3 Termodinámica y cinética

3.1 Energía en las reacciones químicas
3.2 Velocidades de reacción

3.1 Energía en las reacciones químicas

Primer principio de la termodinámica Se llama *energía interna* de un *sistema* a la energía total (cinética + potencial) de todas las partículas que lo componen. Un sistema puede intercambiar energía en forma de calor o trabajo con el resto del *universo* (sus *alrededores*). Como la energía no se puede crear ni destruir (*ley de conservación de la energía*), cuando un sistema intercambia calor o trabajo con sus alrededores, su energía interna se modifica, de forma que $\Delta E = q + w$. La energía interna de un *sistema aislado* (que no intercambia ni materia ni energía con sus alrededores) es constante.

Tabla 3.1. Convenio de signos.

	+	–
Energía interna (ΔE)	aumenta	disminuye
Calor (q)	dado al sistema	cedido por el sistema
Trabajo (w)	hecho sobre el sistema	hecho por el sistema

La energía interna de una sustancia depende de su estado físico (gas, líquido o sólido), de la temperatura, y de la presión que experimenta. Depende además de la cantidad de sustancia (es una propiedad *extensiva*). La energía interna es una *propiedad de estado,* es decir, una propiedad independiente de cómo se preparó.

El calor absorbido o desprendido en una reacción química no es una propiedad de estado ya que depende de la manera en la que se realiza la reacción. *Si el único trabajo que hace el sistema es en forma de expansión*, para una reacción a presión constante, $q_p = \Delta E + p\Delta V$ (donde $p\Delta V$ es el trabajo de expansión a presión constante) y para una reacción a volumen constante, $q_V = \Delta E$.

Entalpía. Se puede definir una nueva propiedad llamada *entalpía* (H) como $H = E + pV$. La *entalpía* es también una propiedad de estado. El *cambio de entalpía* (ΔH) de un sistema es igual al calor intercambiado a presión constante, $\Delta H = \Delta E + p\Delta V = q_p$.

La ley de Hess. Hess (1802–1850) observó que el calor que interviene en una reacción química es independiente de la forma en que ésta se realice. La ley de Hess significa que los calores son *aditivos* (siempre y cuando las reacciones se realicen en las mismas condiciones de presión y temperatura) y es una consecuencia directa del primer principio de la termodinámica.

Estado normal. En la tabla 3.2 se recogen las condiciones en las que se considera que una sustancia está en *estado termodinámico normal*. Los valores normales de denotan con el símbolo °. Así la entalpía normal de una reacción se denota $\Delta H°$. La temperatura del estado normal puede ser cualquiera, pero si no se especifica, se supone que es 25 °C (298,15 K).

Tabla 3.2. Estados normales en tabulaciones de energía libre y cálculos de constantes de equilibrio termodinámicas

Sustancia	***Estado normal***
Gas puro o en una mezcla	Presión parcial del gas 1 atm
Líquido o sólidos puros	Líquido o sólidos puros a 1 atm
Disolvente en una disolución diluida	Disolvente puro
Soluto	Disolución 1 M del soluto

Segundo principio de la termodinámica. Un proceso *espontáneo* es un proceso que tiene una tendencia natural a producirse sin tener que ser realizado por una influencia externa. El proceso reverso a un cambio espontáneo es no espontáneo. El punto en el que cambia el sentido de la espontaneidad es el punto de *equilibrio*. El sentido de espontaneidad de un proceso se rige por el segundo principio de la termodinámica: “En todo proceso real espontáneo, el desorden del universo aumenta”. Para medir el desorden, se usa una magnitud llamada *entropía* (S).

Energía libre. En cualquier proceso espontáneo $\Delta S_{\text{universo}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{alrededores}} > 0$. Gibbs (1839–1903) demostró que, a presión y temperatura constantes, $\Delta S_{\text{alrededores}} = -\Delta H_{\text{sistema}}/T$. Por lo tanto, a presión y temperatura constantes, un proceso espontáneo se caracterizará por $-T\Delta S_{\text{universo}} = \Delta H_{\text{sistema}} - T\Delta S_{\text{sistema}} < 0$. Si se define una nueva propiedad llamada energía libre (G) como $G = H - TS$, entonces $-T\Delta S_{\text{universo}} = \Delta H_{\text{sistema}} - T\Delta S_{\text{sistema}} = \Delta G_{\text{sistema}}$. La energía libre es una *propiedad de estado* cuyo cambio para un proceso indica si éste es o no es espontáneo. En todo proceso espontáneo, a presión y temperatura constantes, la energía libre desciende ($\Delta G < 0$). Un sistema alcanza el equilibrio cuando G llega a su valor mínimo ($\Delta G = 0$). De acuerdo a la expresión para la energía libre, un proceso será tanto más probable que sea espontáneo cuanto más exotérmico sea y cuanto mayor aumento del desorden produzca. Sin embargo, un proceso endotérmicos puede ser espontáneo si el sistema se desordena suficientemente.

Principio de Le Châtelier. "Cuando un sistema en equilibrio se somete a una acción de cualquier naturaleza, el sistema se desplaza hacia una nueva condición de equilibrio, de forma que se opone a dicha acción".

Dependencia de la energía libre de la presión. Se puede demostrar que, en condiciones distintas a las normales, a temperatura constante, $G = G° + RT\ln p/p°$. En general, para un proceso

$$aA + bB \longrightarrow cC + dD \qquad \Delta G = \Delta G° + RT\ln Q$$

donde Q es igual a la relación de actividades y recibe el nombre de *cociente de reacción.*

$$Q = \frac{a_C^c\, a_D^d}{a_A^a\, a_B^b} \qquad a = \text{actividad} = \frac{p}{p°} = \frac{c}{c°} \text{ (cuando el comportamiento es ideal)}$$

Tabla 3.3. Estados normales y actividades en tabulaciones de energía libre y cálculos de constantes de equilibrio termodinámicas

Sustancia	***Estado normal***	***Actividad ideal, a = p/p° = c/c°***
Gas puro o en una mezcla	Presión parcial del gas 1 atm	Numéricamente igual a la presión parcial en atm
Líquido o sólidos puros	Líquido o sólidos puros a 1 atm	Igual a 1
Disolvente en una disolución diluida	Disolvente puro	Aproximadamente igual a 1
Soluto	Disolución 1 M del soluto	Numéricamente igual a la concentración molar del soluto en mol/l

Trabajo máximo distinto al de expansión. Puede demostrarse que la energía libre representa el trabajo máximo distinto al de expansión que puede realizar de forma espontánea un sistema: $\Delta G = w_{\text{máx.}}$

3.2 Velocidades de reacción

La *cinética química* estudia las velocidades de las reacciones químicas y los *mecanismos* a través de los cuales éstas se producen. La *velocidad de reacción* es la velocidad con la que desciende la concentración de un reactivo o aumenta la de un producto en el curso de una reacción.

$$\text{Reactivos} \longrightarrow \text{Productos} \qquad v = \frac{-\text{d[Reactivos]}}{\text{d}t} = \frac{+\text{d[Productos]}}{\text{d}t}$$

Se ha encontrado que la velocidad de una reacción depende de la naturaleza de los reactivos (estado físico, grosor de partícula, etc), la concentración de los reactivos, la temperatura y los catalizadores.

Ley de velocidad. Del estudio **experimental** de la cinética de una reacción química, se puede deducir su *ley de velocidad,* que es una ecuación que expresa la velocidad en función de las concentraciones de las sustancias que toman parte en la reacción y que normalmente tiene la forma $v = k[\text{Reactivos}]^x$ (figura 3.1).

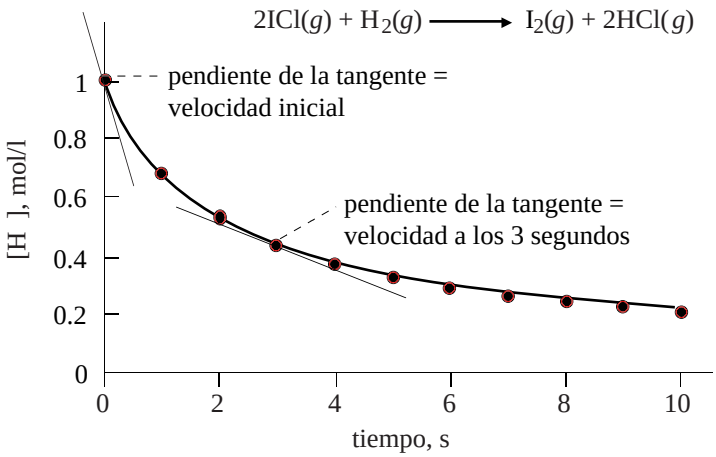


Figura 3.1. Gráfica de la concentración de hidrógeno frente a tiempo para la reacción entre ICl 2,000 M y H_2 1,000 M. La velocidad de reacción (instántanea) es igual a la tangente a la curva en el instante considerado. La velocidad de reacción disminuye con el tiempo, debido a la disminución de la concentración de reactivos. A partir de los datos experimentales, se deduce la siguiente ley de velocidad:

$$v = k[\mathrm{ICl}][\mathrm{H_2}]$$

donde k es la *constante de velocidad*, la cual depende de factores como la temperatura. Obsérvese esta relación entre las diferentes formas de expresar la velocidad:

$$v = \frac{-\mathrm{d}[\mathrm{H_2}]}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{2}\frac{-\mathrm{d}[\mathrm{ICl}]}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}[\mathrm{I_2}]}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{2}\frac{\mathrm{d}[\mathrm{HCl}]}{\mathrm{d}t}$$

Orden de reacción. El *orden de reacción con respecto a un reactivo* es el exponente de su término de concentración en la ley velocidad. El *orden de reacción global* es la suma de los exponentes de todos los términos de concentración (tabla 3.4). El orden de reacción **no** se relaciona con los coeficientes estequiométricos de la reacción.

Tabla 3.4 Leyes de velocidad y ordenes de algunas reacciones químicas

Reacción	***Ley de velocidad***	***Órdenes de reacción***
$2\mathrm{N_2O_5}(g) \longrightarrow 4\mathrm{NO_2}(g) + \mathrm{O_2}(g)$	$v = \frac{-\mathrm{d}[\mathrm{N_2O_5}]}{\mathrm{d}t} = k[\mathrm{N_2O_5}]$	Primer orden
$2\mathrm{NO_2}(g) \longrightarrow 2\mathrm{NO}(g) + \mathrm{O_2}(g)$	$v = \frac{-\mathrm{d}[\mathrm{NO_2}]}{\mathrm{d}t} = k[\mathrm{NO_2}]^2$	Segundo orden
$\mathrm{H_2}(g) + \mathrm{I_2}(g) \longrightarrow 2\mathrm{HI}(g)$	$v = \frac{-\mathrm{d}[\mathrm{H_2}]}{\mathrm{d}t} = k[\mathrm{H_2}][\mathrm{I_2}]$	Segundo orden { Primer orden para H_2 / Primer orden para I_2
$\mathrm{CHCl_3}(g) + \mathrm{Cl_2}(g) \longrightarrow \mathrm{CCl_4}(g) + \mathrm{HCl}(g)$	$v = \frac{-\mathrm{d}[\mathrm{CHCl_3}]}{\mathrm{d}t} = k[\mathrm{CHCl_3}][\mathrm{Cl_2}]^{1/2}$	Orden $1\frac{1}{2}$ { Primer orden para $CHCl_3$ / Orden $\frac{1}{2}$ para Cl_2
$2\mathrm{O_3}(g) \longrightarrow 3\mathrm{O_2}(g)$	$v = \frac{-\mathrm{d}[\mathrm{O_3}]}{\mathrm{d}t} = k[\mathrm{O_3}][\mathrm{O_2}]^{-1}$	Orden cero { Primer orden para O_3 / Orden –1 para O_2
$2\mathrm{NH_3}(g) \xrightarrow{\Delta,\ \mathrm{Pt}} \mathrm{N_2}(g) + 3\mathrm{H_2}(g)$	$v = \frac{-\mathrm{d}[\mathrm{NH_3}]}{\mathrm{d}t} = k$	Orden cero

Teoría de las colisiones. Esta teoría propone que para que pueda producirse una reacción química entre átomos, iones o moléculas, es preciso que éstos experimenten primeramente colisiones. Según esta teoría, la velocidad de la reacción dependerá de entre otros factores de

- la frecuencia de los choques (concentración, estado de los reactivos, temperatura (velocidad), etc)
- la frecuencia de los choques con energía suficiente para llegar al estado de transición (temperatura).

Mecanismos de reacción. La mayoría de reacciones transcurren por *mecanismos* de varias etapas, llamadas *reacciones elementales*. La ecuación de una reacción elemental indica la *molecularidad* (número de partículas que colisionan) de los reactivos implicados en el choque que produce la reacción.

En el primer paso de la reacción, **una** molécula de NO choca con **una** de F_2.

