

**Bioquímica
Farmacia
Lic. en Química
Lic. en Biotecnología
Lic. en Ciencia y tecnología de los alimentos
Profesorado en Química**

**GUÍA DE COLOQUIOS Y PROBLEMAS
2da. Parte**

QUÍMICA GENERAL E INORGÁNICA

FBioyF - UNR

2025

INDICE

EQUILIBRIO QUÍMICO.....	2
EQUILIBRIOS ÁCIDO BASE.....	9
PROPIEDADES ÁCIDO-BASE DE LAS SALES EN DISOLUCIÓN ACUOSA.....	16
HIDRÓLISIS DE IONES.....	43
EQUILIBRIO HETEROGENEO.....	47
ELECTROQUÍMICA.....	51
CINÉTICA QUÍMICA.....	56
QUÍMICA DE COORDINACIÓN.....	62

EQUILIBRIO QUÍMICO

Ejercicio N° 1

Escriba la expresión de la constante de equilibrio para las siguientes reacciones químicas, o cambios de estado.

- a) $\text{CHCl}_3 (\text{l}) \rightleftharpoons \text{CHCl}_3 (\text{g})$
- b) $\text{CaCO}_3 (\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaO} (\text{s}) + \text{CO}_2 (\text{g})$
- c) $\text{N}_2 (\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O} (\text{g})$
- d) $\text{N}_2 (\text{g}) + 2 \text{O}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2 (\text{g})$
- e) $\text{BaSO}_3 (\text{s}) \rightleftharpoons \text{BaO} (\text{s}) + \text{SO}_2 (\text{g})$
- f) $2 \text{SO}_2 (\text{g}) + \text{O}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{SO}_3 (\text{g})$
- g) $2 \text{NO}_2 (\text{g}) + 7 \text{H}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3 (\text{g}) + 4 \text{H}_2\text{O} (\text{g})$
- h) $\text{Mg}_3\text{N}_2 (\text{s}) + 6 \text{H}_2\text{O} (\text{g}) \rightleftharpoons 3 \text{Mg}(\text{OH})_2 (\text{s}) + 2 \text{NH}_3 (\text{g})$
- i) $\text{Sn} (\text{s}) + 2 \text{Cl}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons \text{SnCl}_4 (\text{g})$
- j) $6 \text{F}_2 (\text{g}) + 2 \text{NH}_3 (\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NF}_3 (\text{g}) + 6 \text{HF} (\text{g})$

Ejercicio N°2

Prediga la dirección en que evolucionara cada uno de los siguientes sistemas en equilibrio (reacción favorecida hacia los productos o hacia los reactivos) ante un aumento de la presión por disminución del volumen del recipiente.

- a) $\text{ClF}_5 (\text{g}) \rightleftharpoons \text{ClF}_3 (\text{g}) + \text{F}_2 (\text{g})$
- b) $\text{H}_2\text{O} (\text{g}) + \text{C} (\text{s}) \rightleftharpoons \text{CO} (\text{g}) + \text{H}_2 (\text{g})$
- c) $2 \text{HBr} (\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2 (\text{g}) + \text{Br}_2 (\text{g})$

Ejercicio N° 3

Discuta si los siguientes enunciados son verdaderos (V) o falsos (F). Justificar.

- a) Si se espera tiempo suficiente toda reacción química se completa.
- b) No existen reacciones químicas completas.
- c) Una reacción reversible puede alcanzar un estado de equilibrio.
- d) Para alcanzar la misma posición de equilibrio a la misma temperatura se debe repetir necesariamente la misma experiencia.
- e) Alcanzado el equilibrio cesa toda reacción química o cambio de estado.
- f) Todas las reacciones químicas pueden producirse en ambos sentidos, pero para muchas reacciones químicas la reacción inversa es tan insignificante que puede despreciarse.
- g) Las reacciones químicas reversibles pueden completarse.
- h) La llegada a un estado de equilibrio puede verificarse cuantitativamente.

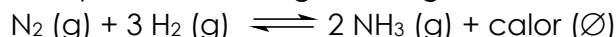
Ejercicio N° 4

Dada la reacción: $\text{PCl}_5 (\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3 (\text{g}) + \text{Cl}_2 (\text{g})$ $\Delta H = 22,2 \text{ kcal}$
explique el efecto de los siguientes factores sobre el equilibrio químico del sistema:

- a) un aumento de T
- b) un aumento de P
- c) un aumento en la concentración de $\text{Cl}_2 (\text{g})$
- d) un aumento en la concentración de $\text{PCl}_5 (\text{g})$
- e) presencia de un catalizador
- f) ¿Cómo se designa la K_{eq} cuando se expresa en función de la concentración de las especies en moles/L? Escriba su expresión.
- g) ¿Cómo se designa la K_{eq} cuando se expresa en función de las presiones parciales de las especies en atm? Escriba su expresión.

Ejercicio N° 5

Se dispone de una mezcla en equilibrio de los siguientes gases, H_2 , N_2 , NH_3 que reaccionan según:



Indique con una flecha hacia donde se desplazará el equilibrio cuando se producen sobre el mismo las siguientes perturbaciones:

- a) agregado de $H_2(g)$ a volumen constante.
- b) agregado de $NH_3(g)$ a volumen constante.
- c) aumento de la P_{total} del sistema.
- d) aumento del Volumen total del sistema.
- e) agregado de calor al sistema.

Ejercicio N° 6

¿Para cuáles de las siguientes reacciones en fase gaseosa K_p y K_c tienen el mismo valor numérico? Justifique.

- a) $CO(g) + \frac{1}{2} O_2(g) \rightleftharpoons CO_2(g)$
- b) $C_2H_4(g) + H_2(g) \rightleftharpoons C_2H_6(g)$
- c) $H_2O(l) + CO(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2(g)$
- d) $N_2(g) + 3 F_2(g) \rightleftharpoons 2 NF_3(g)$
- e) $F_2(g) + H_2(g) \rightleftharpoons 2 HF(g)$

Ejercicio N° 7

Dada la reacción: $N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2 NO(g)$ $\Delta H = -113 \text{ kJ}$, $T = 25^\circ\text{C}$

- a) Considerando la dirección de la reacción en que se minimiza la energía libre, ¿se favorece la formación de los productos o la reconversión a los reactivos? Justifique.
- b) Considerando la tendencia de las reacciones a cursar en la dirección en que aumenta la entropía, ¿se favorece la formación de productos o la reconversión a reactivos?
- c) Si la T se eleva de 25°C a 500°C , ¿el equilibrio se desplazará hacia la izquierda o hacia la derecha? ¿Por qué?

Ejercicio N° 8

La descomposición del fosgeno: $COCl_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + Cl_2(g)$

es un proceso endotérmico. ¿Cuál de los siguientes factores causa que el valor de K_{eq} aumente?

- a) Agregado $Cl_2(g)$.
- b) Disminución de la T .
- c) Disminución de la presión total.
- d) Ninguna de las anteriores.

Ejercicio N° 9

Dado el sistema: $2 H_2S(g) + 3 O_2(g) \rightleftharpoons 2 H_2O(g) + 2 SO_2(g)$ $\Delta H^\circ_r = -1036 \text{ kJ}$

Prediga si el sistema evolucionará hacia la izquierda o a la derecha cuando se lo perturbe:

- a) Aumentando el volumen del recipiente a temperatura constante.
- b) Extrayendo dióxido de azufre (g).
- c) Aumentando la temperatura.
- d) Absorbiendo el vapor de agua.
- e) Agregando 10 moles de Helio (g) a Volumen constante.

Ejercicio N° 10

Una mezcla de nitrógeno (g), hidrógeno (g) y amoníaco (g) se encuentra en equilibrio. Cuando la ecuación química de obtención de amoníaco se escribe empleando coeficientes estequiométricos en números enteros y reales, el valor de K_c vale $3,5 \times 10^{-8}$ a 25°C .

(a) ¿Cuál es el valor de la constante de equilibrio de la reacción anterior para obtener un mol de moléculas de NH_3 si los coeficientes estequiométricos se escriben como números fraccionarios?

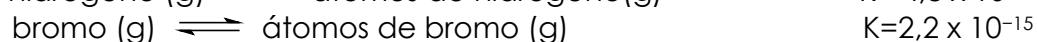
Rta.: $K' = 1,87 \times 10^{-4}$.

(b) ¿Cuál es el valor de la constante de equilibrio para la reacción inversa a 25°C ?

(c) **Rta.:** $K'' = 2,85 \times 10^7$.

Ejercicio N°11

Dadas las siguientes reacciones químicas y sus respectivos valores de constantes de equilibrio a 500 K (considerando el balance con los mínimos coeficientes enteros)



Calcule el valor de K para la reacción entre 1 mol de átomos de hidrógeno y 1 mol de átomos de bromo gaseosos para dar lugar a 1 mol de moléculas de bromuro de hidrógeno (g).

Rta.: $2,73 \times 10^{33}$.

Ejercicio N° 12

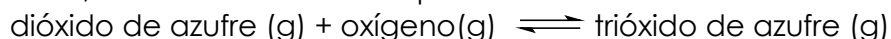
El dióxido de nitrógeno gaseoso es de color marrón y se encuentra en equilibrio con el gas incoloro, tetróxido de dinitrógeno. $K_c = 170$ (298K). Si los valores de concentraciones iniciales de dióxido de nitrógeno (g) y tetróxido de dinitrógeno (g) valen 0,015 M y 0,025 M respectivamente.

a) ¿Será el valor de $Q_c \geq 0 < K_c$? **Rta.:** $Q = 111$.

b) Si el sistema no se encuentra en el equilibrio ¿en qué dirección se desplazará la reacción para alcanzar el equilibrio a 298 K? **Rta.:** $Q < K_c$, el sistema no se encuentra en el equilibrio y la reacción cursará hacia los productos, hasta alcanzar la situación de equilibrio dinámico.

Ejercicio N° 13

Se permite que una mezcla de dióxido de azufre (g), oxígeno (g) y trióxido de azufre (g) alcance el equilibrio a 852 K. Si las concentraciones en el equilibrio son $[\text{SO}_2] = 3,61 \times 10^{-3}$ M, $[\text{O}_2] = 6,11 \times 10^{-4}$ M y $[\text{SO}_3] = 1,01 \times 10^{-2}$ M, calcule el valor de K_c para la reacción



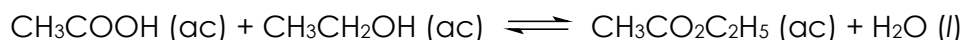
Rta.: $K_c = 1,28 \times 10^4$ a 852 K.

Ejercicio N° 14

Se introducen 1,0 mol de dióxido de azufre (g) y 1,0 mol de oxígeno (g) en un balón cerrado de volumen 1,0 dm³ a 1000 K. Cuando se ha logrado el equilibrio, se observa que se han generado 0,925 moles de trióxido de azufre (g). Calcular el valor de K_c a 1000 K para la reacción de obtención de trióxido de azufre (g). **Rta.:** $K_c = 283$ a 1000 K.

Ejercicio N° 15

Se disuelven 1 mol de etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) y 1 mol de ácido acético (CH_3COOH) en agua y se mantiene el sistema a 100°C . Volumen de la solución: 250 cm³. En el equilibrio se consumieron 0,25 moles de ácido acético para dar lugar a acetato de etilo. Calcular el valor de K_c a 100°C para la reacción:



Rta.: $K_c = 0,11$ a 100°C .

Ejercicio Nº 16

Dada la siguiente reacción en fase gaseosa

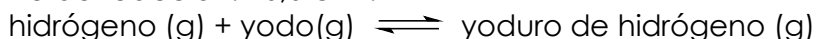


calcule el valor de la constante de equilibrio K_p a 800 K para una presión parcial de equilibrio de azufre diatómico (g) = $2,0 \times 10^{-2}$ atm y una presión inicial de sulfuro de hidrógeno (g) = 10,0 atm.

Rta.: $K_p = 3,22 \times 10^{-7}$.

Ejercicio Nº 17

Una mezcla de hidrógeno ($9,838 \times 10^{-4}$ moles) e yodo ($1,377 \times 10^{-3}$ moles) se sella en una ampolla y se mantiene a 350°C durante una semana. La reacción alcanza el equilibrio en ese período. Al abrir la ampolla el número de moles de yodo (g) determinados presentan un valor = $4,725 \times 10^{-4}$. Volumen del recipiente de reacción: 10,0 cm³.



a) Calcule el número de moles de hidrógeno (g) e yoduro de hidrógeno (g) presentes en el equilibrio.

Rta.: $n_{H_2} = 7,93 \times 10^{-5}$, $n_{HI} = 1,809 \times 10^{-3}$

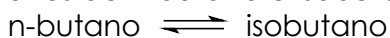
b) Calcule el valor de K_c . **Rta.:** $K_c = 87,34$ a 350°C.

c) ¿Cambia el valor de K_c si la reacción se produce en una ampolla de 20,0 cm³?

Rta.: no cambia.

Ejercicio Nº 18

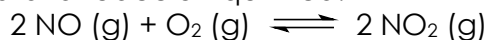
Se ha establecido el equilibrio en un matraz de 1,0 dm³ que contiene una concentración de n-butano = 0,50 M e isobutano = 1,25 M. A posteriori se agregan 1,50 moles de n-butano. ¿Cuáles serán los valores de las concentraciones de n-butano e isobutano en el equilibrio? $K_c = 2,5$ (600 K)



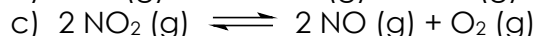
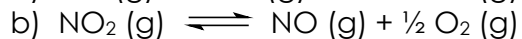
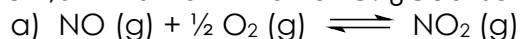
Rta.: [n-butano] = 0,93 M, [isobutano] = 2,32 M.

Ejercicio Nº 19

La constante de equilibrio K_p para la reacción química:



vale $1,62 \times 10^{12} \text{ atm}^{-1}$ a 25 °C. ¿Cuál será la expresión y el valor numérico en cada caso?



Rta.: a) $K_p' = 1,27 \times 10^6$, b) $K_p' = 7,86 \times 10^{-7}$, c) $K_p' = 6,17 \times 10^{-13}$.

Ejercicio Nº 20

El valor de K_c es de 0,56 a 300°C para el sistema:



Se dispone de una mezcla de 0,45 moles de Cl_2 (g), 0,90 moles de PCl_3 (g) y 0,12 moles de PCl_5 (g) en un recipiente de 5,0 dm³.

a) ¿Se encuentra la mezcla en situación de equilibrio? Justifique su respuesta.

Rta.: $Q = 0,68$. El sistema no ha alcanzado el equilibrio dinámico.

b) Si no se encuentra en situación de equilibrio ¿en qué dirección evolucionará el sistema para lograr el equilibrio? **Rta.:** el sistema evolucionará hacia los reactivos, hasta alcanzar el equilibrio dinámico.

c) Calcule las concentraciones de reactivos y productos en el equilibrio.

Rta.: $[\text{PCl}_5] = 0,027 \text{ M}$, $[\text{PCl}_3] = 0,177 \text{ M}$, $[\text{Cl}_2] = 0,087 \text{ M}$.

d) Determine el valor de K_p de esta reacción. **Rta.:** $K_p = 26,3 \text{ atm}$.

Ejercicio N° 21

Dada la reacción:

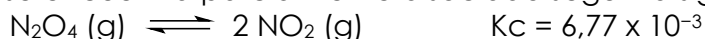


Se introduce 1,0 mol de $\text{Br}_2 (\text{g})$ en un recipiente de $2,0 \text{ dm}^3$ a 200°C , permitiendo que se alcance el equilibrio. Calcule:

- las concentraciones de $\text{Br}_2 (\text{g})$ y $\text{Br} (\text{g})$ en el equilibrio. **Rta.:** $[\text{Br}_2] = 0,50 \text{ M}$, $[\text{Br}] = 1,42 \times 10^{-9} \text{ M}$.
- El grado de disociación de la molécula de $\text{Br}_2 (\text{g})$. **Rta.:** $\alpha = 1,41 \times 10^{-9}$.
- El valor del K_p . **Rta.:** $1,55 \times 10^{-16}$.

Ejercicio N° 22

Se introduce 1 mol de $\text{N}_2\text{O}_4 (\text{g})$ en un recipiente a 27°C y una presión inicial de 1 atm. A esa temperatura el $\text{N}_2\text{O}_4 (\text{g})$ se encuentra parcialmente disociado según la siguiente reacción:



Calcule:

- el volumen del recipiente. **Rta.:** $V = 24,6 \text{ dm}^3$.
- Las concentraciones de reactivo y producto en el equilibrio. **Rta.:** $[\text{N}_2\text{O}_4] = 0,033 \text{ M}$, $[\text{NO}_2] = 0,015 \text{ M}$.
- Las presiones parciales y la presión total del sistema en equilibrio.
Rta.: $P_{\text{N}_2\text{O}_4} = 0,84 \text{ atm}$, $P_{\text{NO}_2} = 0,37 \text{ atm}$, $P_T = 1,21 \text{ atm}$.
- El grado de disociación de $\text{N}_2\text{O}_4 (\text{g})$. **Rta.:** $\alpha = 0,184$.

Ejercicio N° 23

El sulfuro ácido de amonio es un sólido cristalino que se descompone cuando es calentado según la siguiente reacción:

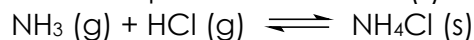


Se coloca $\text{NH}_4\text{HS} (\text{s})$ en un recipiente a 25°C . Luego de un periodo de tiempo suficiente para que alcance el equilibrio, la presión total en el recipiente vale $0,659 \text{ atm}$, observándose la presencia de sólido en el mismo.

- Calcule la presión parcial de cada producto. **Rta.:** $p_{\text{NH}_3} = p_{\text{H}_2\text{S}} = 0,3295 \text{ atm}$.
- Escriba la expresión de K_p . **Rta.:** $K_p = P_{\text{NH}_3} P_{\text{H}_2\text{S}}$.
- Calcula el valor numérico de K_p . **Rta.:** $K_p = 0,11$.

Ejercicio N° 24

El $\text{NH}_3 (\text{g})$ y $\text{HCl} (\text{g})$ gaseosos se combinan para formar $\text{NH}_4\text{Cl} (\text{s})$ según la siguiente reacción:

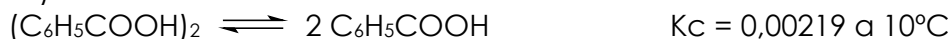


A 300°C la constante de equilibrio K_p para esta reacción vale $17,8$. Se introducen amoníaco (g) y cloruro de hidrógeno (g) en un recipiente de 10 L a 300°C . ¿Cuánto sólido se formará si las presiones parciales iniciales presentan los valores: $p_{\text{NH}_3} = 684 \text{ mmHg}$ y $p_{\text{HCl}} = 912 \text{ mmHg}$.

Rta.: masa de sólido = $8,93 \text{ g}$

Ejercicio N° 25

El ácido benzoico ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$) disuelto en benceno se encuentra en parte formando dímeros (moléculas dobles):

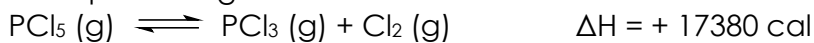


Calcule los gramos de ácido benzoico, a esta temperatura, que se encuentran como moléculas simples y como dímeros en una disolución que contiene 10 g de ácido benzoico por litro.

Rta.: masa monómero = $1,1 \text{ g}$, masa dímero = $8,9 \text{ g}$.

Ejercicio N° 26

La constante de equilibrio para la siguiente reacción:



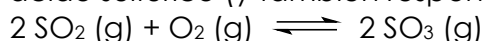
vale $K_p = 0,3075$ y $T = 25^\circ\text{C}$. Calcule la temperatura a la cual el porcentaje de disociación del PCl_5 a una presión de 3 atm, vale 50%. **Rta.:** $T = 310,5 \text{ K}$ ($37,5^\circ\text{C}$)

Ejercicio N° 27

A 900°C el carbonato de calcio (s) se descompone en óxido de calcio (s) y dióxido de carbono (g), siendo el valor de $K_c = 0,0108$. Una mezcla formada por 25 g de carbonato de calcio (s), 25 g de óxido de calcio (s) y 15 g de dióxido de carbono (g) se coloca en un recipiente de $10,0 \text{ dm}^3$ a 900°C . La cantidad de carbonato de calcio (s), ¿aumentará, disminuirá o permanecerá constante conforme el sistema evolucione hacia el equilibrio? **Rta.:** $Q = 0,034 \text{ M}$. El sistema evoluciona desde los productos al reactivo. La masa de carbonato de calcio aumentará.

Ejercicio N° 28

La formación de trióxido de azufre (g) a partir de dióxido de azufre (g) y oxígeno (g) es un paso intermedio en la fabricación de ácido sulfúrico (y también responsable de la lluvia ácida).

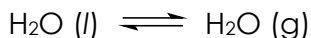


La constante de equilibrio (K_p) para la formación del trióxido de azufre (g) a partir de dióxido de azufre (g) y oxígeno (g) vale 0,13 a 830°C . En un recipiente cuyo volumen es de $0,882 \text{ dm}^3$ se introducen 2,0 moles de dióxido de azufre (g) y 2,0 moles de oxígeno (g). ¿Cuál debe ser la presión total de equilibrio para tener un rendimiento del 80% en trióxido de azufre (g)?

Rta.: $P_T = 328 \text{ atm}$.

Ejercicio N° 29

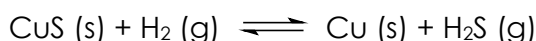
A 20°C la presión de vapor del agua vale $0,0231 \text{ atm}$. Calcule los valores de K_p y K_c para el equilibrio:



Rta.: $K_p = 0,023 \text{ atm}$, $K_c = 9,6 \times 10^{-4}$.

Ejercicio N° 30

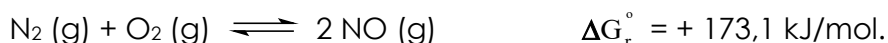
Dada la siguiente reacción:



- Calcule el valor de ΔG_r° y ΔH_r° . **Rta.:** $\Delta G_r^\circ = + 20,0 \text{ kJ}$, $\Delta H_r^\circ = + 32,5 \text{ kJ}$.
- ¿Cuál es el valor de K_p a $298,15 \text{ K}$ y $1,0 \text{ atm}$? **Rta.:** $K_p = 3,13 \times 10^{-4}$.
- ¿Cuál es el valor de K_p a 798 K y $1,0 \text{ atm}$? **Rta.:** $K_p = 1,154$.
- Calcule el valor de ΔS_r° . **Rta.:** $\Delta S_r^\circ = + 41,78 \text{ J/K}$.
- Calcule el valor de ΔG_r a 798 K y $1,0 \text{ atm}$. **Rta.:** $\Delta G_r = -0,94 \text{ kJ}$.
- Estime el valor de temperatura a la cual $\Delta G_r^\circ = 0 \text{ kJ/mol}$. **Rta.:** 778 K .

Ejercicio N° 31

Dada la siguiente reacción, efectuada a 25°C :



Calcule el valor de K_p a 25°C . **Rta.:** $4,5 \times 10^{-31}$.

Dado el valor de K_p a 25°C (considere un ajuste del valor de $\Delta H_r^\circ = 180,5 \text{ kJ/mol}$). Evalúe el nuevo valor de K_p a 2400 K y compare este valor con el que corresponde a 298 K . Justifique tal variación de valor.

Rta.: $K_p = 2,3 \times 10^{-3}$ a 2400 K .

Ejercicio Nº 32

El cambio de energía libre estándar para la reacción:



vale $-32,9$ kJ. Calcular el valor de K_p para esta reacción a 25°C . **Rta.:** $K_p = 5,85 \times 10^5$.

Ejercicio Nº 33

Calcular el valor de ΔG°_r para la descomposición del cloruro de amonio(s), a 25°C , a partir del valor del $K_p = 1,1 \cdot 10^{-6}$.

Rta.: $\Delta G^\circ_r = 33,99$ kJ/mol.

Ejercicio Nº 34

A 25°C , para el siguiente sistema abierto al ambiente:



- a) ¿Se verá favorecida la reacción hacia la formación de los productos?
- b) ¿Se verá favorecida la reacción por el factor entálpico o entrópico?
- c) ¿Cuál es el valor de K_p a 25°C ? **Rta.:** $9,6 \times 10^{-24}$.
- d) ¿Cuál es el valor de temperatura en la cual $K_p = 1$, expresado en K? **Rta.:** $1.115,1$ K.
- e) ¿Se verá la reacción más o menos favorecida hacia la obtención de productos a mayor T?

Ejercicio Nº 35

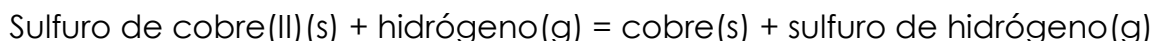
Calcular el valor de K_p a 298 K a partir del valor de ΔG°_r para la reacción:



Rta.: a) $K_p = 4,02 \times 10^{52}$ b) $K_p = 1,23 \times 10^{-3}$.

