no de la naturaleza del soluto. Es particularmente importante entender que estas propiedades se establecen para *disoluciones*, pero, especialmente, en relación con el disolvente; del soluto, lo único que interesa es la cantidad de partículas. Entre las propiedades coligativas se encuentran las siguientes:

- Disminución de la presión de vapor.
- Aumento en la temperatura de ebullición.
- Disminución en la temperatura de congelación.
- Presión osmótica.

Cada una de estas propiedades es estudiada en dos tipos de solutos: los electrolitos y los no electrolitos. Los electrolitos son sustancias iónicas o covalentes que generan iones en disolución; entonces, una disolución 1 molar de NaCl es 2 molar en iones si la disociación ocurre en un 100%. No siempre ocurre la disociación o la ionización en un 100%, por lo que se establece un valor *i*, equivalente al número de partículas que se generan por cada “partícula” de soluto original. En el caso mencionado del NaCl, la disociación 100% genera el doble de partículas que las originales, por lo tanto *i* = 2. En el caso de una sustancia que se disocia solo en un

50% ($i = 1,5$), o sea por cada dos partículas disocia una, la situación se puede establecer como sigue:

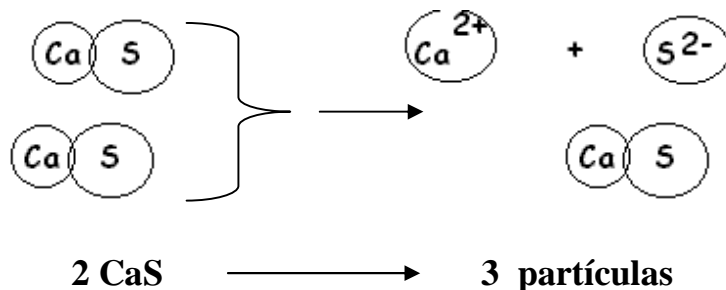


Figura 2. Disociación de una sustancia en un 50%.

No es posible anticipar el grado de ionización o disociación de un determinado soluto en disolución, por lo que se debe determinar experimentalmente, o buscarlo en la literatura. El valor i se conoce como el *coeficiente de Van't Hoff*.

Las unidades en las que se expresa la concentración en las fórmulas de cada una de las propiedades coligativas pueden ser distintas, como se señala a continuación.

Cuadro 7
Fórmula que expresa cada una de las propiedades coligativas

<i>Propiedad</i>	<i>Concentración</i>	<i>Fórmula</i>
Disminución de la presión de vapor	Fracción molar	$\Delta P = X_s \times P_{\text{vap dis}}$
Aumento ebulloscópico	Molalidad	$\Delta T_{\text{eb}} = K_{\text{eb}} \times m$
Descenso crioscópico	Molalidad	$\Delta T_c = K_c \times m$
Presión osmótica	Molaridad	$\Pi = M \times R \times T$

Más detalles sobre este particular se incluyen en las *secciones 12.6 y 12.7*.

EJERCICIOS DE AUTOEVALUACIÓN

Selección. Analice todas las opciones en cada pregunta y marque las correctas. Pueden ser varias o que ninguna sea correcta.

1. Sobre las disoluciones:
 - a) La proporción de los componentes de una disolución puede variar, pero su composición siempre es constante en todo su volumen.
 - b) El proceso de disolución está determinado solamente por las interacciones soluto-disolvente.
 - c) El disolvente es la sustancia que tiene mayor masa en una mezcla homogénea.
 - d) La solubilidad es la cantidad de soluto disuelto en una cantidad dada de disolvente.
 - e) Al agitar, el proceso de disolución se puede acelerar y la solubilidad puede aumentar.

2. Sobre la solubilidad, se puede afirmar que:
 - a) Las sustancias iónicas se ionizan al disolverse en agua.
 - b) Los metales se disuelven en cualquier disolvente de alta constante dieléctrica.
 - c) Los solutos covalentes, al disolverse, pueden ionizar completamente, parcialmente, o no ionizar.
 - d) A mayor presión, mayor es la solubilidad de solutos gaseosos en un líquido.
 - e) Un aumento de temperatura disminuye la solubilidad de un gas en agua.

3. La solubilidad de un soluto en un líquido aumenta:
 - a) Al aumentar la temperatura si el soluto es un gas.
 - b) En lugares altos si el soluto es un gas.
 - c) Al aumentar el grado de subdivisión del soluto si el soluto es un sólido.
 - d) Al aumentar la agitación durante el proceso de disolución.
 - e) Al aumentar la magnitud de las fuerzas intermoleculares soluto-solvente.

4. Una disolución a 25°C:
 - a) Es diluida si contiene 35 ml de HNO₃ en 65 ml de agua.
 - b) Es sobresaturada si contiene más de 10 moles de CH₃OH por litro de disolución.
 - c) Es sólida si el soluto es sólido y el disolvente también lo es.

- d) Tiene una molaridad alta si es saturada.
 - e) Tiene una conductividad eléctrica alta si es muy concentrada.
5. Una disolución:
- a) 32 % m/v contiene 68 ml de disolvente.
 - b) 0,3 molal contiene 3 moles de soluto en 10 kg de disolución.
 - c) Sobresaturada tiene un sedimento de soluto en el sistema.
 - d) 0,5 molar en KCl es diluida con respecto a otra 0,5 molal.
 - e) 5 ppm de Fe^{3+} en agua tiene 5 mg de Fe^{3+} en un litro de disolvente.
6. Sobre las propiedades de las disoluciones, se puede afirmar que:
- a) La densidad es una propiedad intensiva porque depende de la cantidad de materia.
 - b) La variación en la presión de vapor de un disolvente depende de la naturaleza del soluto.
 - c) El valor teórico del factor de Van't Hoff para el Na_3PO_4 es 3.
 - d) El descenso en la temperatura de congelación es mayor en el NaNO_3 0,5 molal que en el NaNO_3 0,03 molal.
 - e) La ósmosis es un proceso debido a diferencias de concentración.
7. Al aumentar la temperatura, por lo general, la solubilidad de un gas en un líquido:
- a) No varía.
 - b) Aumenta o disminuye, según la naturaleza del gas y del líquido.
 - c) Aumenta.
 - d) Disminuye.
8. Con respecto de las disoluciones, se puede afirmar que:
- a) En una disolución al 40 % m/v, hay 40 g de soluto en 60ml de disolvente.
 - b) Si una de las sustancias tiene una fracción molar igual a 0,52, esa sustancia es el soluto.
 - c) En 220 ml de una disolución acuosa al 25% v/v, hay 55 ml de soluto.
 - d) En 36,5 ml de una disolución 1 molar de HCl ($\text{MM}_{\text{HCl}} = 36,5 \text{ g/mol}$), hay 1 mol de HCl.
9. Sobre las propiedades de las disoluciones, se puede afirmar que:
- a) La conductividad eléctrica es una propiedad coligativa pues solo depende de la naturaleza de las sustancias.

- b) La presión de vapor de una disolución disminuye al aumentar la cantidad de soluto no volátil disuelto.
- c) La ósmosis es consecuencia directa de las diferencias en la presión de vapor de dos disoluciones conectadas a través de una membrana semipermeable.
- d) Los cambios en las temperaturas de ebullición y congelación de las disoluciones de solutos no volátiles aumentan al aumentar la cantidad de soluto disuelto.

Complete

1. Se dispone de 4 disoluciones acuosas de CaCl_2 . La solubilidad del CaCl_2 es $75 \text{ g} / 100 \text{ g H}_2\text{O}$. Las cantidades en gramos del soluto y el solvente se indican a continuación.

<i>Disolución</i>	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>
g CaCl_2	150	35	70	250
g H_2O	200	50	100	300

A partir de la información anterior, complete los siguientes enunciados:

- a) La disolución saturada es la ____.
- b) La disolución ____ y la disolución ____ tienen la misma concentración.
- c) La disolución A es más diluida que la disolución ____.
- d) Estas disoluciones son clasificadas, por su conductividad, como _____.
- e) La ecuación que representa el proceso de disolución del CaCl_2 en agua es: _____.

Desarrollo

1. Se necesita preparar 250 ml de disolución acuosa de H_2SO_4 $1,5 \text{ mol/l}$ a partir de una disolución de H_2SO_4 al $49\% \text{ m/m}$, cuya densidad es $1,39 \text{ g/ml}$. Calcule el volumen de H_2SO_4 (ac) al $49\% \text{ m/m}$ que se requiere, e indique el procedimiento. $\text{MM H}_2\text{SO}_4 = 98 \text{ g/mol}$.
2. Calcule la molalidad de una disolución de ácido fosfórico si su concentración es $50,16\% \text{ m/v}$ y su densidad es $1,254 \text{ g/ml}$. La MM del H_3PO_4 es 98 g/mol .

3. Una disolución ($d = 1,3 \text{ g/ml}$) es preparada disolviendo $3,38 \text{ g}$ de NH_3 ($\text{MM} = 17 \text{ g/mol}$, $d = 0,6 \text{ g/ml}$) en 500 g de agua ($\text{MM} = 18 \text{ g/mol}$, $d = 1 \text{ g/ml}$). Respecto de esta disolución, calcule:
- El % m/m.
 - La molaridad.
4. Cuando se agregan $0,5$ mole de azúcar a 200 gramos de agua, la presión de vapor del disolvente es 22 mm Hg . ¿Cuál es la presión del agua pura?

Espontaneidad

LECTURA PARA ESTE TEMA

Del texto, el capítulo 18, *Entropía, energía libre y equilibrio*, excepto la sección 18.6.