Mecanismo

Cada reacción elemental tiene su constante de velocidad

$\mathrm{NO}(g) + \mathrm{F_2}(g) \xrightarrow{k_1} \mathrm{NOF}(g) + \mathrm{F}(g)$		Reacción elemental 1 (molecularidad = 2)
$\mathrm{NO}(g) + \mathrm{F}(g) \xrightarrow{k_2} \mathrm{NOF}(g)$		Reacción elemental 2 (molecularidad = 2)
$2\mathrm{NO}(g) + \mathrm{F_2}(g) \longrightarrow 2\mathrm{NOF}(g)$		Reacción global

La *etapa determinante de la velocidad* en un mecanismo es la reacción elemental más lenta, pues gobierna la velocidad de la reacción global. De esta forma, se puede saber si un mecanismo propuesto para una reacción es o no coherente con la ley de velocidad experimental.

El mecanismo

$$\begin{array}{lll} NO(g) + F_2(g) \xrightarrow{k_1} NOF(g) + F(g) & \text{Etapa lenta} \\ NO(g) + F(g) \xrightarrow{k_2} NOF(g) & \text{Etapa rápida} \\ \hline 2NO(g) + F_2(g) \longrightarrow 2NOF(g) \end{array}$$

es coherente con la ley de velocidad obtenida experimentalmente

$$v = k[NO][F_2]$$

Teoría del estado de transición. Esta teoría vincula la cinética y termodinámica de una reacción. Para reaccionar, las moléculas necesitan distorsionarse formando un *complejo activado.* La *energía de activación*, E_a es la energía que deben absorber los reactivos para alcanzar el estado activado (fig. 3.2). En una reacción de varias etapas, cada una tiene su complejo activado y su barrera de activación (fig. 3.3).

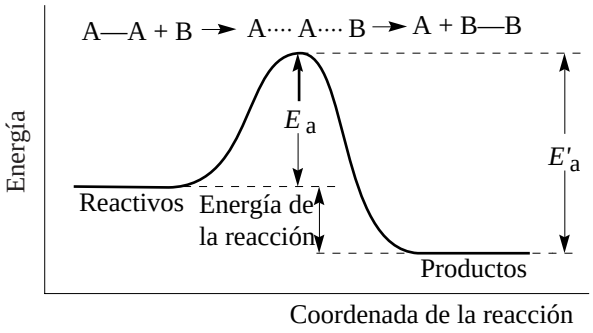


Figura 3.2. Diagrama de energía para una etapa de una reacción. La energía de los reactivos viene dada por el "pie" izquierdo de la barrera, mientras que la de los productos, por el "pie" derecho. La cima de la barrera representa la energía del complejo activado. La energía de activación para el proceso directo es E_a mientras que E'_a es la energía de activación del proceso inverso (Productos → Reactivos). Obsérvese que la energía total de la reacción es $E'_a - E_a$, que para la reacción representada corresponde a un proceso exotérmico.

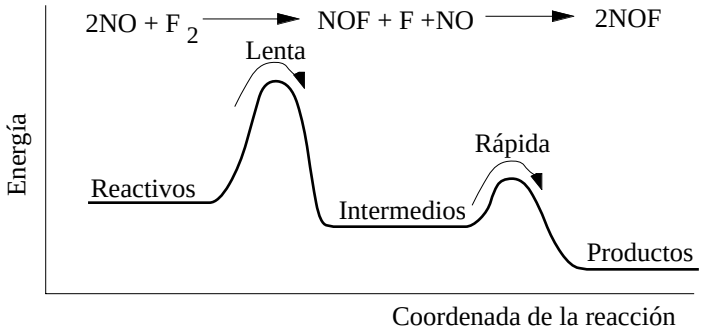


Figura 3.3. Diagrama de energía para la reacción

$$2NO(g) + F_2(g) \longrightarrow 2NOF(g)$$

de acuerdo al mecanismo propuesto

$$\begin{array}{lll} NO(g) + F_2(g) \xrightarrow{k_1} NOF(g) + F(g) & \text{Etapa lenta} \\ NO(g) + F(g) \xrightarrow{k_2} NOF(g) & \text{Etapa rápida} \end{array}$$

Cada proceso elemental tiene su propia barrera de activación. Como la primera etapa es la etapa lenta, su barrera de activación es más elevada que la barrera de la segunda etapa.

Catalizadores. Un catalizador es una sustancia que proporciona a una reacción un mecanismo alternativo que tiene una menor energía de activación (figura 3.4). Un catalizador no es consumido en la reacción, ni afecta a sus aspectos termodinámicos (calor de reacción, equilibrio químico, etc).

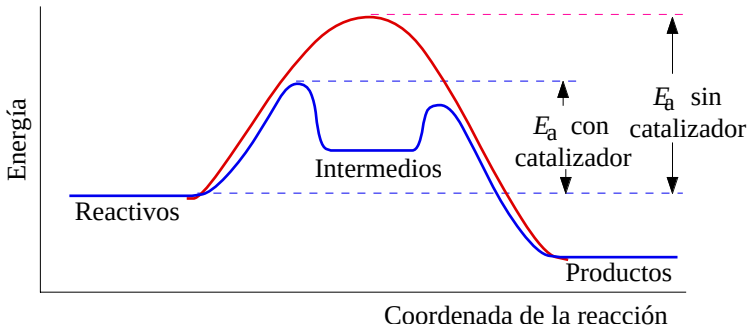


Figura 3.4. Un catalizador acelera una reacción alterando el mecanismo de forma que la energía de activación disminuye. Al ser menor la barrera a superar, hay más moléculas con suficiente energía para sobrepasarla, y la reacción es más fácil. Obsérvese que la forma de la barrera ha cambiado porque el mecanismo ha cambiado. En el ejemplo de la figura, la reacción sin catalizador se produce en una sóla etapa, mientras que el proceso con catalizador se produce en dos etapas (Reactivos → Intermedios e Intermedios → Productos)

Seminarios

termodinámica

3.1 ¿Es lo mismo un proceso rápido que un proceso espontáneo?

3.2 Señala, en las siguientes parejas de elementos, el de mayor entropía:

a) una baraja en un paquete o las mismas cartas extendidas sobre una mesa.

b) dióxido de carbono, agua, compuestos de nitrógeno y minerales o el árbol crecido a partir de ellos.

c) una sustancia sólida o la misma sustancia en disolución.

d) agua líquida o agua gas, a 100 °C.

e) 1 mol de XeO_4 sólido o 1 mol de Xe gaseoso más 2 moles de O_2 gaseoso.

3.3 Predice el signo de la variación de entropía en las siguientes reacciones:

a) $2CO(g) + O_2(g) \rightarrow 2CO_2(g)$; b) $Mg(s) + Cl_2(g) \rightarrow MgCl_2(s)$; c) $CH_4(g) + 2O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2H_2O(l)$

3.4 ¿Un proceso exotérmico es siempre espontáneo?

3.5 Busca una explicación al hecho de que el aumento provocado en el desorden de "los alrededores" por el calor desprendido por el sistema sea menor a altas temperaturas que a bajas ($\Delta S_{\text{alrededores}} = -\Delta H_{\text{sistema}}/T$).

3.6 Señala la afirmación correcta para el proceso $C(s) + O_2(g) \rightleftharpoons CO_2(g)$ a una temperatura y en unas condiciones dadas en las que ΔG es –42 kJ mol^{-1}.

a) El sistema se encuentra en equilibrio.

b) Se formará $CO_2(g)$ espontáneamente.

c) El $CO_2(g)$ se descompondrá espontáneamente.

3.7 Señala qué enunciados son correctos:

a) En todos los procesos espontáneos, la entropía aumenta.

b) En todos los procesos espontáneos, los sistemas tienden al mínimo de energía.

c) Todos los procesos espontáneos son exotérmicos.

d) Las reacciones con $\Delta H°$ positivo y $\Delta S°$ positivo nunca pueden ser espontáneas.

3.8 a) Una disolución acuosa de iones calcio, ¿tendrá mayor entropía antes o después de hidratarse los iones con agua?¿Por qué se hidratan entonces los iones?

b) Un mol de agua, ¿tendrá mayor entalpía antes o después de evaporarse?¿Por qué se evapora entonces?

3.9 Suponiendo que una reacción alcanza su equilibrio a 200°C, y que su entalpía normal de reacción es +100 kJ, y considerando el efecto de la temperatura sobre la energía libre, muestra cuándo se favorece la formación de más productos y cuándo la de más reactivos si se cambia la temperatura de repente a (a) 205 °C y (b) 195°C. Asume que la entalpía y la entropía de la reacción no cambian.

cinética

3.10 La ley de velocidad de una reacción química se puede determinar:

a) a partir de la ecuación química ajustada, mediante cálculos teóricos.

b) midiendo la velocidad de reacción como una función de las concentraciones de los reactivos.

c) midiendo la velocidad de reacción como una función de la temperatura.

3.11 Define: a) reacción elemental, b) molecularidad, c) etapa determinante de la velocidad, d) intermedio de reacción, e) energía de activación.

3.12 ¿Significa lo mismo la reacción elemental $A + B \longrightarrow C$ que $2A + 2B \longrightarrow 2C$? ¿Y si son reacciones globales?

3.13 ¿Qué diferencia existe entre *orden* y *molecularidad* de una reacción química? ¿Cuándo pueden coincidir?

3.14 Deduce la ley de velocidad para la reacción entre monóxido de nitrógeno y bromo para la que se ha propuesto el mecanismo:

$$NO(g) + Br_2(g) \xrightarrow{k_1} NOBr_2(g) \quad \text{(lenta)}$$

$$NO(g) + NOBr_2(g) \xrightarrow{k_2} 2NOBr(g) \quad \text{(rápida)}$$

3.15 ¿Cómo afectan a la velocidad de reacción los siguientes factores?

a) la temperatura; b) la reducción del volumen del recipiente en una reacción en fase gaseosa; c) el tiempo; d) la adición de catalizador.

¿Cómo están presentes dichas variables en la ecuación de velocidad?

3.16 El mecanismo propuesto para la descomposición del ozono mediante el monóxido de nitrógeno es:

$$O_3 + NO \xrightarrow{k_1} NO_2 + O_2$$

$$NO_2 + O \xrightarrow{k_2} NO + O_2$$

¿Cuál es el papel desempeñado por el NO en este proceso?

3.17 Di si es cierto o falso que la concentración de un catalizador puede aparecer en la ley de velocidad.

3.18 ¿Qué criterios utilizarías para saber si una reacción química es: a) rápida; b) espontánea; c) endotérmica?

3.19 ¿Por qué una llama enciende un cigarrillo, pero el cigarrillo sigue ardiendo después de apartar la llama?

Problemas

termodinámica

3.1 Un cuerpo humano genera energía a una velocidad de unos 100 W (1 W = 1 J/s). ¿Qué aumento de entropía de tus alrededores generas cada día, suponiendo una temperatura de 20°C?

3.2 Calcula, para la reacción $2SO_3(g) \longrightarrow 2SO_2(g) + O_2(g)$

a) las variaciones de entalpía y de entropía en la reacción, sabiendo que $\Delta H_f°(SO_2(g)) = -296{,}06$ kJ mol^{-1}; $\Delta H_f°(SO_3(g)) = -395{,}18$ kJ mol^{-1}; $\Delta S_f°(SO_2(g)) = 11{,}7$ J mol^{-1}K^{-1}; $\Delta S_f°(SO_3(g)) = -83{,}2$ J mol^{-1}K^{-1}.

b) la temperatura a la que, en condiciones normales, se establece el equilibrio (suponiendo $\Delta H°$ y $\Delta S°$ invariables con la temperatura).

3.3 La síntesis de amoníaco tiene lugar según la ecuación $N_2(g) + 3H_2(g) \longrightarrow 2NH_3(g)$

a) Calcula $\Delta G°$ a 25°C y 1 atm, sabiendo que $\Delta G_f°(NH_3(g)) = -16{,}63$ kJ mol^{-1}.

b) ¿Es una reacción espontánea en dichas condiciones?

c) ¿Cuál es el valor de ΔG para la reacción inversa?

3.4 Sea la reacción $CH_4(g) + 2O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2H_2O(l)$

a) Calcula $\Delta G°$ sabiendo que $\Delta G_f°(CH_4(g)) = -50{,}79$ kJ mol^{-1}, $\Delta G_f°(CO_2(g)) = -394{,}38$ kJ mol^{-1}, $\Delta G_f°(H_2O(l)) = -237{,}19$ kJ mol^{-1}.

b) ¿Es esta reacción espontánea en condiciones normales?

c) ¿Cómo puede explicarse el hecho de que los gases metano y oxígeno puedan permanecer mezclados durante largos períodos de tiempo sin reacción detectable?

3.5 Se vaporiza 1,00 mol de benceno, C_6H_6, a su temperatura de ebullición y a la presión constante de 1,0 atm. El calor de vaporización medido en un calorímetro a presión constante es 30,54 kJ mol^{-1}. El punto normal de ebullición del benceno, a 1,0 atm, es 80°C.

a) Calcula $\Delta H°$, $\Delta G°$ y $\Delta S°$ para este proceso, a la temperatura de ebullición del benceno.

b) Calcula $\Delta E°$ para el proceso, suponiendo que el vapor de benceno es un gas ideal.