Ejercicio Nº 36

Dada la siguiente reacción:



- a) Calcular el valor de ΔG°_r y ΔH°_r . **Rta.:** $\Delta G^\circ_r = 20,2$ kJ/mol $\Delta H^\circ_r = 32,5$ kJ/mol.
- b) ¿Cuál es el valor de K_p a $298,15$ K y $1,0$ atm? **Rta.:** $K_p = 2,88 \times 10^{-4}$.
- c) ¿Cuál es el valor de K_p a 798 K y $1,0$ atm? **Rta.:** $K_p = 1,07$.
- d) Calcular el valor de ΔS°_r . **Rta.:** $\Delta S^\circ_r = 41,8$ J/K.
- e) Calcular el valor de ΔG°_r a 798 K y $1,0$ atm. **Rta.:** $\Delta G^\circ_r = -0,856$ kJ/mol.
- f) Estimar el valor de temperatura a la cual $\Delta G^\circ_r = 0$ kJ/mol. **Rta.:** $777,5$ K.

EQUILIBRIOS ÁCIDO BASE

Ejercicio N° 1

Para las siguientes reacciones ácido-base, identifique quién opera como ácido de Brönsted y quién como base de Brönsted en los reactivos. Indique los pares conjugados para cada reacción.

- a) amoníaco(ac) + agua(l) = ion amonio(ac) + ion hidróxido(ac)
- b) ácido bromhídrico(ac) + agua(l) = ion bromuro(ac) + ion hidronio(ac)

Ejercicio N°2

Determine las concentraciones de iones hidronio e hidróxido para las siguientes soluciones:

- a) hidróxido de sodio $1,0 \times 10^{-3}$ M. **Rta.:** $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,0 \times 10^{-11}$ M y $[\text{OH}^-] = 1,0 \times 10^{-3}$ M.
- b) ácido clorhídrico, preparado burbujeando 0,0020 moles de moléculas de HCl(g) en cantidad suficiente de agua para obtener 500 cm³ de solución.
Rta.: $[\text{H}_3\text{O}^+] = 4,0 \times 10^{-3}$ M y $[\text{OH}^-] = 2,5 \times 10^{-12}$ M.
- c) ácido clorhídrico, preparado por disolución en agua de 24,8 cm³ de HCl(g), medidos a 30° C y 740 mm Hg, en un volumen final de 2,50 dm³.
Rta.: $[\text{H}_3\text{O}^+] = 3,9 \times 10^{-4}$ M y $[\text{OH}^-] = 2,6 \times 10^{-11}$ M.
- d) agua de mar con un valor de pH = 8,30.
Rta.: $[\text{H}_3\text{O}^+] = 5,0 \times 10^{-9}$ M y $[\text{OH}^-] = 2,0 \times 10^{-6}$ M.
- e) una bebida gaseosa dietética con un valor de pH = 3,12 a 25 °C.
Rta.: $[\text{H}_3\text{O}^+] = 7,6 \times 10^{-4}$ M y $[\text{OH}^-] = 1,3 \times 10^{-11}$ M.

Ejercicio N° 3

¿Qué volumen de una solución 0,50 M de NaOH debe ser diluida a 1,0 dm³ para obtener una solución con pH = 11,35?

Rta.: 4,48 cm³.

Ejercicio N° 4

Una solución de un ácido fuerte monoprótico (HX) presenta un valor de pH = 2,00. ¿Cuántos cm³ de dicha solución deberán medirse para preparar 1,0 dm³ de una solución del mismo ácido que presente un valor de pH = 4,00?

Rta.: 10,0 cm³.

Ejercicio N° 5

Se procede a titular 75,0 cm³ de HCl(ac) 0,20 M, empleando como agente titulante NaOH(ac) 0,1000 M. Calcule el valor del pH después que se han agregado los siguientes volúmenes totales de solución de NaOH(ac). Grafique la curva de titulación ácido-base: pH vs. mL de NaOH 0,10 M.

- | | |
|--------------------------|--------------------------|
| a) 0,00 cm ³ | Rta.: pH = 0,70. |
| b) 50,0 cm ³ | Rta.: pH = 1,10. |
| c) 75,0 cm ³ | Rta.: pH = 1,30. |
| d) 150,0 cm ³ | Rta.: pH = 7,00. |
| e) 175,0 cm ³ | Rta.: pH = 12,00. |
| f) 200,0 cm ³ | Rta.: pH = 12,26. |
| g) 250,0 cm ³ | Rta.: pH = 12,49. |
| h) 300,0 cm ³ | Rta.: pH = 12,60. |

Ejercicio N° 6

Suponga que la concentración de ion hidronio en el vinagre vale: $1,6 \times 10^{-3}$ M. ¿Cuál es el valor del pH de esta solución de acético en agua (vinagre)?

Rta.: pH = 2,80.

Ejercicio N° 7

El ácido láctico es un componente común de la leche agria y del metabolismo de hidratos de carbono en los humanos. Una solución de ácido láctico, $\text{CH}_3\text{CHOHCOOH}$, 0,10 M presenta un valor de $\text{pH} = 2,43$ (25 °C) ¿Cuál es el valor de la K_a para el ácido láctico?

Rta.: $K_a = 1,43 \times 10^{-4}$.

Ejercicio N° 8

Es común considerar que un medio acuoso neutro presenta un valor de $\text{pH} = 7,00$. Esto sólo se cumple a un valor de temperatura de 25 °C. A la temperatura media del cuerpo humano, 37 °C, K_w presenta un valor de $2,4 \times 10^{-14}$. ¿Cuál será el valor de pH neutro en estas condiciones?

Rta.: $\text{pH} = 6,81$.

Ejercicio N° 9

Para un ácido débil hipotético HX:

- deduzca una expresión que relacione el grado de disociación, α , con el valor de la constante de equilibrio, K_a , y la concentración inicial del ácido, M .
- justifique, empleando la expresión deducida, cuál es el efecto que tiene la dilución del ácido en el valor del grado de disociación: aumenta o disminuye.

Ejercicio N° 10

Calcule el valor de pH y pOH para cada una de estas soluciones:

- | | |
|--|--|
| a) HNO_2 1,00 M | Rta.: $\text{pH} = 1,63$ y $\text{pOH} = 12,37$. |
| b) HNO_3 0,01 M | Rta.: $\text{pH} = 2,00$ y $\text{pOH} = 12,00$. |
| c) NaOH 1,00 M | Rta.: $\text{pH} = 14,00$ y $\text{pOH} = 0,00$. |
| d) H_3PO_4 0,8 M | Rta.: $\text{pH} = 1,15$ y $\text{pOH} = 12,85$. |
| e) H_2CO_3 0,04 M | Rta.: $\text{pH} = 3,88$ y $\text{pOH} = 10,12$. |
| f) HCl 1×10^{-8} M | Rta.: $\text{pH} = 6,98$ y $\text{pOH} = 7,02$. |
| g) jugo gástrico (HCl 0,365 g/dm ³) | Rta.: $\text{pH} = 2,00$ y $\text{pOH} = 12,00$. |
| h) $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 0,3 g/dm ³ | Rta.: $\text{pH} = 11,91$ y $\text{pOH} = 2,09$. |
| i) $\text{H}_2\text{C}_8\text{O}_4$ 0,01 M $K_{a1} = 1,1 \times 10^{-3}$; $K_{a2} = 3,9 \times 10^{-6}$ | Rta.: $\text{pH} = 2,55$ y $\text{pOH} = 11,45$. |
| j) NaCN 0,10 M | Rta.: $\text{pH} = 11,15$ y $\text{pOH} = 2,85$. |
| k) Na_2HPO_4 0,10 M | Rta.: $\text{pH} = 9,56$ y $\text{pOH} = 4,44$. |
| l) KOH 5×10^{-9} M | Rta.: $\text{pH} = 7,01$ y $\text{pOH} = 6,99$. |

Ejercicio N° 11

¿Cuál es el volumen, en cm^3 , de solución de ácido sulfúrico concentrado (98,0% P/P, $d = 1,84 \text{ g/cm}^3$) que se debe medir para obtener 4,0 dm³ de una solución con un valor de pH igual a 1,65?

Rta.: se deben medir 3,61 cm^3 de ácido sulfúrico concentrado.

Ejercicio N° 12

Se dispone de una solución de ácido fórmico, HCOOH , 0,0010 M. ¿Cuál es el valor del pH de la solución? ¿Cuál es la concentración de ácido fórmico en el equilibrio? $K_a = 1,8 \times 10^{-4}$ (25°C).

Rta.: $\text{pH} = 3,46$ y $[\text{HCOOH}] = 6,56 \times 10^{-4} \text{ M}$.

Ejercicio N° 13

¿Cuáles son las concentraciones en el equilibrio de $\text{HF}(\text{ac})$, $\text{F}^-(\text{ac})$ e iones hidronio(ac) para una solución de $\text{HF}(\text{ac})$ 0,015M?

Rta.: $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{F}^-] = 2,1 \times 10^{-3} \text{ M}$ y $[\text{HF}] = 0,013 \text{ M}$.

Ejercicio N° 14

Calcule el valor de pH para cada una de estas soluciones:

- a) piridina 0,010M (C_5H_5N , base débil)
- b) amoníaco 0,025 M
- c) cloruro de amonio 0,50 M
- d) carbonato de sodio 0,10 M
- e) ácido arsénico 0,1 M
- f) arseniato diácido de sodio 0,1 M
- g) arseniato de sodio 0,1 M

Rta.: pH = 8,61.

Rta.: pH = 10,82.

Rta.: pH = 4,77.

Rta.: pH = 11,63.

Rta.: pH = 1,68.

Rta.: pH = 4,51.

Rta.: pH = 12,30.

Ejercicio N° 15

El hipoclorito de sodio, se emplea como una fuente de cloro en algunos artículos de lavandería, desinfectantes de piscinas, y tratamientos de agua potable. Calcule el valor del pH de una solución 0,015 M de hipoclorito de sodio. **Rta.:** pH = 9,79.

Ejercicio N° 16

El ingrediente activo de la aspirina es el ácido acetilsalicílico: $C_{16}H_{12}O_6$. Si cada tableta contiene 0,32 g de ácido acetilsalicílico, ¿cuál es el valor del pH de una solución obtenida por disolución de dos tabletas de aspirina en cantidad suficiente de agua para obtener 250 mL? $K_a = 2,75 \cdot 10^{-5}$
Rta.: pH = 3,31.

Ejercicio N° 17

Se dispone de un vinagre comercial que contiene 6% P/P de ácido acético. ¿Qué cantidad de este vinagre, expresada en miligramos, deberá agregarse a 1,0 dm³ de agua para lograr una solución cuyo pH sea igual a 4,5? **Rta.:** se deberán agregar 88,6 mg de vinagre comercial.

Ejercicio N° 18

La droga antipalúdica quinina, $C_{20}H_{24}N_2$, posee una solubilidad en agua de 1 g por cada 1900 cm³ de solución. La quinina es una base débil con $K_{b1} = 1,08 \cdot 10^{-6}$ y $K_{b2} = 1,5 \cdot 10^{-10}$.

- a) Escriba las ecuaciones químicas que representen los equilibrios de ionización correspondientes a K_{b1} y K_{b2} .
- b) Calcule el valor de pH de una solución acuosa saturada de quinina. **Rta.:** pH = 9,64.

Ejercicio N° 19

El compuesto orgánico $C_6H_5NH_2$, conocido comúnmente como anilina, es una amina aromática primaria muy utilizada en la industria para la síntesis de tinturas. Es una base débil con un valor de $K_b = 4,27 \cdot 10^{-10}$ a 25 °C. A esta temperatura, la solubilidad de la anilina en agua es de 3,9 g/100 cm³ de solución.

¿Cuál es el valor de pH para una solución saturada de anilina a 25 °C? **Rta.:** pH = 9,13.

Ejercicio N° 20

El ácido débil monoprótico HA está disociado en un 3,2 % para una solución acuosa 0,086 M a 25 °C.

- a) ¿Cuál es el valor de la constante de acidez, K_a , de HA? **Rta.:** $K_a = 9,1 \cdot 10^{-5}$.
- b) Una solución preparada a partir de HA presenta un valor de pH igual a 2,48. ¿Cuál es el valor de la molaridad de dicha solución? **Rta.:** HA 0,124 M.

Ejercicio N° 21

A 25 °C una disolución $1 \cdot 10^{-3}$ M de amoníaco se encuentra ionizada en un 12,44% a 25 °C. Calcule la concentración de las diferentes especies presentes en el sistema una vez alcanzado el equilibrio y el valor de la constante de ionización del amoníaco a dicha temperatura.

Rta.: $[\text{NH}_3] = 8,76 \cdot 10^{-4}$ M, $[\text{OH}^-] = [\text{NH}_4^+] = 1,24 \cdot 10^{-4}$ M, $K_b = 1,77 \cdot 10^{-5}$.

Ejercicio N° 22

Para una solución acuosa 0,25 M de ácido nitroso a 25 °C determine:

- a) el valor del grado de disociación (α).
- b) la concentración de ion nitrito.
- c) el valor del pH.

Rta.: $\alpha = 0,0463$.

Rta.: $[\text{NO}_2^-] = 0,012$ M.

Rta.: pH = 1,94.

Ejercicio N° 23

Una solución es acidificada con HCl(ac) hasta alcanzar un valor de pH = 1,0. Posteriormente se satura con $\text{H}_2\text{S(g)}$ a 25 °C, logrando que la concentración de H_2S en solución sea igual a 0,1 M. ¿Cuál será el valor de la concentración de ion sulfuro en dicha solución?

Rta.: $[\text{S}^{2-}]$ se puede considerar despreciable.

Ejercicio N° 24

- a) ¿Qué volumen de hidróxido de sodio 0,10 M, expresado en mL, se requieren para que reaccionen completamente con 0,976 g de ácido benzoico: $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$? **Rta.:** 80 mL.
- b) ¿Cuál es el valor del pH de la solución, luego de producirse la reacción química?

Rta.: pH = 8,60.

Ejercicio N° 25

Calcule el valor de K para la reacción entre fosfato diácido de sodio y bicarbonato de sodio 0,1 M respectivamente a 25 °C.

Rta.: K = 0,138.

Ejercicio N° 26

Describa el significado de las siguientes expresiones:

- a) Una solución reguladora está constituida por una especie química que se comporta como reserva ácida y otra que se comporta como reserva básica.
- b) Una solución reguladora funciona en capacidad reguladora máxima.
- c) Una solución reguladora funciona en capacidad reguladora útil.
- d) Una solución reguladora no cambia su valor de pH por efectos de dilución.

Ejercicio N° 27

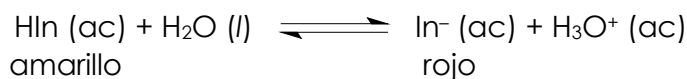
Indique bajo qué condiciones se puede emplear la ecuación de Henderson-Hasselbach.

Ejercicio N° 28

Una muestra de 20,0 cm³ de un ácido débil monoprótico (HA) desconocido se titula con una solución valorada de NaOH 0,1022 M. Se evalúa el valor del pH cuando se han agregado 14,82 cm³ de agente titulante, obteniéndose un valor de 4,87. Se requieren 29,64 cm³ de base para alcanzar el punto final. T = 25 °C.

- a) ¿Cuál es el valor de la constante de acidez de este ácido a 25 °C? **Rta.:** $K_a = 1,35 \cdot 10^{-5}$.
- b) ¿Cuál es la molaridad de la solución de HA? **Rta.:** HA 0,1515 M.

Ejercicio N° 29



El indicador HIn presenta un valor de $K_a = 5,0 \cdot 10^{-5}$.

- 1) ¿En qué rango de pH este indicador dará tonalidad naranja? **Rta.:** $3,30 < \text{pH} < 5,30$.
- 2) Se emplea para detectar el punto final en una titulación ácido-base, cuando se determina la concentración de una solución de un ácido.
 - a) ¿Qué color tendrá la solución al comienzo de la titulación? **Rta.:** amarillo.
 - b) ¿A qué valor de pH se comenzará a producir el cambio de color? **Rta.:** $\text{pH} > 3,30$.
 - c) ¿Cuál es el cambio de color en el punto final? **Rta.:** de amarillo a naranja.
- 3) Suponga que el indicador se emplea para indicar el punto final de en la titulación de una base con un ácido fuerte.
 - a) ¿Qué color tendrá la solución al comienzo de la titulación? **Rta.:** rojo.
 - b) ¿A qué valor de pH se comenzará a producir el cambio de color? **Rta.:** $\text{pH} < 5,30$.
 - c) ¿Cuál es el cambio de color en el punto final? **Rta.:** de rojo a naranja.

Ejercicio N° 30

Calcule el valor de pH resultante de cada una de las siguientes mezclas de soluciones:

- a) 10 cm^3 de NH_3 0,1 M con 10 cm^3 de HCl 0,1 M **Rta.:** $\text{pH} = 5,27$.
- b) 50 cm^3 de NH_3 0,2 M con 100 cm^3 de HCl 0,1 M **Rta.:** $\text{pH} = 5,21$.
- c) 0,93 g de anilina, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, con 50 cm^3 de HCl 0,2 M **Rta.:** $\text{pH} = 2,78$.
- d) 500 cm^3 de NaOH 0,1 M con 500 cm^3 de H_3AsO_4 0,2 M **Rta.:** $\text{pH} = 2,34$.
- e) 50 cm^3 de NaHCO_3 0,1 M con 10 cm^3 de NaOH 0,3% P/V **Rta.:** $\text{pH} = 9,50$.
- f) 150 cm^3 de Na_2CO_3 0,1 M con 100 cm^3 de HCl 0,1 M **Rta.:** $\text{pH} = 9,95$.
- g) 500 cm^3 de NH_3 0,10 M con 500 cm^3 de HCl 0,05 M **Rta.:** $\text{pH} = 9,25$.

Ejercicio N° 31

Un recipiente contiene $75,0 \text{ cm}^3$ de una solución de H_3PO_4 0,30 M. Calcule el valor del pH:

- a) de dicha solución **Rta.:** $\text{pH} = 1,37$.
- b) después de agregar $10,0 \text{ cm}^3$ de solución de NaOH 1,0 M. **Rta.:** $\text{pH} = 2,11$.

Ejercicio N° 32

¿Cuál de las siguientes combinaciones será la mejor elección para regular una solución a un valor de $\text{pH} = 7,00$?

- a) ácido fosfórico/fosfato diácido de sodio.
- b) fosfato diácido de sodio/fosfato monoácido de sodio.
- c) fosfato monoácido de sodio/ fosfato de sodio.

Rta.: la combinación fosfato diácido de sodio/fosfato monoácido de sodio.

Ejercicio N° 33

Calcule el valor de pH de:

- a) una solución acuosa de ácido acético 0,25M? **Rta.:** $\text{pH} = 2,68$.
- b) la solución obtenida al agregarle a la solución cierta cantidad de acetato de sodio, tal que la concentración de la sal alcance un valor de 0,10 M? Suponer que no se produce cambio de volumen. **Rta.:** $\text{pH} = 4,36$.

Ejercicio N° 34

Complete el siguiente cuadro con los valores de pH, justificando sus resultados cuantitativamente:

	cm ³ de solución de H ₃ PO ₄ 0,1 M	cm ³ de solución de NaOH 0,2 M	pH	Rta.
a.	50,0	0,0		1,64
b.	50,0	10,0		2,14
c.	50,0	12,5		2,28
d.	50,0	25,0		4,69
e.	50,0	37,5		7,21
f.	50,0	50,0		9,77
g.	50,0	62,5		11,95
h.	50,0	75,0		12,31
i.	50,0	100,0		12,64

Ejercicio N° 35

Una solución deberá ser regulada a pH = 7,00. Indique cuál de los siguientes pares ácido-base cumplirá con tal objetivo:

- a) HCl (ac), NaCl (ac)
- b) HClO (ac), NaClO (ac)
- c) HCN (ac), NaCN (ac)
- d) HF (ac), NaF (ac)

Justifique cual y cuantitativamente.

Rta.: el par HClO/NaClO, y la relación NaClO/HClO debe ser 0,288.

Ejercicio N° 36

Una solución contiene ácido propiónico 0,50 M (ácido monoprótico, $K_a = 1,3 \cdot 10^{-5}$ a 25 °C) y propionato de sodio 0,20 M (solución P). Calcule el valor del pH:

- a) de la solución P. **Rta.:** pH = 4,49.
- b) después de agregar 0,10 mol de moléculas de HCl(g) a 1,0 dm³ de solución P. **Rta.:** pH = 4,11.
- c) después de agregar 0,05 mol de fórmulas unidad de NaOH(s) a 1 dm³ de solución P. **Rta.:** pH = 4,63.
- d) después de agregar 1dm³ de agua a 1dm³ de solución P. **Rta.:** pH = 4,49.

Ejercicio N° 37

Se necesita preparar 1 dm³ de buffer ácido acético/acetato de sodio de pH = 5,00. ¿Cuántos gramos de NaCH₃COO(s) se deberán emplear, si se pretende que el número total de moles en 1 dm³ sea igual a 5,6?

Rta.: 293 g.

Ejercicio N° 38

A 100 cm³ de una solución reguladora de NH₃ 1 M y (NH₄)₂SO₄ 0,25 M, se le agrega 1 cm³ de solución de NaOH 1 M. Calcule la variación de pH que se produce. **Rta.:** ΔpH = 0,01.

Ejercicio N° 39

Se prepara 1 dm³ de solución amortiguadora que contiene 0,1 mol de fórmulas unidad de acetato de sodio y 0,1 mol de moléculas de ácido acético. ¿Qué volumen de HCl(ac) 1,0 M debe agregarse para que el pH varíe en 0,5 unidades?

Rta.: 52 cm³.

Ejercicio N° 40

Se necesita preparar 750 cm³ de una solución buffer que regula a pH=10,0. Se cuenta con los siguientes reactivos:

- | | |
|----------------------------------|-----------------------------|
| a) hidróxido de sodio (ac) 0,1 M | f) ácido fosfórico 10 M |
| b) nitrito de sodio sólido | g) fosfato de sodio sólido |
| c) ácido clorhídrico (ac) 0,75 M | h) cloruro de amonio 0,7 M |
| d) amoníaco (ac) 0,8 M | i) cloruro de amonio sólido |
| e) ácido acético (ac) 0,5 M | j) agua destilada |

Seleccione los reactivos y cantidades necesarias para la preparación.

Rta.: hay varias opciones.

Ejercicio N° 41

Se deben preparar 200 mL de una disolución reguladora que presente un valor de pH= 5,1. Para ello se dispone de dos soluciones 0,1 M de ácido acético y acetato de sodio. ¿Qué volumen de cada una de estas soluciones deben mezclarse?

Rta.: V_{HAc} ~ 62 mL y V_{NaAc} ~ 138 mL.

PROPIEDADES ÁCIDO-BASE DE LAS SALES EN DISOLUCIÓN ACUOSA

HIDRÓLISIS DE IONES

Iones monoatómicos y sus propiedades ácido-base

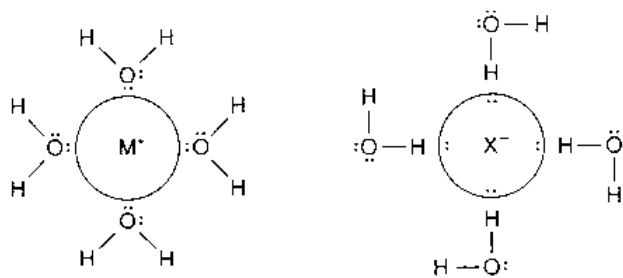
La mayoría de los elementos no se encuentran al estado libre en la naturaleza, sino bajo la forma de iones. Por ello, comenzaremos a analizar los procesos de hidratación de iones y las consecuencias provenientes de tal proceso de hidratación.

Hidratación de cationes

Cuando se escriben las ecuaciones químicas para reacciones que involucran iones en solución acuosa, a menudo escribimos a los iones como si fueran simples partículas en solución acuosa, por ejemplo el ión potasio K^+ ó quizás como K^+ (ac). En realidad, se presentan **reacciones definidas entre los iones y las moléculas del solvente, si se trata de un solvente polar, como es el caso del agua.**

El átomo de oxígeno de la molécula de agua es mucho más electronegativo que los dos átomos de hidrógeno, cada enlace H-O se constituye en un enlace covalente polar en el cual, los electrones del enlace se encuentran en promedio más cercanos al átomo de oxígeno que al átomo de hidrógeno, dando lugar a una carga parcial negativa sobre el átomo de oxígeno y una carga parcial positiva sobre el átomo de hidrógeno. El agua no es una molécula lineal, presenta una carga parcial negativa en su extremo terminal (oxígeno) y una carga parcial positiva en su extremo terminal (hidrógeno).

Un ión positivo (catión) en solución acuosa presenta una interacción ión-dipolo, en la cual, el catión interactúa con el átomo de oxígeno del agua (átomo dador de electrones - base de Lewis).



Un catión hidratado y un anión hidratado

Un ión negativo (anión) se rodea a sí mismo con moléculas de agua, con los átomos terminales de hidrógeno dirigidos hacia el anión. También se trata de una interacción ión-dipolo que inclusive puede considerarse un enlace de hidrógeno.

Estos productos resultantes de la interacción de iones con el solvente agua, se conocen como **iones hidratados.**

La atracción de cargas opuestas se constituye en una fuerza intensa. Si se introduce un mol de cationes gaseosos en agua, esto dará lugar a iones hidratados con liberación de una gran cantidad de energía, denominada **energía de hidratación** del catión. La siguiente tabla nos da una serie de valores de energías de hidratación para cationes, las cuales comparadas con otros valores de energías de enlaces químicos comunes estandarizadas, permiten concluir, que se tratan de valores altos desde el punto de vista energético.

Entalpías de Hidratación de cationes metálicos.

