Pontificia Universidad Católica de Chile
Taller 4
QIM100E, 2024

Equilibrio Químico

Conceptos Generales

1. Indique si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas. Justifique el motivo de aquella/s que considere falsa/s.

a) Si el cociente de reacción (Q) es mayor a la constante de equilibro (K_c), la reacción procederá hacia los reactivos.

b) Si la reacción es exotérmica, un aumento en la temperatura desplazará el equilibrio hacia la formación de productos.

c) K_c y K_p tendrán el mismo valor si en un equilibrio en estado gaseoso la suma de los coeficientes estequiométricos de los reactivos y los productos es la misma.

d) El valor de la constante de equilibrio no depende de las concentraciones iniciales

a) Verdadero

b) Falsa. Según el principio de Le Chatelier, al considerar el calor como producto de una reacción exotérmica, el equilibrio se desplará hacia la izquierda para contrarrestar dicho cambio.

c) Verdadero.

d) Verdadero.

Principio de Le Châtelier

2. Al calentar yodo I_2 (g) en una atmosfera de dióxido de carbono (CO_2(g)), se produce monóxido de carbono (CO(g)) y pentaóxido de diyodo (I_2O_5(g)):

$$I_2(g) + 5CO_2(g) \rightleftharpoons 5CO(g) + I_2O_5\ (s)\ \ ;\ \Delta H = 1175\ kJ$$

Justifique el efecto que tendrán los cambios que se indican:

a) Disminución del volumen sobre el valor de la constante K_c
b) Adición de I_2 (g) sobre la cantidad de CO
c) Reducción de la temperatura sobre la cantidad de CO_2 (g)

a) No provoca cambios en el valor de la constante de equilibrio Kc, porque ésta solo depende de la temperatura.

b) Aumenta la cantidad de CO

c) Aumenta la cantidad de CO_2 (g) ya que es un proceso endotérmico (el calor se considera como reactante)

3. Determine hacia donde se desplazará el equilibrio, en cada una de las siguientes situaciones.

a) $CO\ (g) + H_2O \leftrightarrow CO_2\ (g)\ + H_2\ (g)$, Disminución de la presión total

b) $C\ (s) + CO_2(g) + calor\ \leftrightarrow 2CO\ (g)$, Aumento de la temperatura

c) $CaCO_3\ (s) \leftrightarrow CaO(s) + CO_2\ (g)$, Eliminaciónde CO_2

d) $N_2\ (g) + 3H_2(g) \leftrightarrow 2\ NH_3\ (g)$, Aumento de la concentración de $NH_3(g)$

e) $2NOBr\ (g) \leftrightarrow 2NO(g) + Br_2(g)$, Disminución de la presión total

a) Se mantiene por igual número de moles

b) Al ser endotérmica, el equilibrio se desplazará hacia la derecha

c) Disminuye la concentración de producto, por ende el equilibrio se desplazará hacia la derecha para producir más CO_2

d) Se desplazará hacia la izquierda para reducir la concentración del producto y restablecer el equilibrio

e) Si se disminuye la presión total se favorece el lado con mayor número de moles de gas, por lo que se desplazará hacia la derecha.

4. En un recipiente cerrado se establece el siguiente equilibrio:

$$2HgO\ (s) \rightleftharpoons Hg(l) + O_2(g)\ ;\ \Delta H > 0$$

a) Escriba las expresiones de las constantes K_c y K_p
b) ¿Cómo afecta al equilibrio un aumento de la presión parcial de oxígeno?
c) ¿Qué le ocurrirá al equilibrio cuando se aumente la temperatura?

a) Considerando que óxido de mercurio (HgO) y el mercurio (Hg) son sustancias puras, solo se considera el oxígeno en la ecuación, por ende:

$$K_c = [O_2] \qquad K_p = [O_2]$$

b) Aumenta la concentración de uno de los productos, por ende el equilibrio se desplaza hacia la izquierda.
c) Al ser exotérmica, al aumentar la temperatura se favorece la formación de productos.