3.6 Calcula ΔG,para la reacción $4NH_3(g) + 5O_2(g) \rightleftharpoons 4NO(g) + 6H_2O(g)$, si la energía libre normal ($\Delta G°_{298}$) es $-957{,}4$ kJ mol^{-1}, la temperatura es 298K, y las presiones parciales de los componentes son 0,1 atm para NH_3, 10 atm para O_2, 2,0 atm para NO y 1,0 atm para H_2O ($R = 8{,}3144$ J mol^{-1} K^{-1}).

Soluciones a los seminarios

3.1 No. Un proceso puede ser espontáneo pero lento.

3.2 a) Las cartas extendidas; b) dióxido de carbono, agua…; c) en disolución; d) gas; e) Xe más O_2.

3.3 a) Negativo; b) negativo; c) negativo.

3.4 No. Puede ser no espontáneo si hay un aumento del orden.

3.5

3.6 La b).

3.7 a) Falso; b) falso (tienden al mínimo de energía libre); c) falso; d) falso.

3.8 a) En el proceso de hidratación aumenta el orden. A pesar de ello es espontáneo porque es exotérmico. b) La evaporación es un proceso endotérmico. A pesar de ello puede ser espontáneo porque aumenta el desorden.

3.9 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$: Como $\Delta H > 0$ y $\Delta G = 0$ a 200 °C, ΔS debe ser positiva. Luego un aumento de la temperatura aumenta la energía libre y desplaza el equilibrio hacia la izquierda, mientras que una disminución de la temperatura lo desplaza hacia la derecha. La conclusión coincide con la que se puede extraer aplicando el principio de Le Châtelier: un aumento de la temperatura desplaza el equilibrio hacia donde la reacción es endotérmica.

3.10 La respuesta correcta es la b).

3.11 Ver teoría.

3.12 No, si son elementales. Una reacción elemental indica el número de partículas de cada tipo que chocan en un paso de la reacción. La primera implica un choque de dos partículas mientras que la segunda de cuatro. Sí, si son globales. una reacción global indica la proporción de los reactivos y productos. Las dos indican que A, B y C reaccionan en la misma proporción.

3.13 Coinciden para un proceso elemental, no para uno global.

3.14 $v = k_1[NO][Br_2]$.

3.15 a) Aumenta la velocidad de reacción; b) al reducirse el volumen, aumenta la concentración y, por tanto, la velocidad de reacción; c) no afecta; d) aumenta la velocidad. El aumento de temperatura y la adición de catalizador modifican la constante de velocidad k. La reducción de volumen modifica las concentraciones.

3.16 Es un catalizador.

3.17 Cierta ya que el catalizador toma parte en los procesos elementales, aunque no lo haga en la reacción global.

3.18 a) la constante de velocidad o la energía de activación; b) la energía libre; c) la entalpía.

3.19 Permite superar la barrera de activación del proceso de combustión, que es alta. Una vez encendido es el calor desprendido por el proceso el que mantiene la temperatura suficientemente alta para superar la barrera de activación.

Soluciones a los problemas

3.1 $2{,}95\ 10^4$ J K^{-1}.

3.2 a) $\Delta H° = 198{,}24$ kJ mol^{-1}, $\Delta S° = 189{,}8$ J mol^{-1} K^{-1};
b) $T = 1\,045$ K.

3.3 a) $\Delta G = -33{,}26$ kJ; b) Sí es espontánea; c) $\Delta G = 33{,}26$ kJ.

3.4 a) $\Delta G_f° = -817{,}97$ kJ; b) muy espontánea;
c) la velocidad de la reacción espontánea es lenta.

3.5 a) $\Delta H°_{353} = 30{,}54$ kJ mol^{-1}, $\Delta G°_{353} = 0$, $\Delta S°_{353} = 86{,}5$ J K^{-1} mol^{-1}; b) $\Delta E°_{353} = 27{,}61$ kJ mol^{-1}.

3.6 $\Delta G = -956{,}2$ kJ mol^{-1}.

4 Ácidos y base protónicos

4.1 Definición
4.2 Cálculos de pH en disoluciones acuosas de ácidos y bases
4.3 Hidrólisis de sales
4.4 Reacciones de neutralización
4.5 Disoluciones reguladoras

4.1 Definición

Una primera definición de ácido y base, sólo aplicable a ácidos y bases en disolución acuosa, podría ser:

• *ácido* es todo aquella sustancia que al disolverse en agua aumenta la concentración de iones hidrógeno.

$$HCl(aq) \longrightarrow H^+(aq) + Cl^-(aq)$$

• *base* es todo aquella sustancia que al disolverse en agua aumenta la concentración de iones hidróxido.

Una sustancia puede ser básica porque aporte directamente iones OH^- al medio o porque tome H^+ del medio:

$$NaOH(aq) \longrightarrow Na^+(aq) + OH^-(aq) \qquad NH_3(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_4^+(aq) + OH^-(aq)$$

El ion hidrógeno en agua. La naturaleza del ion hidrógeno en agua es compleja. Debido a su alto poder de polarización, algunas de las moléculas de agua que le rodean están unidas a él ya no sólo por fuerzas de Van de Waals sino por un enlace covalente. El ion hidrógeno en agua se suele representar como $H^+(aq)$, obviando la naturaleza real de la especie existente en disolución, o como $H_3O^+(aq)$, representación que sin ser más exacta que la anterior (el H^+ se encuentra en realidad unido a más de una molécula de agua), presenta la ventaja de que resalta la participación del agua en los procesos ácido–base:

$$HCl(aq) \longrightarrow H^+(aq) + Cl^-(aq) \qquad \text{o} \qquad HCl(aq) + H_2O(l) \longrightarrow H_3O^+(aq) + Cl^-(aq)$$

Ácidos y bases de Brønsted. El concepto de ácido-base definido anteriormente corresponde básicamente al propuesto por Arrhenius en 1884 (ácido es la sustancia que en agua disocia protones y base la que disocia iones hidróxido). En 1923 Brønsted y Lowry propusieron unas definiciones mejoradas:

Un **ácido de Brønsted** es cualquier molécula o ion dadora de protones (iones hidrógeno, H^+).

Una **base de Brønsted** es cualquier molécula o ion aceptora de protones (iones hidrógeno, H^+).

Una reacción ácido-base es una transferencia de un H^+ del ácido a la base $HA + B \rightleftharpoons A^- + BH^+$, donde HA y BH^+ son ácidos y B y A^- son bases. Los ácidos y bases relacionados entre sí se dice que son *conjugados.* Así HA y BH^+ son ácidos conjugados de las bases A^- y B, respectivamente. Las sustancias que son a la vez ácidos y bases de Brønsted se llaman *anfipróticas.* Ejemplos: H_2O, HCO_3^-, HS^-, HSO_4^-

Ácidos y bases conjugados

Ácido	HCl	HNO_3	H_2SO_4	HSO_4^-	H_2CO_3	CH_3COOH	H_2O	OH^-	H_3O^+	H_2S	HS^-	NH_3	NH_4^+
Base	Cl^-	NO_3^-	HSO_4^-	SO_4^{2-}	HCO_3^-	CH_3COO^-	OH^-	O^{2-}	H_2O	HS^-	S^{2-}	NH_2^-	NH_3

Constante de ionización de un ácido o una base. Los equilibrios de disociación de un ácido o una base quedan caracterizados mediante una constante de equilibrio llamada *constante de ionización ácida* o *básica* (K_a o K_b):

$$HA(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + A^-(aq) \qquad K_a = \frac{[A^-][H_3^+O]}{[HA]}$$

$$B(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons BH^+(aq) + OH^-(aq) \qquad K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]}$$

El *grado de disociación* (α) de un ácido o una base es el tanto por uno de ácido o base que se encuentra en forma disociada.

Ácidos y bases fuertes y débiles. Son ácidos y bases *fuertes* aquellos para los que, en concentraciones ordinarias, prácticamente todas sus moléculas están disociadas ($\alpha \approx 1$). Los ácidos y bases *débiles* tienen constantes de ionización pequeñas, de forma que cuando se disuelven con concentraciones ordinarias en

agua, gran parte de sus moléculas se mantienen sin disociar ($\alpha << 1$).

Ácidos polipróticos. Algunos ácidos pueden ceder más de un protón. Estos ácidos reciben el nombre de *ácidos polipróticos*. Cada disociación de cada uno de los protones tiene su propia constante de disociación, observándose que su valor disminuye según se pierden protones: $K_{a1} > K_{a2} > K_{a3}$… (tabla 4.2). De forma análoga se pueden definir las *bases polipróticas*.

Tabla 4.1. Ácidos y Bases usuales en disolución acuosa

	Ácidos	***K_a (en mol l^{-1})***	***Bases***	***K_b (en mol l^{-1})***
Fuertes	HCl		NaOH	
	HBr		hidróxidos del grupo 1	
	HI		$Ca(OH)_2$	
	H_2SO_4	(fuerte en la 1ª disociación)	hidróxidos del grupo 2, salvo Be	
	HNO_3			
	$HClO_4$			
Débiles	HIO_3	$1{,}7\ 10^{-1}$	$N(C_2H_5)_3$	$1{,}0\ 10^{-3}$
	H_2SO_3	$1{,}6\ 10^{-2}$	$N(CH_3)_3$	$6{,}5\ 10^{-5}$
	$HClO_2$	$1{,}0\ 10^{-2}$	NH_3	$1{,}8\ 10^{-5}$
	H_3PO_4	$7{,}1\ 10^{-3}$ (1ª disociación)	Piridina, C_5H_5N	$1{,}8\ 10^{-9}$
	HNO_2	$4{,}3\ 10^{-4}$ (1ª disociación)	Urea, $CO(NH_2)_2$	$1{,}3\ 10^{-14}$
	HF	$3{,}5\ 10^{-4}$		
	HCOOH	$1{,}8\ 10^{-4}$		
	C_6H_5COOH	$6{,}5\ 10^{-5}$		
	CH_3COOH	$1{,}8\ 10^{-5}$		
	H_2CO_3	$4{,}3\ 10^{-7}$ (1ª disociación)		
	HClO	$3{,}0\ 10^{-8}$		
	HBrO	$2{,}0\ 10^{-9}$		
	$B(OH)_3$	$7{,}2\ 10^{-10}$		
	HCN	$4{,}9\ 10^{-10}$		
	HIO	$2{,}3\ 10^{-11}$		

Tabla 4.2. Constantes de ionización de algunos ácidos polipróticos

Ácidos	***K_a (en mol l^{-1})***	***Ácidos***	***K_a (en mol l^{-1})***
H_2SO_4	(fuerte en la 1ª disociación)	H_2CO_3	$4{,}3\ 10^{-7}$ (1ª disociación)
	$1{,}20\ 10^{-2}$ (2ª disociación)		$5{,}6\ 10^{-11}$ (2ª disociación)
H_3PO_4	$7{,}1\ 10^{-3}$ (1ª disociación)	H_2S	$1{,}32\ 10^{-7}$ (1ª disociación)
	$6{,}3\ 10^{-8}$ (2ª disociación)		$7{,}08\ 10^{-15}$ (2ª disociación)
	$4{,}2\ 10^{-13}$ (3ª disociación)		

Autoionización del agua. El agua es un participante esencial en todos los equilibrios ácido–base que ocurren en ella. Incluso la definición realizada de ácido y base viene dada por el hecho de que el agua se ioniza en H^+ y OH^-:

$$H_2O(l) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + OH^-(aq) \quad \text{o} \quad H_2O(l) \rightleftharpoons H^+(aq) + OH^-(aq)$$

En el equilibrio, $[H^+][OH^-] = K_w$, donde K_w es una constante llamada *constante de ionización* o *producto iónico* del agua, y cuyo valor a 25 °C es $1{,}0\ 10^{-14}$ mol^2 l^{-2}. Por tanto, en el agua pura a 25 °C, $[H^+] = [OH^-] = K_w^{1/2} = 1{,}0\ 10^{-7}$ mol l^{-1}.

El agua pura y las disoluciones acuosas que mantienen $[H^+] = [OH^-]$, se dice que son *neutras*. Una disolución acuosa es *ácida* cuando $[H^+] > [OH^-]$. Una disolución acuosa es *básica* cuando $[H^+] < [OH^-]$.

El pH. Sorenson propuso en 1903 el pH como método para expresar la acidez que evita el empleo de potencias negativas. El acrónimo pH procede de *potencial de hidrógeno* (ver tema 14).

$$pH = -\log[H^+] = \log(1/[H^+]),$$ donde la concentración de protones se expresa en mol l^{-1}

Una disolución ácida presenta pH <7, una neutra pH = 7 y una básica pH > 7.

El pOH, pK_a, pK_b, pK_w. Por comodidad, en ocasiones se emplean estas magnitudes que se definen de forma análoga al pH:

$$pOH = -\log[OH^-] \qquad pK_a = -\log K_a \qquad pK_b = -\log K_b \qquad pK_w = -\log K_w$$

Obsérvese que la expresión $[H^+][OH^-] = K_w = 1{,}0\ 10^{-14}\ mol^2\ l^{-2}$ se convierte en $pH + pOH = pK_w = 14$.