OBJETIVO GENERAL

Describir los factores que determinan la espontaneidad de los procesos y transformaciones que sufre la materia

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Al finalizar el estudio de este capítulo, usted, entre otras habilidades, será capaz de:

1. Interpretar el concepto de espontaneidad de los procesos.
2. Explicar la relación entre espontaneidad (ΔG), energía (ΔH), el cambio en la entropía (ΔS) y la temperatura (T).
3. Citar las tres leyes de la termodinámica.
4. Explicar las consecuencias de la segunda ley de la termodinámica sobre:
 - El rendimiento máximo de una máquina térmica.
 - El aumento de la entropía del universo.
 - El cambio en la energía libre (ΔG) y el trabajo máximo útil.
5. Explicar el concepto de energía libre, G .
6. Relacionar la energía libre con la espontaneidad.
7. Aplicar la relación entre ΔH , ΔS y ΔG .

8. Aplicar la ecuación de Gibbs.
9. Explicar el efecto de la temperatura sobre la espontaneidad.
10. Explicar el efecto de la concentración sobre la espontaneidad y el equilibrio

ORIENTACIONES

Es posible que usted nunca se haya preocupado por predecir la dirección en que un evento va a ocurrir espontáneamente, y lo que sí es posible es que crea que los eventos espontáneos ocurren de una forma aleatoria, o sea al azar, sin un orden particular. La idea es cierta en parte, pero no siempre: aquellos casos en los cuales el evento no implica cambios en la energía o en el orden del sistema serán *aleatorios*, en otras palabras, no es posible predecir la dirección. De acuerdo con la Termodinámica, estos eventos son gobernados por la energía y la entropía (o desorden) de la siguiente manera:

- Todo cambio que conduce a una disminución de energía tiende a ser espontáneo.
- Todo cambio que conduce a un aumento de entropía tiende a ser espontáneo.

Cuando estos parámetros entran en conflicto, en otras palabras, cuando un evento conlleva una disminución de la energía pero, a la vez, una disminución de la entropía, hay que estimar cuantitativamente cuál de los dos factores tiene predominio. Entonces, es la combinación adecuada de estos dos factores lo que indica la dirección en que un evento ocurrirá. Esta situación es representada por la *relación 18.7* del texto:

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

En la cual,

ΔG = Variación en la energía libre.

ΔH = Variación en la entalpía (*energía*). El concepto de entalpía se estudió en Química I.

ΔS = Variación en la entropía.

T = Temperatura absoluta.

De tal manera que, como se expresa en el texto (p. 744), si se propone una dirección para un evento y se calcula ΔG (a partir de la relación 18.7), de acuerdo con el valor obtenido se concluye que:

- Si ΔG es positivo, el evento ocurre a la inversa de lo predicho.
- Si ΔG es negativo, el evento ocurre en la dirección predicha.
- Si ΔG es cero, el evento permanece en equilibrio y no se observarán cambios.

El cálculo de la variación en la entropía se estudia en las *secciones 18.2 y 18.3*. Aspectos importantes de estas secciones son:

- Las tres leyes de la Termodinámica.
- Los procesos espontáneos y la entropía.
- Los cambios de entropía en el sistema y en los alrededores.

Todos, de una u otra manera, se relacionan con el concepto de **entropía**.

Definiciones

Algunas definiciones de conceptos importantes se incluyen a continuación.

Universo: todo lo que físicamente existe o llega a existir, sea conocido o desconocido.

Sistema: parte del universo que se selecciona para ser estudiado (*ver capítulo 6, p. 207*). Existen varios tipos de sistemas, con fronteras físicas o sin ellas. Un sistema puede ser una ampolla inyectable, un perro, o una región del espacio. Pero en Química, básicamente, interesan reacciones que se puedan llevar a cabo en frascos de laboratorio.

Alrededores: Todo lo que es universo si se excluye el sistema elegido.

Los principios que rigen estos eventos se conocen como *leyes de la Termodinámica*, y se resumen a continuación.

- Primera ley de la termodinámica: la energía no se crea ni se destruye solo se transforma (*p. 226*).

- Segunda ley de la termodinámica: la entropía del universo aumenta en los procesos espontáneos, pero se mantiene constante en procesos en equilibrio (*p* 739).
- Tercera ley de la termodinámica: la entropía de una sustancia cristalina perfecta es cero a la temperatura de cero kelvin, o sea, cero absoluto (*p*. 742).

La aplicación de estos principios es muy amplia; en este curso de Química se atienden solo los aspectos que el texto aborda:

- Las reacciones químicas con relación a la temperatura (*p*. 747).
- La entropía en los cambios de estado (*pp*. 750-751).
- La predicción del estado de equilibrio químico a partir de la energía libre y de las concentraciones (o presiones) de los participantes en una reacción, expresadas como *Q* (producto iónico, *ver pp*. 673-677). Se estudia en la *sección 18.5*

La *sección 18.6* del texto no se incluye como tema de evaluación.

EJERCICIOS DE AUTOEVALUACIÓN

Selección. Analice todas las opciones en cada pregunta y marque las correctas. Pueden ser varias.

1. La entalpía estándar de formación para los elementos en su forma más estable es:
 - a) Mayor que cero.
 - b) Menor que cero.
 - c) Igual a cero.
 - d) Diferente para cada elemento.
2. En un proceso que se encuentra en equilibrio, el cambio de entropía es:
 - a) Mayor que cero.
 - b) Menor que cero.
 - c) Igual a cero.
 - d) Diferente para cada proceso.

3. La energía libre de Gibbs corresponde a la energía disponible para realizar:
 - a) Un trabajo.
 - b) Un cambio de estado.
 - c) Un cambio de entropía.
 - d) Un cambio de entalpía.

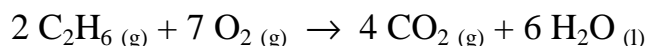
4. A partir de un mole de cada una de las siguientes sustancias: Na_(s), SO_{2(g)}, NaCl_(s), Ne_(g), se puede afirmar que:
 - a) La entropía del Na_(s) < la entropía del Ne_(g).
 - b) La entropía del Na_(s) < la entropía del NaCl_(s).
 - c) La entropía del SO_{2(g)} > la entropía del NaCl_(s).
 - d) La entropía del SO_{2(g)} > la entropía del Ne_(g).

5. De acuerdo con la tercera ley de la Termodinámica:
 - a) Si un cristal es impuro o tiene defectos, entonces su entropía es mayor que cero, aun a 0 K.
 - b) La entropía del universo aumenta en un proceso espontáneo y se mantiene constante en un proceso en equilibrio.
 - c) La entropía de cualquier sustancia a una temperatura superior a 0 K es mayor que cero.
 - d) Todas las afirmaciones anteriores son falsas.

6. Desde la perspectiva termodinámica:
 - a) El cero absoluto de entropía se define a partir de la tercera ley de la Termodinámica.
 - b) La energía libre de Gibbs es la energía disponible para realizar un trabajo.
 - c) Los procesos en equilibrio no generan un aumento de entropía.
 - d) La segunda ley de la Termodinámica establece que la entropía del universo tiende a aumentar.

Desarrollo

1. La reacción de combustión del etano (C₂H₆) es la siguiente:



- a) Calcule el ΔG° de la reacción a partir de los valores de ΔG_f° incluidos a continuación.

<i>Compuesto</i>	C_2H_6 (g)	O_2 (g)	CO_2 (g)	H_2O (l)
ΔG_f° (kJ/mol)	-32,89	0	-394,4	-237,2

b) ¿Es espontánea la reacción? Justifique su respuesta.

CINÉTICA Y EQUILIBRIO QUÍMICO

LECTURA PARA ESTE TEMA

Del texto, el capítulo 13, *Cinética química*, y el capítulo 14, *Equilibrio químico*.

OBJETIVO GENERAL

Explicar eventos reales y el origen del equilibrio en sistemas químicos a partir de los principios que rigen la cinética química.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Al finalizar el estudio de este capítulo, usted, entre otras habilidades, será capaz de:

1. Explicar, a partir del concepto de velocidad de reacción, la constante de velocidad, la ley de la velocidad, el orden de reactivo y el orden de reacción.
2. Establecer las relaciones entre tiempo y concentración para reacciones de distinto orden.
3. Explicar, a partir del concepto de energía de activación, la dependencia de la constante de la velocidad respecto de la temperatura (ecuación de Arrhenius).
4. Explicar en qué consiste la catálisis de reacciones.
5. Establecer cómo varía la velocidad de reacción al variar la temperatura.
6. Derivar, a partir del concepto de equilibrio químico, la expresión de la constante de equilibrio, K , la expresión de sus manifestaciones, K_c y K_p , y la relación entre ellas.

7. Describir los conceptos de equilibrio homogéneo y equilibrio heterogéneo.
8. Establecer la relación entre K_c y T .
9. Predecir la dirección en una reacción.
10. Calcular las concentraciones de equilibrio.
11. Aplicar el principio de Le Chatelier a las variaciones de un sistema.

ORIENTACIONES

La cinética y el equilibrio químico constituyen uno de los temas más amplios del curso y, de alguna manera, se extiende a los dos temas siguientes, *Ácidos y bases* y *Reacciones de reducción-oxidación*. El abordaje y la presentación de este tema es de suma importancia para su comprensión. La **cinética química** es el área de la Química que tiene relación con la velocidad de las reacciones. El **equilibrio químico** es el área de la Química que estudia los factores que permiten que, en reacciones reversibles, la velocidad directa sea igual a la inversa.

Cinética química

Es posible que usted no se haya percatado de cuáles cambios –de los que ocurren en la vida cotidiana– son reacciones químicas, ni que algunas reacciones se llevan a cabo con más rapidez que otras, por ejemplo, la formación de minerales tarda cientos y miles de años y las reacciones de impresión del negativo fotográfico tardan solo fracciones de segundo. En el siguiente cuadro, se presentan algunas reacciones corrientes y su duración.