Electronegatividad <1,5 eV				Electronegatividad > 1,5 eV		
Ion	Radio(pm)	ΔH_{hid} kJ/mol		Ion	Radio	ΔH_{hid} kJ/mol
+1				+1		
Cs	181	-263				
Rb	166	-296		Tl	164	-326
K	152	-321				
Na	116	-405		Ag	129	-475
Li	90	-515		Cu	91	-594
H		-1091				
+2				+2		
Ra		-1259				
Ba	149	-1304				
Eu	131	-1458				
Sr	132	-1445		Pb	133	-1480
No	124	-1485		Sn		-1554
Yb	116	-1594		Hg	116	-1824
Ca	114	-1592		Cd	109	-1806
				Ag	108	-1931
				Ti	100	-1862
				V	93	-1918
				Cr	94	-1850
				Mn	97	-1845
				Fe	92	-1920
				Co	88	-2054
				Ni	83	-2106
				Cu	91	-2100
Mg	86	-1922		Zn	88	-2044
				Be	59	-2487
+3				+3		
Pu	114	-3441				
La	117	-3283				
Lu	100	-3758		Tl	102	-4184
Y	104	-3620		In	94	-4109
Sc	88	-3960		Ga	76	-4685
				Ti	81	-4154
				V	78	-4375
				Cr	75	-4402
				Mn	78	-4544
				Fe	78	-4376
				Co	75	-4651
				Al	67	-4660
+4						
Th	108	-6136				
U	103	-6470				
Ce	101	-6489				
Zr	86	-6593				
Hf	85	-7120				

Los datos de la tabla **nos indican que la energía de hidratación de un catión depende** de la carga y del radio del catión, de acuerdo a la Ley de atracción de cargas opuestas o Ley de Coulomb (Física clásica) y influenciando en cierta medida el valor de la electronegatividad del elemento, que da origen al catión en cuestión. Latimer observó que si la electronegatividad del metal no es demasiado alta, las energías de hidratación de los iones metálicos se pueden calcular aproximadamente mediante la siguiente ecuación:

$$\Delta H_{\text{hid}} = -60.900 Z^2 (r_+ + 50)^{-1} \text{ kJ/mol} \quad (1)$$

Z = carga del catión

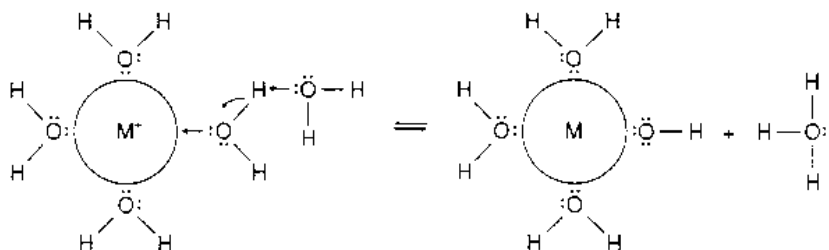
r_+ = radio catiónico en pm

La ecuación suma el factor 50, con lo que intenta adicionarle al radio del catión, el radio del átomo de oxígeno, de la interacción ión-dipolo.

En la ecuación de Latimer, no se ha intentado incluir los efectos de la electronegatividad. Si se analizan los datos de valores de electronegatividad de Pauling para los metales, en los casos en los cuales los valores de χ_P superan el valor de 1,5 eV; los valores de energías de hidratación son sustancialmente más grandes que la de aquellos iones de radio y carga comparables del lado izquierdo de la tabla. Los metales que presentan valores de electronegatividad de Pauling cercanas a la del oxígeno, presentan valores de energía de hidratación, que sugieren que no se manifiesta una simple atracción electrostática entre el ión metálico y el extremo negativo de la molécula de agua, sino que se manifiesta un cierto grado de formación de enlace covalente, en el cual un par de electrones solitarios de la molécula de agua se comparte con el ión metálico, es decir que se produce una intensa polarización del átomo de oxígeno por acción del catión que actúa como agente polarizante.

Propiedades ácido base de los cationes

Si la atracción del ión metálico por la zona terminal del dipolo agua es lo suficientemente fuerte, la molécula de agua en sí misma se ve afectada.



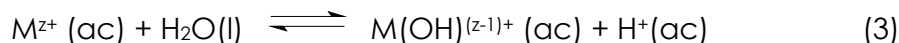
Hidrólisis de un catión hidratado.

A medida que el par de electrones sin compartir del átomo de oxígeno de la molécula de agua se ve atraído cada vez más por el ión metálico, provoca que los electrones del enlace H-O de la molécula de agua se desplacen hacia el átomo de oxígeno con intención de compensar la densidad electrónica perdida, por parte de este último. Por ende, los átomos de hidrógenos incrementan su carga positiva, lo que los hace asemejarse cada vez más a un ión hidrógeno. Eventualmente, el H^+ puede disociarse completamente, permaneciendo un grupo hidróxido unido al metal y uniéndose dicho protón a una molécula de agua para dar lugar a un ión hidronio, por ende, **la solución se vuelve ácida**. De acuerdo a la Teoría de Brønsted-Lowry el catión hidratado se comporta como un ácido de Brønsted.

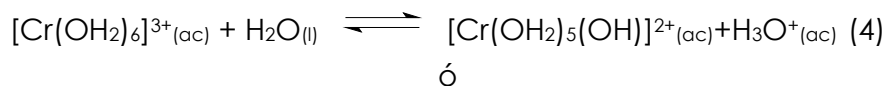
Podemos representar este equilibrio por la siguiente ecuación química:



A menudo esta ecuación se simplifica, representando las moléculas intactas de agua como (ac):



El ion cromo (+III), por ejemplo, sufre con facilidad este tipo de reacción:



Note la similitud de estas ecuaciones con la ecuación correspondiente al proceso de equilibrio de ionización de un ácido débil tal como el ácido acético:



La expresión de la constante de equilibrio para esta reacción ácido-base de los iones metálicos, se conoce también como reacción de **hidrólisis** (lisis: ruptura hidro: agua):

$$K_h = K_a = [Cr(OH)^{2+}][H^+]/[Cr^{3+}] \quad (7)$$

La constante de equilibrio puede ser designada como K_h , o, dado que la reacción produce medio ácido (genera iones hidronio) como K_a . La constante de equilibrio para este proceso, puede ser evaluada experimentalmente. Generalmente, se suele tabular el valor correspondiente al $-\log$ de la constante de equilibrio, pK_a :

$$pK_a = -\log K_a = -\log [Cr(OH)^{2+}]/[Cr^{3+}] + pH \quad (8)$$

Los valores simples de pK_a son fáciles de comparar a primera vista con respecto a los números exponenciales de los valores de K_a , sin embargo, una consecuencia importante de considerar el valor negativo del logaritmo, como en los valores de pH, es que, a valores *más bajos de pK_a* y por ende de pH, mayor es el fenómeno de hidrólisis y *más ácidas son las soluciones acuosas*.

La ecuación 8 nos indica que la proporción del estado de oxidación +3 en el cromo, Cr (+III) que se ha hidrolizado a $Cr(OH)^{2+}$ depende del valor del pH; y que iguales proporciones de ambas especies $Cr(+III)(ac)$ y $Cr(OH)^{2+}$ se encontrarán presentes cuando **el valor del pH iguale al del pK_a** (si no se encuentran las concentraciones afectadas por la presencia de otro equilibrio químico). A un valor de pH por debajo del pK_a (4,0 para Cr^{3+}), la forma sin hidrolizar del catión: M^{z+} **será la forma predominante del metal en la solución**; por encima de este valor de pH, $M(OH)^{(z-1)+} (ac)$ la forma **hidroxidación, será la forma predominante**. Esta relación puede expresarse visualmente con facilidad mediante un **diagrama de predominancia ácido-base**.

Diagrama de predominancia: es una gráfica que nos indica la forma predominante de un elemento (en un estado de oxidación específico) en función del valor del pH.

La reacción química expresada en la ecuación 2, es simplemente una de las varias reacciones que pueden presentarse para un catión metálico hidratado que hidroliza. Una segunda, luego una tercera molécula de agua en el ión hidratado pueden hidrolizar, dando lugar a más iones hidronios y a cationes hidroxil hidratados conteniendo más de un grupo hidroxil ($[Cr(OH)_2]^+$ en el caso del Cr(III)). Cuando el proceso ha continuado hasta el punto en el cual la carga original del ión metálico **se encuentra completamente neutralizada**, se obtiene **el hidróxido metálico, el que generalmente precipitado** (los hidróxidos de los metales alcalinos son todos solubles, el resto insoluble).

A menudo, los hidróxidos metálicos insolubles pierden posteriormente moléculas de agua para dar lugar a **óxidos metálicos insolubles**.

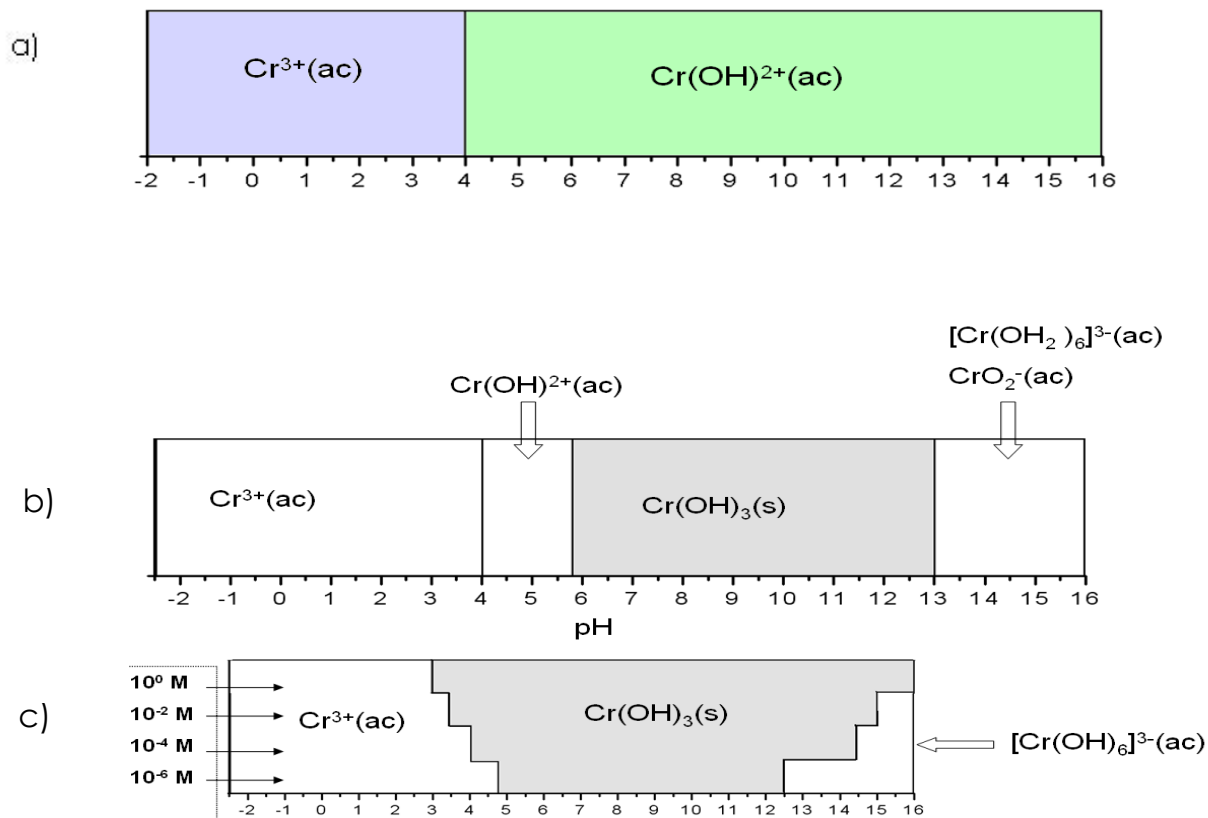
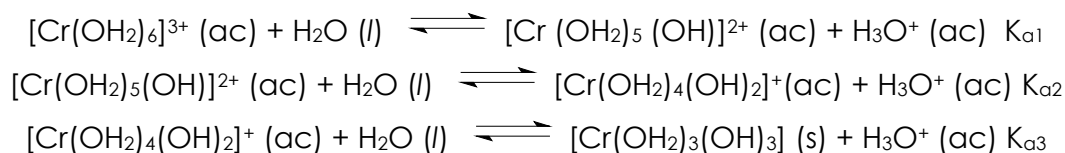
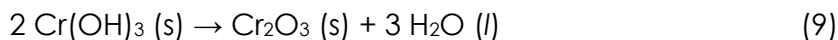
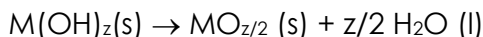


Diagrama simplificado de predominancia para Cr(III)

- a) Diagrama que muestra solo $\text{Cr}^{3+}(\text{ac})$ y $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}(\text{ac})$.
 b) Diagrama que muestra también $[\text{Cr}(\text{OH})_2]^{+}(\text{ac})$ y el precipitado $\text{Cr}(\text{OH})_3$.
 c) Diagrama que considera sólo $\text{Cr}^{3+}(\text{ac})$ y $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$, pero mostrando los efectos de cambios en la concentración total de Cr(III), desde 1 a 10^{-6}M .

Óxido metálico hidratado



Dado que es bastante difícil determinar cuándo ocurre esto último, no intentaremos distinguir cuando precipita el hidróxido metálico o el óxido metálico.

Cada una de estas reacciones presenta su propio valor de K_a (numeradas: K_{a2} , K_{a3} , etc.) y determina los valores de pH para los cuales predominarán los intermediarios: conocidos como hidroxidaciones. Afortunadamente, para la mayoría de los metales los rangos de predominancia de los hidroxidaciones intermediarios son angostos, como lo es para el caso del Cr(+III). Por otra

parte, por simplicidad, podemos ignorar a los hidroxocaciones intermediarios y focalizar nuestra atención solamente en el catión metálico en solución y su hidróxido u óxido como un precipitado, tal como muestra el último diagrama de predominancia (c).

Se puede demostrar que un **hidróxido metálico u óxido, precipitará a un valor de pH que se encuentra muy cercano al valor del pK_a del ión metálico.**

$$pH = pK_a - (1/z) \log[M^{z+}] - 5,6/z \quad (10)$$

El valor exacto de pH al cual precipitará el óxido ó el hidróxido, como formas predominantes del metal, depende de la concentración del ión metálico en la solución acuosa. Dado que la concentración estándar se fija en 1,0 M, emplearemos esta concentración como la total en nuestros diagramas de predominancia. Los Geoquímicos y Químicos medioambientales, generalmente emplean valores de concentración total mucho menores; de cualquier modo, los mismos principios y aproximadamente las mismas conclusiones se aplican en cada caso.

En el Curso de Química General e Inorgánica, en una primera aproximación consideraremos que el valor del pH al cual precipita el hidróxido metálico será igual al valor del pK_{a1} de la primera etapa de hidrólisis propuesta para el ión metálico en cuestión.

Clasificación de cationes por categorías de acidez. Importancia química

Se presentan importantes consecuencias prácticas para las propiedades ácidas y reacciones de hidrólisis de los cationes. El empleo de $TiCl_4$ como un reactivo químico, puede tener consecuencias serias, sino se toman las precauciones debidas. Puede reaccionar violentamente con el agua líquida; inclusive con la humedad del aire (vapor de agua) y llenar de humos ácidos (HCl) el laboratorio de química.

En general procederemos a delinear la importancia del proceso de hidrólisis de iones:

1. Discernir si será posible que se produzca un precipitado, cuando estamos intentando preparar una solución acuosa de una sal en la cual existe la posibilidad que el ión metálico que la compone, dé lugar a un precipitado, por efecto de hidrólisis.
2. Tener la necesidad, de saber, si un ión metálico que contamina un lago o cualquier cuerpo acuífero se encuentra disuelto o bien precipitado en el limo del fondo del cuerpo acuífero en cuestión y si permanece en solución, lo hace como catión hidratado o como oxoanión. Esto es importante, porque los cationes y aniones pueden ser captados o rechazados mediante mecanismos muy diferentes por parte de los organismos vivos.

Por ello, es importante, que podamos predecir el grado de acidez de un dado catión, de modo tal de poder visualizar cualitativamente con qué grado de violencia podrá llegar a reaccionar un dado compuesto con el agua, con la humedad ambiente y si precipitará el hidróxido, el óxido o se formará el oxoanión.

CATEGORÍAS DE ACIDEZ

Son categorías en las cuales estos cationes pueden ser fácilmente agrupados, de modo de poder predecir con anticipación el grado de reactividad. Experimentalmente, podemos llegar a encontrar que los iones en una dada categoría de acidez comparten varias propiedades químicas importantes. Estas propiedades no incluyen solamente el grado por el cual, los iones reaccionan con agua, sino también, la solubilidad o insolubilidad de las sales formadas por estos iones y las propiedades de los compuestos formados por ellos (tales como sus óxidos y haluros) en ausencia de agua.

1. Cationes con valores de pK_a igual o mayor a 14,00 unidades

Presentan efectos de hidrólisis despreciables, de modo tal que su acidez no se manifiesta, se denominan **cationes no acídicos ó espectadores**.

Incluyen iones tales como Cs^+ o Rb^+ : no se informan valores de pK_a para estos iones debido a que no es posible evaluarlos experimentalmente. Los diagramas de predominancia de estos iones son muy simples: el catión hidratado es predominante en toda la escala de pH; el hidróxido no precipitará a partir de una solución 1,0 M en cualquier valor de pH.

2. Cationes con valores de pK_a comprendidos entre 11,5 y 14,0 unidades

Presentan una acidez que no es directamente detectable (estos valores de pK_a , se pueden evaluar en experimentos muy refinados), pero que en ciertas ocasiones pueden tener ciertas consecuencias significativas. A los cationes que presentan estas características de acidez, se los denomina: **cationes muy débilmente acídicos**. Como lo indica el diagrama de predominancia, los hidróxidos de los cationes muy débilmente acídicos, tales como: Li^+ , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , precipitan a valores de pH por encima de sus valores de pK_a , lo que es equivalente a decir, que lo harán en soluciones muy fuertemente básicas.

3. Cationes con valores de pK_a comprendidos entre 6,0 y 11,5 unidades

Son los **cationes débilmente acídicos**. La acidez es una parte importante de su química, aunque esta acidez no es aparente en las evaluaciones comunes de pH, dado que las soluciones normalmente suelen contener dióxido de carbono disuelto, quien se comporta como un ácido más fuerte que estos iones. Recordemos que un ácido débil, encuentra reprimida su ionización en presencia de un ácido más fuerte. En este grupo, se encuentran muchos iones de carga +2 tales como Mg^{2+} y los iones con carga +2 del bloque d, cuyas funciones biológicas son muy relevantes y se basan en su acidez. *Estos iones presentan la acidez suficiente para precipitar hidróxidos metálicos insolubles a valores de pH por encima del valor de pK_a , por ejemplo en soluciones neutras o ligeramente básicas. Si no se alcaliniza la solución del ión metálico, la forma hidratada del ión será la predominante. Sección c del diagrama de predominancia.*

4. Cationes moderadamente acídicos

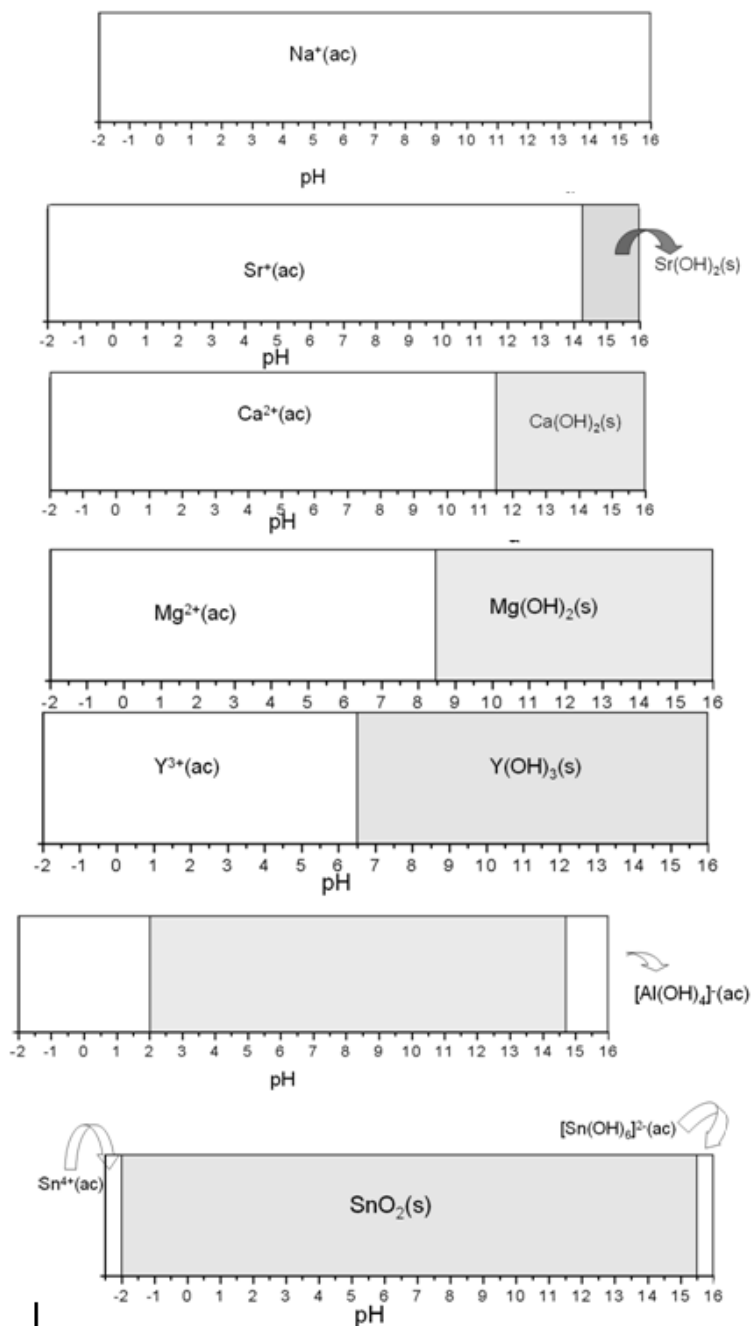
El ion Al^{3+} y los iones de carga +3 del bloque d, presentan **valores de pK_a comprendidos entre 1,0 y 6,0 unidades**. Estos cationes son decididamente ácidos, dado que son capaces de disminuir el pH de sus soluciones, aún en presencia de dióxido de carbono disuelto. El valor de pK_a en estos iones son comparable al de los ácidos orgánicos típicos tales como ácido acético. Estos iones pueden ser predominantes en solución acuosa, solamente a valores muy bajos de pH; si las soluciones de estos iones no se mantienen en medios altamente ácidos, precipitarán los hidróxidos metálicos, formándose turbidez en la solución acuosa de los mismos. Si se acidifica el medio, el equilibrio se posiciona hacia la forma hidratada del ion.

5. Cationes fuertemente acídicos: presentan valores de pK_a comprendidos entre -4,0 y 1,0 unidades.

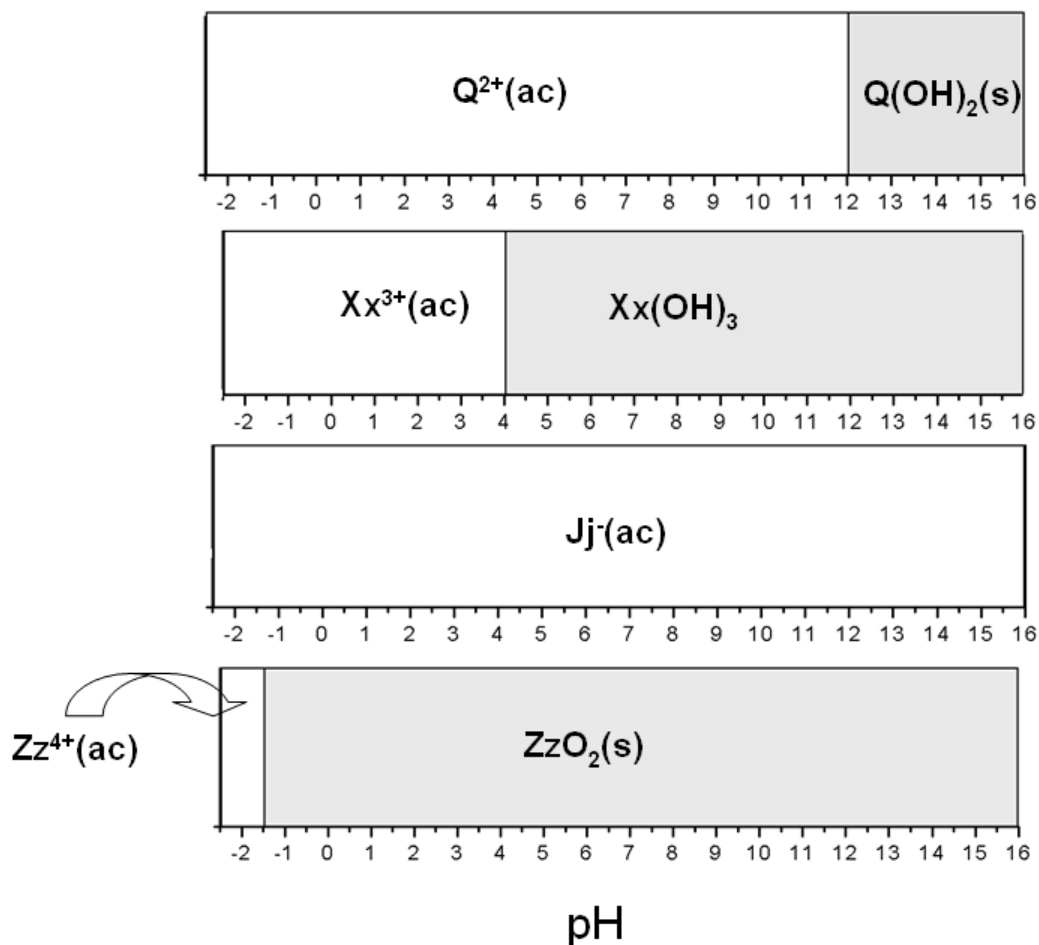
Estos iones, por ejemplo Ti^{4+} , reaccionan violentamente y casi completamente con agua, dando lugar a soluciones fuertemente acídicas y gran cantidad de precipitado del óxido metálico insoluble u hidróxido: el último predomina, excepto en ácidos muy concentrados (en el cual la $[\text{H}^+]$ es superior a 1,0 M, de modo tal que el valor de pH es inferior a 0,00 unidad).