Sustancias anfipróticas. Una sustancia que como el agua es tanto capaz de dar como de aceptar protones, se dice que es *anfiprótica*. Otro ejemplo de sustancia anfiprótica es el anión HCO_3^-.

4.2 Cálculos de pH en disoluciones acuosas de ácidos y bases

Ácidos y bases fuertes. Problemas 4.1 a 4.5.

Ácidos y bases débiles. Problemas 4.6 a 4.14.

Ácidos polipróticos. Problemas 4.15 a 4.17. Al calcular el pH de un ácido poliprótico, es normalmente suficiente con tener en cuenta la primera ionización (la segunda es mucho menos importante que la primera). Este criterio se puede extrapolar a otros casos: cuando tenemos una mezcla de dos ácidos en concentraciones ordinarias y uno es significativamente más fuerte que el otro, la ionización del segundo se puede normalmente despreciar en el cálculo del pH. Esto es consecuencia de dos efectos, (a) el ácido más fuerte aporta más protones al medio y (b) la ionización del ácido débil será todavía menos importante debido a la concentración de protones aportada por el ácido más fuerte.

4.3 Hidrólisis de sales

Ácidos y bases conjugados. El anión procedente de la ionización de un ácido es una base y recibe el nombre de *base conjugada* del ácido. A la reacción del anión con agua se le llama *hidrólisis básica* del anión.

$$\begin{array}{lll} -1\times & HCN(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + CN^-(aq) & K_a = \dfrac{[CN^-][H_3O^+]}{[HCN]} \\ +1\times & 2H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + OH^-(aq) & K_w = [H_3O^+][OH^-] \\ \hline & CN^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons HCN(aq) + OH^-(aq) & K_b = \dfrac{[HCN][OH^-]}{[CN^-]} = \dfrac{K_w}{K_a} \end{array}$$

El catión procedente de la ionización de una base es un ácido y recibe el nombre de *ácido conjugado* de la base. A la reacción del catión con agua se le llama *hidrólisis ácida* del catión.

$$\begin{array}{lll} -1\times & NH_3(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_4^+(aq) + OH^-(aq) & K_b = \dfrac{[[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} \\ +1\times & 2H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + OH^-(aq) & K_w = [H_3O^+][OH^-] \\ \hline & NH_4^+(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_3(aq) + H_3O^+(aq) & K_a = \dfrac{[NH_3][H_3O^+]}{[NH_4^+]} = \dfrac{K_w}{K_b} \end{array}$$

Obsérvese que para un ácido y base **conjugados**, se cumple que $K_a \times K_b = K_w$ o que $pK_a + pK_b = pK_w$. Esta relación implica que "cuanto más fuerte es un ácido más débil es su base conjugada". Las bases o ácidos conjugados de ácidos o bases fuertes no sufren hidrólisis:

$$HCl(aq) + H_2O(l) \longrightarrow H_3O^+(aq) + Cl^-(aq) \qquad Cl^-(aq) + H_2O(l) \longleftarrow HCl(aq) + OH^-(aq)$$

$$NaOH(aq) \longrightarrow Na^+(aq) + OH^-(aq) \qquad Na^+(aq) + 2H_2O(l) \longleftarrow NaOH(aq) + H_3O^+(aq)$$

Hidrólisis de sales. Las sales que contienen un catión o anión conjugado de un ácido débil, al disolverse en agua darán disoluciones no neutras:

$NaCl(s) \longrightarrow Na^+(aq) + Cl^-(aq)$ — No hay hidrólisis. Disolución neutra.

$NH_4Cl(s) \longrightarrow NH_4^+(aq) + Cl^-(aq)$

$NH_4^+(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_3(aq) + H_3O^+(aq)$ — Hidrólisis ácida. Disolución ácida.

$NaAc(s) \longrightarrow Na^+(aq) + Ac^-(aq)$

$Ac^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons HAc(aq) + OH^-(aq)$ — Hidrólisis básica. Disolución básica.

$NH_4Ac(s) \longrightarrow NH_4^+(aq) + Ac^-(aq)$

$NH_4^+(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_3(aq) + H_3O^+(aq)$ — Hidrólisis ácida.

$Ac^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons HAc(aq) + OH^-(aq)$ — Hidrólisis básica. Disolución ???.

Cálculo de pH de una disolución de una sal. Problemas 4.18 a 4.19.

Cálculo de pH de una disolución de una mezcla de ácido y base conjugados. Problemas 4.20 a 4.22. La ecuación de Henderson–Hasselbach permite calcular el pH de estas mezclas:

$$\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_\mathrm{a} - \log\frac{[\text{ácido}]}{[\text{base}]}$$

Aunque las concentraciones de ácido y base son las del equilibrio, una buena aproximación es hacerlas igual a las concentraciones de ácido y base adicionadas.

4.4 Reacciones de neutralización

La reacción de un ácido y una base es una reacción de *neutralización.* Aunque en el concepto más tradicional de Arrhenius, las reacciones de neutralización son reacciones entre un ácido que aporta iones hidrógeno y una base que aporta iones hidróxido:

$$\text{ácido} + \text{base} \longrightarrow \text{sal} + \text{agua}$$

$$\mathrm{HCl}(aq) + \mathrm{Na(OH)}(aq) \longrightarrow \mathrm{Na^+}(aq) + \mathrm{Cl^-}(aq) + \mathrm{H_2O}(l)$$

conviene ampliar el término a cualquier reacción entre un ácido y una base, para dar la base y el ácido conjugados (concepto de Brønsted):

$$\text{ácido 1} + \text{base 2} \longrightarrow \text{base conjugada de 1} + \text{ácido conjugado de 2}$$

$$\mathrm{HCl}(aq) + \mathrm{NH_3}(aq) \longrightarrow \mathrm{NH_4^+}(aq) + \mathrm{Cl^-}(aq)$$

$$\mathrm{HCl}(aq) + \mathrm{Ac^-}(aq) \longrightarrow \mathrm{HAc}(aq) + \mathrm{Cl^-}(aq)$$

La constante del equilibrio de neutralización se puede relacionar con las constantes del ácido y la base:

$$+1\times\quad \mathrm{HA}(aq) + \mathrm{H_2O}(l) \rightleftharpoons \mathrm{H_3O^+}(aq) + \mathrm{A^-}(aq) \qquad K_\mathrm{a} = \frac{[\mathrm{A^-}][\mathrm{H_3^+O}]}{[\mathrm{HA}]}$$

$$+1\times\quad \mathrm{B}(aq) + \mathrm{H_2O}(l) \rightleftharpoons \mathrm{BH^+}(aq) + \mathrm{OH^-}(aq) \qquad K_\mathrm{b} = \frac{[\mathrm{BH^+}][\mathrm{OH^-}]}{[\mathrm{B}]}$$

$$-1\times\quad 2\mathrm{H_2O}(l) \rightleftharpoons \mathrm{H_3O^+}(aq) + \mathrm{OH^-}(aq) \qquad K_\mathrm{w} = [\mathrm{H_3O^+}][\mathrm{OH^-}]$$

$$\mathrm{HA}(aq) + \mathrm{B}(aq) \rightleftharpoons \mathrm{BH^+}(aq) + \mathrm{A^-}(aq) \qquad K_c = \frac{[\mathrm{BH^+}][\mathrm{A^-}]}{[\mathrm{HA}][\mathrm{B}]} = \frac{K_a K_b}{K_w} = \frac{K_a}{K_{a\ conjugado}} = \frac{K_b}{K_{b\ conjugado}}$$

Como K_w es muy pequeño (10^{-14} mol l^{-1} a 25 °C), el equilibrio anterior suele estar muy desplazado hacia la derecha, excepto en el caso en el que el ácido y la base sean muy débiles. (En general se encontrará deplazado en el sentido en el que esté el ácido (y base) más débil).

Cálculo de pH de una mezcla de ácido fuerte y base fuerte. Problema 4.23.

Cálculo de pH de una mezcla de ácido fuerte y base débil o ácido débil y base fuerte. Problemas 4.24 a 4.28. En todos estos casos, se puede suponer en primer lugar que la reacción de neutralización está totalmente desplazada hacia la derecha. El pH del medio final dependerá del reactivo que esté en exceso.

4.5 Disoluciones reguladoras

Una disolución reguladora, amortiguadora, tampón o "buffer" tiene la propiedad de mantener un pH casi constante cuando se le adicionan pequeñas cantidades de ácidos o bases. Una disolución amortiguadora está compuesta por cantidades similares de un ácido o base débil y de su base o ácido conjugado (problema 4.29 a).

La *capacidad reguladora* de una disolución amortiguadora viene dada por la cantidad de ácido o base que se le puede adicionar sin destruir su capacidad amortiguadora y depende de la cantidad de ácido-base conjugada que contenga (problema 4.29 b).

El pH de una disolución amortiguadora *no* cambia al ser diluida (problema 4.31).

Bibliografía

Atkins, págs. 521–524, 530–585; Dickerson, págs. 163-200; Masterton, págs. 532-588; Russell, págs. 456-497; Whitten, págs. 527-599

Seminarios

4.1 ¿Por qué no aparece la concentración del agua en la expresión del producto iónico?

4.2 ¿Por qué factor cambia la concentración de ion hidrógeno cuando el pH varía dos unidades?¿Por qué factor cambia la concentración de ion hidróxido cuando el pH varía una unidad?

4.3 ¿En qué dirección varía el pH del agua pura si se le agrega cada una de las siguientes sustancias?
a) HCN; b) HCl; c) NaCN; d) NaCl; e) NH_4Cl; f) NH_3; g) NH_4CN; h) NaClO; i) Na_2S; j) Na_2CO_3.

4.4 ¿En qué sentido están desplazadas cada una de las siguientes reacciones de neutralización?
a) $NaOH(aq) + HBr(aq) \rightleftharpoons Na^+(aq) + Br^-(aq) + H_2O(l)$
b) $NH_3(aq) + HNO_3(aq) \rightleftharpoons NH_4^+(aq) + NO_3^-(aq)$
c) $Ac^-(aq) + HCl(aq) \rightleftharpoons HAc(aq) + Cl^-(aq)$
d) $HAc(aq) + NaOH(aq) \rightleftharpoons Na^+(aq) + Ac^-(aq) + H_2O(l)$
e) $NH_4^+(aq) + NaOH(aq) \rightleftharpoons Na^+(aq) + NH_3(aq) + H_2O(l)$
f) $HAc(aq) + NH_3(aq) \rightleftharpoons NH_4^+(aq) + Ac^-(aq)$
g) $HIO(aq) + C_5H_5N(aq) \rightleftharpoons IO^-(aq) + C_5H_5N^+(aq)$

4.5 ¿Cuál es el efecto de la adición de cloruro de amonio sobre el grado de ionización de una disolución acuosa de amoníaco?

4.6 Da una explicación teórica a los siguientes hechos experimentales:
a) crece el pH cuando se añade benzoato de sodio a una disolución de ácido benzoico;
b) el pH del HNO_2 0,10 M es mayor de 1,0;
c) un tampón resiste cambios en su pH ocasionados al añadir H^+ u OH^-.
d) se puede destruir un tampón añadiendo gran cantidad de ácido o base fuerte.

Problemas

pH de disoluciones de ácidos y bases fuertes

4.1 Calcula el pH de las siguientes disoluciones:
a) HCl 0,235 M.
b) NaOH 0,150 M.
c) HCl 10^{-8} M.

4.2 Calcula el pH de la disolución obtenida al añadir:
a) 5,023 gramos de $HClO_4$ a 0,500 l de $HClO_4$ 0,100 M. Suponer que no hay variación de volumen.
b) 18,5 g de $Ca(OH)_2$ a 0,25 l de disolución de $Ca(OH)_2$ 0,100 M, completando la disolución con agua hasta obtener l,000 litros.

4.3 Calcula el pH en cada una de las siguientes disoluciones:
a) 0,010 M en HCl.
b) 0,010 M en NaOH.
c) 1,0 10^{-4} M en $Ca(OH)_2$.

4.4 Hallar el pH y el pOH de cada una de las siguientes disoluciones:
a) 0,250 moles de HNO_3 en 0,250 litros de disolución.
b) 0,110 M en KNO_3.
c) 0.010 moles de NaOH en 0,100 litros de disolución.

4.5 Calcula la concentración en iones y el pH de las siguientes disoluciones de electrólitos fuertes:
a) 5,15 g de $HClO_4$ (M = 100,46 g mol^{-1}) en 0,250 l de una disolución acuosa de $HClO_4$ 0,150 M.
b) 1,65 g de $Ba(OH)_2$ (M = 171,36 g mol^{-1}) a una mezcla de 47,6 ml de una disolución acuosa de

$Ba(OH)_2$ 0,0562 M y 23,2 ml de $Ba(OH)_2$ 0,100 M.

pH de disoluciones de ácidos y bases débiles

4.6 Queremos tener una disolución de amoníaco de pH = 11,111. ¿Qué molaridad de NH_3 necesitamos sabiendo que $K_b = 1{,}81\ 10^{-5}$ mol l^{-1}?