Cuadro 8
Reacciones químicas cotidianas

<i>Reacción</i>	<i>Ecuación</i>	<i>Duración</i>
Corrosión de un clavo	$\text{Fe}_{(s)} + \text{O}_{2(g)} + 4 \text{H}^+_{(ac)} \rightarrow 2 \text{Fe}^{2+}_{(ac)} + 2 \text{H}_2\text{O}_{(l)}$	Meses o años
Combustión del butano	$2 \text{C}_4\text{H}_{10(g)} + 13 \text{O}_{2(g)} \rightarrow 8 \text{CO}_{2(g)} + 10 \text{H}_2\text{O}_{(g)}$	Pocos segundos
Obtención de la cal viva	$\text{Ca}_2\text{CO}_{3(s)} \rightarrow \text{CaO}_{(s)} + \text{CO}_{2(g)}$	Varios días

Al respecto, surgen ciertas interrogantes: ¿Qué factores son los responsables de la velocidad de una reacción?, ¿qué relación existe entre la temperatura y la velocidad de una reacción?, ¿qué relación existe entre la concentración de las sustancias en una reacción?

En relación con la última pregunta, para establecer relaciones entre la velocidad de una reacción y las respectivas concentraciones de reactantes, se introduce el concepto de orden o grado de la reacción, como se indica en el siguiente cuadro.

Cuadro 9
Orden de una reacción, de acuerdo con la ecuación que rige su velocidad

<i>Descripción</i>	<i>Ecuación</i>	<i>Grado con respecto al reactante</i>	<i>Grado global</i>
Depende en forma lineal de solo un reactante	$v = k [A]$	Reacción de orden 1 o primer orden respecto a A	Reacción de primer orden
Depende en forma lineal de dos de los reactantes	$v = k [A] [B]$	Reacción de orden 1 respecto a A. Reacción de orden 1 respecto a B	Reacción de orden 2
Depende en forma cuadrática de solo un reactante	$v = k [A]^2$	Reacción de orden 2 o segundo orden respecto a A	Reacción de orden 2
Depende a la n de A y a la m de B	$v = k [A]^n [B]^m$	Reacción de orden n respecto a A. Reacción de orden m respecto a B	Reacción de orden (n + m)

Los detalles sobre los órdenes de reacción se encuentran en la *sección 13.3*, y la dependencia de la velocidad con respecto a la temperatura se encuentra en la *sección 13.4*. En esta sección es necesario que usted tenga algún conocimiento sobre el álgebra de los logaritmos; de no ser así, revise en algún texto básico las reglas fundamentales para el trabajo con logaritmos de distintas bases y sus funciones inversas.

Como se establece al inicio de la *sección 13.4*, la velocidad de una reacción siempre se favorece por un incremento en la temperatura; luego, en la *sección* se analiza de qué forma o en qué magnitud se da esta influencia. A su vez, se

establece el factor energético como determinante en la velocidad de las reacciones; específicamente, se introduce el concepto de energía de activación y se relaciona con la temperatura.

A partir del análisis energético anterior, se plantea la existencia de pasos o etapas sucesivas en una reacción, cada una de ellas con su balance energético. Este conjunto de pasos se denomina **mecanismo de la reacción**. Los mecanismos ofrecen rutas de reacción –más rápidas o más lentas– a las que se puede tener acceso por medio de la modificación de ciertas condiciones. Una de las formas de acceder a los mecanismos es a través de sustancias que no participan en las reacciones como reactantes, pero que modifican el mecanismo de una reacción; esas sustancias se llaman *catalizadores* (si acelera la reacción) e *inhibidores* (si hace más lenta la reacción). En el siguiente cuadro se analiza su efecto.

Cuadro 10
Sustancias que afectan la velocidad de reacción

<i>Tipo de sustancia</i>	<i>Efecto sobre la velocidad de reacción</i>	<i>Energía de activación</i>
Catalizador	Aumenta	Disminuye
Inhibidor	Disminuye	Aumenta

Equilibrio químico

Es posible que usted se haya enfrentado a sistemas químicos en los cuales no existe un avance apreciable del proceso, como cuando una batería de automóvil queda descargada. En esa condición, el dispositivo (la batería) no presenta cambios en su composición, el aspecto de sus componentes, etc.; podría decirse que se encuentra inerte y no sufre ninguna transformación, no obstante, es un sistema dinámico en equilibrio. El dinamismo se refiere a que el proceso en esta batería continúa ocurriendo en forma bidireccional: en forma directa para generar corriente eléctrica y en forma inversa que consume la corriente generada; las concentraciones de reactivos y productos permanecen constantes puesto que lo que se produce desaparece por reacción inversa. Este es el concepto de equilibrio químico de un sistema: una reacción reversible, que, desde el punto de vista macroscópico, no ofrece evidencia de dinamismo, pero que, experimentalmente, se ha comprobado que ocurre en ambas direcciones.

El equilibrio químico gobierna gran cantidad de aspectos químicos de la vida cotidiana en ríos, mares, ecosistemas, suelos, en la atmósfera, en el cuerpo humano y demás seres vivos, etcétera. El equilibrio químico se basa en la ley de acción de masas, que se expresa matemáticamente como se indica a continuación (*la relación 14.2*).

Para la reacción: $a A + b B \rightleftharpoons c C + d D$ (*la doble flecha indica reversibilidad*)

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

En la cual,

K = Constante específica para cada equilibrio en particular.

$[A]$ = La concentración de A en el equilibrio. Para cada participante en la reacción, el término entre corchetes, [], representa su concentración en el equilibrio.

Las letras en minúscula y superíndice (los exponentes de las concentraciones) corresponden a los coeficientes que se introdujeron al balancear la ecuación de reacción

Esta relación puede encontrarse con ligeras variantes según su aplicación:

- K_c ; en equilibrios en una sola fase, o sea homogéneos (*p. 565*).
- K_p ; cuando, en lugar de concentraciones, el equilibrio se expresa en términos de presiones parciales en el equilibrio (*p. 565*).
- K_a o constante de ionización ácida; en equilibrios ácido-base (*p. 611*).
- K_b o constante de ionización básica; en equilibrios ácido-base (*p. 618*).
- K_w o constante del producto iónico del agua; en equilibrios en fase acuosa (*p. 604*).
- K_{ps} o constante del producto de solubilidad; en equilibrios con sustancias poco solubles (*p. 672*).

En este tema solo se trabaja con K , K_c y K_p ; las otras formas y aplicaciones surgirán durante el desarrollo de otros temas.

Entre las situaciones en torno al equilibrio que se analizan en el desarrollo del capítulo 14, se debe resaltar lo siguiente:

- En equilibrios heterogéneos, los reactantes que estén en fases puras (líquidos y sólidos) no participan en el equilibrio.
- La constante de equilibrio de una reacción inversa es la inversa de la constante de la reacción directa; $K_i = 1/K_d$.
- En sistemas gaseosos, se cumple que $K_p = K_c(RT)^{\Delta ng}$.
- El balanceo de la ecuación química afecta el valor de la constante de equilibrio.
- Al definir la constante de equilibrio, debe indicarse la temperatura pues su valor es afectado por esta variable.
- Las concentraciones de reactantes, productos, sus presiones parciales y el volumen del sistema reaccionante pueden afectar la condición de equilibrio, pero no el valor de la constante de equilibrio.
- Los catalizadores y los inhibidores pueden acelerar o inhibir una reacción, pero no pueden afectar la condición de equilibrio.
- Cuando una reacción en equilibrio se efectúa en dos etapas consecutivas, la constante de equilibrio corresponde al producto de las constantes de equilibrio de cada etapa; $K_c = K_1 K_2$.

En este tema usted debe aprender a:

- Calcular la constante de equilibrio a partir de las concentraciones molares en equilibrio. (*Sección 14.2*).
- Calcular la K_p a partir de las presiones parciales y de la K_c . (*Sección 14.2*).
- Calcular las concentraciones de cada sustancia en el equilibrio. (*Sección 14.4*).
- Predecir la dirección en que procederá una reacción química a partir de Q . (*Sección 14.4*).
- Aplicar el principio de Le Chatelier a sistemas cuyo equilibrio ha sido perturbado. (*Sección 14.5*).

EJERCICIOS DE AUTOEVALUACIÓN

Selección. Analice todas las opciones en cada pregunta y marque las correctas. Pueden ser varias o que ninguna sea correcta.

1. Sobre cinética química, se puede afirmar que:
 - a) Para una reacción cuya ecuación es $2 A \rightarrow B + C$, el orden del reactante A es 2.

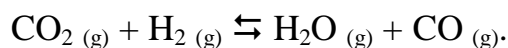
- b) La velocidad puede ser constante en un lapso de tiempo para una reacción dada.
- c) Si la ecuación de la velocidad para una reacción es $v = k [A]^3 [B]^2$, la ecuación que representa la reacción es $3A + 2B \rightarrow C + D$.
- d) La constante de velocidad para la ecuación anterior, k , es dependiente de la temperatura.
- e) Si $v = k [X]^n [Y]^m$ para $X + Y \rightarrow Z$, el orden global es $n + m$.
2. Sobre el equilibrio químico, se puede afirmar que:
- a) En el ámbito macroscópico es estático, pues todas las propiedades son constantes.
- b) Para que ocurra (el equilibrio) en el sistema $2 \text{CO}_{(g)} + \text{O}_{2(g)} \rightleftharpoons 2 \text{CO}_{2(g)}$, este debe ser cerrado.
- c) Para una reacción irreversible, la constante K es igual a cero.
- d) Al llegar a él, la cantidad de productos es igual a la cantidad de reactantes.
- e) Es un estado instantáneo, difícil de mantener.
3. Para un sistema en equilibrio: $A_{(ac)} + B_{(ac)} \rightleftharpoons C_{(ac)} + D_{(ac)}$; $\Delta H = (-)$, se puede afirmar que:
- a) Al aumentar la temperatura, aumenta la concentración de B.
- b) Al adicionar un acelerador, el equilibrio no se altera.
- c) Si se extrae un poco de C, el sistema se desplaza hacia la formación de productos y aumenta el valor de K .
- d) Si se disminuye la presión (con aumento de volumen), la reacción se desplaza hacia la formación de productos.
- e) Al aumentar la concentración de A, disminuye la concentración de D.
4. Con respecto del equilibrio químico, se puede afirmar que:
- a) En él, las velocidades directa e indirecta tienen igual magnitud.
- b) Es un equilibrio dinámico, pues se observan pequeños cambios en sus propiedades.
- c) Si el sistema es cerrado cualquier reacción química lo alcanza.
- d) La constante de equilibrio da una idea de la relación entre los reactantes y los productos.
- e) Las propiedades del sistema son constantes a escala macroscópica.