6. Cationes muy fuertemente acídicos: con valores presumibles de pK_a por debajo de -4,00 unidades (estos valores no se pueden evaluar experimentalmente).

Estos iones reaccionarán irreversiblemente con el agua, generando un óxido u hidróxido y una concentración muy alta de iones hidronio. Podemos decir, que estos cationes muy fuertemente ácidos, son **nivelados** por su reacción con el agua, para generar el ácido característico de las soluciones acuosas: el ión H_3O^+ . Ningún ácido más fuerte que el ión hidronio, puede persistir en agua, y no hay valor de pH al cual estos "cationes" puedan predominar o inclusive existir en agua, por ello, no se da un ejemplo de un diagrama de predominancia para estos cationes. Los cationes de los elementos puramente no metálicos de la tabla periódica, presentan valores de pK_a en este rango, que es lo mismo que decir que ellos no pueden existir en agua como cationes; siendo esta una característica que diferencia metales de no metales. Sin embargo, algunos metales en estados de oxidación altos (+V y +VI) se ubican en esta categoría.



Ejercitación:



La figura nos indica algunos diagramas de predominancia para cationes desconocidos, obtenidos por un estudiante a través de experimentos de titulación (determinación de los valores de pK_a) y experimentos de conductividad eléctrica (para determinar el valor de la carga).

- ¿Cuál de estos cationes presentará la mayor acidez?
- En forma aproximada, ¿cuál será el valor del pK_a para cada catión?
- Indicar la clasificación de acidez de cada catión.
- ¿Cuál de estos cationes se disolverá en agua potable, dando lugar a una solución notoriamente ácida?
- Sobre cada diagrama de predominancia, sombree la región de pH en el cual se espera que se observe la formación de un precipitado.

- El catión más ácido es aquel cuya forma hidratada se encuentra muy restringida en la zona izquierda del diagrama de predominancia: Zz^{4+} .
- En forma aproximada, el valor de pK_a de cada catión, de acuerdo a la ecuación 10, corresponderá al valor de pH en el cual este se convierte predominantemente al hidróxido ú óxido: 12 para Qq^{2+} ; 4 para Xx^{3+} ; >16 para Jj^+ ; -1 para Zz^{4+} .
- Basado sobre los valores estimados de pK_a , clasificaremos Qq^{2+} como muy débilmente ácido; Xx^{3+} como moderadamente ácido; Jj^+ como no ácido y Zz^{4+} como fuertemente ácido.

- d) El agua potable es ligeramente ácida, debido al dióxido de carbono disuelto, solamente aquellos cationes que son moderadamente ácidos o con categorías superiores de acidez, pueden aumentar la acidez de la misma: Xx^{3+} y Zz^{4+} .
- e) Hidróxidos y óxidos precipitados predominarán a la derecha de las barras en estos diagramas de predominancia (o sea a valores altos de pH o en zonas básicas).

Rápida asignación de categorías de acidez a los cationes. Principio de Fuerza

Efectos de la carga y el radio

El incremento de la carga de un catión metálico, provoca un aumento en el grado de hidrólisis; sucediendo lo mismo con la disminución del radio iónico; con lo cual nos lleva a recordar que son los mismos factores que afectan a la energía de hidratación de cationes, según lo expresa la ecuación de Latimer.

Estudios más avanzados, permiten desarrollar ecuaciones para predecir el grado de extensión de hidrólisis de iones metálicos, pero son demasiado complejas, para nuestro propósito de lograr un valor estimado-aproximado de acidez de un ión metálico.

La siguiente ecuación:

$$pK_a = 15,14 - 88,16 (Z^2/r_+) \quad (11)$$

expresa empíricamente las relaciones establecidas anteriormente.

No es necesario resolver la ecuación (11) para obtener los valores de pK_{a1} para los aproximadamente 150 cationes conocidos, basta con evaluar la relación: Z^2/r_+ y luego ubicar el valor hallado en una de los seis rangos o categorías de acidez que se indican a continuación.

Al no considerar los efectos de la electronegatividad, se asume que la electronegatividad de Pauling del elemento en el catión presenta un valor menor a 1,50.

Si la relación Z^2/r_+ del catión es inferior a 0,01, el catión es no ácido o espectador.

Si la relación Z^2/r_+ se encuentra en el rango 0,01-0,04 el catión es muy débilmente ácido.

Si la relación Z^2/r_+ se encuentra en el rango 0,04-0,10 el catión es débilmente ácido.

Si la relación Z^2/r_+ se encuentra en el rango 0,10-0,16 el catión es moderadamente ácido.

Si la relación Z^2/r_+ se encuentra en el rango 0,16-0,22 el catión es fuertemente ácido.

Si la relación Z^2/r_+ se encuentra por encima de 0,22, el catión es muy fuertemente ácido.

Efectos de la electronegatividad.

Hasta ahora no hemos tenido en cuenta el efecto de la electronegatividad propia del catión. En las tablas anteriores, podemos apreciar que los cationes de los metales con valores de χ_P por encima de 1,5 son más ácidos que otros iones metálicos de carga y tamaño similar. Sin embargo es posible, derivar una relación entre el "exceso" de electronegatividad de Pauling de un catión y su "exceso" de acidez, modificando la ecuación (11) con el propósito de incluir el efecto de la electronegatividad.

$$pK_a = 15,14 - 88,16 [Z^2/r_+ + 0,096 (\chi_P - 1,50)] \quad (12)$$

Esta ecuación sólo debe emplearse si y solo si la electronegatividad de Pauling del metal excede el valor de 1,50.

Para simplificar, consideraremos que:

Si la **electronegatividad** del ion metálico es **mayor o igual a 1,80**; clasificar al mismo en un grado de acidez mayor al categorizado.

Categorías de acidez sugeridas, valores de pK_{a1} y su relación con Z^2/r_+ y χ_P

Rango de pK_a	Categoría de acidez	Z^2/r_+	χ_P	Ejemplos
14-15	No ácido	0,00-0,01	<1,8	La mayoría de los iones del bloque s 1+
11,5-14,0	Muy débilmente ácido	0,00-0,01	>1,8	Tl ⁺
11,5-14,0	Muy débilmente ácido	0,01-0,04	<1,8	Mayoría de los iones 2+ del bloque s y bloque f
6,0-11,5	Débilmente ácido	0,01-0,04	>1,8	La mayoría de los iones 2+ del bloque d
6,0-11,5	Débilmente ácido	0,04-0,10	<1,8	Todos los iones 3+ del bloque f
1,0-6,0	Moderadamente ácido	0,04-0,10	>1,8	la mayoría de los iones 3+ del bloque d
1,0-6,0	Moderadamente ácido	0,10-0,16	<1,8	La mayoría de los iones 4+ del bloque f
(-4)-1	Fuertemente ácido	0,10-0,16	>1,8	La mayoría de los iones 4+ del bloque d
(-4)-1	Fuertemente ácido	0,16-0,22	<1,8	
< (-4)	Muy fuertemente ácido	superior o igual a 0,16	>1,8	
<(-4)	Muy fuertemente ácido	superior o igual a 0,22	<1,8	

Los valores de electronegatividad de los elementos del bloque p presentan demasiadas variaciones, como para permitir la inclusión de los cationes en una única categoría de acidez.

Ejercicio

Clasificar a cada uno de los siguientes cationes y describir la reacción de los mismos con el agua (l): Eu²⁺, B³⁺, W⁶⁺.

Una vez ubicados los valores de radios catiónicos, se procede a computar los valores de Z^2/r_+

Ion	radio (pm)	Z^2/r_+
Eu ²⁺	131	$2^2/131 = 0,031$
B ³⁺	41	$3^2/41 = 0,220$
W ⁶⁺	74	$6^2/74 = 0,487$

Sin considerar las electronegatividades, clasificamos al Eu^{2+} como muy débilmente ácido, B^{3+} como fuertemente o muy fuertemente ácido y W^{6+} como muy fuertemente ácido.

Corroborado los valores de electronegatividad de Pauling en la Tabla Periódica, observaremos que los dos últimos elementos presentan valores de electronegatividad que superan el valor de 1,8, por lo cual son clasificados como muy fuertemente ácidos.

El ión Eu^{2+} sigue clasificado como muy débilmente ácido y permanecerá hidratado en solución acuosa a valores normales de pH. Los dos últimos cationes no se encontrarán presentes en el agua. Por ejemplo, los haluros de estos cationes reaccionarán violentamente en agua, para generar el hidrácido correspondiente (HX) y los óxidos u hidróxidos, o bien oxoácidos y oxoaniones de estos elementos.



Haluros que no hidrolizan

De acuerdo a las reglas desarrolladas hasta el momento, el tetracloruro de carbono debería ser uno de los haluros más reactivos de todos los elementos, dado que la relación Z^2/r_+ para el C^{4+} es muy alta: 0,533. Se esperaría una reacción explosiva que se produciría por reacción del $\text{Cl}_4\text{C}(l)$ con el agua (l) no se produce. Es más, el $\text{Cl}_4\text{C}(l)$ se emplea como solvente inerte dado que es insoluble y no reacciona con el agua (l) . La clave para entender el no-cumplimiento de la reacción de este haluro con agua, de acuerdo a los conceptos desarrollados radica en el tamaño *muy pequeño* del átomo de carbono, el cual se ve rodeado por cuatro átomos de cloro muy grandes, de modo tal que la molécula de agua no puede interactuar con el mismo para dar lugar al comienzo de la reacción.

El hecho de que no reaccione a bajas temperaturas, nos ilustra un aspecto del radio en el átomo central en una molécula: existe un límite con respecto al número de átomos que pueden unirse al mismo. Este número se lo denomina: *máximo número de coordinación* del elemento, y aunque depende del tamaño de los átomos alrededor del átomo central, obviamente *aumenta a medida que descendemos en la tabla periódica*. Los elementos del segundo periodo casi nunca presentan más de cuatro átomos unidos a los mismos en sus compuestos, lo cual es una base importante de la *regla del octeto*. Por ello, podemos decir que el número máximo de coordinación para un elemento del segundo periodo vale 4. Los iones de los periodos tercero y cuarto, que presentan tamaños similares unos con otros debido a la contracción escandida, son sustancialmente más grandes que los del segundo periodo; por ello, pueden llegar a unirse hasta a seis átomos de otros elementos. En el quinto y sexto periodo, los iones, que son muy similares en tamaño unos con otros debido a la contracción lantánida, son aún más grandes, y pueden llegar a unirse a más de seis átomos.

Otro caso de reactividad inesperada de un haluro es la del hexafluoruro de azufre SF_6 , el cual no reacciona ni con vapor de agua calentado a 500°C y es capaz de resistir al KOH fundido. Los átomos se vuelven cada vez más grandes al descender en el Grupo 16 y el SeF_6 no reacciona con el agua a 25°C pero si lo hace en el tracto respiratorio con consecuencias indeseables; por último el TeF_6 reacciona lentamente con el agua fría.

Aunque la velocidad de reacción del tetracloruro de carbono con el agua es despreciable a temperatura ambiente; los productos de reacción de esta reacción muy lenta $\text{CO}_2(g)$ y $4\text{HCl}(\text{ac})$ son más estables que los reactivos:

$\text{CCl}_4(l)$ y $2\text{H}_2\text{O}(l)$ en 52 kJ. A temperaturas altas, el tetracloruro de carbono reacciona con el agua. Un producto intermediario que se forma en esta reacción, que puede darse cuando se emplea un extinguidor de incendio a base de tetracloruro de carbono y agua para apagar un incendio de temperatura extremadamente altas, es la formación de un gas muy venenoso el cloruro de carbonilo o fosgeno, $\text{COCl}_2(g)$. Se ha sugerido que una de las principales razones por la cual

puede existir la vida basada en la química del carbono, más que en la química del silicio, es que el pequeño tamaño del átomo de carbono, provoca que la reacción de los compuestos del carbono sean mucho más lentas, de modo tal que gran cantidad de compuestos del carbono no son estables desde el punto de vista termodinámico, pero pueden existir en presencia de compuestos reactivos tales como el agua y el oxígeno.

Contrariamente a lo esperado, algunos iones ubicados en el centro de los periodos quinto y sexto (ej., Ag^+ , Sn^{2+} , Hg^{2+} y Au^+) el número de coordinación preferido es generalmente bastante bajo, generalmente 2. Esto correspondería a un comportamiento anómalo de la química de estos elementos, en parte debido al efecto relativístico. Por ejemplo, la acidez de los iones hidratados Hg^{2+} y Sn^{2+} son mucho más altas de lo esperado a partir de la ec 12, lo cual podría atribuirse al hecho de la presencia de muy pocas moléculas de agua coordinadas al ión metálico. De este modo, las fuerzas electrostáticas que atraen a los electrones de los átomos de oxígeno de cada molécula de agua es mucho más fuerte que la que se manifiesta en los iones hidratados normales. Similarmente, el ión hidratado más pequeño, Be^{2+} , también es más ácido que lo que uno podría predecir.

Oxocaciones

Aunque, generalmente en un curso introductorio, se hace caso omiso de la química compleja de las especies intermedias que resultan del proceso de hidrólisis de un ión metálico antes de que precipite su hidróxido, en algunos casos estas especies son persistentes e importantes como para ser mencionadas.

Algunas veces, cuando dos o cuatro grupos hidróxido se encuentran unidos a un catión altamente cargado, pueden perder moléculas de agua y dar lugar a una especie que se conoce como **oxocación** (grupo oxo: $\text{M}=\text{O}$). Tales especies son particularmente persistentes para los estados de oxidación 5+ y 6+ de los elementos del bloque f: U, Np, Pu y Am. La forma más común en la cual se puede encontrar el Uranio es en sales de color amarillo, debido a la presencia del grupo Uranilo: UO_2^+ . Especies similares se dan en la química del molibdeno (+V) y (+VI) y en la del vanadio (+IV) y (+V).

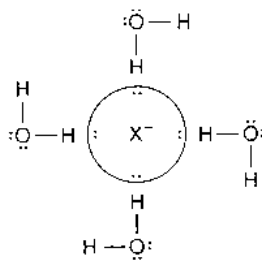
Oxocación	Nomenclatura
VO^{2+}	vanadilo
VO_2^+	pervanadilo
UO_2^+	uranilo
TiO^{2+}	titanilo
SbO^{2+}	antimonilo
BiO^+	bismutilo

Muchos haluros de no metales, por procesos de hidrólisis parcial, forman especies que se asemejan a estos compuestos en su fórmula (ej. POCl_3). Estos compuestos generalmente hidrolizan posteriormente con más moléculas de agua, dando lugar al oxoácido (oxoanión) final.

Hidratación e hidrólisis de aniones

Así como los cationes no existen en solución acuosa en forma independiente (o sea sin interactuar con las moléculas de agua), lo mismo sucede con los aniones. Los aniones atraen moléculas de agua para formar iones hidratados, aunque en este caso es de esperar y así

sucede, que en la parte terminal positiva de la molécula dipolar de agua (uno de los átomos de hidrógeno) es atraído a cada uno de los pares de electrones solitarios ubicados sobre el anión, formando un enlace de hidrógeno.



Anión hidratado

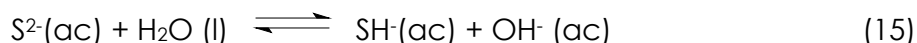
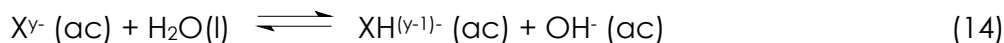
Se manifiestan energías de hidratación substanciales como resultado de esta interacción.

Anión	Radio (pm)	Energía de hidratación(kJ/mol)
F ⁻	119	- 513
Cl ⁻	167	- 370
Br ⁻	182	- 339
I ⁻	206	- 294
S ²⁻	170	- 1372
OH ⁻	119	- 460
NO ₃ ⁻	165	- 314
CN ⁻	177	- 342
N ³⁻	181	- 298
SH ⁻	193	- 336
BF ₄ ⁻	215	- 223
ClO ₄ ⁻	226	- 235
CO ₃ ²⁻	164	- 1314
SO ₄ ²⁻	244	- 1059

Como es de esperar, estas energías aumentan con el incremento de la carga y la disminución del tamaño del anión y empíricamente, responderían a la siguiente ecuación de Latimer:

$$\Delta H_{\text{hid}} \approx - 57.000 Z^2/r. \text{ kJ/mol} \quad (13)$$

La interacción entre un ión (en este caso, un anión) y sus aguas de hidratación frecuentemente es lo suficientemente intensa para que una o más de las moléculas de agua sea descompuesta dando lugar a un proceso de hidrólisis. En este caso, el átomo de hidrógeno de la molécula de agua, con carga parcial positiva, permanece unido al anión, liberando el resto de la molécula de agua como ión hidróxido, lo cual origina una solución básica:



Se puede escribir una constante de equilibrio de hidrólisis K_{h1} para el proceso anteriormente indicado, y dado que el anión actúa como una base también se puede simbolizar como K_{b1} o expresarla como $\text{p}K_{b1}$. Un valor alto de $\text{p}K_{b1}$ corresponde a un caso en el cual la reacción descrita en la ec 14, tiene muy poca tendencia a proceder hacia los productos, de modo tal que el anión está actuando como una base débil, dando lugar a una solución con un valor de pH no mucho

más alto que el del agua destilada. Un valor pequeño o negativo de pK_{b1} identifica a un anión muy reactivo, muy básico, que provoca un cambio fuerte en el valor del pH de la solución, llevándolo a valores muy altos. Algunos valores de pK_{b1} en esta tabla son demasiados extremos como para ser mensurables en agua y son estimados a partir de valores en otro tipo de soluciones.

Basicidades acuosas de aniones monoatómicos y sus formas parcialmente protonadas
Aniones Monoatómicos

C ⁴⁻ muy fuerte	N ³⁻ muy fuerte	O ²⁻ muy fuerte $pK_{b1} = -22,0$	F ⁻ débil $pK_{b1} = 10,85$
Si ⁴⁻ muy fuerte	P ³⁻ muy fuerte	S ²⁻ fuerte $pK_{b1} = -4$	Cl ⁻ no básico $pK_{b1} = 20,3$
Ge ⁴⁻ muy fuerte	As ³⁻ muy fuerte	Se ²⁻ fuerte $pK_{b1} = -1$	Br ⁻ no básico $pK_{b1} = 22,7$
		Te ²⁻ moderado $pK_{b1} = 3,0$	I ⁻ no básico $pK_{b1} = 23,3$

Aniones Parcialmente Protonados

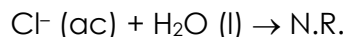
CH ₃ ⁻ muy fuerte $pK_{b4} = -30$	NH ₂ ⁻ muy fuerte $pK_{b3} = -25$	OH ⁻ fuerte $pK_{b2} = -1,74$
SiH ₃ ⁻ muy fuerte $pK_{b4} = -21$	PH ₂ ⁻ muy fuerte $pK_{b3} = -13$	SH ⁻ moderado $pK_{b2} = 7,11$
GeH ₃ ⁻ muy fuerte $pK_{b4} = -11$	AsH ₂ ⁻ muy fuerte $pK_{b3} = -9,0$	SeH ⁻ débil $pK_{b2} = 10,3$
		TeH ⁻ muy débil $pK_{b2} = 11,4$

Podemos entonces clasificar a los aniones en *categorías de basicidad* al igual que la acidez de los cationes: o sea son **categorías de reactividad ácido base**.

1. Valores de pK_{b1} por encima de 14 unidades: aniones no básicos.

Ejemplos, aniones Cl⁻, Br⁻, I⁻.

Estos aniones no tienen tendencia a combinarse con iones hidrógeno en *soluciones acuosas*, lo cual significa que su basicidad es extremadamente baja. Se dice que estos iones, son espectadores.



2. Valores de pK_{b1} comprendidos entre 11,5 y 14: aniones muy débilmente básicos.

Valores de pK_{b1} comprendidos entre 6,0 y 11,5: aniones débilmente básicos.

Ejemplo, anión F⁻.

Valores de pK_{b1} comprendidos entre 1,0 y 6,0: aniones moderadamente básicos.

Ejemplo, anión Te²⁻.

Valores de pK_{b1} comprendidos entre -4 y 1: aniones fuertemente básicos.

Ejemplo: anión Se²⁻ y S²⁻.

Valores de pK_{b1} comprendidos por debajo de -4,0: aniones muy fuertemente básicos.

Ejemplo: anión O^{2-} . Estos iones reaccionan irreversiblemente con el agua, tal como sucede con el ión óxido.



Esta reacción es una ilustración de las propiedades *niveladoras* de bases muy fuertes: cualquier base que es más fuerte que la base característica del solvente, reaccionará con el solvente (en este caso, agua) para generar su base característica (por ej., el ión hidróxido). Ninguna base más fuerte que el ión hidróxido, puede tener existencia real en agua.

Como era de esperar al igual que las propiedades ácidas de los cationes, la basicidad de los aniones aumenta fuertemente con el incremento de la carga negativa (por ejemplo, de derecha a izquierda en un período); los aniones con cargas de -3 y -4, son bases muy fuertes y no pueden existir como tales en solución acuosa. Además, se destaca que las basicidades de estos aniones disminuye con el incremento del tamaño (hacia abajo en un grupo). Ambas tendencias periódicas coinciden con las encontradas para los cationes.

Las propiedades de reactividad Ácido Base aumentan con el aumento de la carga y la disminución del radio.

Los valores de pK_{b1} de la tabla anterior se ajustarían a la siguiente ecuación:

$$pK_{b1} \approx 29 - (1200 Z^2/r_-) \quad (17)$$

Si comparamos esta ecuación con la ec 11, nos demuestra que la basicidad de los aniones aumenta mucho más rápidamente con el incremento de Z^2/r_- comparada con la acidez de los cationes. De aquí, que los rangos Z^2/r_+ empleados para clasificar la acidez de los cationes (por ejemplo, $< 0,01$, catión no ácido) no puede llevarse a cabo para clasificar la basicidad de los aniones sin introducir una modificación. Podríamos seleccionar rangos de Z^2/r_- alternativos para clasificar a los aniones, pero existen tan pocos aniones monoatómicos que no se justifica intentarlo. Todavía es posible comparar relaciones de Z^2/r_- de diferentes aniones monoatómicos para obtener un rango de basicidades relativas.

Existe una correspondencia periódica con las tendencias en acidez de los cationes y basicidad de los aniones. Los iones menos reactivos (espectadores) se encuentran en la parte inferior en el extremo derecho de la Tabla Periódica. Cuando se asciende y se desplaza hacia la izquierda en la Tabla Periódica, más reactivo se vuelve el ion, a medida que las cargas sobre el ion aumentan con el movimiento interno en la tabla.

Ejemplo:

Ordenar a los siguientes aniones: C^{4-} , Sn^{4-} , O^{2-} , Te^{2-} en orden de basicidad creciente y discutir las tendencias periódicas correspondientes a su basicidad:

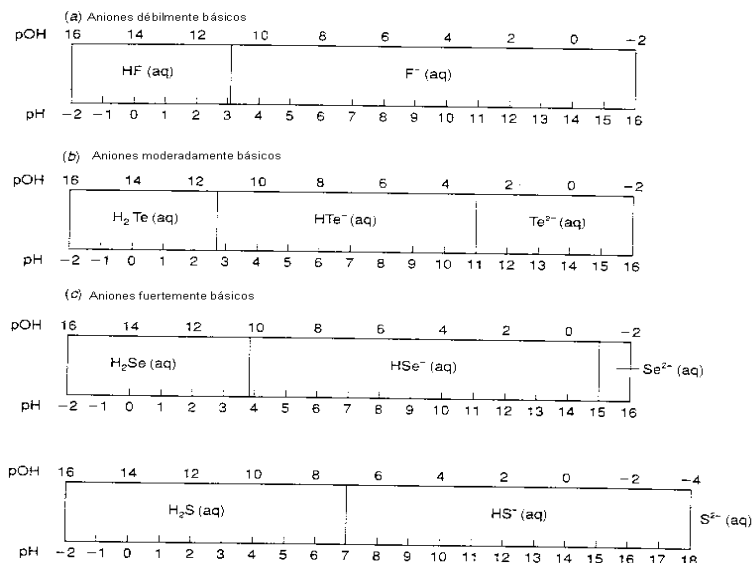
Las relaciones Z^2/r_- para el ión óxido vale 0,031, para el ión Te^{2-} 0,019. Si bien, no disponemos de valores de radios aniónicos para C^{4-} o Sn^{4-} , pero considerando las tendencias periódicas, podemos extrapolar los radios que son un poco más grandes que los correspondientes a los iones O^{2-} y Te^{2-} , respectivamente. Con un valor de $r_- = 138$ pm, $Z^2/r_- = 0,016$ para C^{4-} , y considerando un $r_- = 188$ pm, $Z^2/r_- = 0,085$ para el Sn^{4-} .