K_c, K_p y concentraciones en equilibrio

5. Un recipiente de 306 ml contiene a 35 °C una mezcla en equilibrio de 0.384 g de NO_2 y 1.653 g de N_2O_4. Determinar:

a) La presión en el recipiente y la densidad de la mezcla
b) El valor de K_c y K_p para la reacción $N_2O_4\ (g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$

Datos: R=0.08206 $\frac{\text{atm L}}{\text{mol K}}$; Masas atómicas N=14 g mol^{-1} O=16 g mol^{-1}

La reacción en equilibrio es:

$$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$$

En el momento de equilibrio, las concentraciones de NO_2 y N_2O_4 son respectivamente 0.027 M y 0.058 M

a) A partir de la ecuación de los gases ideales, podemos obtener la presión, ya que conocemos el número de moles y en las condiciones en que se encuentran. La presión será 2.172 atm. Al ser la densidad=masa/volumen, la densidad de la mezcla será 6.65 g/L.

b) Al ser:

$$K_c = \frac{[NO]^2}{[N_2O_4]}$$

Sustituyendo las concentraciones molares de ambos, resulta $K_c = 0.0127$. Al ser $K_p = K_c$

$(RT)^{\Delta n° \text{ moles}}$ y $\Delta^{n° \text{ moles}} = 1$, el valor de K_p será 0.3201

6. La constante de equilibrio Kc para la reacción gaseosa:

$$H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2IH$$

Vale 55.3 a 700 K. Se pide:

a) Decir lo que ocurrirá al mezclar a dicha temperatura, en un recipiente cerrado, estas tres sustancias a las presiones iniciales siguientes: IH=0.7 atm; H_2 = 0.02 atm; I2=0.02 atm.

b) ¿Cuáles serán las respectivas presiones parciales de equilibrio?

(a) Al ser: $K_p = K_c$ x (RT) Δn donde Δn = n° moles finales – n° moles iniciales = 2 – (1 + 1) = 0, por lo que Kp = Kc; luego:

$$K_{c(700)} = K_{p(700)} = \frac{P_{pIH}^2}{P_{pI_2} x\ P_{pH_2}} = 53.5$$

$K_p(700)$ en el equilibrio ha de mantenerse constante en 55.3. Si hacemos el cálculo de Kp con las presiones parciales iniciales obtenemos:

$$\frac{0.70^2}{0.02^2} = 122.5$$

El valor es bastante mayor que 55.3. Para que 1225 disminuya hasta el valor de equilibrio 55.3 deberá disminuir la P_{pIH} o aumentar las de P_{pI2} y P_{pH2}; es decir, la reacción $H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2IH$ transcurrirá de derecha a izquierda hasta alcanzar la situación de equilibrio en donde se cumplirá que:

$$K_p = 55.3 = \frac{P_{pIH}^2}{P_{pI_2} x\ P_{pH_2}}$$

b) Del enunciado del ejercicio y del apartado anterior se pueden plantear las siguientes condiciones iniciales y de equilibrio (en atmósferas):

	H_2 (g)	+	I_2 (g)	⇌	2HI (g)
(inicial)	0.02		0.02		0.70
(equilibrio)	0.02 + x		0.02 + x		0.70 – 2x

Luego:

$$55.3 = K_{p(700)} = \frac{(0.70 - 2x)^2}{(0.02 + x)(0.02 + x)}$$

En donde: x = 0.0584 atm, por lo que las presiones parciales en el equilibrio serán:

P_{pIH} = 0.583 atm ; P_{pI2} = 0.0784 atm ; P_{pH2} = 0.0784

7. Para la reacción en equilibrio $SO_2Cl_2(g) \rightleftharpoons SO_2(g) + Cl_2(g)$ la constante es K_p = 2.4 a 375 K. A dicha temperatura se introducen 0.05 moles de SOClen un recipiente cerrado de 1 L de capacidad. Una vez alcanzado el equilibrio calcule:
a) La constante K_c y las presiones parciales de cada componente de la mezcla.
b) Razone si aumentará la producción de SO_2 al disminuir el volumen del recipiente
Datos: R = 0,082 0.082 $\frac{\text{atm L}}{\text{K mol}}$; Masas atómicas: Cl = 35.5; Mn = 54.9 g mol^{-1}; O =16.0 g mol^{-1}

a) y b) se escribe el equilibrio que tienen lugar, especificando concentraciones iniciales y en el momento del equilibrio (se hallan dividendo moles por volumen total en litros), llamando α al porcentaje disociado en tanto por uno:

	SO_2Cl_2 (g)	⇌	SO_2 (g)	+	Cl_2 (g)
[] inicial	0.05		--		
[] equilibrio	$0.05 \cdot (1-\alpha)$		$0.05 \cdot \alpha$		$0.05 \cdot \alpha$

Se hallan los moles totales en el equilibrio, en función de α:
N totales = $0.05 \cdot (1 - \alpha) + 0.05 \cdot \alpha + 0.05 \cdot \alpha = 0.05 \cdot (1 + \alpha)$
La expresión que relaciona Kp con Kc es:
$K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta n}$

De donde sustituyendo y despejando se obtiene el valor de Kc:
$2.4 = K_c \cdot (0.082 \cdot 375)^{2-1}$

De donde sustituyendo y despejando se tiene el valor de Kc:
$2.4 = K_c \cdot (0.082 \cdot 375)^{2-1}$
$K_c = 0.078$

Se sustituye en la expresión de Kc:
$K_c = ([SO_2] \cdot [Cl_2] / [SO_2Cl_2]$
$K_c = [0.05 \cdot \alpha]2 / 0.05 \cdot (1- \alpha) = 0.078$

Se obtiene una ecuación de 2° grado, cuya solución válida será:
α = 0.692 = 69.2 %

Se despeja el valor de P total en el recipiente, gracias a la ecuación de los Gases Ideales:
P total = (n totales · R · T) / V

Ahora, conocido el valor de α, se hallan los moles totales:
n totales = 0.05 · (1 – 0.692) + 2 · 0.05 · 0.692 = 0.084 moles

Y se sustituyen para determinar la P total de la mezcla:
P total = (0.084 · 0.082 · 375) / 1 = 2.583 atm

Ya se está en disposición de conocer las presiones parciales, basta con multiplicar la presión total por la fracción molar de cada especie, la cual se halla dividiendo sus moles en el equilibrio entre los moles totales:

x SO_2 = x Cl_2 = (0.05 · 0.692) / 0.084 = 0.40
x SO_2Cl_2 = (0.05 · (1 - 0.692)) / 0.084 = 0.19
P SO_2 = P Cl_2 = 0.40 · 2.583 = 1.033 atm
P SO_2Cl_2 = 0.19 · 2.583 = 0.49 atm

8. Al calentar el pentacloruro de antimonio se disocia en tricloruro de antimonio y cloro. A 182°C y presión de 1 atm se disocia en un 29,2%. Calcúlense las K_p y K_c para la disociación de dicho compuesto a esta temperatura, así como la presión a la cual se disociará en un 60 %.

$$SbCl_5 \rightleftharpoons SbCl_3 + Cl_2$$

a) El equilibrio que tendrá lugar será de la forma:

	$SbCl_5$	⇌	$SbCl_3$	+	Cl_2
Equilibrio	1- 0.292		0.292		0.292

$$Kp = \frac{P_pSbCl_3 \cdot P_pCl_2}{P_pSbCl_5} = \frac{X_{SbCl_3} \cdot P_T \cdot X_{Cl_2} \cdot P_T}{X_{SbCl_5} \cdot P_T}$$

(recuerda que $P_{parcial} = P_{total} \cdot X \cdot$ fracción molar)

$$X_{SbCl_3} = X_{Cl_2} = \frac{n° \, moles \, SbCl_3}{n° \, moles \, totales} = \frac{n° \, moles \, Cl_2}{n° \, moles \, totales} = \frac{0.292}{1 - 0.292 + 0.292 + 0.292} = 0.226$$

$$X_{SbCl_3} = 1 - X_{SbCl_3} - X_{Cl_2} = 1 - (2 \cdot 0.226) = 0.548$$

Luego nos queda que:

$$K_p = \frac{0.226 \cdot 0.226 \cdot 1}{0.548} = 9.32 \cdot 10^{-2} atm$$

Sabiendo que $Kp = Kc \cdot (RT)^{\Delta n}$ y que Δn = 2-1 = 1 podemos sustituir los valores

$$K_c = \frac{K_p}{R \cdot T} = \frac{9.32 \cdot 10^{-2}}{0.082 \cdot 455} = 2.5 \cdot 10^{-3} mol/litro$$