5. Para un sistema en equilibrio, se puede afirmar que:
- Una reducción del volumen implica una reducción en el valor de la constante de equilibrio.
 - Al adicionar un catalítico varía la velocidad de reacción, por lo tanto, el equilibrio se desplaza para contrarrestar el efecto.
 - Un cambio en algunas de las concentraciones implica un desplazamiento del equilibrio hasta igualar las concentraciones.
 - Un cambio en la temperatura implica un cambio en el valor de la constante, pero no un desplazamiento del equilibrio.
 - Un cambio de presión causado por adición de gas inerte nunca afecta un sistema en equilibrio.
6. Escoja la alternativa que indica el orden de la reacción química cuya ley de velocidad está dada por la expresión $v = k [A]^{1/2} [B]^{3/2} [C]^{3/2}$.
- Un medio.
 - Tres medios.
 - Tres.
 - Dos.
7. Sobre la velocidad de las reacciones se puede afirmar que:
- Depende de la concentración de los productos de la reacción.
 - Para algunas reacciones, la velocidad es variable.
 - Es el cambio de concentración de reactantes en un tiempo determinado
 - La constante de velocidad, k , para una reacción es dependiente de la temperatura.
8. A partir de la siguiente ecuación de velocidad $v = k [N_2]^{3/2} [O_2]^{1/2}$ para la reacción: $2 N_2 (g) + O_2 (g) \rightarrow 2 N_2O (g)$, se puede afirmar que:
- El orden de reacción global es 2.
 - La velocidad es independiente de la presión del sistema.
 - Si se aumenta la $[N_2O]$, disminuye la velocidad.
 - El valor de k es independiente de la temperatura.
9. Una reacción en equilibrio químico presenta las siguientes características:
- Las concentraciones de reactantes y productos son iguales.
 - En el nivel microscópico, el equilibrio es dinámico.
 - En el nivel macroscópico, el equilibrio es estático.
 - Para lograr el equilibrio, se requiere que la reacción sea reversible.

10. Con respecto del equilibrio químico, se puede afirmar que:
- Todo sistema reversible se encuentra en equilibrio químico.
 - Si es heterogéneo, solo depende de la concentración de reactantes.
 - Es estático en el nivel macroscópico, pues no se observan cambios en sus propiedades físicas.
 - Al alcanzarse, el valor de las velocidades directa e indirecta es cero.
 - Si se colocan solo reactantes, al inicio la velocidad directa es mayor que la indirecta.
11. De acuerdo con el concepto de equilibrio químico, se puede afirmar que:
- Si el valor del cociente de reacción Q es mayor que el de la constante K , el sistema se desplaza hacia los productos.
 - En un sistema homogéneo gaseoso, el valor de la constante varía con la presión.
 - $1/K$ corresponde a la constante de equilibrio de la reacción inversa.
 - Si el valor de K es 1, todas las concentraciones son iguales.
 - Si el valor de K es mucho menor que 1, el rendimiento de la reacción es bajo.
12. Considere los siguientes sistemas en equilibrio:
- A) $\text{HClO}_4 \text{ (ac)} + \text{Mn}^{2+} \text{ (ac)} + \text{H}_2\text{O} \text{ (l)} \rightleftharpoons \text{Cl}^- \text{ (ac)} + \text{MnO}_2 \text{ (s)} + 3 \text{H}^+ \text{ (ac)}$
- B) $3 \text{NO}_2 \text{ (g)} + \text{H}_2\text{O} \text{ (l)} \rightleftharpoons 2 \text{HNO}_3 \text{ (ac)} + \text{NO} \text{ (g)}$
- C) $\text{CuS} \text{ (s)} + \text{H}_2\text{O} \text{ (l)} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} \text{ (ac)} + \text{S}^{2-} \text{ (ac)}$
- Se puede afirmar que:
- El sistema C constituye un equilibrio heterogéneo donde no se aplica la K_p .
 - En B, K_p es igual a $K_c (RT)^{3-4}$.
 - En el sistema A, $K_c = K$ por ser un equilibrio homogéneo.
 - En C, $K = [\text{Cu}^{2+}] [\text{S}^{2-}] / [\text{CuS}]$.
 - En B, la P_{NO_2} es igual a $3 P_{\text{NO}}$ en el equilibrio.
13. El equilibrio representado por la ecuación $\text{FeO} \text{ (s)} + \text{CO} \text{ (g)} \rightleftharpoons \text{Fe} \text{ (s)} + \text{CO}_2 \text{ (g)}$ posee un valor de K_p igual a 0,403. Si se coloca $\text{CO} \text{ (g)}$ a una presión de 1 atm y un exceso de $\text{FeO} \text{ (s)}$, se puede afirmar que:
- En el equilibrio la presión parcial de $\text{CO} \text{ (g)}$ es 0,71 atm.
 - En el equilibrio la presión parcial del $\text{CO}_2 \text{ (g)}$ es 0,29 atm.
 - El sistema se desplaza hacia los productos para alcanzar el equilibrio.

- d) Es un proceso heterogéneo donde el FeO varía su concentración con el tiempo.
- e) Es una reacción donde la $K = K_p (RT)^{-1}$.

14. Un sistema está representado por la reacción:



En un recipiente cerrado, se colocan 2 mol/l de H₂; 2 mol/l de CO₂; 0,9 mol/l de H₂O y 0,9 mol/l de CO a 750 °C, y se deja que alcance el equilibrio. El valor de K_c es 0,18. R = 8,31 kPa ℓ / (mol K). Se puede afirmar que:

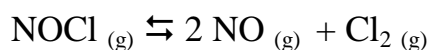
- a) El valor del cociente de reacción Q es 0,20.
- b) La concentración del H₂ en el equilibrio es 0,04 mol/l.
- c) La concentración CO en el equilibrio es 0,86 mol/l.
- d) El sistema se desplaza hacia los productos para alcanzar el equilibrio.
- e) El valor de K_c es igual al valor de K_p.

Desarrollo

1. Para los siguientes sistemas en equilibrio, escriba la expresión de la constante de equilibrio que se le solicita.

SISTEMA	K_c	K_p	K
$\text{H}_2\text{PO}_4^- (ac) + \text{H}_2\text{O} (l) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{PO}_4 (ac) + \text{OH}^- (ac)$			
$2 \text{PbO} (s) + \text{SO}_2 (g) \rightleftharpoons 2 \text{PbS} (s) + 3 \text{O}_2 (g)$			

2. Inicialmente se tiene, en un reactor de 3 litros, 0,258 mole de NOCl_(g). Este se descompone en un 30 % hasta alcanzar el equilibrio, según la siguiente reacción:



- a) ¿Cuál es el valor de la constante de equilibrio, K, para la reacción?
- b) ¿Cuál es el valor de K_p para la reacción?

ÁCIDOS Y BASES

LECTURA PARA ESTE TEMA

Del texto, los capítulos 15, *Ácidos y bases*, y 16, *Equilibrios ácido-base y equilibrios de solubilidad*, con excepción de las secciones 15.11, 16.7 y 16.10. Además, la sección 4.3, *Reacciones ácido-base*.

OBJETIVO GENERAL

Aplicar las distintas teorías y conceptos de acidez a la explicación de fenómenos en los que participan reacciones ácido-base.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Explicar qué es un ácido y una base según Arrhenius, Brønstead y Lowry y Lewis.
2. Explicar la disociación del agua y el equilibrio en disoluciones acuosas.
3. Con base en el concepto de pH y pOH, determinar los valores de pH en que las disoluciones son neutras, básicas o alcalinas y ácidas.
4. A partir de la relación de K_a y K_b con la fuerza ácida y básica respectivamente, aplicar la expresión de K_a y K_b al cálculo de pH y pOH.
5. Analizar las curvas de valoración de ácidos con bases y viceversa.
6. Realizar cálculos estequiométricos con reacciones de ácidos y bases.
7. Aplicar el concepto de disolución amortiguadora o *buffer*.
8. Calcular el pH en disoluciones amortiguadoras (tampón o *buffer*).

9. Explicar los conceptos de equilibrio de solubilidad y producto de solubilidad.
10. Explicar el efecto del ion común en el equilibrio de solubilidad.

ORIENTACIONES

A algunas sustancias que tienen un comportamiento químico muy particular se les llama comúnmente ácidos, y las que tienen un comportamiento antagónico se les denomina bases. Este concepto popular de ácido o base es más antiguo que el concepto científico de acidez introducido por Arrhenius en 1884. El concepto químico de Arrhenius evolucionó, principalmente, por los aportes, reportados en 1923, por Bronsted-Lowry y por Lewis.

Teoría de Arrhenius y Ostwald

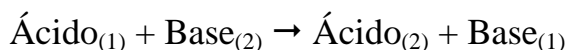
Esta propuesta define los ácidos como sustancias químicas que contienen hidrógeno y que, disueltas en agua, producen una concentración de iones hidrógeno o protones mayor que la existente en el agua pura. Del mismo modo, una base es definida como una sustancia que disuelta en agua produce un exceso de iones hidroxilo.