El orden predicho será: $Te^{2-} < O^{2-} \ll Sn^{4-} < C^{4-}$.

En términos de tendencia periódica, este orden tiene sentido. Es de esperar, que aumente notablemente la basicidad con el aumento de la carga, lo cual implica que los aniones con carga -4, se encuentren a la cabeza de la lista. De menor significado es el efecto de la disminución del tamaño para dar aumento a la basicidad, lo cual ubica al C^{4-} por encima del Sn^{4-} y O^{2-} por encima

del Te^{2-} . Este mismo razonamiento, nos hubiera permitido ordenar a estos aniones sin tener necesidad de obtener los radios desconocidos de dos de los aniones, por extrapolación.

Diagramas de predominancia para aniones: aniones parcialmente protonados



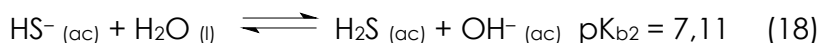
Como se ilustra para estos aniones, **cuanto más fuertemente básicas son las especies, más limitada es su existencia como forma hidratada, encontrándose ubicada en el extremo derecho del diagrama de predominancia.**

Dado que los aniones no básicos: Cl^- , Br^- , I^- predominan en todos los valores de pH, no se indican en este esquema de diagrama de predominancia, al igual que las especies fuertemente básicas, la cuales no predominan a ningún valor de pH.

El extremo izquierdo del diagrama de predominancia, está dado por la relación $\text{pOH} \approx \text{pK}_{b1}$.

Dado que en el diagrama de predominancia empleamos pH, en lugar de la variable pOH, y considerando la relación $\text{pH} = 14,0 - \text{pOH}$, el límite se ubicaría en el valor $14 - \text{pK}_{b1}$.

El primer producto de la hidrólisis de aniones (ec 12) corresponde a *aniones parcialmente protonados*. En contraste con los casos de la mayoría de los hidroxidaciones, los aniones parcialmente protonados *predominan* en un rango significativo de pH en soluciones acuosas, lo cual queda explícito en el diagrama anterior. Estos aniones parcialmente protonados pueden a su vez sufrir pasos subsecuentes de hidrólisis (ec 18 y 19) y son distinguidos por los símbolos pK_{b2} o pK_2 , pK_{b3} o pK_3 , etc.

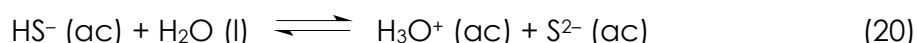


Los valores de pK_b listados en la tabla de aniones protonados, corresponden al último estadio de la hidrólisis de los aniones parcialmente protonados con carga -1 . Por supuesto, estos son menos básicos que los iones monoatómicos que les dieron origen; si bien estos aniones protonados presentan carga -1 , siguen siendo muy reactivos en agua, especialmente, los correspondientes a los elementos de los Grupos 14 y 15.

Aún con cargas constantes, las propiedades periódicas se mantienen.

Algunos de los aniones parcialmente protonados, presentan regiones de predominancia que se encuentran limitadas a la mitad del diagrama de predominancia. Estos aniones presentan

propiedades ácidas y básicas, sin ninguna tendencia a predominar en dado sentido. La reacción básica de HS⁻, por ejemplo, está dado por la ec 18; la reacción ácida está dada por la ec. 20.



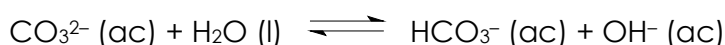
Las posiciones relativas de las regiones de predominancia, sugieren cual propiedad ácido-base es la predominante en solución acuosa. Por ejemplo, disolviendo la sal Na⁺HS⁻, la cual contiene un catión no ácido que no afectará el valor de pH (Na⁺), producirá una solución que es básica, debido a que el HS⁻ se encuentra predominantemente sobre la derecha del diagrama, o sea en la zona básica.

Basicidad de oxoaniones

Los oxoaniones se hidratan de la misma forma que los iones no metálicos monoatómicos. Los oxoaniones hidratados también pueden sufrir reacciones de hidrólisis para dar lugar a soluciones básicas conteniendo iones hidróxido y aniones parcialmente protonados:



Un ejemplo familiar de este proceso es la hidrólisis del ión carbonato para dar ión bicarbonato:



Los oxoaniones simples, cubren todo el espectro de reactividad ácido-base encontrado para los aniones monoatómicos.

Emplearemos los mismos términos para clasificar los grados de basicidad.

**Los oxoaniones no básicos, no muestran tendencias detectables para sufrir hidrólisis y no alteran el pH de sus soluciones acuosas.*

**Los oxoaniones muy débilmente básicos manifiestan muy ocasionalmente sus propiedades básicas.*

**Los aniones moderadamente básicos, son los comúnmente encontrados en los problemas de cálculos de equilibrio en Química General, bajo la denominación de cálculo de pH de sales de ácidos débiles; estos oxoaniones son distintivamente básicos.*

**Los aniones fuertemente básicos, solamente se encuentran presentes en sólidos anhidros, dados que se hidrolizan totalmente o casi totalmente en solución acuosa.*

Clasificación	Tipo	pK _{b1} calculado	Ejemplos con valores de pK _{b1} conocidos
Aniones no básicos ó espectadores	MO ₄ ⁻ MO ₃ ⁻	22,6 16,9	M= Cl, Br, Mn, Tc, Re M= N, Cl, Br, I(13,2)
Aniones muy débilmente básicos	MO ₄ ²⁻ MO ₂ ⁻	12,4 11,2	M=S(12,1), Se(12), Xe, Cr(7,5), Mo(9,9), W(9,4), Fe(6,2), Ru, Os M= N(10,7), Cl(12,1)
Aniones moderadamente básicos	MO ₆ ⁴⁻ MO ₄ ³⁻ MO ₃ ²⁻ MO ⁻	3,4 2,2 6,7 5,5	M = Xe, Os M= P(2,0), As(1,5) V(1,0) M= C, S(6,8), Se(7,4), Te(6,3) M=Cl(6,5), Br(5,3), I(3,4)
Aniones muy fuertemente básicos (existen como hidroxianiones en solución)	MO ₆ ⁵⁻ MO ₄ ⁴⁻ MO ₃ ³⁻ MO ₆ ⁶⁻ MO ₄ ⁵⁻ MO ₃ ⁴⁻	- 6,8 - 8,0 - 3,5 - 17,0 - 18,2 - 14,7	M = I, Np M= Si , Ge M = As, Sb M= Te M= B, Al, Ga M= Sn

Los valores entre paréntesis, corresponden a los valores experimentales.

Tabla de Basicidad de oxoaniones resumida

Rango de pK_{b1} calculado	Basicidad del oxoanión	Ejemplo
22,6 - 16,9	No básico - espectador	ClO_4^- NO_3^-
12,4 - 11,2	Muy débilmente básico	SO_4^{2-} NO_2^-
6,7 - 2,2	Moderadamente básico	PO_4^{3-} (exp. 2,2) ClO^-
2,2 - (- 14,0)	Fuertemente básico a muy fuertemente básico	SiO_4^{4-} SnO_3^{4-}

Predicción de Basicidad

De nuevo trataremos de desarrollar reglas simples, que nos permitan predecir cuan básica podrá ser la solución acuosa de un oxoanión y también nos permitirá predecir algunas consecuencias prácticas. Por ejemplo, si la solución del oxoanión llega a ser extremadamente básica, podrá ser corrosiva inclusive al tejido humano.

Con los cationes, consideramos tres variables: carga, tamaño y electronegatividad del ion metálico. El tamaño de un oxoanión está determinado no tanto por el tamaño del átomo central, sino por el número de grupos oxo (átomos de oxígeno unidos solamente a M) presentes. Este tratamiento indirecto del tamaño, es muy útil, dado que los oxoaniones no son esféricos, presentan geometría molecular y por ello no presentan valores definidos de radio.

La basicidad en un oxoanión de fórmula MO_xY^- estará determinada en base a:

- su carga neta: Y^-
- el número de grupos oxo: x
- la electronegatividad del átomo central M.

Efecto de la carga

El incremento de carga negativa sobre un anión incrementa su tendencia a hidrolizar y dar lugar a soluciones básicas. La carga negativa de un oxoanión puede ser bastante sustancial. Por lo tanto, no es sorprendente que muchos de ellos sean extremadamente básicos.

Comparando los valores de pK_{b1} de otros oxoaniones similares con cargas negativas crecientes, nos permite llegar a la conclusión de que *el valor de pK_{b1} de un oxoanión disminuye en 10,2 unidades por cada carga negativa adicional sobre el mismo. Este incremento en el valor de basicidad es sustancial con el incremento de la carga negativa.*

La basicidad de un oxoanión puede variar en dos categorías, con un cambio de una unidad de carga eléctrica. El ión PO_4^{3-} con carga 3-, presenta un valor de $pK_{b1} = 2,0$, por ende es moderadamente básico, en cambio el ión SO_4^{2-} con carga 2-, presenta un valor de $pK_{b1} = 12,1$ siendo muy débilmente básico.

Efecto del número de grupos oxo

La mayoría de los no metales presenta más de un número de oxidación y puede formar oxoaniones que difieren en el número de grupos oxo que se encuentran unidos al átomo no metálico. Estas oxoaniones difieren substancialmente en el grado de basicidad. Veamos la serie de oxoaniones del cloro, el cual forma cuatro aniones oxo diferentes con los siguientes valores de pK_{b1} .

Oxoaniones	pK_{b1}
ClO^-	6,5
ClO_2^-	12,1
ClO_3^-	no mensurable
ClO_4^-	no mensurable

En los casos no mensurables, se trata de bases tan débiles que su hidrólisis no puede ser detectada, dado que no se puede cuantificar la constante de hidrólisis, porque no se puede medir una concentración apreciable de producto para determinar el cociente de reacción.

Analizando los valores de pK_{b1} para un número dado de grupos oxo para oxoaniones con el mismo átomo central, observamos que: *cada grupo oxo adicional en un oxoanión aumenta el valor de pK_{b1} en 5,7 unidades.*

¿Por qué el número de grupos oxo afectan la basicidad de un oxoanión?

1. Focalizándolo desde el punto de vista de enlace químico, cuanto mayor es el número de grupos oxo en un oxoanión, mayor es el número de formas resonantes que se pueden proponer, en las cuales la carga negativa del anión se deslocaliza, por ejemplo, existen tres formas resonantes posibles para el ion sulfito: SO_3^{2-} y 10 para el ion sulfato: SO_4^{2-} . Existe una mayor estabilización por resonancia para aniones con muchos grupos oxo.

2. Otra explicación es observando las estructuras de Lewis y preguntarse sobre cuál de los átomos del oxoanión se encuentran formalmente localizadas las cargas negativas. Por supuesto, las cargas no se encuentran localizadas sobre un átomo en particular, dado que los oxoaniones son especies unidas covalentemente (en su estructura interna), pero dado que el oxígeno es el elemento más electronegativo en un oxoanión, podemos suponer que las cargas formalmente se ubican sobre el átomo de oxígeno. En un oxoanión tal como el perclorato: ClO_4^- , no hay razón para suponer que la carga negativa se encuentra sobre un oxígeno en particular con respecto a otros, por lo que podemos asumir, que cada átomo de oxígeno soporta una carga *parcial negativa* de aproximadamente $-1/4$. Del mismo modo, en el anión ClO_3^- cada átomo de oxígeno soporta una carga parcial negativa de $-1/3$, mientras que en el caso del ion ClO^- le corresponde una carga parcial negativa de -1 .

Por ende, el átomo de oxígeno en el ClO^- será más básico que cualquier otro átomo en cualquiera de los otros oxoaniones del cloro. Aunque estos números son ficticios, en la realidad, las cargas negativas sobre el átomo de oxígeno irán disminuyendo a medida que los números de grupos oxo aumenten, dando por resultado una disminución de la basicidad.

Aplicando una perspectiva ligeramente diferente, a medida que se presenten mayor número de grupos oxo, más grande será el tamaño del oxoanión y la carga se encontrará más dispersa en el espacio.

3. La conversión de ClO^- a ClO_2^- es, en realidad, un proceso oxidativo, el cual se logra uniendo un átomo de oxígeno a un par de electrones sin compartir sobre el átomo de cloro del ClO^- . El oxígeno es un átomo muy electronegativo; cuando se agrega un grupo oxo a un anión tal como el ClO^- , el nuevo átomo de oxígeno atrae fuertemente los electrones a partir del átomo de cloro. En efecto, el átomo de cloro actúa como un "catión" con una carga positiva incrementada en dos unidades. El cloro ahora compensa su pérdida electrónica, atrayendo electrones más fuertemente a partir de otros átomos de oxígeno; de aquí, que exista menos carga negativa efectiva sobre cada grupo oxo para atraer los átomos de hidrógeno del agua de hidratación.

Es frecuente en Ciencias, tener más de una explicación de un fenómeno como el presente. Si las explicaciones son todas satisfactorias, podemos emplear más de una, dependiendo de las circunstancias o de las preferencias personales. Por supuesto, analizando las tres propuestas anteriores, resulta ser que las tres terminan diciendo lo mismo.

Efectos de la electronegatividad

La electronegatividad del átomo no metálico también influencia la basicidad de un oxoanión. Comparando los valores de pK_{b1} de ClO^- (6,50), BrO^- (5,3) e IO^- (3,4), encontramos, como es de esperar, que reduciendo el valor de la electronegatividad del átomo de halógeno, aumenta la basicidad del oxoanión. Para los metales del bloque d con valores de electronegatividad mucho más bajo que para los elementos del bloque p, este efecto es mayor.

Anión	pK_{b1}
SO_4^{2-}	12,1
SeO_4^{2-}	12,0
CrO_4^{2-}	7,5
FeO_4^{2-}	6,2

No se poseen suficientes datos para estimar el efecto de la electronegatividad en forma cuantitativa; cualitativamente, parecería presentar un efecto menor que el producido por la carga o por el número de grupos oxo en el oxoanión.

Con el propósito de desarrollar reglas aproximadas, ignoraremos la influencia de la electronegatividad.

Podemos incorporar los efectos del número de oxogrupos y de la carga negativa de un oxoanión en una ecuación que nos permita un cálculo razonablemente seguro del valor de la *primera constante de hidrólisis de un oxoanión*:

$$pK_{b1} = 10,0 + 5,7x - 10,2y \pm 1,0$$

x es el número de grupos oxo

y es el número de unidades de carga negativa en el oxoanión de fórmula MO_x^{y-} .

Interpretemos la ecuación matemática:

- (1) cuanto más alto sea el valor de pK_{b1} corresponde a una basicidad más baja.
- (2) cada grupo oxo adicional debilita la basicidad, por ende se suma al valor de pK_{b1}
- (3) cargas negativas adicionales aumentan el valor de la basicidad, de aquí que se sustraigan del valor de pK_{b1} .

Protonación de oxoaniones: hidroxooaniones y oxoácidos

El producto de la reacción de protonación de un oxoanión: $[\text{MO}_{(x-1)}\text{OH}]^{(y-1)-}$, sigue siendo una base, pero con una carga negativa menos y también un grupo oxo de menos, dado que uno de los *grupos oxo por protonación se ha convertido en un grupo hidroxilo*. Si nosotros calculamos, la basicidad de este oxoanión monoprotonado, empleando la ecuación matemática de la que disponemos, encontraremos un valor de pK_{b2} que vale *4,5 unidades mayores que su valor de pK_{b1}* . Del mismo modo, el oxoanión resultante diprotonado, sigue siendo una base, pero con un valor de basicidad disminuido correspondiente a un pK_{b3} , que ha aumentado su valor en 4,5 unidades. Estos cálculos nos dan a nosotros la información necesaria para construir los diagramas de predominancia, de igual modo que fueron realizados para aniones monoatómicos.

Aquí el proceso de construcción es más fácil, dado que el ancho de la región de predominancia de cada oxoanión parcialmente protonado deberá ser de 4,5 unidades de pH (o pOH).

Ejemplo: esquematizar el diagrama de predominancia esperado para el ion PO_4^{3-} .

Para el ion PO_4^{3-} , el valor de pK_{b1} por cálculo es de 2,2. Este número iguala al valor de pOH del límite izquierdo para este oxoanión moderadamente básico.

Para los oxoaniones vamos a considerar la escala de pOH. A la izquierda de este límite, el oxoanión protonado $[(\text{OH})\text{PO}_3]^{2-}$ es la especie predominante con un valor de pK_{b2} calculado de 6,7.

Observemos que este pK_{b2} es 4,5 unidades más alto que el valor previamente calculado para pK_{b1} . Este valor de pOH se encuentra en el límite izquierdo de $[(OH)PO_3]^{2-}$. A la izquierda de este límite, la especie $[(OH)_2PO_2]^-$ predomina, con un valor calculado de pK_{b3} de 11,2. A la izquierda de este valor de pOH , el ácido fosfórico $(OH)_3PO$ o H_3PO_4 es la especie predominante.

A continuación exponemos el diagrama de predominancia, con la escala de pH incluida, con lo cual podemos observar que la especie moderadamente ácida H_3PO_4 predomina hasta un valor de pH de 2,8; $H_2PO_4^-$ hasta un valor de pH 7,3; HPO_4^{2-} predomina hasta un rango de pH de 11,8; PO_4^{3-} es predominante por encima de este valor de pH.

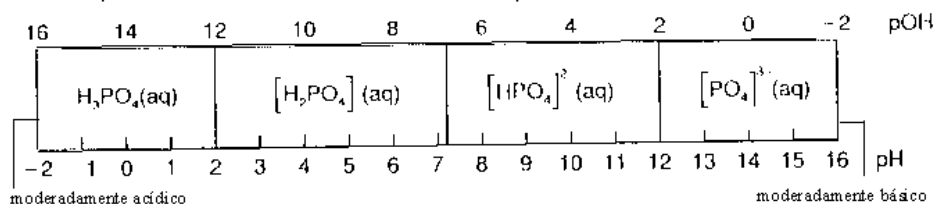


Diagrama de predominancia para el fosfato

Ejercicio: justificar el diagrama de predominancia para el AlO_4^{5-}

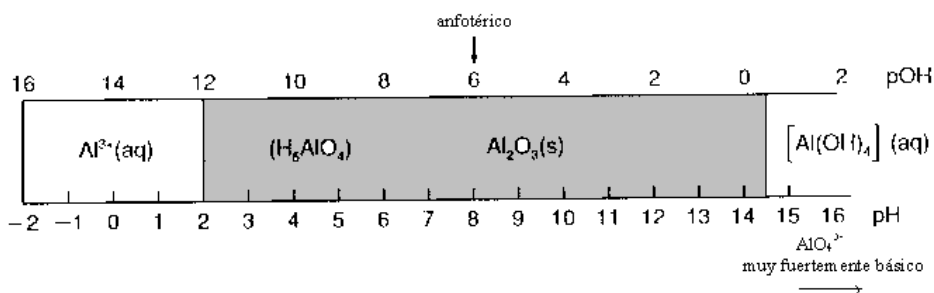


Diagrama de predominancia para el aluminato

Cuando el oxoanión original presenta más cargas negativas que oxo grupos ($y > x$ en este ion) es posible transferir protones a cada uno de los grupos oxo y aún tener una especie aniónica. A la especie resultante, la cual no presenta grupos oxo, se la denomina: *hidroxoanión* y puede ser escrita en forma completa como $Al(OH)_4^-$ como una alternativa a $H_4AlO_4^-$.

Una protonación continuada hasta neutralizar la última carga, ubica a los protones sobre los grupos hidroxilo, convirtiéndolos a los mismos en moléculas de agua de hidratación unidas al *hidróxido* insoluble del elemento. Como mencionamos antes, se pierden con facilidad y la pérdida continua de moléculas de agua conlleva a la formación del *óxido* del elemento. Por ello la fórmula H_5AlO_4 puede ser reescrita como $Al(OH)_3 \cdot H_2O$ la cual puede deshidratarse a $Al(OH)_3$. Este compuesto puede seguir deshidratándose hasta llegar a $AlO(OH)$, o finalmente por calentamiento llegar al óxido Al_2O_3 .

En agua, la protonación de los aniones muy fuertemente básicos continúa hasta que se obtiene como resultado una mezcla en equilibrio de aniones parcialmente protonados, que presenten valores razonables de pK_b .

Por ejemplo, el anión silicato: SiO_4^{4-} se encuentra en varios minerales, pero no se encuentra presente en solución como silicato de sodio, debido a su alto valor de basicidad. El anión silicato es un anión muy fuertemente básico ($pK_{b1} = -8,0$). En su lugar, la principal especie en solución aparentemente es el ión diprotonado $[SiO_2(OH)_2]^{2-}$ con un valor calculado de pK_{b3} de 1,0. (La

fórmula de este ión se escribe a menudo como si hubiera perdido una molécula de agua y se expresa como ión metasilicato: SiO_3^{2-}).

Aún a pH 14, la protonación de los oxoaniones se produce extensivamente, para reducir la carga sobre los aniones desde valores de -3 , -2 o -1 . (La única excepción es un oxoanión del tipo MO_6^{4-} , que es de esperar que sea solamente moderadamente básico debido al gran número de grupos oxo).

Un oxoanión parcialmente protonado de con carga -4 , o superior, es todavía demasiado básico para existir en agua, aunque pueden ser sintetizados aplicando reacciones no acuosas o persistir en la forma de sales muy insolubles.

Por ejemplo, el anion básico antimonato: SbO_6^{7-} no tiene existencia real, tendría un valor de pK_{b1} calculado $-27,2$. En solución acuosa se encontraría como $[\text{Sb}(\text{OH})_6]^-$, con un valor mucho más moderado de $\text{pK}_b = -0,2$. De igual modo, las especies aniónicas para $\text{Sn}(\text{IV})$ y $\text{Pb}(\text{IV})$ existen en solución acuosa como: $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$ y $[\text{Pb}(\text{OH})_6]^{2-}$.

Los oxoaniones del B, Al y Ga presentan fórmulas del tipo: $[\text{M}(\text{OH})_4]^-$ ($\text{M} = \text{B}, \text{Al}, \text{Ga}$). Las fórmulas de estas especies suelen representarse como oxoaniones, por ejemplo, AlO_2^- en lugar de $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$, si bien esa fórmula, indica la carga correcta, implica un número de coordinación absurdamente bajo para el átomo central.

Dado que los hidroxooaniones son mucho menos básicos que los correspondiente oxoaniones, se originarán a partir de iones metálicos que presenten una relación baja de Z^2/r_+ y un valor bajo de electronegatividad del átomo central. En soluciones fuertemente básicas, los hidroxooaniones se presentan para varios metales que dan lugar a cationes moderadamente ácidos, por ejemplo:

$[\text{Be}(\text{OH})_4]^-$, $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$, $[\text{Ag}(\text{OH})_2]^-$, $[\text{Au}(\text{OH})_4]^-$, $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ y $[\text{Cd}(\text{OH})_4]^{2-}$.

Estos hidroxooaniones se forman a menudo por disolución del correspondiente óxido metálico o hidróxido en soluciones fuertemente básicas (NaOH). A su vez los óxidos e hidróxidos metálicos de los metales mencionados anteriormente, se disuelven en soluciones fuertemente acídicas para dar lugar a los cationes hidratados.

Por lo tanto, estos óxidos e hidróxidos son capaces de actuar como ácidos (reaccionan con NaOH) o como bases (reaccionan con ácidos).

Así, los óxidos e hidróxidos que pueden reaccionar de ambas formas se denominan **anfotéricos**.

Oxoácidos

En la medida que se sigan adicionando protones a un oxoanión MO_x^{y-} (ya sea por agregado de ácido y disminuyendo el pH de la solución o dejando que ocurra el proceso de hidrólisis), llegaremos a la formación de un **oxoácido**, de fórmula H_yMO_x , del cual se espera que presente una estructura correspondiente a $\text{MO}_{x-y}(\text{OH})_y$, que posee aún $(x-y)$ grupos oxo. Similarmente, la protonación de un hidroxoo anión, seguido por la pérdida de algunas moléculas de agua, conduce a un hidróxido metálico $\text{M}(\text{OH})_y$, el cual puede ser considerado como un oxoácido sin ningún grupo oxo. Estos oxoácidos presentan varias tendencias hacia la ionización:



Podemos caracterizar la fuerza de estos oxoácidos a través de sus valores de pK_a .

La fuerza del oxoácido depende solamente del número de grupos oxo presentes:

$$\text{pK}_a = 8,5 - 5,7 (x - y)$$

Escribiendo una forma alternativa de la fórmula del oxoácido: $(\text{HO})_y\text{MO}_{x-y}$, la misma nos indica directamente el número de grupos oxo.

1) Oxoácidos con tres grupos oxo (en la práctica, HMO_4)

Presentan valores de pK_a aproximadamente de $-8,6$ (**ácidos muy fuertes**). En la práctica, las concentraciones de HMO_4 sin ionizar en solución acuosa en el equilibrio de tales ácidos son tan pequeñas, que no pueden ser evaluadas experimentalmente y sus valores de pK_a no se pueden medir en solución acuosa; se comportan como **ácidos muy fuertes**.