Pontificia Universidad Católica de Chile
Taller 4
QIM100E, 2024

9. En el sistema en equilibrio $CO\,(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons COCl_2$ las concentraciones son [CO] = 2 mol/L, [Cl_2] = 2 mol/L, [$COCl_2$] = 20 mol/L. Calcula la concentración de todos los componentes cuando:

a) Se añade 1 mol/L de cloro, b) se duplica el volumen respecto del caso inicial; c) se duplica la presión respecto del caso inicial.

a) Aplicamos la LAM al equilibrio: $K_c = \frac{[COCl_2]}{[Cl_2][CO]} = \frac{20}{2 \cdot 2} = 5$

Si añadimos 1 mol/L de Cl2 al equilibrio, el sistema se desplaza según Le Chatelier de la siguiente forma:

CO (g)	+	Cl_2 (g)	⇌	$COCl_2$ (g)
2 - x		3 - x		20 + x

Aplicamos de nuevo la LAM para calcular x:

$$K_c = \frac{[COCl_2]}{[Cl_2][CO]} = \frac{(20 + x)}{(2 - x) \cdot (3 - x)} = 5$$

Despejando resulta x = 0.42, por lo que: [CO] = 2 – 0.42 = 1.58 mol/L
[Cl_2] = 3 – 0.42 = 2.58 mol/L
[$COCl_2$] = 20 + 0.42 = 20.42 mol/L

b) Al duplicar el volumen del sistema, las concentraciones se hacen la mitad [CO] = 1 mol/L, [Cl2] = 1 mol/L, [COCl2] = 10 mol/L, y el equilibrio se desplaza hacia donde hay mayor número de moles, en nuestro caso hacia la izquierda según la reacción estequiométrica:

CO (g)	+	Cl_2 (g)	⇌	$COCl_2$ (g)
1 + x		1 + x		10 - x

Aplicamos de nuevo la LAM para calcular x:

$$K_c = \frac{[COCl_2]}{[Cl_2][CO]} = \frac{(10 + x)}{(1 + x) \cdot (1 + x)} = 5$$

Despejando resulta x = 0.39, por lo que: [CO] = 1 + 0.39 = 1.39 mol/L
[Cl_2] = 1 + 0.39 = 1.39 mol/L
[$COCl_2$] = 10 - 0.39 = 9.61 mol/L

c) Duplicar la presión es lo mismo que reducir el volumen a la mitad, por lo que las concentraciones se hacen el doble [CO] = 4 mol/L, [Cl2] = 4 mol/L, [COCl2] = 40 mol/L, y el equilibrio se desplaza hacia donde hay menor número de moles, en nuestro caso hacia la derecha según la reacción estequiométrica:

CO (g)	+	Cl_2 (g)	⇌	$COCl_2$ (g)
4 - x		4 - x		40 + x

Aplicamos de nuevo la LAM para calcular x:

$$K_c = \frac{[COCl_2]}{[Cl_2][CO]} = \frac{(40+x)}{(4-x)\cdot(4-x)} = 5$$

Despejando resulta x = 1.13, por lo que:
$[CO] = [Cl_2] = 4 - 1.13 = 2.87$ mol/L
$[COCl_2] = 40 + 1.13 = 41.13$ mol/L

Grado de disociación, K_p y K_c

10. En un recipiente de 250 mL se introducen 0.45 g de N_2O_4 (g) y se calienta hasta 40°C, disociándose el N_2O_4(g) en un 42% al alcanzar el siguiente equilibrio: $N_2O_2 \leftrightarrows 2NO_2$ (g)

a) Calcule la constante K_c del equilibrio.
b) Determine la presión total en el equilibrio y el valor de K_p

Datos: R = 0,082 0.082 $\frac{\text{atm L}}{\text{K mol}}$; Masas atómicas relativas: N = 14 g mol^{-1}; 0 = 16 g mol^{-1}

a) Los moles que se introducen en el reactor son: $n = \frac{gramos}{masa\ molar} = \frac{0.46\ g}{92\ g\ mol^{-1}} = 0.005\ moles$
Siendo el 42% los moles de N2O4 que se disocian, los moles al inicio y en el equilibrio son:

	N_2O_4 (g)	⇌	$2NO_2$ (g)
Moles iniciales	0.005		0
Moles en el equilibrio	0.005 · (1 - 0.42)		2 · 0.005 · 0.42
	0.0029		0.0042

Las concentraciones de ambos gases en el equilibrio son:

$$[N_2O_4] = \frac{0.0029\ moles}{0.25\ L} = 0.0116\ M; \qquad [NO_2] = \frac{0.0042\ moles}{0.25\ L} = 0.0168\ M$$

Sustituyendo estas concentraciones en la constante de equilibrio K_c:

$$K_c = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]} \Longrightarrow \frac{0.0168^2 M}{0.0116\ M} = 0.024$$

b) Los moles totales en el equilibrio son: 0.0029 moles + 0.0042 moles = 0.0071 moles, que llevados a la ecuación de estado de los gases ideales, despejando la presión y operando, se obtiene el valor de la presión totale en el equilibrio:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \Longrightarrow \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{0.0071\ moles \cdot 0.082\ atm \cdot L \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} \cdot 313\ K}{0.25\ L} = 0.73\ atm$$

El valor de K_p se obtiene de la relación: $Kp=Kc \cdot (R \cdot T)^{\Delta n}$, siendo Δn la diferencia de moles entre productos y reactivos, es decir, $\Delta n = 2 - 1 = 1$. Luego, el valor de K_p es:

Pontificia Universidad Católica de Chile
Taller 4
QIM100E, 2024

$$K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta n} = 0.024\ moles \cdot L^{-1} \cdot (0.082\ atm \cdot L \cdot\ moles^{-1} \cdot\ L^{-1} \cdot 313\ K)^1 = 0.062\ atm$$

Equilibrio ácido-base

11. Dadas las especies: NH_3, CN^-, HI, HS^-. Escribir reacciones que justifiquen su carácter ácido o básico, en disolución acuosa, e identifica en cada reacción los pares ácido-base conjugados.

$$\underset{\text{B.1}}{NH_3} + \underset{\text{A.2}}{H_2O} \Leftrightarrow \underset{\text{A.1}}{NH_4^+} + \underset{\text{B.2}}{OH^-} \qquad \underset{\text{B.1}}{CN^-} + \underset{\text{A.2}}{H_2O} \Leftrightarrow \underset{\text{A.1}}{HCN} + \underset{\text{B.2}}{OH^-}$$

$$\underset{\text{A.1}}{HI} + \underset{\text{B.2}}{H_2O} \Leftrightarrow \underset{\text{B.1}}{I^-} + \underset{\text{A.2}}{H_3O^+} \qquad \underset{\text{A.1}}{HS^-} + \underset{\text{B.2}}{H_2O} \Leftrightarrow \underset{\text{B.1}}{S^{2-}} + \underset{\text{A.2}}{H_3O^+}$$

$$\underset{\text{B.1}}{HS^-} + \underset{\text{A.2}}{H_2O} \Leftrightarrow \underset{\text{A.1}}{H_2S} + \underset{\text{B.2}}{OH^-}$$

12. Hallar el pH en: a) una disolución 0.2 M de hidróxido de sodio. b) una disolución 0.05 M de ácido nítrico. c) de una disolución 0.1 M de hidróxido de calcio

El NaOH, el HNO3 y el Ca(OH)2 son electrolitos fuertes, por ello en disolución acuosa, puede considerarse que se disocian icónicamente en su totalidad:

a) NaOH es una base de Arrhenius: $NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$

$$pOH = -\log(OH^-) = -\log 0.2 \qquad pH = 14 - pOH = 14 + \log(OH^-) = 13.3$$

b) $HNO_3 \rightarrow NO_3^- + H^+$ $\qquad pH = -\log(H^+) = -\log 0.05 = 1.3$

c)