Teoría de Brönsted y Lowry

Esta teoría (más satisfactoria que la anterior) establece que los ácidos son sustancias capaces de ceder protones (iones hidrógeno, H^+) y las bases son sustancias capaces de aceptarlos. Aún se contempla la presencia de hidrógeno en el ácido, pero ya no se necesita un medio acuoso: el amoníaco líquido, que actúa como una base en una disolución acuosa, se comporta –en ausencia de agua– como un ácido, que cede un protón a una base y da lugar al anión (ion negativo) amina:



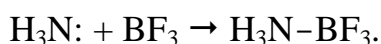
El concepto de ácido y base de Brönsted y Lowry ayuda a entender porqué un ácido fuerte desplaza a otro débil de sus compuestos (al igual que sucede entre una base fuerte y otra débil). Las reacciones ácido-base se contemplan como una competencia por los protones. En forma de ecuación química:



La reacción de $\text{Ácido}_{(1)}$ con $\text{Base}_{(2)}$ se produce al transferir un protón del primero al segundo. Al perder el protón, $\text{Ácido}_{(1)}$ se convierte en su base conjugada, o sea, $\text{Base}_{(1)}$. Al ganar el protón, $\text{Base}_{(2)}$ se convierte en su ácido conjugado, $\text{Ácido}_{(2)}$.

Teoría de Lewis

Lewis expuso una nueva teoría de los ácidos y las bases en la que no se requería la presencia de hidrógeno en el ácido. En ella, se establece que los ácidos son receptores de uno o varios pares de electrones y las bases son donantes de uno o varios pares de electrones. Esta teoría, al igual que la de Brønsted y Lowry, también tiene la ventaja de que es válida con disolventes distintos del agua y no se requiere la formación de una sal o de pares ácido-base conjugados. Según Lewis, el amoníaco se comporta como una base, pues es capaz de ceder un par de electrones al trifluoruro de boro para formar un par ácido-base:



Medida de la fuerza de ácidos y bases

La fuerza de un ácido se puede medir por su grado de disociación al transferir un protón al agua y producir el ion hidronio¹, H_3O^+ . De igual modo, la fuerza de una base es dada por su grado de aceptación de un protón del agua. Puede establecerse una escala apropiada de ácido-base según la cantidad de H_3O^+ formada en disoluciones acuosas de ácidos, o de la cantidad de OH^- en disoluciones acuosas de bases. Esta es la *escala de pH* (potencial de hidrógeno).

La escala de pH fue ideada para expresar, en forma adecuada, diferentes concentraciones del ion H^+ (ion hidrógeno) en varias soluciones, sin necesidad de utilizar números en forma exponencial, debido a que, con frecuencia, son números muy pequeños y por lo tanto es difícil trabajar con ellos; fue así que se decidió trabajar con números enteros positivos. El pH de una disolución se define como el logaritmo negativo de la concentración del ion hidrógeno expresado en (mol/l); la escala de pH se define por la ecuación:

¹ La especie H^+ (ion hidrógeno) no existe; la que realmente existe es H_3O^+ (ion hidronio), que corresponde a la asociación de este ion con una molécula de agua. Para todo propósito, se usan en forma indistinta en esta guía y en el texto. (Ver página 603).

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$$

El logaritmo negativo proporciona un número positivo para el pH, además, el término $[\text{H}^+]$ corresponde a la parte numérica de la expresión para la concentración del ion hidrógeno. Debido a que el pH solo es una manera de expresar la concentración del ion hidrógeno, las disoluciones ácidas y básicas (a 25°C) pueden identificarse por sus valores de pH como sigue:

- Disoluciones ácidas: $[\text{H}^+] > 1,0 \times 10^{-7} \text{ M}$, $\text{pH} < 7$.
- Disoluciones básicas: $[\text{H}^+] < 1,0 \times 10^{-7} \text{ M}$, $\text{pH} > 7$.
- Disoluciones neutras: $[\text{H}^+] = 1,0 \times 10^{-7} \text{ M}$, $\text{pH} = 7$.

Cómo estimar la concentración de H^+ y OH^- en diferentes disoluciones

Cuando los ácidos son fuertes, la concentración de iones hidrógeno, $[\text{H}^+]$, es igual a la concentración inicial del ácido monoprótico, $[\text{HA}]$, y el $\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$. A continuación, se incluye la $[\text{H}^+]$ y la de $[\text{OH}^-]$ en otras circunstancias de acidez y basicidad.

Cuadro 11
Estimación del valor de $[\text{H}^+]$ y $[\text{OH}^-]$

<i>REACTANTE</i>	<i>EQUILIBRIO</i>	<i>ECUACIÓN</i>	<i>CONCENTRACIONES</i>
Ácido fuerte	$\text{HA} \rightarrow \text{H}^+ + \text{A}^-$	$[\text{HA}] = [\text{H}^+]$ (K_a grande)	$[\text{H}^+] = [\text{HA}]$
Base fuerte	$\text{MOH} \rightarrow \text{M}^+ + \text{OH}^-$	$[\text{MOH}] = [\text{OH}^-]$ (K_b grande)	$[\text{OH}^-] = [\text{MOH}]$
Ácido débil	$\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$	$K_a = [\text{H}^+] [\text{A}^-] / [\text{HA}]$	$[\text{H}^+] = \sqrt{[\text{HA}] K_a}$
Base débil	$\text{MOH} \rightleftharpoons \text{M}^+ + \text{OH}^-$	$K_b = [\text{M}^+] [\text{OH}^-] / [\text{MOH}]$	$[\text{OH}^-] = \sqrt{[\text{MOH}] K_b}$

De manera que se podría “estimar”² el pH y el pOH como se detalla en el siguiente cuadro.

² Por “estimar” se entiende que, en alguno de los pasos, se han utilizado aproximaciones (válidas, pero aproximaciones al fin y al cabo); por tal motivo, es prudente verificar la validez del resultado.

Cuadro 12
Estimación del valor de pH o pOH

<i>Reactante</i>	<i>pH o pOH</i>
Ácido fuerte	$\text{pH} = -\log [\text{HA}]$
Base fuerte	$\text{pOH} = -\log [\text{MOH}]$
Ácido débil	$\text{pH} = -\log (\sqrt{[\text{HA}] K_a})$
Base débil	$\text{pH} = -\log (\sqrt{[\text{MOH}] K_b})$

Estas situaciones se desarrollan en las *secciones 15.1 a 15.7* del texto.

Los ácidos polipróticos, o sea aquellos que tienen dos o más protones ácidos, por ejemplo el H_3PO_4 , establecen varios equilibrios como se indica en la *sección 15.8* y poseen una K_a para cada equilibrio.

Las sales son sustancias que pueden producir disoluciones neutras, ácidas o básicas, dependiendo de su capacidad de ionizar el agua. En el siguiente cuadro se incluyen cuatro posibilidades de disoluciones salinas.

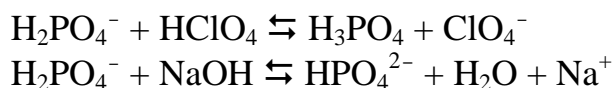
Cuadro 13
Características de las disoluciones de sales

	<i>Comentario</i>	<i>Ecuaciones químicas</i>
Caso 1	Sal proveniente de ácido fuerte y base fuerte. Ambos iones resultantes son, respectivamente, ácido y base débil; no son capaces de ionizar el agua y el pH será el del agua o sea <i>neutro</i>	$\text{A}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NR}$ $\text{M}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NR}$ $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$ Principal
Caso2	Sal proveniente de ácido fuerte y base débil. Solo el catión, o sea el ácido conjugado, es capaz de producir ionización	$\text{A}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NR}$ $\text{M}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{MOH} + \text{H}^+$

	en el agua con aumento en la concentración de H^+ ; el pH tiende a valores bajos (<i>ácido</i>)	Principal $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$
Caso 3	Sal proveniente de ácido débil y base fuerte. Solo el anión, o sea la base conjugada, es capaz de producir ionización en el agua, con aumento en la concentración de OH^- , el pH tiende a valores altos (<i>básico</i>)	$A^- + H_2O \rightleftharpoons HA + OH^-$ Principal $M^+ + H_2O \rightleftharpoons NR$ $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$
Caso 4	Cuando ambos iones proceden de especies débiles, tanto el ácido como la base conjugados son lo suficiente fuertes para ionizar el agua. El resultado es dependiente de los valores de las constantes de ionización de las especies participantes	$A^- + H_2O \rightleftharpoons HA + OH^-$ Principal $M^+ + H_2O \rightleftharpoons MOH + H^+$ Principal $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$

Anfoterismo

Algunas sustancias presentan un comportamiento de ácido frente a bases fuertes y de base frente a ácidos fuertes; tal es el caso del agua, el amoníaco y el ion fosfato diácido. El siguiente ejemplo se refiere a este último ion.



Efecto del ion común

Este efecto es importante en cualquier sistema reaccionante en equilibrio, sea del tipo ácido-base u otro. El estado de equilibrio es modificado por la presencia de especies presentes, sin importar su procedencia.

El efecto de ion común tiene un gran aplicación en la alteración del equilibrio de solubilidad de sustancias poco solubles, en relación con el equilibrio establecido por la K_{ps} (o constante del producto de la solubilidad) estudiada y analizada en las secciones 16.6, 16.7, 16.8 y 16.11. (*La sección 16.7 no se evalúa*).

Aplicaciones de los equilibrios ácido-base

Disoluciones amortiguadoras

Existen mezclas de ácidos y bases conjugadas capaces de mantener los valores de pH casi constantes a pesar de la adición de importantes cantidades de ácido y bases fuertes. Estas mezclas se conocen con los nombres de disoluciones *buffers*, (amortiguadoras, reguladoras y tampón). Existen múltiples ejemplos de disoluciones de este tipo en nuestro organismo y en nuestra vida cotidiana. Se analizan en la *sección 16.3*.