Ejemplo, el ácido perclórico: HClO_4 ioniza en un 100% y se comporta como un ácido muy fuerte. Observemos que los ácidos muy fuertes, son los ácidos conjugados de aniones no básicos.

2) Oxoácidos con dos grupos oxo (HMO_3 , H_2MO_4 y H_4MO_6)

Presentan valores de $\text{pK}_a \sim -2,9$ (**ácidos fuertes**). Las mediciones exactas no pueden realizarse, pero estos ácidos, tales como HNO_3 o H_2SO_4 , se ionizan extensivamente en solución acuosa. La segunda ionización de un ácido tal como el H_2SO_4 , presenta un valor de pK_{a2} que es aproximadamente $\approx 4,5$ unidades más alto que la primera ionización, obteniéndose ahora un valor positivo. Esto indica, que en su segunda ionización, el ácido sulfúrico no actúa como un ácido fuerte.

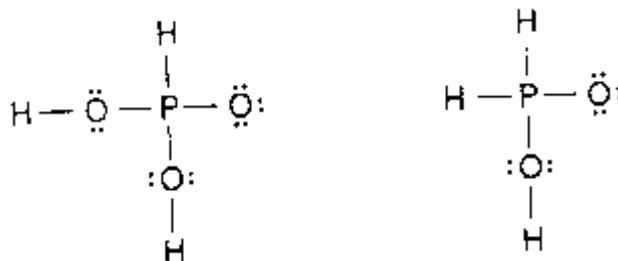
3) Oxoácidos con un solo grupo oxo (HMO_2 , H_2MO_3 , H_3MO_4 , H_5MO_6)

Presentan valores de $\text{pK}_a \sim 2,8$ (**moderadamente ácidos**) y se pueden evaluar experimentalmente.

4) Oxo ácidos sin grupos oxo (hidróxidos de no metales)

Presentan valores de $\text{pK}_a \sim 8,5$ (**ácidos débiles**). Las bases conjugadas de estos oxoácidos, se clasifican como oxoaniones fuertemente básicos. En forma general, podemos decir que estos hidróxidos difieren de los verdaderos oxoácidos (que no presentan grupos oxo) por ser *insolubles en agua*. (Excepciones lo constituyen el ácido bórico: H_3BO_3 y el ácido hipocloroso: HClO).

Existen algunos oxoácidos que presentan valores de acidez anómalos. Entre ellos, se encuentran dos oxoácidos del fósforo, H_3PO_3 y H_3PO_2 , los cuales tienen el mismo valor de pK_a (~ 2) al igual que el ácido fosfórico: H_3PO_4 , sugiriendo esto, que todos ellos presentan un solo grupo oxo. Existe evidencia experimental de que es así, y las estructuras de los ácidos: H_3PO_3 y H_3PO_2 presentan un enlace $\text{P}-\text{H}$ en lugar de solamente enlaces $\text{O}-\text{H}$.



Cuando el ácido H_3PO_3 se neutraliza con una base fuerte, solamente dos de los tres protones pueden ser eliminados y para el ácido H_3PO_2 solamente uno de ellos.

El valor evaluado de pK_a para el ácido carbónico (6,38) también parece estar fuera de contexto. Se sabe que en una solución de ácido carbónico, la mayor parte del carbono se encuentra bajo la forma de CO_2 hidratado y no como H_2CO_3 . Si se realizan las correcciones pertinentes, se observa que el valor del pK_a para el ácido carbónico en la solución vale 3,58, que es el valor realmente esperado.

Las formas más comunes de los elementos en aguas naturales

Es importante conocer cómo se encuentran los elementos en los cuerpos acuosos, por ejemplo, como cationes hidratados, hidróxidos insolubles, oxoaniones, etc. Las formas solubles serán las más accesibles para las funciones biológicas. La accesibilidad es beneficiosa cuando el elemento actúa como nutriente, pero es perjudicial, si se constituye en un tóxico para el organismo en cuestión.

La química de los elementos en aguas naturales es un proceso complejo, ya que involucra distintos tipos de química, tales como precipitación de sales, complejación por ligandos orgánicos e inorgánicos y oxidación por acción del aire o reducción por acción de pululantes. En este nivel, nos vamos a limitar a discutir un tipo de "cuerpo acuoso poco natural", uno que no contiene agentes oxidantes o reductores ni agentes complejantes. Podríamos decir, que el agua destilada se adecua a esta descripción. Dado que no ocurrirán reacciones de reducción, podremos asumir que cada elemento se encuentra en el estado de oxidación más estable, generalmente coincidente con el número del grupo al que pertenece en la Tabla Periódica.

A su vez, tendremos en cuenta que ocurren solamente aquellas reacciones que ya hemos discutido, tales como hidrólisis de cationes hidratados para dar lugar a hidróxidos u óxidos de los elementos e hidrólisis de aniones monoatómicos y oxoaniones que pueden dar lugar en el proceso de hidrólisis a oxoácidos; entre otros.

Permitiremos que el valor del pH del cuerpo acuoso varíe (como suele suceder en la naturaleza, por procesos de regulación por un lado o lluvia ácida por el otro) para ver como esto afectará la accesibilidad de los diferentes elementos como nutrientes y pululantes.

Las aguas naturales generalmente presentan valores que se encuentran entre 6 y 9. Por ello, los elementos que encontraremos como *cationes hidratados en solución*, serán los correspondientes a los iones metálicos no ácidos (espectadores), muy débilmente ácidos y algunos débilmente ácidos. Corresponderá a los cationes con carga 1+, 2+, algunos de carga 3+, (excluyendo por supuesto a los de carga 2+ con radio catiónico muy bajo).

Los elementos que aparecerán predominantemente como *óxidos insolubles o hidróxidos en el fondo del sedimento (o en forma coloidal)* son los correspondientes a los cationes moderadamente y fuertemente ácidos, cationes de carga 3+; la mayoría de los elementos de carga 4+ y los metales con número de oxidación 5+.

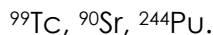
Muchos de los elementos que presentan cationes muy fuertemente ácidos, pueden encontrarse en solución en el agua del lago, como *oxoaniones*, quizás parcialmente hidrolizados (protonados). Los aniones no básicos y muy débilmente básicos persistirán en solución como formas no protonadas. Las formas parcialmente protonadas, es de esperar que se encuentren en las aguas naturales como aniones moderadamente básicos, por ejemplo, HCO_3^- para el ion carbonato. Los oxoaniones muy fuertemente básicos se encontrarán protonados, más allá, del estado de hidroxianión: En tales casos, es probable que la especie más probable sea el hidróxido insoluble o el óxido.

Si combinamos estas predicciones con nuestra información sobre los números de oxidación más comunes para cada elemento y se excluye la posibilidad de reacciones redox; nosotros podremos finalmente predecir las especies más probables en el cuerpo acuífero.

Tengamos en cuenta que estos datos no son los resultados obtenidos por químicos dedicados a las ciencias del ambiente (Geoquímicos, Químicos dedicados al estudio de la Química Acuática); son solamente predicciones rudimentarias hechas bajo condiciones muy restringidas y que no corresponden a un verdadero cuerpo de agua natural (aquel que contiene agentes complejantes, oxidantes, reductores, etc.).

Ejercicio:

Los siguientes radioisótopos (productos probables de la explosión de una bomba atómica) se han depositado en un lago cuyo valor de pH se encuentra entre 5,5 y 7,0:



En forma predictiva determinar las formas químicas en que se encontrarán estos elementos en el lago.

Respuesta

En principio, debemos determinar el estado de oxidación más probable en que se encontrarán estos elementos. De acuerdo al grupo al que pertenecen predecimos que los estados de oxidación más probable serán: Tc^{7+} , Sr^{2+} , Pu^{4+} .

Luego, necesitamos evaluar el grado de acidez de cada catión para determinar si permanecerá como ión hidratado en el agua neutra.

El ión Tc^{7+} es un catión muy fuertemente ácido con un valor de $\text{pK}_a < -4$.

Sr^{2+} es muy débilmente ácido con un valor de pK_a entre 11,5 y 14.

Pu^{4+} se encuentra en el límite entre moderadamente a fuertemente ácido con un valor de pK_a de 1,0.

Si consideramos que el valor de precipitación de un hidróxido se presenta cuando el pH iguala al pK_a , esperamos encontrar hidróxidos precipitados, si el catión presenta un valor de pK_a por debajo de 6 (por ejemplo, para cationes moderadamente, fuertemente o muy fuertemente ácidos). De los iones en cuestión, solamente el Sr^{2+} , muy débilmente ácido, permanecerá en solución como catión hidratado.

Para el catión muy fuertemente ácido (Tc^{7+}), necesitamos evaluar la posibilidad de formación de un oxoanión. El Tc se encuentra en el quinto periodo y su oxoanión es de esperar que presente un número de coordinación de 4 a 6. Dado que el Tc se ubica en la región de elementos que tienen capacidad de formar enlaces π , es de predecir que la fórmula del oxoanión habrá de ser: TcO_4^- . Si estimamos el valor de pK_{b1} valdrá 22,6. Este oxoanión es no básico y es de esperar que persista en agua neutra.

Para Pu^{IV} predeciremos un oxoanión, con una fórmula general: PuO_8^{8-} , que será muy fuertemente básico y no podría existir como tal en agua (cálculos más detallados, nos indicarían que las formas parcialmente protonadas, tampoco podrían persistir a valores de pH neutro). Por descarte, esperaríamos que la forma predominante del Pu(IV) sería el óxido: $\text{PuO}_2(\text{s})$ o el hidróxido: $\text{Pu}(\text{OH})_4$.

Los elementos con cationes ácidos moderadamente a fuertemente ácidos, son los más probables de encontrarse bajo formas insolubles (como óxidos o hidróxidos) en aguas naturales sin polución. Consecuentemente, estos elementos rara vez son accesibles para la actividad biológica, ya sea en aguas naturales o en el sistema digestivo o en fluidos corporales, a menos que ciertos procesos químicos, distintos a las reacciones ácido-base, los hicieran accesibles.

Estos elementos *no accesibles* son raros, ya sea para la vida esencial (independiente de la abundancia del Ti y el Si, la mayoría de las formas de vida no los emplean) o bien tóxicos para la vida. Observe, sin embargo, que si un elemento es *excesivamente tóxico*, como el Pu^{4+} , el hecho de que el mismo pueda llegar a encontrarse en el sedimento del lago, es de poco consuelo, dado que pequeñas cantidades de este elemento, se encontrarían en solución debido a un equilibrio sólido-solución y por ende ejercerían igual su acción tóxica.

Los elementos bioquímicamente más significativos, son generalmente aquellos que puedan estar presentes en solución (como cationes, aniones simples u oxoaniones).

Una excepción es el elemento *hierro*, el cual es bioquímicamente muy importante. Su forma más común, Fe^{3+} ; es moderadamente ácida y por lo tanto inaccesible en aguas naturales a un valor de pH por encima de 2,0. Los organismos, suelen desarrollar estrategias bien elaboradas para obtener y conservar estos nutrientes casi inaccesibles. (En los seres humanos, la causa principal de

anemia es la deficiencia de hierro, por dietas insuficientes en hierro). En el océano Antártico, este nutriente no es común, dado que el hierro alcanza los océanos en la forma de polvo, soplado a partir de suelos secos o desiertos, los cuales por supuesto son escasos en la Antártida. El océano Antártico es increíblemente fértil en otro tipo de nutrientes, y es bastante productivo en vida animal y vegetal. Pero dicha productividad, se ve limitada por la falta de hierro y podría ser multiplicada 10 veces, si se la supliera con suficiente hierro. Incluso, se podría aumentar el proceso de fotosíntesis, para eliminar una fracción del exceso de CO_2 que los seres humanos han arrojado a la atmósfera; este CO_2 es el mayor contribuyente al efecto invernadero. Se ha comprobado experimentalmente, que el agregado de hierro al océano, daría lugar a una incrementada actividad fotosintética y a una mayor reducción de los niveles de CO_2 en las aguas más cercanas.

Aguas Contaminadas

Si un cuerpo de agua se vuelve altamente contaminado con tóxicos ácidos, es posible que los cationes moderadamente ácidos precipitados como hidróxidos u óxidos puedan volver a disolverse. La lluvia ácida posibilita que se desarrollen en el agua los procesos mencionados, con consecuencias adversas para los peces. Los lagos que están, por lo general, muy poco regulados en su valor de pH, pueden sufrir cambios sustanciales en el valor del pH cuando reciben precipitaciones con agua acidificada (lluvia ácida). El pH de un lago puede descender a punto tal, que el aluminio insoluble como hidróxido, se disuelva y pase a Al^{3+} en solución. El efecto tóxico observado en los peces, parece deberse, no al descenso del pH del agua, sino a la presencia de $\text{Al}^{3+}(\text{ac})$. La ingesta de $\text{Al}^{3+}(\text{ac})$ también presenta efectos tóxicos en los humanos.

Por otra parte, la diferencia en el valor del pH entre el agua ácida y el medio más neutro de las branquias de los pescados, provoca que vuelva a precipitar hidróxido de aluminio, que se deposita sobre las mismas. El pez intenta, desembarazarse de la capa gelatinosa, por estornudo, pero termina muriendo por asfixia.

Una elevación en el valor del pH de un cuerpo de agua por dilución o neutralización, puede provocar que iones débilmente a moderadamente ácidos precipiten como hidróxidos. Tal cambio de pH podría emplearse para eliminar los iones aluminio, a partir de un lago "asesinado" por lluvia ácida, pero se debe tener mucho cuidado con esta operación.

Un proceso similar se observa en el *drenaje ácido de las minas* dedicadas a la extracción de carbón. El mineral pirita, FeS_2 , es lentamente oxidado al aire a sulfato de hierro(III) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Este compuesto se disuelve en el agua de drenaje de la mina y, por supuesto, sufre una hidrólisis extensiva para dar lugar a ácido sulfúrico. A medida que el pH del agua ácida, se eleva de nuevo por dilución con corrientes no contaminadas de agua, el hidroxidación de hierro se convierte en hidróxido de hierro(III) insoluble, precipitando como una baba amarilla a lo largo de los surcos por donde circula la corriente de agua.

Algunos elementos que son nutrientes deseados por plantas y animales, corresponden a cationes muy débilmente o moderadamente ácidos y pueden volverse inaccesibles en soluciones neutras o escasamente básicas (a menos que intervenga otro tipo de química, que los mantenga en solución).

Muchos micronutrientes esenciales son débilmente ácidos, con carga $2+$: Zn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} y Mn^{2+} . Estos precipitan a partir de soluciones diluidas a valores de pH en el rango 5,3-8,5. Procesos que pueden ocurrir cuando se agrega CaO (cal viva) a un suelo ácido o a un lago, con la consecuente remoción de nutrientes.

EJERCICIOS DE HIDRÓLISIS DE IONES

Ejercicio N° 1

Para cada una de las siguientes sales disueltas en agua, prediga cualitativamente si el valor del pH será mayor, menor o igual a 7,00.

Cloruro de sodio - Cloruro de hierro(III) - Nitrato de amonio - Fosfato monoácido de sodio.

Pregunta N° 2

El sulfato de aluminio se usa como mordiente en la industria textil:



El hidróxido de aluminio se adhiere a la tela y permite la coloración de la misma por adsorción.

¿Podría usarse el alumbre potásico para la misma función?

Pregunta N° 3

Dados los siguientes datos:

Ion	Ni^{2+}	Fe^{2+}	Hg^{2+}	Fe^{3+}	Al^{3+}
pH	10.70	8.30	3.70	3.00	5.00

Indique cuál será el que hidrolizará con mayor plenitud y cuál presentará el pH más ácido a igual molaridad del catión ácido.

Pregunta N° 4

Dado el siguiente postulado: "A mayor potencial iónico (Z^2/r), mayor poder polarizante". Justifique y de ejemplos.

Pregunta N° 5

Dados los siguientes ácidos:

HClO	$K_a = 2,1 \times 10^{-8}$
HBrO	$K_a = 2,0 \times 10^{-9}$
HIO	$K_a = 1,0 \times 10^{-11}$

Justifique por qué la acidez disminuye con el aumento del valor de Z.

Pregunta N° 6

Se desea purificar bauxita (Al_2O_3) impurificada con óxido férrico. ¿Cómo se deberá proceder? ¿Qué reactivos deberán emplearse? Escriba las reacciones químicas propuestas.

Pregunta N° 7

Dé dos ejemplos de cationes metálicos (o no metálicos) para cada una de las siguientes categorías:

- I. dan solución neutra en agua.
- II. dan solución muy débilmente ácida en agua, pero la acidez está enmascarada por la correspondiente al dióxido de carbono(g) disuelto en el agua.
- III. dan solución débilmente ácida comparable con la acidez del vinagre.
- IV. se hidrolizan reversiblemente para dar solución fuertemente ácida.
- V. se hidrolizan irreversiblemente en agua.

Pregunta N° 8

Describa brevemente qué ocurrirá al tratar de disolver cada uno de los siguientes compuestos en agua: KCl (s) ; $\text{NbCl}_5 \text{ (l)}$; $\text{AlBr}_3 \text{ (l)}$; $\text{CBr}_4 \text{ (l)}$; $\text{BaI}_2 \text{ (s)}$; $\text{IF}_7 \text{ (g)}$

Radio (pm): Nb(+V) 78; Al(+III) 67; C(+IV) 30; Ba(+II) 149; I(+VII) 69

¿Cuál/es de ellos será fumante en aire y por qué?

Pregunta N° 9

Un lago se ha contaminado con plutonio proveniente de un reactor nuclear. Prediga si la mayor parte del plutonio se disuelve en agua o sedimenta en el fondo del lago. Además, prediga si esta situación podría modificarse si el lago se sometiese al efecto de una lluvia ácida.

Pu (+III: 114 pm ; +IV: 100pm ; +V: 88pm ; +VI: 85pm)

Pregunta N° 10

Indique cualitativamente cuál será la especie preponderante derivada del metal, bajo las condiciones indicadas:

I.	$\text{Zn(s)} + \text{HCl(ac)} = \dots$	pH=3,1
II.	$\text{Zn(s)} + \text{Na(OH)(ac)} = \dots$	pH=14,0
III.	$\text{Cr}_2\text{O}_3\text{(s)} + \text{Na(OH)(ac)} = \dots$	pH=6,0
IV.	$\text{NaCl(ac)} + \text{Na(OH)(ac)} = \dots$	pH=14,0
V.	$\text{Be(OH)}_2\text{(s)} + \text{H}_2\text{O(l)} = \dots$	pH=6,0
VI.	$\text{Be(s)} + \text{Na(OH)(ac)} = \dots$	pH=14,0

Pregunta N° 11

Dado los siguientes aniones: CH_3^- , C_4^- , F^- , I^- . ¿Cuál es el menos básico? ¿Cuál es el más básico? ¿Cuál es el peor agente reductor?

Pregunta N° 12

Explique por qué, para algunos elementos es más frecuente encontrar la forma de hidroxianión que la de oxoanión.

Pregunta N° 13

En los siguientes pares de ácidos, prediga desde el punto de vista estructural, cuál es el más fuerte como ácido en solución acuosa. Verifíquelo con valores de constantes de acidez a 25 °C.

- 1) ácido sulfúrico y ácido sulfuroso
- 2) ácido arsenioso y ácido arsénico.

Pregunta N° 14

Indique si las siguientes especies se comportarán como ácidos o bases de Lewis:

1. Fosfina.
2. Tricloruro de boro
3. Ácido sulfhídrico.
4. Ion sulfuro ácido

Pregunta N° 15

Para cada uno de los siguientes elementos, indique el número de oxidación esperado y la fórmula de la especie química con que se espera encontrarlo en solución acuosa, si el valor de pH se encuentra en el rango 5,50 - 7,00.

- a) Li b) Al c) Os d) Pb

Pregunta N° 16

Dados los siguientes cationes:

	U(III)	Ag(I)	Pa(V)	C(IV)	Ni(II)	Tl(I)	Th(IV)
r(pm)	116	129	92	30	83	164	108

- Clasifique la acidez de cada catión y describa las reacciones químicas de sus cloruros en agua.
- ¿Cuál/es de ellos producirán enturbiamiento o precipitación en presencia de agua? ¿Qué podría hacerse para evitar que esto ocurra?
- Si las soluciones de estos compuestos se ajustan a un valor de pH final entre 5,5 y 7,0, ¿en qué forma química se encontrará presente cada uno de ellos?

Pregunta N° 17

Calcule el valor aproximado de pK_b para cada uno de los siguientes oxoaniones y decidir si su solución acuosa será neutra, débilmente básica o fuertemente básica. Determine si en este último caso reaccionará con el agua para dar anión hidroxilo.

- a) CO_3^{2-} b) BrO_4^- c) IO_6^{5-} d) XeO_6^{4-} e) AsO_3^{3-} f) IO^-

Pregunta N° 18

Clasifique cada uno de los siguientes oxoaniones como no básicos, débilmente básicos, moderadamente básicos o muy fuertemente básicos.

- a) silicato b) telurato c) perbromato d) sulfito e) hipoclorito f) nitrito

Pregunta N° 19

Teniendo en cuenta los grupos oxo y las cargas negativas, ordene los siguientes oxoaniones hipotéticos según su basicidad creciente.

- a) MO_5^{2-} b) MO_5^{5-} c) MO_7^{6-}

Pregunta N° 20

Decidir si los siguientes oxoácidos en solución acuosa serán muy fuertemente, moderadamente o débilmente ácidos.

- a) ácido selénico b) ácido arsenioso c) ácido selenioso
d) ácido telúrico e) ácido molibídico

Pregunta N° 21

Clasifique cada uno de los siguientes cationes y describa sus reacciones con agua:

- a) Eu^{3+} b) B^{3+} c) W^{6+} d) La

Pregunta N° 22

Prediga las fórmulas de los oxoaniones que generarán los siguientes elementos ionizados en contacto con el agua: N(III) P(V) As(III)

Pregunta N° 23

Los siguientes radioisótopos provenientes de un reactor nuclear se han depositado en un lago cuyo valor de pH oscila entre 5,50 - 7,00, de acuerdo a las condiciones climáticas (lluvias ácidas de origen natural).

- a) ^{99}Tc b) ^{90}Sr c) ^{244}Pu

Prediga la forma química en que estos elementos se encontrarán en el lago.

Pregunta N° 24

Describa brevemente qué ocurrirá al tratar de disolver cada uno de los siguientes compuestos en agua:

a) NbCl_5 (l) b) AlBr_3 (l) c) BaI_2 (s)

Pregunta N° 25

Una sal MX (que contiene los iones M^+ y X^-) se disuelve en agua y el pH de la disolución resultante presenta el valor 7,00. ¿Puede inferirse algo acerca de la fuerza del ácido y de la base de los que deriva la sal? Explique y fundamente con ecuaciones químicas.

Pregunta N° 26

Los valores de pH de tres disoluciones 0,10 M de las sales KX, KY, KZ son 7,0; 9,0 y 11,0 respectivamente. Ordene los ácidos HX, HY y HZ en orden de fuerza ácida creciente.

Pregunta N° 27

Calcule el valor pH de una disolución de cloruro de amonio 0,42 M.

Pregunta N° 28

¿Cuántos gramos de cianuro de sodio se necesitarán disolver en cantidad suficiente de agua para obtener 250 cm^3 de solución de pH 10,0?

Pregunta N° 29

Calcule el valor de pH de una disolución de cloruro de aluminio al 2 % P/V.

Pregunta N° 30

Prediga si una solución de fosfato ácido de potasio en agua será ácida, básica o neutra.

Pregunta N° 31

Confeccione una lista de las siguientes soluciones (0,1 M) en orden de valor de pH creciente: perclorato de cobalto(II), cianuro de rubidio, nitrato de estroncio, cloruro de amonio, acetato de amonio.

Pregunta N° 32

Indique cuál miembro de cada par produce la solución acuosa más ácida. Justifique cualitativamente.

a) K^+ o Cu^{2+}

b) Fe^{2+} o Fe^{3+}

c) Al^{3+} o Ga^{3+}

d) nitrato de calcio o bromuro de níquel(II)

EQUILIBRIO HETEROGENEO

Ejercicio N° 1

Indique si los siguientes enunciados sobre el producto de solubilidad de un electrolito insoluble son verdaderos (V) o (F). Si el enunciado es falso, justifique enunciando el verdadero.

- El producto de solubilidad de un electrolito insoluble tiene un valor numérico fijo.
- El producto de solubilidad de un electrolito insoluble es siempre un número más pequeño que uno (1).
- El producto de solubilidad se puede concebir como una constante de equilibrio.

Ejercicio N° 2

Escriba la ecuación iónica neta correctamente balanceada para la reacción que ocurre cuando soluciones de los siguientes reactivos se mezclan:

- nitrito de plata(ac) + cromato de potasio(ac)
- sulfuro de sodio(ac) + nitrato de plata(ac)
- cloruro de bario(ac) + oxalato de sodio(ac)
- yoduro de zinc(ac) + sulfuro de amonio(ac)
- fosfato de sodio(ac) + cloruro de calcio(ac)
- cloruro cúprico(ac) + iodato de potasio(ac)

$$K_{ps} \text{ oxalato de bario} = 1 \times 10^{-6}$$

Ejercicio N° 3

¿Por qué se omiten las concentraciones de sólidos y líquidos puros en la expresión de la constante del producto de solubilidad en las reacciones heterogéneas?