4.7 Calcula las concentraciones de H^+, F^- y HF en una disolución 0,010 M en HF. ($K_a = 3{,}53\ 10^{-4}$ mol l^{-1}).

4.8 Calcula la concentración de H^+ en una disolución 0,010 M en HCNO ($K_a = 2{,}2\ 10^{-4}$ mol l^{-1}).

4.9 ¿Cuál es la constante de disociación del HCN si en disolución 0,025 M el grado de disociación es $1{,}4\ 10^{-4}$?

4.10 ¿Cuál es la concentración necesaria para que una disolución acuosa de $HClO_2$ ($K_a = 7{,}25\ 10^{-10}$ mol l^{-1}) tenga un pH de 4,5?.

4.11 a) Calcula el pH de la 1,00 l disolución que contienen 2,48 g de NH_3 ($K_b = 1{,}81\ 10^{-5}$ mol l^{-1}, M = 17,031 g mol^{-1}).

b) Calcula el grado de disociación (α) del amoníaco en una disolución $1{,}0\ 10^{-2}$ M.

4.12 Calcula la constante de ionización del ácido acético, sabiendo que al disolver $2{,}35\ 10^{-3}$ mol de HAc en 0,250 litros de agua, el pH resultante es 3,40.

4.13 Calcula la concentración en iones, el grado de disociación y el pH de las siguientes disoluciones de electrólitos débiles:

a) 0,0200 mol l^{-1} en HNO_2 ($K_a = 4{,}5\ 10^{-4}$ mol l^{-1}).

b) 0,0136 mol l^{-1} de HCNO ($K_a = 1{,}2\ 10^{-4}$ mol l^{-1}).

c) 0,150 mol l^{-1} de NH_3 ($K_b = 1{,}81\ 10^{-5}$ mol l^{-1}).

4.14 La constante de disociación del ácido láctico a 25 °C vale $1{,}4\ 10^{-4}$ mol l^{-1} y la del ácido benzoico $6{,}0\ 10^{-5}$ mol l^{-1}. ¿Qué concentración debe tener una disolución de ácido benzoico para dar un pH igual a una disolución de ácido láctico 0,10 M?.

pH de disoluciones de ácidos polipróticos

4.15 a) La segunda constante de disociación (K_{a2}) del ácido sulfúrico, H_2SO_4, vale $1{,}26\ 10^{-2}$ mol l^{-1}. Calcula las concentraciones de HSO_4^-, SO_4^{2-} y H^+ en una disolución de H_2SO_4 0,150 M.

b) Calcula el pH de una disolución $1{,}0\ 10^{-4}$ M en H_2SO_4.

4.16 El sulfuro de hidrógeno, H_2S, es un ácido diprótico, con $K_{a1} = 1{,}1\ 10^{-7}$ mol l^{-1} y $K_{a2} = 1\ 10^{-14}$ mol l^{-1}. Calcula las concentraciones de H_2S, HS^-, S^{2-} y H^+ en una disolución de H_2S 0,10 M.

4.17 Calcula el pH de una disolución de $NaHSO_4$ 0,168 M sabiendo que $K_a(HSO_4^-) = 1{,}26\ 10^{-2}$ mol l^{-1}.

pH de disoluciones de sales

4.18 Calcula el pH y el porcentaje de hidrólisis existente en las siguientes disoluciones:

a) 0,100 M de NaAc (Ac^- = anión acetato, CH_3COO^-) ($K_a = 1{,}8\ 10^{-5}$ mol l^{-1}).

b) $1{,}00\ 10^{-3}$ M de NaAc ($K_a = 1{,}8\ 10^{-5}$ mol l^{-1}).

c) 0,200 M NH_4Cl ($K_b = 1{,}81\ 10^{-5}$ mol l^{-1}).

d) $2{,}00\ 10^{-3}$ M NH_4Cl ($K_b = 1{,}81\ 10^{-5}$ mol l^{-1}).

4.19 Calcula el pH y el porcentaje de hidrólisis existente en cada una de las siguientes disoluciones:

a) 0,200 M en C_6H_5COONa ($K_a(C_6H_5COOH) = 3{,}6\ 10^{-5}$ mol l^{-1}).

b) 0,010 M en KCN ($K_a(HCN) = 5{,}0\ 10^{-10}$ mol l^{-1}).

c) 0,050 M en NH_4NO_3 ($K_b(NH_3) = 1{,}85\ 10^{-5}$ mol l^{-1}).

d) l,00 M en NaH_2PO_4 ($K_{a1}(H_3PO_4) = 7{,}52\ 10^{-3}$ mol l^{-1}).

pH de disoluciones (amortiguadoras) de ácido débil–base conjugada ó base débil–ácido conjugado

4.20 Calcula la masa de NH_4Cl que se debe añadir a 100 ml de $NH_3(aq)$ 6,0 M, para obtener una disolución de pH = 9,5. Suponer que no hay variación de volumen. ($K_b(NH_3) = 1{,}81\ 10^{-5}$ mol l^{-1}).

4.21 Calcula el pH de una solución tampón preparada por disolución de 0,225 mol de ácido acético y 0,225 mol de acetato de sodio en agua suficiente para hacer 0,600 l de disolución (K_a = 1,8 10^{-5} mol l^{-1}).

4.22 Calcula el pH de las siguientes disoluciones:

a) 0,05 M de $Na_2SO_4(aq)$ y 0,02 M $NaHSO_4(aq)$ ($K_{a2}(H_2SO_4)$ = 1,26 10^{-2} mol l^{-1}).

b) 0,20 M de $NH_3(aq)$ y 0,10 M $NH_4Cl(aq)$ ($K_b(NH_3)$ = 1,81 10^{-5} mol l^{-1}).

c) 0,10 M de $NH_3(aq)$ y 0,20 M $NH_4Cl(aq)$.

pH de disoluciones de ácido fuerte–base fuerte

4.23 Calcula el pH de una disolución de 25,0 ml de HCl 0,100 M a la que se añaden 5,0 10^{-4} mol de NaOH, suponiendo que no varía el volumen de la disolución.

pH de disoluciones de ácido débil–base fuerte ó base débil–ácido fuerte

4.24 Calcula el pH de la disolución que resulta al mezclar:

a) 20 ml de amoníaco 0,10 M y 10 ml de HCl 0,10 M ($K_b(NH_3)$ = 1,85 10^{-5} mol l^{-1}).

b) 55 ml de amoníaco 0,10 M y 45 ml de HCl 0,10 M.

4.25 Calcula el pH de la disolución que se obtiene al diluir a 100 ml una mezcla formada por 50 ml de ácido acético 0,10 M y

a) 20 ml de NaOH 0,10 M, b) 30 ml de NaOH 0,10 M (K_a(HAc) = 1,82 10^{-5} mol l^{-1}).

4.26 El cianuro de hidrógeno, HCN, es un ácido débil con K_a = 4 10^{-10} mol l^{-1}. Si mezclamos 5,01 g de HCl (M = 36,46 g mol^{-1}) y 6,74 g de NaCN (M = 49,005 g mol^{-1}) en agua suficiente para hacer 0,275 l de disolución, ¿cuáles serán las concentraciones finales de H^+, CN^- y HCN?

4.27 El fluoruro de hidrógeno, HF, es un ácido débil con K_a = 6,71 10^{-4} mol l^{-1}. Si mezclamos 5,01 g de HCl (M = 36,46 g mol^{-1}) y 5,77 g de NaF (M = 41,99 g mol^{-1}) en agua suficiente para hacer 0,275 l de disolución, ¿cuáles serán las concentraciones finales de H^+, F^- y HF?

4.28 El amoníaco NH_3, es una base débil con K_b = 1,81 10^{-5} mol l^{-1}. Si mezclamos 0,525 mol de NH_4Cl y 0,525 mol de NaOH en agua suficiente para hacer 2,85 l de disolución, ¿cuáles serán las concentraciones finales de NH_4^+, OH^- y NH_3?

cambios de pH en disoluciones amortiguadoras

4.29 Tenemos 0,250 l de una disolución amortiguadora que contiene ácido acético 0,350 M y acetato de sodio 0,350 M. Calcula qué variación sufrirá el pH si se añaden (a) 30,0 ml de HCl 0,100 M, (b) 300 ml de HCl 0,350 M, suponiendo que los volúmenes son aditivos (K_a = 1,8 10^{-5} mol l^{-1}).

4.30 Se obtiene una disolución reguladora, tampón o amortiguadora disolviendo 68 g de formiato de sodio en 1,000 litros de disolución de ácido fórmico 2,00 M (K_a(HCOOH) = 1,6 10^{-4} mol l^{-1}). Calcula:

a) El pH de la disolución.

b) El pH cuando tras agregar 0,500 moles de HCl.

c) El pH cuando tras agregar a la disolución a) 8,0 gramos de NaOH.

4.31 Se prepara una disolución amortiguadora a partir de 0,0500 moles de HCNO (K_a = 1,26 10^{-5} mol l^{-1}) y 0,0250 moles de NaCNO en agua hasta obtener 1,000 litros de disolución. Calcula el pH de la disolución: a) inicialmente, b) si se diluye 10 veces, c) si se diluye 100 veces.

Soluciones a los Seminarios

4.1 Porque la concentración del disolvente en disoluciones diluidas es casi constante y su valor se engloba dentro del valor del producto iónico.

4.2 Por 100. Por 10.

4.3 a) ácido; b) ácido; c) básico; d) invariable; e) ácido; f) básico; g) según las K; h) básico; i) básico; j) básico.

4.4 Todas hacia la derecha, excepto la última.

4.5 Disminuir el grado de disociación del amoníaco y el valor del pH.

4.6 a) Se desplaza el equilibrio de disociación del ácido hacia la izquierda; b) se trata de un ácido débil, por lo que no está totalmente disociado (1,0 sería el pH esperado para un ácido fuerte); c) una disolución tampón está formada por una mezcla de

un ácido débil y de su base conjugada. El ácido/base adicionado reacciona con la base conjugada/ácido débil, con lo que se amortigua la variación del pH; d) si la cantidad adicionada de ácido/base es mayor que la de base conjugada/ácido débil, el efecto amortiguador se destruye.

Soluciones a los Problemas

4.1 a) pH = 0,629; b) pH = 13,176; c) pH = 6,96.

4.2 a) pH = 0,70; b) pH = 13,7.

4.3 a) pH = 2,0; b) pH = 12,0; c) pH = 10,30.

4.4 a) pH = 0,0, pOH = 14,0; b) pH = 7,0, pOH = 7,0; c) pH = 13,0, pOH = 1,0.

4.5 a) $[H^+] = [ClO_4^-] = 0{,}355$ mol l^{-1}, pH = 0,45; b) $[Ba^{2+}] = 0{,}206$ mol l^{-1}, $[OH^-] = 0{,}412$ mol l^{-1}, pH = 13,62.

4.6 0,0932 mol l^{-1}.

4.7 $[H^+] = [F^-] = 1{,}71\ 10^{-3}$ mol l^{-1}, $[HF] = 8{,}29\ 10^{-3}$ mol l^{-1}.

4.8 $[H^+] = 1{,}38\ 10^{-3}$ mol l^{-1}.

4.9 $K_a = 4{,}9\ 10^{-10}$ mol l^{-1}.

4.10 1,41 mol l^{-1}.

4.11 a) pH = 11,210; b) $\alpha = 0{,}0416$.

4.12 $K_a = 1{,}76\ 10^{-5}$ mol l^{-1}.

4.13 a) $[H^+] = [NO^{2-}] = 2{,}8\ 10^{-3}$ mol l^{-1}, α = 0,14, pH = 2,55; b) $[H^+] = [CNO^-] = 1{,}2\ 10^{-3}$ mol l^{-1}, α = 0,089, pH = 2,9; c) $[NH_4^+] = [OH^-] = 1{,}64\ 10^{-3}$ mol l^{-1}, $\alpha = 0{,}0109$, pH = 11,21.

4.14 0,21 M.

4.15 a) $[HSO_4^-] = 0{,}139$ mol l^{-1}, $[SO_4^{2-}] = 0{,}0109$ mol l^{-1}, $[H^+] = 0{,}161$ mol l^{-1}; b) pH = 4,0.

4.16 $[H_2S] = 0{,}10$ mol l^{-1}, $[HS^-] = 1{,}0\ 10^{-4}$ mol l^{-1}, $[S^{2-}] = 1\ 10^{-14}$ mol l^{-1}, $[H^+] = 1{,}0\ 10^{-4}$ mol l^{-1}.

4.17 pH = 1,397.

4.18 a) 0,0075%, pH = 8,87; b) 0,075%, pH = 7,87; c) 0,00525%, pH = 4,98; d) 0,0525%, pH = 5,98.

4.19 a) pH = 8,74, 0,0027%; b) pH = 10,64, 4,4%; c) pH = 5,29, 0,010%; d) pH = 8,06, 0,000115%.