	$Ca(OH)_2$	$\rightarrow$	Ca^{2+}	+	$2OH^-$
I)	0.1		-		-
F)	-		0.1		0.2

$$pOH = -\log 0.2 \qquad pH = 14 + \log 0.2 = 13.3$$

13. ¿A qué concentración tendrá el pH=3 una disolución de ácido metanoico cuya constante de acidez es 1.77 x 10^{-4}?, ¿cuánto valdrá el grado de disociación?

$$\mathrm{HCOOH\,(aq) \Leftrightarrow HCOO^-(aq) + H^+(aq)}$$

$$HCOOH_{(aq)} \Leftrightarrow HCOO^-{}_{(aq)} + H^+{}_{(aq)}$$

I)	c	-	-
Eq)	$c(1-\alpha)$	$c\alpha$	$c\alpha$

$$pH = -logc\alpha = 3 \quad c\alpha = 10^{-3} = 0.001\ mol/L$$

$$1.77 \cdot 10^{-4} = \frac{0.001^2}{c - 0.001} = c = 0.00665 \frac{mol}{L} \qquad a = \frac{0.001}{0.00665} = 0.15 \Rightarrow 15\%$$

pH

14. El pH de una disolución de un ácido monoprótico (HA), de concentración 5x10^{-3} M vale 2,3. ¿Se trata de un ácido fuerte o débil? Razonar la respuesta.

Si se trata de un ácido fuerte estará completamente disociado en agua:

$$HA(ac) \xrightarrow{H_2O} H^+{}_{(ac)} + A^-{}_{(ac)} \Rightarrow \left[H^+{}_{(ac)}\right] = \left[HA_{(ac)}\right] = 5.10^{-3} M$$

$$pH = -\log\left[H^+{}_{(ac)}\right] = -log\ 5.10^{-3} M = 2.3$$

Por lo tanto, el ácido es fuerte.

15. Calcule el pH de la disolución resultante de diluir 200 mL de una disolución acuosa de etilamina, $C_2H_5NH_2$, de concentración 0,1 M con agua hasta un volumen final de la disolución de 1 L.

Dato: K_b ($C_2H_5NH_2$) = 4.3 x 10^{-4}

Como se toman inicialmente 200 mL de disolución 0.1 M, tendremos 0.02 moles de $C_2H_5NH_2$. Como se diluyen a 1 L, la concentración inicial de la etilamina utilizada será 0.02 M.

Las aminas tienen carácter básico debido al par no compartido del nitrógeno que puede captar un protón de agua:

$C_2H_5NH_2(ac)$	+	H_2O	⇄	$C_2H_5NH_3{}^+(ac)$	+	$OH^-(ac)$
$(c-x)$				x		x

$$Kb = \frac{[C_2H_5NH_3{}^+][OH^-]}{[C_2H_5NH_2]} = \frac{x^2}{c-x} \approx \frac{x^2}{c} = 4.3 \cdot 10^{-4} = \sqrt{8.6 \cdot 10^{-4}} = 2.9 \cdot 10^{-3}$$

$$[OH^-] = x = 2.9 \cdot 10^{-3}$$

$$pOH = -\log[OH^-] = -\log(2.9 \cdot 10^{-3}) = 2.5$$

$$pH = 14 - pOH = 14 - 2.5 = 11.5$$

Pontificia Universidad Católica de Chile
Taller 4
QIM100E, 2024

16. Dado los cuatro compuestos que se muestran en la tabla:

HCOOH	$pK_a = 3.74$
C_6H_5-COOH	$pK_a = 4.20$
CH_3-CH_2-COOH	$pK_a = 4.88$
C_6H_5-OH	$pK_a = 9.88$

a) Ordene justificadamente los compuestos de menor a mayor carácter ácido

El carácter ácido indica la tendencia a ceder protones y se mide a través de la constante de acidez asociada al equilibrio de disociación del ácido. Como $pK_a = -\log K_a$, a menor K_a mayor será el carácter ácido.