Ejercicio N° 4

Escriba las expresiones de Kps para los siguientes equilibrios:

- $\text{AgCl(s)} \rightleftharpoons \text{Ag}^+(\text{ac}) + \text{Cl}^-(\text{ac})$
- $\text{Ra(IO}_3)_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ra}^{2+}(\text{ac}) + 2 \text{IO}_3^-(\text{ac})$
- $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2(\text{s}) \rightleftharpoons 3 \text{Ni}^{2+}(\text{ac}) + 2 \text{PO}_4^{3-}(\text{ac})$
- $\text{Ag}_2\text{SO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons 2 \text{Ag}^+(\text{ac}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{ac})$

Ejercicio N° 5

¿Cuál de las siguientes sustancias insolubles tiene solubilidad molar mayor en $\text{H}_2\text{O(l)}$?

- AgI
- SrSO_4
- MnCO_3

Ejercicio N° 6

¿En cuál de las soluciones siguientes, es más soluble el $\text{CaCO}_3(\text{s})$?

- $\text{H}_2\text{O(l)}$
- CaCl_2 0,2 M
- HCl 0,2 M
- Na_2CO_3 0,2 M
- NaCl 0,2 M

Ejercicio N° 7

¿Cuál de los siguientes sólidos insolubles es apreciablemente más soluble en HCl(ac) 0,5 M que en $\text{H}_2\text{O(l)}$ pura?

- PbBr_2
- AgI
- $\text{Ba(IO}_3)_2$
- Hg_2Cl_2
- ZnCO_3

Ejercicio N° 8

Escriba las expresiones de Kps para las siguientes sales poco solubles en agua. Busque en tablas los respectivos valores de Kps, especificando la temperatura.

- Sulfato de bario (s)

2. Triyoduro de bismuto (s)
3. Carbonato de plata (s)

Ejercicio N° 9

La solubilidad del yoduro de plata vale $9,22 \cdot 10^{-9}$ mol/L a 25°C . Calcular el valor de Kps para esta sal. **Rta.:** $8,5 \cdot 10^{-17}$.

Ejercicio N° 10

El cloruro de plomo(II) es muy poco soluble en agua pura, lográndose una solución saturada a 25°C con un valor de solubilidad de: $1,62 \cdot 10^{-2}$ M.

Calcule el valor del Kps. **Rta.:** $1,7 \cdot 10^{-5}$.

Ejercicio N° 11

La concentración del ion bario en una solución saturada de fluoruro de bario vale $3,58 \cdot 10^{-3}$ M. Calcule el valor de Kps para el fluoruro de bario a 25°C . **Rta.:** $1,84 \cdot 10^{-7}$.

Ejercicio N° 12

El valor de Kps para la calcita, carbonato de calcio, vale $3,39 \cdot 10^{-9}$ a 25°C . Calcule el valor de solubilidad del carbonato de calcio en agua pura, expresado en:

1. Moles por litro. **Rta.:** $5,82 \cdot 10^{-5}$ M.
2. Gramos por dm^3 . **Rta.:** $5,82 \cdot 10^{-3}$ g/ dm^3 .

Ejercicio N° 13

Calcule el valor de la solubilidad del yoduro de cobre(II) ($K_{ps} = 1,27 \cdot 10^{-12}$ (25°C)) e hidróxido de magnesio ($K_{ps} = 5,61 \cdot 10^{-12}$ (25°C)) en moles por litro. **Rta.:** $1,13 \cdot 10^{-6}$ M y $1,12 \cdot 10^{-4}$ M.

Ejercicio N° 14

Dada las siguientes sales: cloruro de plata, bromuro de plata e yoduro de plata, ordénelas en orden creciente de solubilidad en agua pura.

Ejercicio N° 15

Empleando los valores de Kps a 25°C , indique cuál miembro de cada par de las siguientes sales es el más soluble en agua pura.

- | | |
|---|---|
| a) cloruro de plata o cianuro de plata | Rta.: AgCl. |
| b) hidróxido de magnesio o hidróxido de calcio. | Rta.: $\text{Ca}(\text{OH})_2$. |
| c) carbonato de magnesio o carbonato de calcio. | Rta.: MgCO_3 . |

Ejercicio N° 16

Se deja en contacto una masa de cloruro de plata en agua pura. Luego de un cierto tiempo, se observa la presencia de las siguientes concentraciones de iones en solución: $[\text{Ag}^+] = 1,2 \cdot 10^{-5}$ M.

- | | |
|--|---|
| a) ¿Alcanzó el sistema el equilibrio químico? | Rta.: el sistema no alcanzó el equilibrio. |
| b) ¿Se encuentra la solución saturada? | Rta.: no. |
| c) ¿Se disolverá más cloruro de plata en el medio? | Rta.: sí. |

Ejercicio N° 17

Si la concentración de ion estroncio en solución acuosa vale $2,5 \cdot 10^{-4}$ M ¿Ocurrirá la precipitación de sulfato de estroncio cuando se agregue suficiente sulfato de sodio hasta lograr una solución $2,5 \cdot 10^{-4}$ M en iones sulfato? $K_{ps} = 3,44 \cdot 10^{-7}$ (25°C). **Rta.:** no.

Ejercicio N° 18

Suponga que la concentración de ion níquel(II) en una solución es del orden de $1,5 \cdot 10^{-6}$ M. Si se agrega suficiente carbonato de sodio hasta lograr una concentración de iones carbonato: $6,0 \cdot 10^{-4}$ M ¿Se producirá precipitación? ¿Si la respuesta es negativa, se producirá precipitación si se agrega ion carbonato hasta elevar su concentración en solución en un factor de 200?

Ejercicio N° 19

El yoduro de plomo(II) (s) presenta un valor de $K_{ps} = 9,8 \cdot 10^{-9}$ (25°C). Una dada masa de yoduro de plomo(II) (s) se pone en contacto con 10 mL agua destilada. Luego de un cierto tiempo la concentración del ion Pb^{2+} vale $1,1 \cdot 10^{-3}$ M.

- a) ¿Se disolvió todo el yoduro de plomo(II)?
- b) ¿Se encuentra la solución saturada?
- c) ¿Se podrá disolver más masa yoduro de plomo (II)(s)?
- d) Calcular la masa del sólido disuelto.

Rta.: no.

Rta.: no.

Rta.: sí.

Rta.: 6,22 mg

Ejercicio N° 20

La concentración de iones bario(II) en una solución acuosa es $1,0 \cdot 10^{-2}$ M.

- a) ¿Cuál es la concentración de ion sulfato requerida para que comience a precipitar sulfato de bario? **Rta.:** $1,08 \cdot 10^{-8}$ M.
- b) Si la concentración de ion sulfato en la solución es 0,015M ¿Qué concentración de iones bario(II) permanecerán en solución, y cuántos gramos de sulfato de bario (s) se formarán? **Rta.:** $[Ba^{2+}] = 7,2 \cdot 10^{-9}$ M; se formarán 2,33 g de sulfato de bario(II) (s).

Ejercicio N° 21

¿Cuál es la concentración mínima de iones yoduro (ac) que puede provocar precipitación de yoduro de plomo(II) (s) a partir de una solución de nitrato de plomo(II) 0,050 M? $K_{ps} = 9,8 \cdot 10^{-9}$ (25°C). **Rta.:** $4,43 \cdot 10^{-4}$ M.

Ejercicio N° 22

Se mezclan 100,0 cm³ de cloruro de bario 0,020 M y 50,0 cm³ de sulfato de sodio 0,030 M. ¿Precipitará sulfato de bario? $K_{ps} = 1,08 \cdot 10^{-10}$ (25°C) **Rta.:** sí.

Ejercicio N° 23

Se dispone de 100,0 cm³ de nitrato de plata $1,0 \cdot 10^{-3}$ M. ¿Precipitará cloruro de plata cuando se agreguen 5,0 cm³ de HCl 0,025M? **Rta.:** sí.

Ejercicio N° 24

La solubilidad del cloruro de plata (s) vale 0,0019 g/dm³ a 25°C. Si a 1 dm³ de una solución 0,55 M de cloruro de sodio, se le agrega cloruro de plata(s), ¿cuántos gramos de cloruro de plata se disolverán? **Rta.:** $4,62 \cdot 10^{-8}$ g.

Ejercicio N° 25

Calcule la solubilidad del sulfato de bario ($K_{ps} = 1,08 \cdot 10^{-10}$ a 25°C) en:

a- agua pura.

Rta.: $1,04 \cdot 10^{-5}$ M.

b- presencia de nitrato de bario $1,0 \cdot 10^{-2}$ M.

Rta.: $1,08 \cdot 10^{-8}$ M.

Ejercicio N° 26

¿Cuál es el valor del pH de una disolución saturada de hidróxido de aluminio acuoso?

Rta.: pH = 7.

Ejercicio N° 27

Calcule la solubilidad del cianuro de zinc ($K_{ps} = 8,4 \cdot 10^{-12}$ a 25°C) en:

1) agua pura.

Rta.: $1,28 \cdot 10^{-4}$ M.

2) presencia de cianuro de potasio $1,0 \cdot 10^{-1}$ M (25°C)

Rta.: $8,4 \cdot 10^{-10}$ M.

Ejercicio N° 28

A partir de los datos de solubilidad, calcular los productos de solubilidad de los siguientes compuestos:

a) AgI $s = 2,17 \cdot 10^{-6}$ g/dm³.

Rta.: $8,53 \cdot 10^{-17}$

b) Ag₂SO₄ $s = 4,5$ g/dm³.

Rta.: $1,2 \cdot 10^{-5}$

c) Ag₃[Fe(CN)₆] $s = 6,6 \cdot 10^{-5}$ g/100cm³.

Rta.: $6,18 \cdot 10^{-23}$

Ejercicio N° 29

¿Cómo cambian las concentraciones de Pb²⁺(ac) y de S²⁻(ac) cuando se añade K₂S(s) a una solución saturada de PbS(ac)?

Ejercicio N° 30

La concentración de una solución saturada de sulfato de plata vale 0,0144 M. ¿Cuál es el producto de solubilidad del sulfato de plata?

Rta.: $K_{ps} = 1,2 \cdot 10^{-5}$.

Ejercicio N° 31

La solubilidad del carbonato de plata a 25°C vale $3,54 \cdot 10^{-2}$ g/dm³.

Calcule:

a) el producto de solubilidad del carbonato de plata. **Rta.:** $K_{ps} = 8,46 \cdot 10^{-12}$.

b) los moles de iones plata(I) contenidos en 10,0 cm³ de la solución saturada.

Rta.: $2,57 \cdot 10^{-6}$ moles de iones.

Ejercicio N° 32

Si el producto de solubilidad del hidróxido de magnesio vale $5,61 \cdot 10^{-12}$ a 25°C , calcule:

a) la solubilidad en g/dm³. **Rta.:** $s = 4,63 \cdot 10^{-3}$ g/dm³.

b) el pH de la solución saturada. **Rta.:** pH = 10,35.

c) el volumen de HCl (ac) 2 M necesario para neutralizar 1 dm³ de solución, (suponer que no afecta la dilución) **Rta.:** V = 0,112 mL.

Ejercicio N° 33

Calcular la solubilidad molar del hidróxido de hierro(II) a:

a) pH = 8. **Rta.:** $4,87 \cdot 10^{-5}$ M.

b) pH = 10. **Rta.:** $4,87 \cdot 10^{-9}$ M.

Dato: $K_{ps} = 4,87 \cdot 10^{-17}$ (25°C)

Ejercicio N° 34

Se tiene una disolución que es 0,001 M en Sr²⁺ y 2 M en Ca²⁺ y se le añade lentamente sulfato de sodio sólido, que es soluble. ¿Cuál es el catión que precipitará en primer lugar? **Rta.:** el Ca²⁺

ELECTROQUÍMICA

Ejercicio N° 1

Determine verdadero (V) o falso (F) justificando:

"El par que se encuentra por arriba de otro en la Tabla de E°_{red} posee mayor potencial de reducción, o sea mayor tendencia a reducirse que el otro par que se encuentra abajo, por lo tanto el de mayor potencial de reducción tiene mayor tendencia a reducir su estado oxidado. La forma oxidada de este par puede comportarse como reductor de la forma reducida del par colocado por abajo".

Ejercicio N° 2

- I. ¿Cuándo se considera espontánea una reacción redox? Justifique en términos de potenciales de electrodo.
- II. ¿Cómo explicaría Ud. que algunas reacciones que se dan espontáneamente, en las condiciones de laboratorio, no deberían ocurrir según datos de la Tabla de potenciales?
- III. ¿Se pueden calcular potenciales de reducción de un electrodo en condiciones que no sean las estándar? En caso afirmativo, indique como puede calcularlo.

Ejercicio N° 3

a) Dados los metales: Mg(s), Al(s) y Cu(s), indique:

I. ¿Cuál de ellos presenta mayor poder como agente reductor?

II. ¿Cuál de ellos presenta menor poder como agente reductor?

b) Dado $MnO_4^-(ac)$ y $O_2(g)$ en medio ácido, indique cuál de ellos es el mejor agente oxidante.

c) ¿Puede actuar el ion $I^-(ac)$ como agente oxidante? ¿Puede dicho ion ser oxidado? ¿Qué especie química puede oxidarlo?

Ejercicio N° 4

Explique en términos de potenciales estándar por qué:

I. El cobre es oxidado por el $HNO_3(ac)$ diluido y concentrado y no por el $HCl(ac)$.

II. Los iones $Sn^{2+}(ac)$ y $Fe^{3+}(ac)$ no se encuentran en la misma solución.

III. El $Cu^0(s)$ no puede ser oxidado por el $H_2SO_4(ac)$.

Para todos los casos, escriba las ecuaciones correspondientes.

Ejercicio N° 5

Esquematice y escriba convencionalmente la pila compuesta por los siguientes electrodos aislados:



I. Escriba las ecuaciones electrónicas indicando ánodo y cátodo.

II. Indique el sentido de circulación de los electrones.

Ejercicio N° 6

El tabique poroso que separa ambos electrodos, ¿cumple la misma función que el puente salino? Justifique.

Ejercicio N° 7

Justifique por qué cualquier factor que aumente el E°_{red} del cátodo o disminuya el E°_{red} del ánodo hará aumentar la Fem. Ejemplifique empleando la pila de Daniel.

Ejercicio N° 8

- a) Utilizando la ecuación de Nernst y el principio de Le Chatelier, explique por qué en una pila de concentración, por ejemplo, de dos electrodos de Cu(s) que se diferencian en la concentración de Cu²⁺, el de menor concentración cumple el papel de ánodo.
- b) Ídem a) pero con dos electrodos de H₂(g), uno a mayor presión (ánodo) que el otro.

Ejercicio N° 9

Complete el siguiente cuadro:

ΔG°	ΔE°	K	¿Reacción espontánea?
>0		<1	
<0		>1	
	<0		No espontánea
	>0		Espontánea

Ejercicio N° 10

a) Complete la siguiente tabla:

Notación de celda voltaica	Reacción en el cátodo	Reacción en el ánodo
Pt H ₂ (g) (x atm) H ⁺ (ac) (x M) H ⁺ (ac) (x M), H ₂ O ₂ (ac) (x M) O ₂ (g) (x atm) Pt	(a)	(b)
(c)	MnO ₄ ⁻ (ac) + 8 H ⁺ + 5 e ⁻ → Mn ²⁺ (ac) + 4 H ₂ O(l)	Ag(s) + Cl ⁻ (ac) → AgCl(s) + e ⁻
Zn(s) Zn ²⁺ (ac) (x M) AuCl ₄ ⁻ (ac) (x M), Cl ⁻ (x M) Au(s)	(d)	Zn(s) → Zn ²⁺ (ac) + 2 e ⁻
Pt Cr ²⁺ (ac) (x M), Cr ³⁺ (ac) (x M) (e)	[Ag(S ₂ O ₃) ₂] ³⁻ (ac) + e ⁻ → Ag(s) + 2 S ₂ O ₃ ²⁻ (ac)	(f)

b) Empleando los valores de potencial de electrodo estándar, ordene las siguientes especies en orden decreciente de fuerza oxidante:



Ejercicio N° 11

¿Qué diferencia fundamental encuentra Ud. entre una pila y una celda electrolítica?

Ejercicio N° 12

Justifique el porqué de los signos (+) y (-) de cada uno de los electrodos, en una pila y en una celda electrolítica.

Ejercicio N° 13

Realice un esquema general de una celda electrolítica. Marque el sentido de circulación de los electrones. Indique la función que cumplen cada uno de los constituyentes del sistema.

Ejercicio N° 14

Para llevar a cabo una electrólisis, ¿en qué estado de agregación se debe encontrar el electrolito? Justifique cada una de las respuestas.

- sólido.
- fundido.
- en solución con un solvente polar.
- en solución con un disolvente apolar.

Ejercicio N° 15

¿Existe una relación entre la cantidad de electricidad que circula en una celda electrolítica y las cantidades depositadas en los electrodos? Fundamente su respuesta.

Ejercicio N° 16

Se lleva a cabo una electrólisis en solución acuosa.

- Si están presentes diferentes cationes, ¿se descargará primero el de mayor o menor potencial de descarga?
- Si están presentes diferentes aniones, ¿se descargará primero el de mayor o menor potencial de descarga?
- Si la diferencia entre los respectivos potenciales es nula o escasa, ¿qué sucede?

Ejercicio N° 17

Genere pilas con los siguientes pares:

- $\text{Co}^{3+}(\text{ac}), \text{Co}^{2+}(\text{ac})$; $\text{Co}^{2+}(\text{ac}) \mid \text{Co}(\text{s})$
- $\text{I}_2(\text{s}) \mid \text{I}^{-}(\text{ac})$, $\text{Br}_2(\text{l}), \text{Br}^{-}(\text{ac})$
- $\text{Sn}^{+2}(\text{ac}) \mid \text{Sn}(\text{s})$; $\text{O}_2(\text{g}) \mid \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
- $\text{Fe}^{3+}(\text{ac}), \text{Fe}^{2+}(\text{ac})$; $\text{Zn}^{2+}(\text{ac}) \mid \text{Zn}(\text{s})$
- $\text{H}^{+}(\text{ac}) \mid \text{H}_2(\text{g})$; $\text{Pb}^{2+}(\text{ac}) \mid \text{Pb}(\text{s})$

Ejercicio N° 18

Calcule el potencial del electrodo de cobre en las siguientes condiciones: Cu^{2+} (0,0350 M) $\mid \text{Cu}(\text{s})$ a 25°C. **Rta.:** $\Delta E = 0,299 \text{ V}$.

Ejercicio N° 19

¿Cuál es la concentración de Ni(II) en la pila: $\text{Zn}(\text{s}) \mid \text{Zn}^{2+}(1,00 \text{ M}) \parallel \text{Ni}^{2+}(\text{xM}) \mid \text{Ni}(\text{s})$, si el potencial de la pila es 0,34 V a 25°C? **Rta.:** $[\text{Ni}^{2+}] = 2,6 \times 10^{-6} \text{ M}$.

Ejercicio N° 20

Una pila está formada por un electrodo de Be^{2+} (0,100 M) $\mid \text{Be}(\text{s})$ y uno de $\text{Br}_2(\text{l}) \mid \text{Br}^{-}$ (0,500 M) $\mid \text{Pt}(\text{s})$.

- ¿Cuál es el potencial de cada uno de los electrodos? Indique cuál es el ánodo y cuál el cátodo.
- Escriba la reacción anódica y catódica. Escriba la reacción global.
- Calcule el potencial de la pila. **Rta.:** 2,98 V.

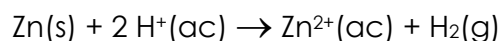
Ejercicio N° 21

Una pila está formada por un electrodo de Fe^{2+} (0,95 M) $\mid \text{Fe}(\text{s})$ y uno de $\text{Al}^{3+} \mid \text{Al}(\text{s})$ (0,10 M).

- ¿Cuál es el potencial de cada uno de los electrodos? Indique cuál es el ánodo y cuál el cátodo.
- Escriba la reacción anódica y catódica. Escriba la reacción global.
- Realice un dibujo detallado de la celda voltaica, indique cada una de sus partes y el flujo de electrones.
- Calcule el potencial de la pila. **Rta.:** 1,19 V.
- Calcule ΔG de la reacción. **Rta.:** -691,3 kJ.
- Indique si la reacción redox es espontánea. Justifique brevemente su respuesta.
- Indique cualitativamente cómo se afecta el E_{celda} al aumentar la concentración de $\text{Fe}^{2+}(\text{ac})$.

Ejercicio N° 22

¿Cuál será el valor del pH en una celda en la que ocurre la reacción redox:

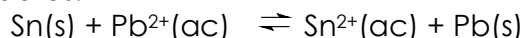


si presenta un valor de voltaje de 0,45 V a 25 °C, cuando la $[\text{Zn}^{2+}] = 1 \text{ M}$ y la $p(\text{H}_2) = 1 \text{ atm}$?

Rta.: pH = 5,29.

Ejercicio N° 23

a) Calcule el cambio de energía libre estándar para la siguiente reacción bajo condiciones estándares.



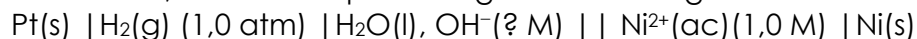
$$E^\circ \text{Sn}^{2+} | \text{Sn} = -0,1375 \text{ V} \quad E^\circ \text{Pb}^{2+} | \text{Pb} = -0,1262 \text{ V.} \quad \textbf{Rta.: } \Delta G^\circ = -2181 \text{ J.}$$

b) Calcule el valor de la constante de equilibrio para la reacción redox bajo condiciones estándar.

Rta.: K = 2,4.

Ejercicio N° 24

El potencial de celda vale 0,27 V a 25°C para la siguiente celda galvánica:



¿Cuál es el valor del pH de la disolución en el comportamiento anódico? **Rta.:** pH= 8,93.

Ejercicio N° 25

Para la siguiente reacción redox:



Calcule a 25°C :

a) El potencial de celda electroquímica en condición estándar. **Rta.:** 1,844 V.

b) La variación de energía libre, ΔG°_r , sin utilizar valores de ΔG°_f de tablas. **Rta.:** -1068 kJ.

c) El valor de la constante de equilibrio. **Rta.:** $K_{eq} = e^{431}$.

Ejercicio N° 26

Se realiza la electrólisis del NaCl en las siguientes condiciones:

- a) NaCl fundido
- b) Solución NaCl 6 M en medio básico con diafragma membrana
- c) Solución NaCl 6 M en medio básico sin diafragma

Escriba las ecuaciones correspondientes a cada caso. Fundamente las diferencias existentes entre las distintas electrólisis. ¿Qué productos se obtienen para cada caso en cada compartimiento? Justifique. ¿Qué iones se descargarán en cada electrodo? (en cada caso).

Ejercicio N° 27

En tres cubas electrolíticas que contienen disoluciones acuosas 1 M de sulfato de cobre(II), cloruro de oro(III) y nitrato de plata, respectivamente, se lleva a cabo la electrólisis aplicando el voltaje adecuado. Calcule los gramos de cobre(s), oro(s) y plata(s) que se habrán depositado cuando haya pasado 1 F de corriente eléctrica.

Rta.: 31,77 g Cu(s), 65,65 g de Au(s) y 108 g de Ag(s).

Ejercicio N° 28

Una cuchara se emplea como electrodo en una disolución de nitrato de plata. A través del sistema, circula una corriente de 1,97 A durante 2 horas. ¿Cuántos gramos de plata recubrirán la cuchara? **Rta.:** masa de Ag(s) = 15,87 g.

Ejercicio N° 29

La deposición electrolítica de 50,0 g de hafnio metálico se logró en 2,0 h empleando una corriente de 15,0 A, a partir de una solución acuosa de un compuesto de hafnio. ¿Cuál es el número de oxidación del hafnio en el compuesto electrolizado? **Rta.:** +4.

Ejercicio N° 30

Calcule el tiempo que deberá transcurrir para que se depositen 2,00 g de Al en el cátodo de una cuba electrolítica que contiene Al_2O_3 utilizando una corriente de 1,2 A. **Rta.:** 4,96 h.

Ejercicio N° 31

En una electrólisis de una disolución acuosa de cloruro de sodio circula por la cuba electrolítica, una corriente eléctrica que es equivalente a 10^{20} electrones.

- a) ¿Cuántos faradays han circulado por la cuba electrolítica?
- b) ¿Cuántos culombios?
- c) ¿Cuántos gramos de $\text{Cl}_2(\text{g})$, y $\text{H}_2(\text{g})$ se generan, suponiendo un rendimiento del 90%?

Rta.: a) $1,66 \times 10^{-4}$ F b) 16,02 C c) $5,3 \times 10^{-3}$ g Cl_2 y $1,49 \times 10^{-4}$ g $\text{H}_2(\text{g})$.

Ejercicio N° 32

Una celda electrolítica contiene 2 dm^3 de una solución de sulfato de cobre(II). Después de pasar una corriente eléctrica de 1,3 A durante 18 horas se deposita todo el cobre de la disolución. Calcule la concentración en g/ dm^3 de la disolución inicial de sulfato de cobre(II).

Rta.: 34,8 g/ dm^3

Ejercicio N° 33

Explique cuantitativamente si las sales férricas oxidarán a las sales mercuriosas o si, inversamente, serán las sales mercúricas las que oxidarán a las sales ferrosas. Calcule en el caso positivo, la constante de equilibrio redox correspondiente. **Rta.:** $K = 1,10 \times 10^5$.