Valoraciones ácido-base o volumetrías de neutralización

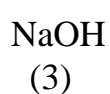
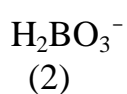
Se trata de una técnica analítica, por medio de la cual es posible conocer la concentración molar o porcentual de una sustancia ácida o básica. Consiste en hacer reaccionar la sustancia con un ácido o con una base de concentración conocida. La técnica se basa en mediciones de volumen, por lo que se denomina volumetría. Usted debe conocer las bases de la *estequiometría* (Química I), debido a que los resultados de la técnica dependen del uso de la estequiometría en la reacción de neutralización ácido-base (que, por lo general, es muy sencilla).

Es importante identificar el punto exacto en el que se tienen cantidades estequiométricamente equivalentes de ácido y de base, lo cual se logra a través de pigmentos que cambian de color en ese punto; estas sustancias que cambian de color se denominan indicadores ácido-base. La selección del indicador y del valorante son esenciales en el éxito de la técnica, por lo que se recomienda el estudio de las *secciones 16.4 y 16.5* del texto. Además, en el experimento 21 del manual de laboratorio se le guía para que realice una volumetría.

EJERCICIOS DE AUTOEVALUACIÓN

Selección. Analice todas las opciones en cada pregunta y marque las correctas. Pueden ser varias o que ninguna sea correcta.

1. Considere las siguientes especies:



Con respecto a las teorías de acidez y basicidad, se puede afirmar que:

- (1) es un ácido de Lewis porque puede ceder un par de electrones.
- (2) es un ácido poliprótico porque es capaz de donar dos protones.
- (3) es una base de Arrhenius ya que en agua produce iones OH^- .
- (5) es una base de Brønsted y Lowry ya que acepta protones.
- (4) es anfiprótica porque puede actuar como ácido y como base.

2. Se puede afirmar que:

- Una disolución acuosa de H_3BO_3 a 25°C presenta un valor de K_a diferente que el valor a 35°C .
- Cuanto mayor es el valor de la K_b más débil es su ácido conjugado.
- A mayor valor de K_a mayor capacidad para comportarse como ácido tiene la sustancia.
- El valor de K_a aumenta al incrementar la concentración de H_3O^+ en una disolución.
- En todo equilibrio ácido-base, la K_w tiene un valor de 1×10^{-14} .

3. Una disolución de glicina ($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$) tiene un pOH de 9,9 a 25°C y una $K_a = 1,67 \times 10^{-10}$. Para esta disolución, se puede afirmar que:

- El pH de la disolución es 2,8.
- La disolución es $3,2 \times 10^{-2}$ molar en glicina.
- Se cumple en la disolución que $[\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{OH}^-]$ es igual a $1,0 \times 10^{-14}$.
- La concentración de iones H_3O^+ es $1,2 \times 10^{-4}$ mol/l.
- El agua aporta una concentración de iones OH^- de $1,3 \times 10^{-10}$ mol/l.
(Si realiza cálculos, redondee el resultado a un decimal y emplee notación científica).

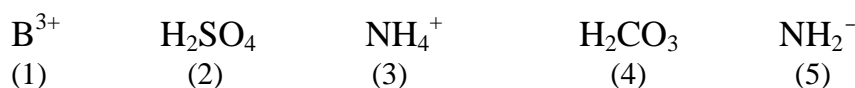
4. Con base en la información que se da a continuación para disoluciones acuosas (A, B, C y D) a 25°C :

A	B	C	D
$[\text{OH}^-] = 3,72 \times 10^{-8}$	$\text{pH} = 7,0$	$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,0 \times 10^{-7}$	$[\text{OH}^-] = 4,51 \times 10^{-15}$

Se puede afirmar que:

- La disolución B es más ácida que la D.
- En D, la $[\text{H}_3\text{O}^+]$ es cero.
- La disolución A y la C tienen la misma acidez.
- La disolución B es una disolución neutra.
- En A, la $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,2 \times 10^{-7}$ mol/l.

5. Respecto de los equilibrios de solubilidad, se puede afirmar que:
- Si el producto iónico (P.I.) es menor que el valor de la K_{ps} , la disolución es insaturada.
 - La solubilidad de un compuesto iónico disminuye por la presencia de un ion común de la sal.
 - El valor de K_{ps} para la sal $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ es 108 s^5 en términos de solubilidad.
 - El valor de la K_{ps} disminuye al aumentar la temperatura si el proceso de disolución de la sal es endotérmico.
 - Al comparar dos sales cualesquiera, será más soluble la que presente un valor de K_{ps} mayor.
6. Se añade $\text{Pb}(\text{OH})_2$ a una disolución acuosa de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 0,05 molar a 25°C . Si la K_{ps} del $\text{Pb}(\text{OH})_2$ es $1,4 \times 10^{-20}$, se puede afirmar que:
- La solubilidad molar en agua del $\text{Pb}(\text{OH})_2$ es $1,18 \times 10^{-10}$.
 - La solubilidad de $\text{Pb}(\text{OH})_2$ en $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 0,05 molar es $1,4 \times 10^{-18}$ molar.
 - La concentración de los iones OH^- en la disolución de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ es 0,1 molar.
 - Al agregar $\text{Pb}(\text{OH})_2$ a la disolución de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, la cantidad de OH^- presente es 0,05 molar.
 - El valor de la K_{ps} del $\text{Pb}(\text{OH})_2$ disminuye por la presencia del ion común.
7. El Ag_2CrO_4 (s) posee una $K_{ps} = 2,2 \times 10^{-12}$ (masa del $\text{Ag}^+ = 107 \text{ g/mol}$). Si se mezclan 10 ml de H_2CrO_4 0,01 molar con 20 ml de AgNO_3 0,05 molar, se puede afirmar que:
- Al mezclarlos se produce Ag_2CrO_4 .
 - No se produce precipitado.
 - La solubilidad del Ag_2CrO_4 es $1,3 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$.
 - La concentración de CrO_4^{2-} en el equilibrio es $8,2 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$.
 - La cantidad de Ag^+ en el equilibrio es 0,02 g/l.
8. Con respecto de las teorías de acidez y basicidad, considere las siguientes especies:



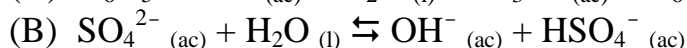
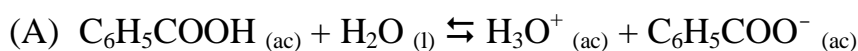
Se puede afirmar que:

- a) 1 actúa como un ácido de Lewis.
- b) 2 es una sustancia anfiprótica.
- c) 3 es un ácido de Brønsted-Lowry.
- d) 4 es un ácido poliprótico.
- e) 5 es una base según Arrhenius.

9. Con respecto de la tabla de constantes de acidez (p. 624 del texto), se puede afirmar que:

- a) El HClO_4 es un ácido con una fuerza similar al HBr .
- b) En iguales condiciones de temperatura y concentración, una disolución acuosa de HCO_3^- es menos básica que otra de NH_3 .
- c) En iguales condiciones de temperatura y concentración, una disolución acuosa de Fe^{3+} es más ácida que otra de Mg^{2+} .
- d) El ion Br^- en agua no puede producir iones hidronio (H_3O^+).
- e) El CaOH^+ produce en agua OH^- y el ácido conjugado Ca^{2+} .

10. Considere las siguientes ecuaciones de reacciones en el equilibrio, a 25°C :



Se puede afirmar que:

- a) En (A) el $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ tiene una $K_a = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-] / [\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}]$
- b) En (B), $K_b = K_w / K_a$ del HSO_4^- .
- c) En (A), se cumple que $K_w = K_a$ del $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} / K_b$ del SO_4^{2-} .
- d) En (B), los pares conjugados son SO_4^{2-} , HSO_4^- y H_2O , OH^- .
- e) Según los datos incluidos en el *Apéndice* de esta guía, el valor de K_b del SO_4^{2-} es $1,01 \times 10^{-14} / 1,58 \times 10^5$.

11. Con respecto de las constantes de acidez y basicidad, se puede afirmar que:

- a) El amoníaco, NH_3 , es una base frente al agua porque su K_b es mayor que el valor de su K_a .
- b) Para todo par conjugado se cumple que $K_a \times K_b$ es igual a 1×10^{-14} .
- c) A 25°C , el valor de K_b para el agua es $1,82 \times 10^{-16}$.
- d) Para todo par conjugado, cuanto mayor sea el valor de K_b de una base, más débil es su base conjugada.
- e) A cualquier temperatura $K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$

12. Con base en la información que se presenta para las siguientes disoluciones a 24 °C:

A	B	C	D
POH = 3,15	pH = 4,20	pOH = 7	pH = 10,85

Se puede afirmar que:

- La disolución A se considera ácida.
 - La disolución menos básica es la B.
 - La disolución C puede corresponder a agua pura.
 - Las disoluciones A y D poseen igual concentración de ion hidronio.
 - La disolución B es la más ácida.
13. Si el pOH de una disolución acuosa es 6,94 a 15 °C, se puede afirmar que:
- Se trata de una disolución neutra.
 - La concentración de H_3O^+ es $3,92 \times 10^{-8} \text{ mol/l}$.
 - La disolución es poco o ligeramente ácida.
 - La $[\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{OH}^-]$ es igual a $1,54 \times 10^{-7} \text{ mol/l}$.
 - El pH de la disolución es igual a $14 - \text{pOH}$.
14. Se puede afirmar que:
- Las sustancias polipróticas presentan diferentes valores de K_a , dependiendo del protón cedido.
 - Cuando una base acepta un protón en medio acuoso, se convierte en un ácido conjugado.
 - El agua forma más iones OH^- y H_3O^+ en disolución al aumentar la temperatura.
 - En una disolución acuosa que contenga HS^- y H_2BO_3^- , el ácido será el HS^- .
 - El ion NH_2^- es el ácido conjugado del amoníaco (NH_3).
15. Respecto de las disoluciones acuosas ácidas, básicas y neutras, se puede afirmar que :
- A 25°C, en una disolución acuosa de NH_3 con una concentración 1 mol/l, no hay iones H_3O^+ .
 - Si el porcentaje de ionización de una base A es 50% y de otra base B es 35%, la base B tiene mayor fuerza básica.