El orden creciente de carácter ácido sería: C_6H_5-OH < CH_3-CH_2-COOH < C_6H_5-COOH < HCOOH

b) Justifique numéricamente cuál es más débil como ácido que su base conjugada como base

La constante de la base conjugada se obtiene a partir de la relación entre K_a y K_b: $K_b = K_w/K_a = 10^{-14}/K_a$

$pKb = 14 - pK_a$

HCOOH: $pK_a = 3.74$ $pK_b = 10.26$ C_6H_5-COOH: $pK_a = 4.20$ $pK_b = 9.80$

CH_3-CH_2-COOH: $pK_a = 4.88$ $pK_b = 9.12$ C_6H_5-OH: $pK_a = 9.88$ $pK_b = 4.12$

Será más débil como ácido que su base conjugada como base, el C_6H_5-OH, porque es el único caso en el que se cumple que Kb<Ka

17. Para las siguientes soluciones de ácidos débiles a 25 °C:

i.- HCN 0.10 M, $K_a = 7.4 \times 10^{-10}$
ii.- HNO_2, $[H^+] = 3.3 \times 10^{-3}$

a) Escribe las ecuaciones de disociación
b) Calcula pH y pOH. ¿Cuál de ellos tiene mayor acidez?

a) $HCN\,(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + CN^-(aq)$ $HNO_2\,(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + NO_2{}^-(aq)$

b)

Para HCN:

$$K_a = \frac{[H^+][CN^-]}{[HCN]}$$

$$7.4 \cdot 10^{-10} = \frac{x^2}{0.10 - x}$$

$$Asumimos\ que\ 0.10 - x \approx 0.10$$

$$7.4 \cdot 10^{-10} = \frac{x^2}{0.10}$$

$$x^2 = 7.4 \cdot 10^{-11}$$

$$x = \sqrt{7.4 \cdot 10^{-11}} = 8.6 \cdot 10^{-6} M = [H^+]$$

$$pH = -log[H^+] = -log(8.6 \cdot 10^{-6}) = 5.07$$
$$pOH = 14 - pH = 14 - 5.07 = 8.93$$

Para HNO_2:

$$pH = -\log(3.3 \cdot 10^{-3}) = 2.48$$
$$pOH = 14 - pH = 14 - 2.48 = 11.52$$

La solución de HNO_2 es más ácida

Cálculo de concentraciones en equilibrio

18. El ácido acetilsalicílico, $C_9O_4H_8$, abreviado HA, es un ácido monoprótico débil cuya constante de acidez es Ka=2,64 10^{-5} mol/L. Calcule el pH de una disolución preparada disolviendo una tableta de aspirina de 0.5 g en un vaso con 100 cm^3 de agua (se disuelve completamente).

Un mol de aspirina son 180 g
La concentración inicial de ácido en la disolución es:

$$c = \frac{n}{V(L)} = \frac{\left(\frac{0.5}{180}\right) mol}{0.1\ L} = 0.028 \frac{mol}{L} = 0.028\ M$$

La única fuente a considerar de iones hidronio es la ionización del ácido acetilsalicílico ya que los que provienen de la autoprotólisis del agua se puede despreciar, al ser $K_a(HA) >> K_{H2O}$

Por lo tanto el único equilibrio a tener en cuenta es la ionización del citado ácido:

	$HA(aq)$ +	$H_2O(l)$ ⇆	$A^-(aq)$ +	$H_3O^+(aq)$
Concentración inicial	c		–	–
Cambios	-x		+x	+x
Concentración equilibrio	c - x		x	x

Sustituyendo en la expresión de la constante de equilibrio, tenemos:

$$Ka = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} = \frac{x \cdot x}{c - x} = \frac{x^2}{0.028 - x}$$

Como $[HA]0 >> K_a$ (HA) podemos hacer la aproximación:

$$0.028\ M - x \approx 0.028\ M$$

$$K_a = \frac{x^2}{0.028} = 2.64 \cdot 10^{-5} \Rightarrow x = 8.6 \cdot 10^{-4} M$$
$$pH = -\log[H_3O] = -\log x = -log\ 8.6 \cdot 10^{-4} M = 3.1$$

19. La droga cocaína es un alcaloide. Los alcaloides se detectan por su sabor amargo, que es una indicación de sus propiedades básicas. La cocaína, $C_{17}H_{21}O_4$, es soluble en agua hasta 0.17 g mL^{-1} y la disolución saturada tiene un pH=10.08. ¿Cuál es el valor de K_b para la cocaína?