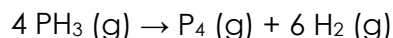
CINÉTICA QUÍMICA

Ejercicio N° 1

(a) ¿Cuál es el significado de la velocidad de una reacción química? Indique cuáles son las unidades en que se expresa.

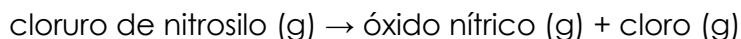
(b) ¿Cuál es la diferencia entre velocidad y espontaneidad de las reacciones químicas?

(c) Dada la siguiente reacción:



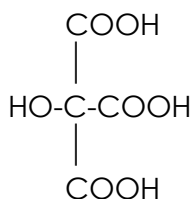
Expresa las velocidades relativas (velocidad neta) de desaparición de reactivos y formación de productos.

(d) En la descomposición del cloruro de nitrosilo, $\text{NOCl} (\text{g})$, ¿cuáles son las expresiones de las velocidades relativas de formación y desaparición de cada producto y reactivo, respectivamente?



(e) El Alka-Seltzer contiene bicarbonato de sodio (s) y ácido cítrico (s). La reacción es más rápida en agua pura que en una mezcla etanol:agua (1:1 V/V). Justifique.

Fórmula del ácido cítrico:



Ejercicio N° 2

(a) El cocimiento de los alimentos, involucra una serie de reacciones químicas. Cuando se aumenta la temperatura, el proceso de cocción es más rápido. Justifique.

(b) Los catalizadores son sustancias que aceleran las reacciones químicas, pero en sí misma no se ven involucradas en ningún tipo de transformación química. Justifique.

De ejemplos de catalizadores a niveles industriales y biológicos.

Ejercicio N° 3

Explique cómo afectan a la velocidad de reacción los siguientes cambios:

(a) la reducción del volumen del recipiente en una reacción en fase gaseosa.

(b) la adición de un inhibidor.

(c) la adición de una enzima específica.

(d) la disminución de la temperatura.

Ejercicio N° 4

(a) ¿Cuál es el significado del orden de una reacción química?

(b) Qué se entiende por molecularidad?

Ejercicio N° 5

¿De cuál de las siguientes propiedades depende la constante de velocidad de una reacción química? Justifique.

(a) concentración de reactivos.

(b) naturaleza de los reactivos.

(c) temperatura.

Ejercicio N° 6

Defina tiempo de vida media. Escriba la ecuación que relaciona el tiempo de vida media de una reacción de primer orden con la constante de velocidad.

Ejercicio N° 7

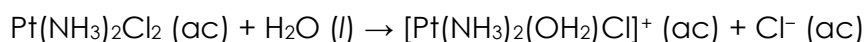
- (a) ¿Cuál es la utilidad del concepto de orden de reacción?
- (b) La ecuación de velocidad experimental de una cierta reacción está dada por la siguiente expresión: $v = k [A] [B]^3$
- ¿Cuál es el orden de reacción?
 - ¿Qué efecto tendrá sobre la velocidad de reacción el aumento al doble de la concentración de B?

Ejercicio N° 8

Deduzca la expresión de $t_{1/2}$ para reacciones de orden cero y de orden dos respecto al reactivo, para reacciones irreversibles y de un solo componente cinéticamente activo.

Ejercicio N° 9

En la sustitución del ion cloruro por agua en el agente quimioterapéutico cis-platino (empleado en el tratamiento de cáncer de próstata):



el estudio cinético arroja una ecuación de velocidad que presenta la siguiente expresión:

$$v = k [\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2] \quad k = 0,090 \text{ h}^{-1}$$

¿Cuál es el valor de la velocidad de reacción para una concentración de cis-platino = 0,018 M?
Rta.: $1,62 \times 10^{-3} \text{ M x h}^{-1}$.

Ejercicio N° 10

La siguiente reacción: $2 \text{NO} (\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{NOCl}(\text{g})$

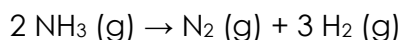
presenta una expresión de ley de velocidad experimental:

$$v = k [\text{NO}]^2 [\text{Cl}_2]$$

- (a) ¿Cuál es el valor de orden de reacción respecto al NO(g)? **Rta.:** dos.
- (b) ¿Cuál es el valor de orden de reacción respecto al Cl₂(g)? **Rta.:** uno.
- (c) ¿Cuál es el valor de orden de reacción total? **Rta.:** tres.

Ejercicio N° 11

La descomposición del amoníaco gaseoso sobre una superficie de Pt a 856°C se expresa mediante la siguiente ecuación química:



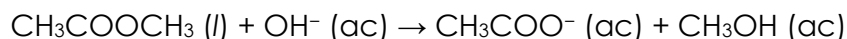
Los estudios cinéticos arrojaron una ley de velocidad experimental del tipo: $v = k [\text{NH}_3]^0$.

¿Cuál es el valor del orden de reacción respecto al reactivo: amoníaco (g)? **Rta.:** cero.

¿Cuál es el significado químico-físico de un orden reacción cero respecto a un reactivo?

Ejercicio N° 12

La siguiente es la reacción química de hidrólisis de acetato de metilo en medio alcalino:



De acuerdo a condiciones experimentales predeterminadas (concentración, fuerza iónica, etc.) se obtuvieron los siguientes datos cinéticos, trabajando a $T = 25^\circ\text{C}$:

Experimento	Concentraciones iniciales (M)		Velocidad inicial (M s^{-1})
	$[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_3]$	$[\text{OH}^-]$	
1	0,050	0,050	0,00034
2	0,050	0,10	0,00069
3	0,10	0,10	0,00137

- (a) Indique cómo varían los valores de velocidad de reacción con la modificación de la concentración de los reactivos (considerando que uno de ellos se mantiene constante).
(b) Exprese la ley de velocidad experimental:
(c) ¿En qué factor se ve afectado el valor de la velocidad cuando se duplican simultáneamente ambas concentraciones de reactivos? **Rta.:** $v_2 = v_1 \times 4$.
(d) ¿Cómo se modifica el valor de la velocidad, si la concentración de uno de los reactivos se duplica y el otro se reduce a la mitad? **Rta.:** no se modifica.
(e) ¿Cuál es el valor de k ? **Rta.:** $k = 0,137 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Ejercicio N° 13

La reacción: $\text{CO} (\text{g}) + \text{NO}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2 (\text{g}) + \text{NO} (\text{g})$

se estudió a 540 K, empleándose diferentes concentraciones iniciales de ambos reactivos:

Experimento	Concentraciones iniciales (M)		Velocidad inicial (M h^{-1})
	$[\text{CO}]$	$[\text{NO}_2]$	
1	$5,10 \times 10^{-4}$	$0,350 \times 10^{-4}$	$3,4 \times 10^{-8}$
2	$5,10 \times 10^{-4}$	$0,700 \times 10^{-4}$	$6,8 \times 10^{-8}$
3	$5,10 \times 10^{-4}$	$0,175 \times 10^{-4}$	$1,7 \times 10^{-8}$
4	$1,02 \times 10^{-3}$	$0,350 \times 10^{-4}$	$6,8 \times 10^{-8}$
5	$1,53 \times 10^{-3}$	$0,350 \times 10^{-4}$	$10,2 \times 10^{-8}$

Determine la ley de velocidad a partir de los datos y calcule el valor de la constante de velocidad.
Rta.: $1,90 \text{ M}^{-1} \text{ h}^{-1}$.

Ejercicio N° 14

Empleando los datos del ejercicio N° 13, determine el valor de la velocidad inicial cuando: $[\text{CO}] = 3,8 \times 10^{-4} \text{ M}$ y $[\text{NO}_2] = 0,650 \times 10^{-4} \text{ M}$. **Rta.:** $v = 4,69 \times 10^{-8} \text{ M h}^{-1}$.

Ejercicio N° 15

Para la reacción: $2 \text{NO (g)} + \text{O}_2 \text{(g)} \rightarrow 2 \text{NO}_2 \text{(g)}$ se determinaron valores de velocidades iniciales a 25°C para las siguientes concentraciones de reactivos:

Experimento	Concentraciones iniciales (M)		Velocidad inicial (M s ⁻¹)
	[NO]	[O ₂]	
1	0,020	0,010	0,028
2	0,020	0,020	0,057
3	0,020	0,040	0,114
4	0,040	0,020	0,227
5	0,010	0,020	0,014

Determine la ecuación de velocidad y calcule el valor de la constante de velocidad.

Rta.: $k = 7,07 \times 10^3 \text{ M}^{-2} \text{ h}^{-1}$.

Ejercicio N° 16

En una reacción del tipo $\text{A}_{(\text{g})} \rightarrow \text{B}_{(\text{g})}$ se evaluó la velocidad de reacción para concentraciones de A de 0,10 M y 0,040 M, en experimentos por separado.

¿Cuál será el orden de reacción si la relación entre la primera y segunda velocidad de reacción vale 6,25? **Rta.:** dos.

Ejercicio N° 17

Se han obtenido los siguientes datos para la reacción $\text{A} \rightarrow \text{Producto}$

$v, \text{M s}^{-1}$	0,020	0,016	0,013	0,010
[A], M	0,100	0,090	0,080	0,070

Determine el orden de reacción respecto de A. **Rta.:** dos.

Ejercicio N° 18

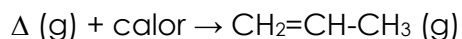
La velocidad de la siguiente reacción $\text{A} \rightarrow \text{B}$ vale $1,6 \times 10^{-2} \text{ M/s}$, para un valor de concentración de A = 0,35 M. Calcule la constante de velocidad si la reacción es:

a) de primer orden respecto al reactivo A. **Rta.:** $k = 0,0457 \text{ s}^{-1}$.

b) de segundo orden respecto al reactivo A. **Rta.:** $k = 0,131 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Ejercicio N° 19

El ciclopropano (C_3H_6 representado como Δ), antiguamente usado como anestésico en mezcla con oxígeno, es un compuesto muy inflamable. Cuando se calienta, este compuesto se reordena a propeno:



Sabiendo que $v = k [\text{ciclopropano}]$ y $k = 5,4 \times 10^{-2} \text{ h}^{-1}$, cuando la concentración inicial del ciclopropano vale 0,050 M, ¿cuántas horas deben transcurrir para que la concentración del compuesto disminuya a 0,010 M? **Rta.:** 29,8 h.

Ejercicio Nº 20

El agua oxigenada se descompone en presencia de hidróxido de sodio diluido a 20°C a través de una reacción de primer orden: $2 \text{H}_2\text{O}_2 (\text{ac}) \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} (\text{l}) + \text{O}_2 (\text{g})$

Sabiendo que $v = k [\text{H}_2\text{O}_2]$ y $k = 1,06 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, si la concentración de agua oxigenada vale 0,020 M, ¿cuál es la concentración de peróxido luego de transcurridos exactamente 100 min?

Rta.: 0,018 M.

Ejercicio Nº 21

El dióxido de nitrógeno (g) se descompone cuando se calienta:

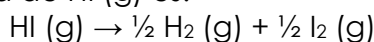


presentando la reacción química una dependencia de primer orden respecto al reactivo, con una constante de velocidad $= 3,6 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ (300°C). Una muestra de $\text{NO}_2 (\text{g})$ se coloca en un matraz y se calienta a 300°C durante 150 s.

- (a) ¿Qué fracción de la muestra inicial se encuentra presente después de transcurrido este tiempo? **Rta.:** 0,58.
- (b) ¿Cuánto tiempo se debe calentar una muestra de modo tal que el 99% de la muestra se descomponga? **Rta.:** 1279 s.

Ejercicio Nº 22

La descomposición en fase gaseosa de HI (g) es:



Sabiendo que $v = k [\text{HI}]^2$ y $k = 30 \text{ M}^{-1} \text{ min}^{-1}$ (443°C):

- (a) ¿Cuánto tiempo se requerirá para que la concentración de HI(g) decaiga desde 0,010 M a 0,0050 M a 443°C? **Rta.:** 3,33 min.
- (b) Calcule la concentración de HI (g) después de transcurridos 12 min si $[\text{HI}]_0 = 0,010 \text{ M}$.
Rta.: $[\text{HI}]_t = 2,17 \times 10^{-3} \text{ M}$.

Ejercicio Nº 23

Los siguientes datos corresponden a la descomposición de óxido de nitrógeno (V) en un dado solvente a 45°C:

$[\text{N}_2\text{O}_5], \text{ M}$	2,08	1,67	1,36	0,72
$t, \text{ min}$	3,07	8,77	14,45	31,28

Grafique: $[\text{N}_2\text{O}_5]$ vs t , $\ln[\text{N}_2\text{O}_5]$ vs t y $1/[\text{N}_2\text{O}_5]$ vs t .

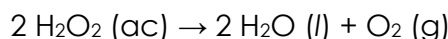
- (a) ¿Cuál es el orden de reacción respecto al reactivo? **Rta.:** uno.
- (b) ¿Cuál es el valor de la constante de velocidad para la reacción bajo estudio?
Rta.: $0,037 \text{ min}^{-1}$.

Ejercicio Nº 24

Una reacción de primer orden se completa en un 64,5% en 4,90 min a 25°C. ¿Cuál es el valor de la constante de velocidad? **Rta.:** $0,211 \text{ min}^{-1}$.

Ejercicio Nº 25

Dada la siguiente reacción:



con una dependencia de primer orden respecto al reactivo, y un valor de constante de velocidad de $1,06 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, calcule el valor de $t_{1/2}$. **Rta.:** 654 min.

Ejercicio N° 26

El tiempo de vida media de descomposición del bromuro de etilo, BrC_2H_5 (g) vale 650 s a 720°C , siendo el proceso de primer orden.

- (a) Calcule el valor de la constante de velocidad. **Rta.:** $1,066 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.
(b) Determine el tiempo necesario para que la concentración de bromuro de etilo descienda de 0,050 a 0,0125 M. **Rta.:** 1308 s.

Ejercicio N° 27

Para la reacción $\text{A}_{(\text{g})} \rightarrow \text{B}_{(\text{g})}$, la concentración de A desciende desde 4,0 a 2,5 mol L^{-1} en 10 s. Calcule la velocidad media de desaparición de A. **Rta.:** 0,15 M/s.

Ejercicio N° 28

El americio (Am) se emplea en los detectores de humo y en medicina para el tratamiento de ciertos tumores malignos. El isótopo del americio con un número de masa 241, (^{241}Am) presenta una constante de velocidad de decaimiento radioactivo de $0,0016 \text{ años}^{-1}$.

Por otra parte, el Iodo-125 empleado en estudios de funcionamiento de las glándulas tiroides, presenta una velocidad de decaimiento de $0,011 \text{ días}^{-1}$.

- a) ¿Cuál es el valor de $t_{1/2}$ de estos isótopos? **Rta.:** 433 años para Am-241 y 63 días para I-125.
b) ¿Cuál de los dos elementos decae más rápido? **Rta.:** I-125.

Ejercicio N° 29

La constante de velocidad de primer orden para la reacción: $\text{A} \rightarrow \text{B}$, ha sido evaluada a diferentes valores de temperaturas

$k \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$T(^{\circ}\text{C})$
10,6	10
47,4	20
162	30
577	40

Determine gráficamente la energía de activación de la reacción. **Rta.:** 97,4 kJ/mol.

Ejercicio N° 30

Las constantes de velocidad para algunas reacciones, que se llevan a cabo a temperatura ambiente, se duplican por $c/10^\circ\text{C}$ de aumento de temperatura. Suponga que una reacción se lleva a cabo a 295 K y 305 K ¿Cuál deberá ser el valor de la energía de activación para que la constante de velocidad se duplique con un cambio en 10°C ? **Rta.:** 51,85 kJ/mol.

QUÍMICA DE COORDINACIÓN

Ejercicio N° 1

Escriba la configuración electrónica de los siguientes cationes de metales de transición:
(a) Itrio(III) (b) Pt(II) (c) Rodio(III) (d) Vanadio(II) (e) Cerio(IV) (f) U(IV).

Ejercicio N° 2

Identifique dos iones metálicos de transición con las siguientes configuraciones electrónicas.
(a) $[\text{Ar}] 3d^6$ (b) $[\text{Ar}] 3d^5$ (c) $[\text{Ar}] 3d^{10}$ (d) $[\text{Ar}] 3d^8$

Ejercicio N° 3

Identifique a otro ion perteneciente a la primera serie de elementos de transición que cumpla con ser isoelectrónico con cada uno de los siguientes iones:

- | | |
|-----------------|----------------|
| (a) Hierro(III) | (b) Hierro(II) |
| (c) Zinc(II) | (d) Cromo(III) |

Ejercicio N° 4

Determine el estado de oxidación del metal central y la carga del complejo para cada uno de los siguientes compuestos de coordinación:

- a) $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
- b) $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$.
- c) $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]$
- d) $\text{Na}[\text{Cr}(\text{EDTA})]$
- e) $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Br}_2$
- f) $[\text{Cr}(\text{en})_3](\text{ClO}_4)_3$
- g) $\text{K}_4[\text{Ni}(\text{Ox})_3]$ (Ox = oxalato)
- h) $[\text{Pd}(\text{PH}_3)_4]\text{Cl}_2$
- i) $\text{K}_3[\text{TiF}_6]$
- j) $\text{Li}_3[\text{MoCl}_6]$

Ejercicio N° 5

Nombre los compuestos del ejercicio anterior, empleando las reglas de nomenclatura IUPAC.

Ejercicio N° 6

Escriba y nombre todos los complejos que se podrán formar con la siguiente fórmula general: $\text{Pt}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_4$. Indique además si serán especies catiónicas, aniónicas o neutras.

Ejercicio N° 7

Indique los números de coordinación y escriba la fórmula de cada uno de los siguientes complejos:

- | | |
|---|------------------------------|
| a) ion tetrahidroxozincato(II) | b) ion hexacianopaladato(IV) |
| c) ion dicloroaurato(I) | d) diaminodicloroplatino(II) |
| e) diaminotetraclorocromato(III) de potasio | |
| f) hexacianocromato(III) de hexaaminocobalto(III) | |
| g) nitrato de dibromobis(etilendiamina)cobalto(III) | |
| h) tetrafluoroniquelato(II) de litio | |
| i) cis-diacuodibromoplatino(II) | |
| j) aminotriclorozincato(II) de sodio | |

Ejercicio N° 8

Usando amoníaco y bromuro como ligandos:

- Escriba la fórmula de un complejo de cromo(III) hexacoordinado que no produce iones cuando se disuelve en agua.
- Deduzca una fórmula de un complejo hexacoordinado de cromo(III) que por disociación en agua, dé lugar a la formación de dos iones.
- Esquematice los complejos de los ítems a y b.

Ejercicio N° 9

Determine la configuración electrónica para cada uno de los siguientes complejos, indique el número de electrones desapareados, clasifique a cada uno en diamagnético o paramagnético.

- complejo de bajo espín $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$
- complejos de alto espín $[\text{CoF}_6]^{3-}$
- Determine la condición de espín $[\text{Ru}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$
- Determine la condición de espín $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$

Ejercicio N° 10

Una solución acuosa que contiene iones hexaacuahierro(II) presenta un color verde azulado. ¿Cuál será la configuración electrónica de este complejo, de alto o de bajo espín?

Ejercicio N° 11

De cada uno de los siguientes pares de complejos, escoja el que absorba a mayor longitud de onda:

- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$
- $[\text{FeF}_6]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$
- $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{CuCl}_4]^{2-}$

Justifique, empleando la Teoría del Campo Cristalino.

Ejercicio N° 12

Prediga el color que presentarán los siguientes complejos teniendo en cuenta los valores de longitudes de onda de absorción máxima en sus espectros de absorción

- $\text{trans-}[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]^+$ $\lambda_{\text{max}} = 680 \text{ nm}$
- $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ $\lambda_{\text{max}} = 570 \text{ nm}$
- $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ $\lambda_{\text{max}} = 498 \text{ nm}$

Ejercicio N° 13

Teniendo en cuenta los máximos de absorción de los complejos del ejercicio anterior; calcule el valor del desdoblamiento del campo cristalino para cada uno de los complejos.

Ejercicio N° 14

El ion complejo $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}(\text{ac})$ presenta un valor de momento paramagnético asociado a cuatro electrones desapareados; en tanto que el ion complejo $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}(\text{ac})$ es diamagnético. En forma semejante el $\text{CoF}_6^{3-}(\text{ac})$ es paramagnético, en cambio el $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}(\text{ac})$ presenta un valor de momento magnético nulo. ¿Cómo se justifican estas diferencias?

Ejercicio N° 15

Las configuraciones electrónicas d^3 y d^6 son favorables para la coordinación octaédrica, pero no para la tetraédrica. Explicar porque sucede esto en términos de la teoría de campo del ligando.

Ejercicio N° 16

Las soluciones que contienen el ion $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}(\text{ac})$ absorben a 520 nm; las que contienen el ion $[\text{CoCl}_6]^{4-}(\text{ac})$ absorben a 690 nm. ¿Qué colores espera observar para estas soluciones? ¿Por qué el máximo de absorción para el ion $[\text{CoCl}_6]^{4-}$ presenta un valor de longitud de onda mayor que el correspondiente al ion $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$?

Ejercicio N° 17

Dados los siguientes complejos:

- a) $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$
- b) $[\text{PtCl}_4]^{2-}$

¿Qué tipo de comportamiento magnético podrá predecirse para cada complejos si supone geometría tetraédrica o cuadrada planar?

Ejercicio N° 18

Asumiendo que el ion $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ es un complejo de bajo espín, ¿cuántos electrones desapareados presenta?

Ejercicio N° 19

Explique a qué se debe que los complejos octaédricos de Mn^{2+} (alto espín) presenten una coloración mucho menos intensa que los correspondientes a Cr^{3+} .

Ejercicio N° 20

Dos compuestos A y B presentan color rosa y responden a la fórmula molecular $\text{CoCl}_3\text{H}_2\text{O}(\text{NH}_3)_5$. Una solución del compuesto A reacciona con nitrato de plata (ac) para dar lugar a 3 moles de $\text{AgCl}(\text{s})$. Una solución del compuesto B, pierde un mol de agua por calentamiento a 110 °C. Además, el compuesto B genera 2 moles de $\text{AgCl}(\text{s})$, por reacción con $\text{AgNO}_3(\text{ac})$. Proponga las estructuras moleculares para los dos compuestos.

Ejercicio N° 21

Se han aislado especies con la siguiente composición:

- a) $\text{PdCl}_2(\text{P}(\text{CH}_3)_3)_4$: por disociación en agua da lugar a 3 moles de iones, 2 moles de iones Cl^- precipitan con $\text{Ag}^+(\text{ac})$.
- b) $\text{PdCl}_2(\text{P}(\text{CH}_3)_3)_3$: por disociación en agua da lugar a 2 moles de iones, 1 mol de iones Cl^- precipita con $\text{Ag}^+(\text{ac})$.
- c) $\text{PdCl}_2(\text{P}(\text{CH}_3)_3)_2$: por disociación en agua no da lugar a la formación de iones, ningún mol de ion Cl^- precipita con $\text{Ag}^+(\text{ac})$.
- d) $\text{KPdCl}_3(\text{P}(\text{CH}_3)_3)$: por disociación en agua da lugar a 2 moles de iones, ningún mol de ion Cl^- precipita con $\text{Ag}^+(\text{ac})$.
- e) K_2PdCl_4 : por disociación en agua da lugar a 3 mol de iones, ningún mol de ion Cl^- precipita con $\text{Ag}^+(\text{ac})$.

I- Escriba la fórmula de c/u de los compuestos, destacando la esfera de coordinación primaria.

II- ¿Cuál es el número de coordinación del ion Pd^{n+} en dichos compuestos?

Ejercicio N° 22

De tres ejemplos de compuestos de coordinación en sistemas biológicos.

Ejercicio N° 23

Se han sintetizado dos compuestos de fórmula $\text{CoBrSO}_4(\text{NH}_3)_5$. Uno de ellos, es un compuesto rojo que se disuelve en agua para dar lugar a una solución a partir de la cual, si se le adiciona una solución de nitrato de plata precipita $\text{AgBr}(s)$, en cambio, por agregado de solución de $\text{BaCl}_2(s)$ no se produce precipitado. El otro compuesto presenta un color violeta, produciendo un precipitado con $\text{BaCl}_2(ac)$ pero no con $\text{AgNO}_3(ac)$. Formule estructuras que podrían explicar el comportamiento de los dos compuestos. ¿Qué tipo de isomería presentan?

Ejercicio N° 24

Existen dos complejos de fórmula general $\text{CoCl}_3(\text{NH}_3)_4$. Cuando se los hace reaccionar con $\text{AgNO}_3(ac)$, los dos compuestos complejos dan lugar a un mol de cloruro de plata(s) por mol de complejo. Teniendo en cuenta que una de sus principales diferencias es que uno es de color verde y el otro violeta, discuta cual podrá ser la estructura de los dos complejos.

Ejercicio N° 25

¿Cuántos isómeros geométricos se pueden proponer para las siguientes especies:

- a) $[\text{CoCl}_4(\text{NH}_3)_2]^-$
- b) $[\text{CoCl}_3(\text{NH}_3)_3]$

Ejercicio N° 26

Los complejos de los metales de transición que contienen ligandos cianuro a menudo son de color amarillo, mientras que los que contienen agua frecuentemente son verdes o azules. Justifique la diferencia empleando la Teoría del Campo del Ligando.

Ejercicio N° 27

Prediga el número de electrones desapareados en los siguientes iones complejos:

- a) hexacianocromato(II)
- b) hexaacuocromo(II)