- c) A la misma temperatura y concentración, cuanto mayor sea la K_b de una sustancia, menor será su pH.
- d) A 25°C, una disolución de HClO_4 0,1 molar presenta mayor pOH que una disolución de HNO_3 con igual concentración.
- e) Si en una disolución la $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,0 \times 10^{-7} \text{ mol/l}$ a 25°C, la disolución es neutra.
16. La K_{ps} para el $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ (MM = 219 g/mol) es $4,73 \times 10^{-3}$ a 25 °C. A partir de esta información, se puede afirmar que:
- a) Al agregar una disolución acuosa de NaCl , disminuye la solubilidad del $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ en agua.
- b) En 100 ml de agua, la solubilidad del $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ es 2,9 g.
- c) La solubilidad molar en agua a 25 °C es 0,13 mole por litro.
- d) Si el proceso de disolución es exotérmico, el valor de la K_{ps} a 30 °C aumenta.
- e) Si se mezclan 100 ml de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 0,1 molar y 100 ml de Na_3PO_4 0,05 molar, se forma un precipitado. (*Considerare volúmenes aditivos*).
17. La K_{ps} para el $\text{Fe}(\text{OH})_3$ es $2,7 \times 10^{-39}$ a 25 °C, a partir de este dato, se puede afirmar que:
- a) La expresión de la K_{ps} para el $\text{Fe}(\text{OH})_3$ es: $K_{ps} = [\text{Fe}^{3+}] + [\text{OH}^-]^3$.
- b) No hay presencia de un precipitado si el valor del P.I. es menor que el valor de la K_{ps} .
- c) Al agregar $\text{Ba}(\text{OH})_2$ acuoso 0,01 molar, la solubilidad molar del $\text{Fe}(\text{OH})_3$ disminuye a $3,4 \times 10^{-34} \text{ mol/l}$.
- d) La solubilidad molar del $\text{Fe}(\text{OH})_3$ en agua pura es $1,0 \times 10^{-10} \text{ mol/l}$.
- e) Una disolución de esta sal está sobresaturada si el valor del P.I. es mayor que el valor de la K_{ps} .

REACCIONES DE REDUCCIÓN-OXIDACIÓN

LECTURA PARA ESTE TEMA

Del texto, el capítulo 19, *Electroquímica*, y la sección 4.4, *Reacciones de oxidación-reducción*.

OBJETIVO GENERAL

Describir, mediante ejemplos, el proceso de transferencia de electrones que ocurre en las reacciones de reducción-oxidación y su importancia en fenómenos electroquímicos como corrosión, electrólisis, fuentes electromotrices y galvanoplastia.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Reconocer una reacción de oxidación-reducción.
2. Explicar los conceptos de: oxidación, reducción, semirreacción y número de oxidación en términos de transferencia de electrones.
3. Balancear reacciones de REDOX.
4. Representar una celda o pila voltaica.
5. Definir electrodo, ánodo, cátodo y electrólisis.
6. Describir una pila y una batería comerciales.
7. Explicar el concepto de potencial estándar y potencial de celda.
8. Categorizar las sustancias como mejor oxidante o reductor, de acuerdo con valor del potencial de la reacción.

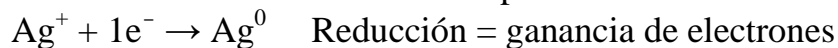
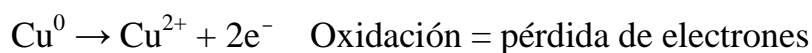
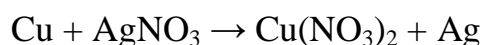
9. Predecir la espontaneidad de una reacción de REDOX.
10. Aplicar la ecuación de Nernst.
11. Analizar el fenómeno de corrosión.
12. Explicar el fenómeno de electrólisis y el concepto de celda electrolítica.

ORIENTACIONES

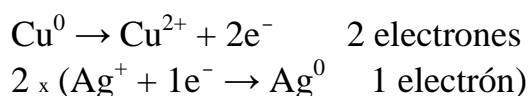
Las reacciones químicas son transformaciones de la materia; en ellas, se producen cambios en unas sustancias para obtener otras diferentes. Las ecuaciones químicas son las representaciones simbólicas de las reacciones. En ellas, el número de átomos de cada elemento es el mismo en las sustancias iniciales y en las finales. Un tipo particular de reacciones químicas lo constituyen las de reducción-oxidación, de las que trata este tema. A pesar de que la temática es orientada más hacia el estudio de las reacciones de reducción-oxidación, el texto ofrece el capítulo como electroquímica, que es una consecuencia de dichas reacciones.

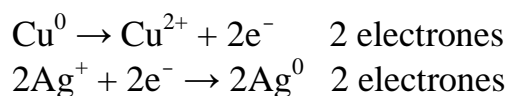
Las reacciones de oxidación-reducción

Las reacciones de oxidación-reducción (redox) son reacciones que involucran transferencia de electrones de una especie a otra. Toda reacción redox puede dividirse en dos etapas, una etapa de oxidación y una etapa de reducción, que se ilustran en el siguiente ejemplo:



Uno de los objetivos de descomponer la reacción de óxido-reducción en las semirreacciones de oxidación y de reducción es balancear la ecuación química. Algunas reacciones sencillas se balancean por inspección y otras más complejas por el método de semireacciones:





Reacción balanceada: $\text{Cu} + 2\text{AgNO}_3 \rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2 \text{Ag}$

Uno de los campos de aplicación de las reacciones redox es el de la electroquímica. La electroquímica es el área de la Química que estudia los cambios químicos producidos por la corriente y la producción de la electricidad mediante reacciones químicas.

La transferencia de electrones es, en sí misma, una corriente eléctrica, que perfectamente puede ser usada como fuente electromotriz, fem, como es el caso de las pilas comerciales, las cuales son sistemas reaccionantes de redox.

En este tema se presentan los conceptos básicos de oxidación-reducción, se discuten los números de oxidación y el método de las semiecuaciones para balancear estas reacciones. También se explican conceptos básicos sobre las celdas electroquímicas, principalmente las celdas galvánicas o voltaicas.

El detalle del balance de ecuaciones se ofrece en la *sección 19.1*. En la *sección 19.2* se analizan las celdas electroquímicas que son, en principio, la forma en que funcionan todas las pilas comerciales; en esta sección es importante entender la constitución y función de cada una de las partes de una celda o pila electroquímica tipo galvánica (*que genera electricidad*), como la que se muestra en la figura 19.1. En la *sección 19.3* se estudia qué es un electrodo de referencia (el electrodo normal de hidrógeno, ENH); además, el significado de los valores de los potenciales normales o estándar de electrodo (*semiecuaciones*) y cómo calcular los potenciales normales de celda. En la *sección 19.4* se comenta la espontaneidad y el equilibrio, en relación con el potencial de pila, y con la relación de concentraciones, K. En la *sección 19.5* se explica cómo la concentración y la temperatura pueden afectar el valor del potencial de una pila (*ecuación de Nernst*). En la *sección 19.6*, se describen algunas pilas comerciales. En el siguiente cuadro se resume la relación de la espontaneidad de una reacción con el valor de la constante de equilibrio y el potencial normal de reducción de la celda.

Cuadro 14
Valor de K y E°_{celda} de acuerdo con la espontaneidad de la reacción

<i>Reacción espontánea</i>	<i>Valor de K (Ec. 19.6)</i>	<i>E°_{celda}</i>
Directa	> 1	+
Ninguna, está en equilibrio	= 1	0
Inversa	< 1	-

Corrosión

Uno de los aspectos de mayor relevancia en lo que a reacciones de redox se refiere es la corrosión; este fenómeno se explica en la *sección 19.7*. La corrosión es uno de los temas más estudiados en el mundo y, a la vez, uno de los que requiere más atención, debido a las pérdidas que esta problemática genera. Hasta la fecha, ninguna solución (métodos) promete evitar la corrosión, únicamente disminuirla. Algunos procedimientos que disminuyen la corrosión son:

- Recubrimientos.
- Pasivación por modificación de la composición (*12% de cromo en aceros los convierte en inoxidable*).
- Protección catódica.
- Ánodos de sacrificio.
- Galvanizado.

Otro tópico de gran importancia es la electrólisis, analizada en la *sección 19.8*. La electrólisis es opuesta al proceso galvánico: no ocurre espontáneamente y el potencial de las celdas electrolíticas es negativo. Tiene utilidad en los baños electrolíticos sobre metales y en la obtención de algunas sustancias (como el cloro a partir de cloruro de sodio fundido). Las celdas galvánicas y electrolíticas tienen muchos elementos comunes por lo que debe ponerse atención a las diferencias que se incluyen en el siguiente cuadro.

Cuadro 15
Diferencias entre las celdas galvánica y electrolítica

<i>Aspecto a diferenciar</i>	<i>Celda galvánica</i>	<i>Celda electrolítica</i>
Potencial de celda	$E_{\text{celda}} = \text{Positivo}$	$E_{\text{celda}} = \text{Negativo}$
Oxidación	Ánodo (signo negativo)	Ánodo (signo positivo)
Reducción	Cátodo (signo positivo)	Cátodo (signo negativo)
Espontaneidad	Espontánea	No espontánea
Flujo de electrones	Del ánodo al cátodo	Del ánodo al cátodo
Energía útil	Produce	Consume

Al plantear una ecuación química sin conocer previamente los potenciales, puede suceder que se trate de una celda electrolítica y no ocurrirá la reacción espontáneamente, pero que, si se invierte la ecuación, esta servirá para una celda galvánica y generará un potencial positivo. Un aspecto importante en la electrólisis es la cuantificación del material depositado por una corriente eléctrica durante un determinado tiempo; para hacerlo, se aplica la relación:

$$m = i \text{ MM} / (n F)$$

m = masa.