4.20 18,78 g.

4.21 4,74.

4.22 a) 2,4; b) 9,55; c) 8,95.

4.23 pH = 1,097.

4.24 a) pH = 9,27; b) pH = 8,61.

4.25 a) pH = 4,56; b) pH = 4,92.

4.26 $[H^+] = 1\ 10^{-5}$ mol l^{-1}, $[CN^-] = 1\ 10^{-5}$ mol l^{-1}, $[HCN] = 0{,}499$ mol l^{-1}.

4.27 $[H^+] = 0{,}0183$ mol l^{-1}, $[F^-] = 0{,}0183$ mol l^{-1}, $[HF] = 0{,}482$ mol l^{-1}.

4.28 $[NH_4^+] = 1{,}82\ 10^{-3}$ mol l^{-1}, $[OH^-] = 1{,}82\ 10^{-3}$ mol l^{-1}, $[NH_4OH] = 0{,}182$ mol l^{-1}.

4.29 a) Pasa de 4,74 a 4,72; b) pasa de 4,74 a 1,50.

4.30 a) pH = 3,49; b) pH = 3,10; c) pH = 3,62.

4.31 a) pH = 4,60, b) pH = 4,60, c) pH = 4,60.

5 Oxidantes y reductores

5.1 Oxidantes y reductores
5.2 Procesos rédox espontáneos
5.3 Procesos rédox no espontáneos
5.4 Potenciales normales.

5.1 Oxidantes y reductores

Oxidación y reducción. En una reacción de oxidación-reducción o rédox existe la transferencia de uno o más electrones de una especia a otra. Ejemplo: $NaCl \longrightarrow Na + {}^1/_2Cl_2$. Un proceso rédox ó *reacción de célula* puede ser dividido, para su estudio, en dos *semisistemas* o *reacciones de electrodo*:

Reducción	$Na^+ + 1e^- \longrightarrow Na$	el Na^+ se reduce, es el oxidante.
Oxidación	$Cl^- \longrightarrow {}^1/_2Cl_2 + 1e^-$	el Cl^- se oxida, es el reductor.

La reacción inversa de una reducción es una oxidación:

Oxidación	$Na \longrightarrow Na^+ + 1e^-$	el Na se oxida, es el reductor.

La oxidación y la reducción ocurren a la vez: no puede haber oxidación sin reducción y viceversa.

Estado de oxidación. El *estado de oxidación* de un átomo es un número positivo o negativo que representa la carga que quedaría en el átomo dado si los pares electrónicos de cada enlace que forma se asignan al miembro más electronegativo del par de enlace. Convencionalmente se supone que:

a) El número de oxidación de un ión simple coincide con su carga.
b) En un elemento, el número de oxidación de los átomos es cero.
c) La suma de los números de oxidación de los átomos que constituyen un compuesto, multiplicados por los correspondientes subíndices, es cero.
d) El número de oxidación del hidrógeno es I cuando se combina con elementos no metálicos y –I con cuando se combina con elementos metálicos.
e) El número de oxidación del oxígeno es –II, salvo en peróxidos que es –I e hiperóxidos que es –1/2.

Una especie se oxida cuando alguno de sus átomos constituyentes aumenta su estado de oxidación y se reduce cuando disminuye su estado de oxidación.

Ajuste de reacciones rédox. Una reacción rédox puede ajustarse siguiendo los siguientes pasos:

1. Localiza las especies que cambian de estado de oxidación y escribe las dos semirreacciones.
2. Ajusta cada semirreacción por separado procediendo por el orden siguiente:
   a) ajusta el número de átomos cuyo estado de oxidación cambia.
   b) ajusta el oxígeno añadiendo moléculas de H_2O a uno de los lados de la ecuación.
   c) ajusta el hidrógeno añadiendo iones hidrógeno (H^+).
   d) ajusta la carga añadiendo electrones (el número de electrones debe corresponderse con el cambio en el estado de oxidación).
3. Multiplica las dos ecuaciones de forma que el número de electrones ganados por una sea igual a lo perdidos por la otra. Suma las dos ecuaciones.
4. Si la reacción se realiza en medio básico, añade iones hidróxido (OH^-) a ambos lados hasta "neutralizar" los iones hidrógeno (H^+) convirtiéndolos en H_2O.
5. Añade las especies espectadoras y ajústalas.
6. Comprueba el ajuste de la reacción final (número de átomos de cada especie y carga neta). Comprueba que los coeficientes son lo más simples posible.

5.2 Procesos rédox espontáneos

Célula electrolítica. Cuando un proceso rédox no es espontáneo, puede ser forzado mediante la

aplicación de un trabajo externo de tipo eléctrico. Al proceso así realizado, se le llama *electrólisis*. El recipiente en el que se realiza el proceso recibe el nombre de *célula electrolítica*. Una célula electrolítica (figura 5.1) está compuesta por dos electrodos de un material conductor sólido, generalmente un metal o grafito; uno se llama *cátodo* y en él tiene lugar la reducción, el otro se llama *ánodo* y en él tiene lugar la oxidación. El cátodo se conecta al polo $\ominus$ de una fuente de corriente continua y el ánodo al $\oplus$. Los dos electrodos se sumergen en el electrólito que es un conductor iónico, generalmente una disolución acuosa de iones o una sal fundida.

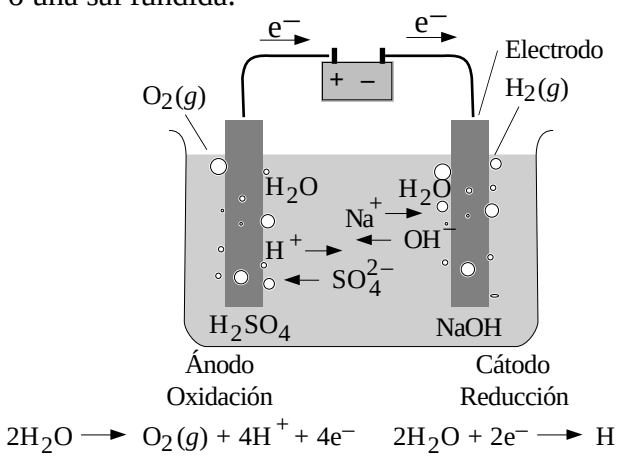


Figura 5.1. Electrolisis del agua. La adición de sulfato de sodio mejora la conductividad facilitando la electrolisis.

Productos de la electrólisis. Al electrolizar una disolución acuosa de una sal AB en agua podemos tener los siguientes procesos de electrodo:

Reducción: $A^+ + 1e^- \longrightarrow A$ o $2H_2O(l) + 2e^- \longrightarrow H_2(g) + 2OH^-$

Oxidación: $B^- \longrightarrow B + 1e^-$ o $2H_2O(l) \longrightarrow O_2(g) + 4H^+ + 4e^-$

Aspectos cuantitativos de la electrólisis. Las leyes de la electrólisis fueron desarrolladas por Faraday en el siglo XIX antes de que se conociera la naturaleza eléctrica de la materia y ayudaron a descubrirla:

1. El paso de la misma cantidad de electricidad a través de una célula produce siempre la misma cantidad de transformación química para una reacción dada. La masa de un elemento depositada o liberada en un electrodo es proporcional a la cantidad de electricidad que pase por él.
2. Se han de emplear 96485 culombios de electricidad para depositar o liberar 1 mol de una sustancia que fije o ceda un electrón durante la reacción de la célula. Si en la misma reacción intervienen *n* electrones, entonces se requieren 96485*n* culombios de electricidad para liberar un mol de producto.

El fundamento de estas leyes es fácilmente entendible a la luz del conocimiento actual de la naturaleza de la materia. La relación entre la cantidad de corriente y el número de moles *de electrones* es $Q = n(e^-)F$, donde $n(e^-)$ es el número de moles de electrones y F es la constante de Faraday (96485 C mol^{-1}).

5.3 Procesos rédox espontáneos y no espontáneos

Célula galvánica o pila. Un proceso espontáneo puede ser aprovechado para generar trabajo eléctrico. En este caso, el recipiente se llama *célula galvánica* o *pila*. Una célula galvánica se diferencia de una célula electrolítica en que los procesos de reducción y de oxidación deben separarse para evitar la reacción directa (figura 5.2).

Pilas comerciales. Las pilas comerciales *primarias* producen electricidad a partir de los reactivos introducidos en la célula cuando se fabrica. Los tipos más comunes de pilas primarias son la *pila seca* o *Leclanché*, la *pila alcalina*, y la *pila de mercurio*. Las pilas secundarias deben cargarse antes de su uso y, normalmente, son recargables. Los tipos más comunes de pilas secundarias son las de *ácido-plomo* (usadas en las baterías de los automóviles) y las de *níquel-cadmio.*

5.4 Potenciales normales

Potenciales normales de célula. En el sentido espontáneo, un proceso redox genera un *potencia E* posi-

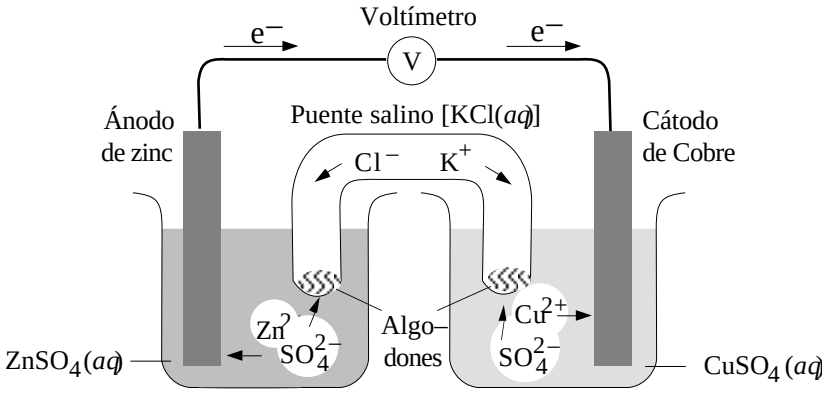


Figura 5.2. Pila galvánica con puente salino

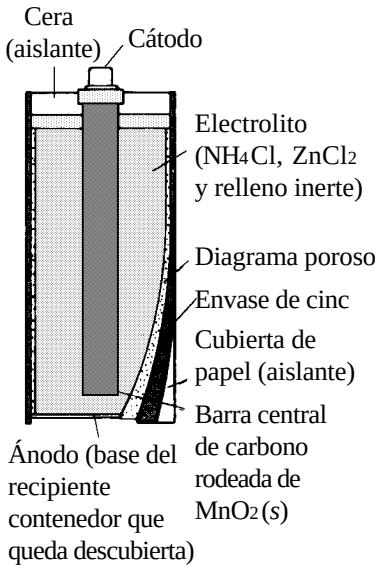


Figura 14.3. Pila seca

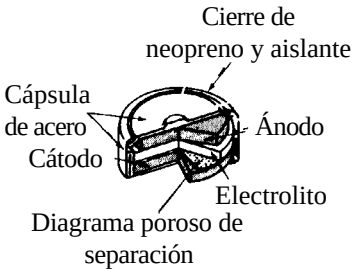


Figura 14.4. Pila de mercurio

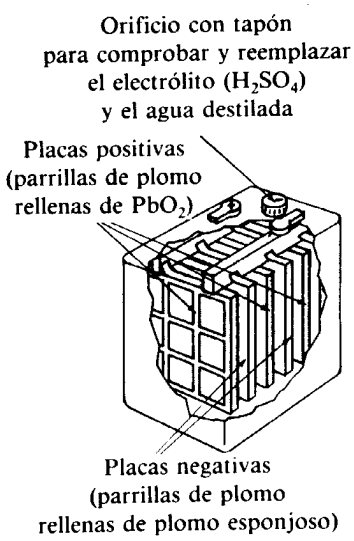


Figura 14.5. Acumulador de plomo

vo entre sus dos polos, que podemos determinar experimentalmente. El *potencial normal E°* es el potencial medido en condiciones normales. El potencial en el sentido no espontáneo tiene el mismo valor absoluto que en el sentido espontáneo, pero su signo es negativo. Una pila se "agota" cuando la reacción química que la mantiene llega al equilibrio. En ese momento, el potencial es nulo. La energía libre y el potencial se relacionan mediante la ecuación $\Delta G = -n(e^-)FE$.

Potenciales normales de electrodo. El potencial de una célula es la suma de los potenciales de cada electrodo: $E° = E°(\text{ánodo}) + E°(\text{cátodo})$. Como no es posible determinar los valores absolutos de los potenciales normales de electrodo, se usan los potenciales relativos al *electrodo normal de hidrógeno*: Pt | $H_2(g, 1\ \text{atm})$ | $H^+(aq, 1\ \text{M})$. Los potenciales para un semisistema pueden darse en el sentido de reducción o en el de oxidación, siendo sus valores idénticos pero de signo contrario:

Reducción: $Zn^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Zn(s)$ $\quad E° = -0{,}76$ V (Potencial normal de reducción)

Oxidación: $Zn(s) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + 2e^-$ $\quad E° = +0{,}76$ V (Potencial normal de oxidación)

Por convención, los potenciales normales se listan como *potenciales de reducción*. La tabla 5.1 lista algunos semisitemas, ordenados de mayor a menor potencial de reducción. Una lista en la que los potenciales se ordenan de esta forma se llama *serie electroquímica*. Los potenciales más negativos corresponden a sustancias más reductoras. Cuando mezclamos dos parejas, la especie oxidada de la pareja más alta oxida a la especie reducida de la más baja.