I = corriente eléctrica aplicada.

MM = masa molar.

n = número de electrones que participan en la reducción.

F = constante de Faraday = $96\,500 \text{ C} / (\text{mol } e^-)$.

Esta relación le permitirá resolver algunos ejercicios sobre la temática.

En el apéndice 4, *Operaciones matemáticas*, del texto se incluyen algunos conceptos algebraicos básicos que usted debe saber aplicar.

EJERCICIOS DE AUTOEVALUACIÓN

Selección. Analice todas las opciones en cada pregunta y marque las correctas. Pueden ser varias.

- Para la siguiente ecuación: $2 \text{Fe} + 3 \text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 3 \text{H}_2$, se puede afirmar que:
 - En el proceso, primero ocurre la oxidación y luego la reducción.
 - En el $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, el número de oxidación del S es de 6+.
 - El proceso es redox porque hay transferencia de protones.
 - En la hemireacción de oxidación se produce el cambio de Fe a Fe^{3+} .
 - El cátodo es el lugar en el cual se da la reducción del H^+ .
- De acuerdo con los valores de potencial estándar que se encuentran en el apéndice de esta guía, se puede afirmar que:
 - Al reducir 2 moles de Ce^{4+} a Ce^{3+} se generan 3,22 V.
 - La reducción del O_2 es más favorable a H_2O_2 que a OH^- .
 - La reducción del Mn^{2+} a Mn^0 es espontánea respecto al electrodo normal de hidrógeno.
 - El $\text{Cu}_{(s)}$ se oxida más fácilmente que la $\text{Ag}_{(s)}$.
 - En condiciones normales, el potencial eléctrico (E) es igual al potencial eléctrico normal (E^0).
- Se tiene la siguiente reacción química que ocurre en una celda galvánica:
 $2 \text{MnO}_4^-_{(ac)} + 10 \text{Br}^-_{(ac)} + 16 \text{H}^+_{(ac)} \rightleftharpoons 2 \text{Mn}^{2+}_{(ac)} + 5 \text{Br}_{2(l)} + 8 \text{H}_2\text{O}_{(l)}$
En la cual las concentraciones son:
 $[\text{MnO}_4^-] = 0,2 \text{ mol/l}$, $[\text{Br}^-] = 0,05 \text{ mol/l}$, $[\text{H}^+] = 0,2 \text{ mol/l}$, $[\text{Mn}^{2+}] = 0,15 \text{ mol/l}$.
De acuerdo con la información anterior, se puede afirmar que:
 - La hemireacción de oxidación es $\text{MnO}_4^-_{(ac)} + 8 \text{H}^+ + 5 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$.
 - Al llegar al equilibrio, el valor del potencial eléctrico es cero voltios.
 - La constante de equilibrio tiene un valor de $2,4 \times 10^{-75}$.
 - El número de electrones que se intercambian es 5.
 - El E de la celda es aproximadamente 2,5 V.
- La siguiente reacción: $2 \text{Fe}^{3+}_{(ac)} + \text{Sn}_{(s)} \rightleftharpoons 2 \text{Fe}^{2+}_{(ac)} + \text{Sn}^{2+}_{(ac)}$ tiene una constante de equilibrio de $4,9 \times 10^{30}$. Se puede afirmar que:

- a) El potencial normal, E° , es 0,9085 V.
- b) La expresión de Q para el cálculo de E es $[\text{Fe}^{2+}]^2 [\text{Sn}^{2+}] / [\text{Fe}^{3+}]^2 [\text{Sn}]$.
- c) El potencial de la celda depende de la concentración de las especies.
- d) Bajo condiciones normales, el valor de E corresponde a E° .
- e) El valor de la constante de equilibrio depende de las concentraciones de las sustancias en un momento dado.
5. Considere la siguiente representación simbólica de una celda galvánica en condiciones normales:
- $$\text{C} \mid \text{H}_3\text{PO}_3 \text{ (ac)}, \text{H}_3\text{PO}_4 \text{ (ac)}, \text{H}^+ \text{ (ac)} \parallel \text{HCrO}_4^- \text{ (ac)}, \text{H}^+ \text{ (ac)}, \text{Cr}^{3+} \text{ (ac)} \mid \text{Pt}$$
- Se puede afirmar que en esta celda:
- a) Las semirreacciones de oxidación y de reducción se llevan a cabo en recipientes independientes.
- b) El potencial necesario para que la reacción ocurra es 1,626 V.
- c) La reacción que ocurre es espontánea.
- d) El HCrO_4^- es la especie que se reduce.
- e) El H_3PO_3 es la especie que actúa como ánodo en la celda.
6. Sobre corrosión y celdas comerciales, se puede afirmar que:
- a) El tipo de celda comercial más usada en calculadoras es el acumulador de plomo.
- b) En la corrosión húmeda, tanto el ánodo como el cátodo están en el mismo metal.
- c) La principal desventaja de las pilas secas es que son desechables.
- d) El proceso de corrosión es termodinámicamente desfavorable (no espontáneo).
- e) La humedad del ambiente es un medio electrolítico que favorece la corrosión.
7. A través de una celda electrolítica que contiene una disolución acuosa de $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ se hace pasar una corriente de 6,5 amperios durante 50 minutos. La MM del $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ es 568,2 g/mol y la MM del Ce = 140,1 g/mol. Se puede afirmar que:
- a) La obtención del Ce metálico involucra una reacción espontánea.
- b) Por cada 140,1 g de Ce depositados hay una transferencia de 3 moles de electrones.
- c) Esto provoca un depósito de cerio metálico en el ánodo.
- d) Los gramos de cerio depositados son 9,4.
- e) El proceso involucra una carga (q) de 19 500 culombios.

RESPUESTAS A LOS EJERCICIOS DE AUTOEVALUACIÓN

Tema 1

Selección

	1	2	3
a	X	X	X
b			X
c			X
d			X

Desarrollo

1.

	<i>Presión parcial (kPa)</i>
CH ₄	167,0
C ₂ H ₆	25,9
C ₃ H ₈	12,1

2. $V_{\text{TPN}} = 11\,193$ litros

$V_{0\text{ K y }1,5\text{ atm}} = 0$ litros

Es la reducción a lo absurdo de la ley del gas ideal, pues indica, en forma errónea, que un gas tiene $V = 0$ a 0 K .

3. Ver el ejercicio anterior. Se refiere a un postulado erróneo sobre el volumen nulo de las partículas de un gas; también es erróneo suponer que las fuerzas interpartículas son nulas.

Tema 2

Selección

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
a	X	X			X	X	X	X	
b	X		X	X	X		X		
c							X		
d	X	X		X	X				X
e	X		X	X		X	***	***	***

Desarrollo

1. $\Delta H_{\text{vap}} = 75,8 \text{ kJ/mol}$
2. $Q = 168 \text{ J}$

Tema 3

Selección

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
a	X								
b								X	X
c		X		X				X	X
d		X				X	X		X
e		X			X	X	***	***	***

Complete

1. A partir de la información anterior, complete los siguientes enunciados:
 - a) La disolución saturada es la A.
 - b) La disolución B y la disolución C tienen la misma concentración.
 - c) La disolución A es más diluida que la disolución D.
 - d) Estas disoluciones son clasificadas, por su conductividad, como electrolíticas.
 - e) La ecuación que representa el proceso de disolución del CaCl_2 en agua es:
$$\text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}^{2+}_{(\text{ac})} + \text{Cl}^{-}_{(\text{ac})}$$

Desarrollo

1. Se miden 75 ml de disolución 49% m/m y se llevan a un volumen de 250 ml con agua.
2. 6,8 molal.
3. a) 0,67 % m/m.
b) 0,51 m.

4. $P_{H_2O} = 23 \text{ mm Hg}$.

Tema 4

Selección

	1	2	3	4	5	6
a			X	X	X	X
b						X
c	X	X		X	X	X
d				X		X

Desarrollo

- $\Delta G = -2935,02 \text{ kJ}$.
 - Sí es espontánea la reacción, porque la energía libre de Gibbs es negativa.

Tema 5

Selección

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
a		X	X	X				X				X	X	X
b	X	X	X			X	X		X				X	
c							X		X	X	X		X	X
d	X			X			X		X					
e	X			X		***	***	***	***	X	X			X

Desarrollo

1.

SISTEMA	K_c	K_p	K
$H_2PO_4^- (ac) + H_2O (l) \rightleftharpoons H_3PO_4 (ac) + OH^- (ac)$	$\frac{[H_3PO_4][OH^-]}{[H_2PO_4^-]}$		$\frac{[H_3PO_4][OH^-]}{[H_2PO_4^-][H_2O]}$
$2 PbO (s) + SO_2 (g) \rightleftharpoons 2 PbS (s) + 3 O_2 (g)$	$\frac{[O_2]^3}{[SO_2]}$	$\frac{(P_{O_2})^3}{P_{SO_2}}$	

- $K_c = 2,37 \times 10^{-3}$.
 - $K_p = K_c R T$ No hay información de la temperatura.

Tema 6

Selección

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
a		X	X	X	X		X	X		X	X			X			
b	X	X	X		X	X	X		X	X		X	X	X			
c	X	X			X	X	X		X		X	X		X			
d	X			X			X	X	X	X	X	X	X				
e				X			X	X	X		X	X			X		

Tema 7

Selección

	1	2	3	4	5	6	7
a			X	X	X		
b	X	X	X	X		X	X
c				X	X	X	
d	X	X		X	X		X
e	X	X				X	X