Energía libre y trabajo eléctrico. Tal como vimos (Tema 3), el máximo trabajo eléctrico (o diferente al de expansión) que puede realizar un sistema es igual a la energía libre: $w_{\text{eléctrico}}(\text{máximo}) = \Delta G$.

Energía libre y potencial. Como $w_{\text{eléctrico}}(\text{máximo}) = -QE = -n(e^-)FE$, donde E es la *fuerza electromotriz* o *potencial de la célula*, entonces $\Delta G = -n(e^-)FE$.

Tabla 5.1. Potenciales normales de electrodo a 25°C (Semirreacción de reducción)

Agente oxidante /especie oxidada)			***Agente reductor (especie reducida)***	***E°*, V**
F_2	$+ 2e^-$	$\longrightarrow$	$2F^-$	+2,87
$S_2O_8^{2-}$	$+ 2e^-$	$\longrightarrow$	$2SO_4^{2-}$	+2,05
Au^+	$+ e^-$	$\longrightarrow$	Au	+1,69
Pb^{4+}	$+ 2e^-$	$\longrightarrow$	Pb^{2+}	+1,67
$MnO_4^- + 8H^+$	$+ 5e^-$	$\longrightarrow$	$Mn^{2+} + 4H_2O$	+1,51
Cl_2	$+ 2e^-$	$\longrightarrow$	$2Cl^-$	+1,36
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+$	$+ 6e^-$	$\longrightarrow$	$2Cr^{3+} + 7H_2O$	+1,33
$O_2 + 4H^+$	$+ 4e^-$	$\longrightarrow$	$2H_2O$	+1,23 (+0,81 a pH = 7)
Br_2	$+ 2e^-$	$\longrightarrow$	$2Br^-$	+1,09
Ag^+	$+ e^-$	$\longrightarrow$	Ag	+0,80
Fe^{3+}	$+ e^-$	$\longrightarrow$	Fe^{2+}	+0,77
I_2	$+ 2e^-$	$\longrightarrow$	$2I^-$	+0,54
$O_2 + 2H_2O$	$+ 4e^-$	$\longrightarrow$	$4OH^-$	+0,40 (+0,81 a pH = 7)
Cu^{2+}	$+ 2e^-$	$\longrightarrow$	Cu	+0,34
AgCl	$+ e^-$	$\longrightarrow$	$Ag + Cl^-$	+0,22
$2H^+$	$+ 2e^-$	$\longrightarrow$	H_2	0 (por definición) (–0,42 a pH = 7)
Fe^{3+}	$+ 3e^-$	$\longrightarrow$	Fe	–0,04
$O_2 + H_2O$	$+ 2e^-$	$\longrightarrow$	$HO_2^- + OH^-$	–0,08
Pb^{2+}	$+ 2e^-$	$\longrightarrow$	Pb	–0,13
Sn^{2+}	$+ 2e^-$	$\longrightarrow$	Sn	–0,14
Ni^{2+}	$+ 2e^-$	$\longrightarrow$	Ni	–0,25
Fe^{2+}	$+ 2e^-$	$\longrightarrow$	Fe	–0,44
Cr^{3+}	$+ 3e^-$	$\longrightarrow$	Cr	–0,74
Zn^{2+}	$+ 2e^-$	$\longrightarrow$	Zn	–0,76
$2H_2O$	$+ 2e^-$	$\longrightarrow$	$H_2 + 2OH^-$	–0,83 (–0,42 a pH = 7)
Cr^{2+}	$+ 2e^-$	$\longrightarrow$	Cr	–0,91
Mn^{2+}	$+ 2e^-$	$\longrightarrow$	Mn	–1,18
Al^{3+}	$+ 3e^-$	$\longrightarrow$	Al	–1,66
Mg^{2+}	$+ e^-$	$\longrightarrow$	Mg	–2,36
Na^+	$+ e^-$	$\longrightarrow$	Na	–2,71
Ca^{2+}	$+ e^-$	$\longrightarrow$	Ca	–2,87
K^+	$+ e^-$	$\longrightarrow$	K	–2,93
Li^+	$+ e^-$	$\longrightarrow$	Li	–3,05

Ecuación de Nernst. La ecuación de Nernst relaciona los potenciales normales con los potenciales en condiciones distintas a las normales: $E = E° - (RT/n(e^-)F)\ln Q$. Esta ecuación es deducida a partir de $\Delta G = \Delta G° + RT\ln Q$ y $\Delta G = -n(e^-)FE$.

Potencial normal de célula y constante de equilibrio. Como una reacción rédox llega al equilibrio cuando $E = 0 = E° - (RT/n(e^-)F)\ln Q$, y en el equilibrio $Q = K$, se deduce que $E° = (RT/n(e^-)F)\ln K$.

Sobrepotencial. Una célula electrolítica (proceso no espontáneo) se caracteriza por tener un potencial negativo. Así, la electrólisis del agua tiene un potencial normal de –1,23 V. Para que la reacción tenga lugar es necesario aplicar una corriente eléctrica cuyo potencial sea al menos de +1,23 V. En la práctica es necesario aplicar un potencial significativamente mayor. El potencial adicional recibe el nombre de *sobrepotencial*. En el caso del agua, el sobrepotencial es ≈0,6 V, por lo que el potencial necesario para que haya reacción a una velocidad apreciable es de ≈1,8 V.

Bibliografía

Atkins, págs. 617-656; Dickerson, págs. 670-716; Russell, págs. 543-575; Whitten, págs. 409-429, 600-641.

Seminarios

oxidantes y reductores

5.1 Indica cuales de las siguientes reacciones (sin ajustar) son de tipo rédox:

a) $CaO + H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2$ b) $Ag + HNO_3 \longrightarrow AgNO_3 + NO_2 + H_2O$

c) $Cl_2 + H_2O \longrightarrow HCl + HClO$

Indica, en aquellas que lo sean, cuál es el agente oxidante y cuál es el reductor.

5.2 Di el estado de oxidación de cada átomo de:

a) NO_2^-; b) HIO_3; c) TeF_8^{2-}; d) N_2O_3; e) Na_2MoO_4; f) RuF_5; g) HCO_3^-; h) $S_2O_3^{2-}$; i) ClO_4^-; j) CaC_2O_4.

5.3 Clasifica cada una de las siguientes semirreacciones como oxidación o reducción:

a) $Ca(s) \longrightarrow Ca^{2+}(aq)$ b) $Fe^{3+}(aq) \longrightarrow Fe^{2+}(aq)$

c) $Cl_2(g) \longrightarrow ClO_3^-(aq)$ d) $OH^- (aq) \longrightarrow O_2(g)$

e) $NO_3^- (aq) \longrightarrow NO(g)$

5.4 El cloro y sus compuestos presentan estados de oxidación –1, +1, +3, +5 y +7. ¿Cuáles de las siguientes especies pueden actuar como agentes oxidantes?¿Cuáles como agentes reductores?

a) $HClO_2$; b) ClO_4^-; c) Cl^-; d) ClO^-; e) Cl_2O_7.

5.5 Para cada una de las siguientes reacciones, identifica la especie oxidada, la especie reducida, el agente oxidante y el agente reductor. Ajusta las ecuaciones.

a) $Fe^{3+}(aq) + I^-(aq) \longrightarrow Fe^{2+}(aq) + I_2(s)$

b) $ClO_3^-(aq) + S^{2-}(aq) + H_2O(l) \longrightarrow Cl^-(aq) + S(s) + OH^-(aq)$

c) $Cr_2O_3(s) + Al(s) \longrightarrow Cr(s) + Al_2O_3(s)$

5.6 Ajusta las siguientes ecuaciones en disolución básica:

a) $MnO_4^-(aq) + Cl^-(aq) \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + ClO^-(aq)$

b) $NO_2^-(aq) + Br_2(l) \longrightarrow NO_3^-(aq) + Br^-(aq)$

5.7 Ajusta las siguientes ecuaciones:

a) $ClO^-(aq) + CrO_2^-(aq) \longrightarrow CrO_4^{2-}(aq) + Cl^-(aq)$ (medio básico).

b) $KClO_3(aq) + H_2C_2O_4(aq) \longrightarrow ClO_2(g) + CO_2(g) + H_2O(l) + K_2C_2O_4(aq)$

c) $Ag_2S_2O_3(g) + H_2O(l) \longrightarrow Ag_2S(s) + SO_4^{2-}(aq)$ (medio ácido).

d) $Bi(s) + HNO_3(aq) \longrightarrow Bi_2O_5(s) + NO(g) + H_2O(l)$

e) $Mn^{2+}(aq) + S_2O_8^{2-}(aq) + H_2O(l) \longrightarrow MnO_4^-(aq) + SO_4^{2-}(aq)$ (medido ácido).

f) $H_2O_2(aq) + Fe^{2+}(aq) \longrightarrow H_2O(l) + Fe^{3+}(aq)$ (medio ácido).

g) $FeSO_4(aq) + KMnO_4(aq) + H_2SO_4(aq) \longrightarrow Fe_2(SO_4)_3(aq) + K_2SO_4(aq) + MnSO_4(aq) + H_2O(l)$

electrolisis

5.8 Establece qué productos se formarán en el ánodo y en el cátodo cuando se electrolizan disoluciones acuosas de los siguientes compuestos:

a) HI; b) $CuCl_2$; c) KOH; d) $Ni(NO_3)_2$; e) $CoCl_2$.

5.9 Una forma de limpiar monedas (que contienen cobre parcialmente oxidado) en arqueología, consiste en colgar el objeto de un hilo de cobre unido al polo negativo de una batería, sumergirlo en una disolución de NaOH al 2,5% e introducir en la disolución un electrodo de grafito unido al terminal positivo. ¿Cuál es la reacción que tiene lugar en la moneda?

potenciales normales de reducción

5.10 Si el $E°$ de $Zn(s) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + 2e^-$ es 0,76 V,

a) ¿cuál será el $E°$ de $Zn^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Zn(s)$?

b) ¿cuál es el $E°$ de la reacción $Zn(s) + 2H^+(aq) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + H_2(g)$?

c) ¿cuál es el $E°$ de la reacción $Zn^{2+}(aq) + H_2(g) \longrightarrow Zn(s) + 2H^+(aq)$?

d) ¿en qué sentido será la reacción espontánea en condiciones normales?

5.11 Ajusta las siguientes reacciones y calcula su $E°$:

a) $Zn(s) + Cl_2(g) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + Cl^-(aq)$
si $E°(Zn^{2+}/Zn) = -0{,}76$ V y $E°(Cl_2/Cl^-) = 1{,}36$ V;

b) $Br^-(aq) + IO_3^-(aq) + H^+(aq) \longrightarrow Br_2(l) + I_2(s) + H_2O$
si $E°(IO_3^-, H^+/I_2) = 1{,}20$ V y $E°(Br_2/Br^-) = 1{,}07$ V;

c) $Br_2(l) + Cr^{3+}(aq) \longrightarrow Cr_2O_7^{2-}(aq) + H^+(aq) + Br^-(aq)$
si $E°(Cr_2O_7^{2-}, H^+/Cr^{3+}) = 1{,}33$ V y $E°(Br_2/Br^-) = 1{,}07$ V;

d) $AuCl_4^-(aq) + I_2(s) \longrightarrow Au(s) + Cl^-(aq) + IO_3^-(aq) + H^+(aq)$
si $E°(IO_3^-, H^+/I_2) = 1{,}20$ V y $E°(AuCl_4^-/Au) = 1{,}00$ V.

5.12 Ordena los siguientes elementos de acuerdo a su carácter reductor (usa los potenciales normales de reducción):

a) Cu, Zn, Cr, Fe; b) Li, Na, K, Mg.

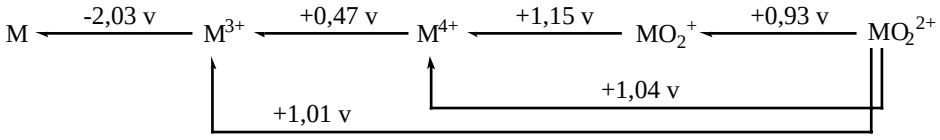
5.13 Para las siguientes parejas, determina quién reducirá a quién en condiciones normales (usa los potenciales normales de reducción):

a) K^+/K y Na^+/Na; b) Cl_2/Cl^- y Br_2/Br^-.

5.14 En base a los potenciales normales de reducción, determina si los siguientes metales pueden o no pueden ser depositados electroquímicamente a partir de una disolución acuosa:

a) Mn, b) Al, c) Ni, d) Au, e) Li.

5.15 A continuación se muestra un diagrama de potencial en el que se indican los potenciales normales de reducción para las semirreacciones entre los estados de oxidación de un elemento metálico hipotético M.



En condiciones normales: a) ¿reaccionará M con Ag^+?; b) ¿podrá el hierro metálico reducir al catión M^{3+}?; c) ¿puede el cloro (Cl_2) oxidar al catión M^{3+}?; d) ¿puede el estaño metálico reducir al catión M^{4+}?; e) ¿reaccionarán M^{4+} y MO_2^{2+}?; f) ¿desproporcionará espontáneamente MO_2^+?

Problemas

células electrolíticas, cantidad de corriente y cantidad de materia

5.1 Cuando se electroliza una disolución acuosa de NaCl

a) ¿Qué cantidad de corriente se precisa para producir 0,015 mol de $Cl_2(g)$ en el ánodo?

b) ¿Cuánto tiempo deberá pasar una corriente de 0,010 A para producir 0,015 mol de H_2 (g) en el cátodo? ($F = 96485$ C mol^{-1})

5.2 Se electroliza una disolución de NaCl durante 80 minutos, con lo que se desprenden 5,0 litros de $Cl_2(g)$ medidos en condiciones normales ($V_M = 22{,}4$ l mol^{-1}, $F = 96485$ C mol^{-1}). Calcula:

a) la cantidad de corriente que pasó por la disolución; b) la intensidad de la corriente; c) el volumen de gas desprendido en el cátodo durante el proceso en condiciones normales.

5.3 ¿Cuántos gramos de Zn metal ($M = 65{,}39$ g mol^{-1}) pueden depositarse en el cátodo al electrolizar cloruro de cinc fundido si hacemos pasar 0,010 A durante 1,00 h? ($F = 96485$ C mol^{-1}).

5.4 Calcula la masa de Zn(s) ($M = 65{,}37$ g mol^{-1}) y $Cl_2(g)$ ($M = 70{,}906$ g mol^{-1}) que se libera en los electrodos de una célula electrolítica que contiene una disolución acuosa de cloruro de cinc, si se hacen pasar a través de ella 173673 C de corriente eléctrica ($F = 96485$ C mol^{-1}).

5.5 Cuando se hidroliza en condiciones apropiadas una disolución acuosa de $AgNO_3$, la reacción anódica es $2H_2O(l) \longrightarrow O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^-$, mientras que la catódica es $Ag^+(aq) + e^- \longrightarrow Ag(s)$. En esta electrólisis observamos que en el cátodo se depositan 23,8 mg de Ag(*s*) (M = 107,87 g mol^{-1}). ¿Qué volumen de O_2, medido en condiciones normales, se formarán en el ánodo? (V_M = 22,4 l mol^{-1}).

células galvánicas, cantidad de corriente y cantidad de materia

5.6 En una célula galvánica tiene lugar la reacción global $Zn(s) + Cl_2(g) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + 2Cl^-(aq)$. ¿Durante cuánto tiempo podrá entregar 0,10 A al exterior si se consumen 1,50 g de Zn(*s*) (M = 65,39 g mol^{-1})?

5.7 En un acumulador de plomo, la reacción anódica es $Pb(s) + HSO_4^-(aq) \longrightarrow PbSO_4(s) + H^+(aq) + 2e^-$. Una batería típica tiene una capacidad de 100 «amperios–hora», lo que significa que tiene capacidad química suficiente para entregar 100 amperios durante 1 hora, o 1 amperio durante 100 horas. ¿Qué masa de Pb (M = 207,2 g mol^{-1}) se consumirá en el ánodo en este proceso?

ecuación de Nernst

5.8 Supongamos que hemos olvidado el signo de la ecuación de Nernst $E = E° \pm (RT/nF)\ln Q$ ¿Qué argumentos puedes utilizar para elegir correctamente el signo? Piensa en el sentido en que debe variar E al aumentar la concentración/presión de los reactivos y en el que debe cambiar al aumentar la de los productos.

5.9 Calcula el potencial de los semisistemas $H^+(aq)/H_2(g)$ y $H_2O(l)/H_2(g)$ a pH = 0, pH = 7 y pH =14.

5.10 ¿Cómo varía el potencial del semisistema $H^+(aq)/H_2(g)$ con el pH, si $p(H_2(g))$ = 1 atm? Diseña un método electroquímico para medir el pH de una disolución.

5.11 Discute la posibilidad de crear un medidor de presión basado en dos electrodos de hidrógeno.

5.12 ¿Cuál es la fuerza impulsora que crea una diferencia de potencial en una pila de concentración (una pila como la del ejercicio 14.13 e)?¿Cuánto vale $E°$ en una pila de concentración?

5.13 Un acumulador de plomo es una pila basada en el proceso $Pb(s) + PbO_2(s) + 2H^+(aq) + 2HSO_4^-(aq) \longrightarrow 2PbSO_4(s) + 2H_2O(l)$ ¿Por qué disminuye lentamente el voltaje mientras se va gastando?

5.14 Una pila níquel–cadmio se basa en el proceso $Cd(s) + NiO_2(s) + 2H_2O(l) \longrightarrow Cd(OH)_2(s) + Ni(OH)_2(s)$ ¿Por qué el voltaje permanece constante aunque se vaya gastando?

potencial y energía libre

5.15 Compara el signo de ΔG y de E para una pila y para una célula electrolítica. ¿Qué diferencia de potencial mínima hay que aplicar a una célula para que se produzca la electrólisis?

5.16 Compara los valores de ΔG y de E para la siguientes ecuaciones:

a) $Zn(s) + Cu^{2+}(aq) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu(s)$

b) $2Zn(s) + 2Cu^{2+}(aq) \longrightarrow 2Zn^{2+}(aq) + 2Cu(s)$

Soluciones a los Seminarios

5.1 a) No es rédox (ningún elemento cambia su estado de oxidación); b) Rédox, Ag es el agente reductor y HNO_3 es el agente oxidante; c) Rédox, Cl_2 es el agente reductor y el agente oxidante.

5.2 Se dan los estados de oxidación de cada elemento por orden de aparición en la fórmula: a) III+, II–; b) I+, V+, II–; c) VI+, I–; d) III+, II–; e) I+, VI+, II–; f) V+, I–; g) I+, IV+, II–; h) II+, II–; i) VII+; II–.

5.3 a) Oxidación; b) reducción; c) oxidación; d) oxidación; e) reducción.

5.4 Pueden actuar como oxidantes todas las especies en el que el cloro no esté en su estado de oxidación mínimo (I–), es decir todas salvo Cl^-. Pueden actuar como reductoras todas las especies en el que el cloro no esté en su estado de oxidación máximo (VII+), es decir todas salvo ClO_4^- y Cl_2O_7.

5.5 a) $2Fe^{3+}(aq) + 2I^-(aq) \longrightarrow 2Fe^{2+}(aq) + I_2(s)$

b) $ClO_3^-(aq) + 3S^{2-}(aq) + 3H_2O(l) \longrightarrow Cl^-(aq) + 3S(s) + 6OH^-(aq)$

c) $Cr_2O_3(s) + 2Al(s) \longrightarrow 2Cr(s) + Al_2O_3(s)$

5.6 a) $2MnO_4^-(aq) + 5Cl^-(aq) + 3H_2O(l) \longrightarrow 2Mn^{2+}(aq) + 5ClO^-(aq) + 6OH^-(aq)$

b) $NO_2^-(aq) + Br_2(l) + 2OH^-(aq) \longrightarrow NO_3^-(aq) + 2Br^-(aq) + H_2O(l)$

5.7 a) $3ClO^-(aq) + 2CrO_2^-(aq) + 2OH^-(aq) \longrightarrow 2CrO_4^{2-}(aq) + 3Cl^-(aq) + H_2O(l)$

b) $2KClO_3(aq) + 2H_2C_2O_4(aq) \longrightarrow 2ClO_2(g) + 2CO_2(g) + 2H_2O(l) + K_2C_2O_4(aq)$
c) $Ag_2S_2O_3(g) + H_2O(l) \longrightarrow Ag_2S(s) + SO_4^{2-}(aq) + 2H^+(aq)$
d) $6Bi(s) + 10HNO_3(aq) \longrightarrow 3Bi_2O_5(s) + 10NO(g) + 5H_2O(l)$
e) $2Mn^{2+}(aq) + 5S_2O_8^{2-}(aq) + 8H_2O(l) \longrightarrow 2MnO_4^-(aq) + 10SO_4^{2-}(aq) + 16H^+(aq)$
f) $H_2O_2(aq) + 2Fe^{2+}(aq) + 2H^+(aq) \longrightarrow 2H_2O(l) + 2Fe^{3+}(aq)$
g) $10FeSO_4(aq) + 2KMnO_4(aq) + 8H_2SO_4(aq) \longrightarrow Fe_2(SO_4)_3(aq) + K_2SO_4(aq) + 2MnSO_4(aq) + 8H_2O(l)$

5.8 Ver la tabla de potenciales para saber qué procesos anódicos y catódicos son los más favorables.

	a)	b)	c)	d)	e)
Ánodo	I_2	Cl_2	O_2	O_2	Cl_2
Cátodo	H_2	Cu	H_2	Ni	Co

5.9 Reducción de óxido de cobre a cobre metálico.

5.10 a) –0,76 V; b) +0,76 V; c) –0,76 V; d) en el sentido b).

5.11 a) $E°$ = 2,12 V; b) $E°$ = 0,13 V; c) $E°$ = –0,26 V; d) $E°$ = –0,20 V.

5.12 De menor a mayor carácter reductor:

a)

Cu^{2+}	$+ 2e^-$	$\longrightarrow$	Cu	+0,34
Fe^{2+}	$+ 2e^-$	$\longrightarrow$	Fe	–0,44
Zn^{2+}	$+ 2e^-$	$\longrightarrow$	Zn	–0,76
Cr^{2+}	$+ 2e^-$	$\longrightarrow$	Cr	–0,91

b)

Mg^{2+}	$+ e^-$	$\longrightarrow$	Mg	–2,36
Na^+	$+ e^-$	$\longrightarrow$	Na	–2,71
K^+	$+ e^-$	$\longrightarrow$	K	–2,93
Li^+	$+ e^-$	$\longrightarrow$	Li	–3,05

5.13 a) K reducirá a Na^+; b) Br^- reducirá a Cl_2.

5.14

Au^+	$+ e^-$	$\longrightarrow$	Au	$E°$ = +1,69	Sí
Ni^{2+}	$+ 2e^-$	$\longrightarrow$	Ni	$E°$ = –0,25	Sí
$2H^+$	$+ 2e^-$	$\longrightarrow$	H_2	E = –0,42 a pH = 7	
Mn^{2+}	$+ 2e^-$	$\longrightarrow$	Mn	$E°$ = –1,18	No (se obtiene H_2)
Al^{3+}	$+ 3e^-$	$\longrightarrow$	Al	$E°$ = –1,66	No (se obtiene H_2)
Li^+	$+ e^-$	$\longrightarrow$	Li	$E°$ = –3,05	No (se obtiene H_2)

5.15 a) Sí ($E°$ = 2,03 + 0,80 = 2,83 V); b) No ($E°$ = –2,03 + 0,44 = –1,59 V); c) Sí ($E°$ = –0,47 + 1,36 = 1,89 V); d) Sí ($E°$ = 0,47 + 0,14 = 0,61 V); e) No ($E°$ = –1,15 + 0,93 = –0,22 V); f) Sí ($E°$ = 1,15 – 0,93 = 0,22 V)

Soluciones a los Problemas

5.1 a) $Q = 2{,}9\ 10^3$ C; b) $t = 2{,}9\ 10^5$ s.
5.2 a) Q = 43000 C; b) I = 9,0 A; c) 5,0 l.
5.3 m = 0,012 g.
5.4 58,83 g de cinc y 63,8 g de cloro.
5.5 V = 1,24 ml.
5.6 $t = 4{,}4\ 10^4$ s.
5.7 $m = 3{,}87\ 10^2$ g.
5.8 pH = 2,9.
5.9 pH = 3,0.
5.10 $p = 25\ 10^3$ atm.
5.11 $[Cr^{3+}]/[Cr^{2+}]$ = 15,4.
5.12 E = 0,118 V, ΔG = –22,8 kJ mol^{-1} (de Cl_2).
5.13 E = 0,118 V.
5.14 $1{,}00\ 10^{-5}$ M.
5.15 a) $E°$ = 0,36 V, $\Delta G°$ = –69,5 kJ mol^{-1}, $K = 1{,}5\ 10^{12}$, del cinc al cadmio; b) $E°$ = 0,74 V, $\Delta G°$ = –357 kJ mol^{-1}, $K = 3{,}8\ 10^{62}$, del hierro al manganeso.
5.16 a) E = 0,455 V;b) $[Ag^+] = 2{,}4\ 10^{-8}$ mol l^{-1}, $[Cu^{2+}]$ = 1,5 mol l^{-1}; c) $96\ 10^3$ C;d) $96\ 10^3$ C.