$$C_{17}H_{21}O_4N\,(ac) + H_2O\,(l) \leftrightarrows C_{17}H_{21}O_{14}NH^+\,(ac) + OH^-(ac)$$

Respuesta: 2.68 x 10^{-8}

20. Hallar el pH y las concentraciones finales de todas las especies presentes en una disolución 0.8 M de nitrito de calcio (K_a(ácido nitroso)=4x10^{-4})

	$Ca(NO_2)_2\,(aq)$	→	$Ca^{2+}\,(aq)$	+	$2\,NO_2^-\,(aq)$
I)	0.8		–		–
F)	–		0.8		$2 \cdot 0.8 = 1.6$

Por ser el anión nitrito la base conjugada del ácido nitroso, que es débil, sufrirá hidrólisis, según el equilibrio:

	$NO_2^-(aq)$	+	H_2O	⇔	$HNO_2(aq)$	+	$OH^-(aq)$
I)	1.6				–		–
Eq)	$1.6 - x$				x		x

$$Kh = \frac{10^{-14}}{4 \cdot 10^{-14}} = \frac{x \cdot x}{1.6 - x} \Rightarrow como: 1.6 - x \approx 1.6 \Rightarrow x^2 = 4 \cdot 10^{-11} \Rightarrow x = 6.3 \cdot 10^{-6}$$

$$[Ca^{2+}] = 0.8\,M \qquad [NO^-{}_2] \approx 1.6\,M \qquad [HNO_2] = [OH^-] = 6.3 \cdot 10^{-6} M \Rightarrow pOH = 5.2 \Longrightarrow pH = 8.8$$

pH de sales

21. Calcular el pH de una disolución de cloruro de amonio 2 M y el grado de hidrolisis de la sal [K_b (NH_3) = 1.8 x 10^{-5}]

$$NH_4Cl + H_2O \rightarrow NH_4^+(ac) + Cl^-(ac)$$

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftarrows NH_3 + H_3O^+$$

$$K_h = \frac{K_w}{K_b} = \frac{1.0 \cdot 10^{-14}}{1.8 \cdot 10^{-5}} = 5.56 \cdot 10^{-10}$$

$$K_h \frac{x \cdot x}{2} = \frac{x^2}{2}$$

$$x^2 = K_h \cdot 2 = 5.56 \cdot 10^{-10} \cdot 2 = 1.112 \cdot 10^{-9}$$
$$x = \sqrt{1,112 \cdot 10^{-9}} \approx 3.33 \cdot 10^{-5}$$
$$\alpha = \frac{x}{2} = \frac{3.33 \cdot 10^{-5}}{2} = 1.665 \cdot 10^{-5}$$

pH

$$[H_3O^+] = 3.33 \cdot 10^{-5}\ M$$
$$pH = -log[H_3O^+] = -log(3.33 \cdot 10^{-5}) \approx 4.48$$

22. Calcule el pH y pOH de una disolución 0,2 mol/L de una sal de nitrato de amonio (NH_4NO_3), sabiendo que $K_a(NH_4^+) = 5,6 \times 10^{-10}$.

$$NH_4NO_4 \rightarrow {NH_4}^+ + {NO_3}^-$$
$${NH_4}^+ + H_2O \leftrightarrow NH_3 + H_3O^+$$

Concentración usando Ka

$$Ka = \frac{[NH_3][H_3O^+]}{{NH_4}^+} = \frac{x \cdot x}{0.2 - x} \approx \frac{x^2}{0.2}$$

$$K_a = \frac{x^2}{0.2}$$
$$x^2 = K_a \cdot 0.2 = 5.6 \cdot 10^{-10} \cdot 0.2 = 1.12 \cdot 10^{-10}$$
$$x = \sqrt{1.12 \cdot 10^{-10}} \approx 1.0.6 \cdot 10^{-5}$$

pH y pOH

$$pH = -\log[H_3O^+] = -\log(1.0.6 \cdot 10^{-5}) \approx 4.97$$
$$pOH = 14 - 4.97 = 9.03$$

Disoluciones amortiguadoras

23. Calcule el pH de una disolución formada por CH_3COONa 0.05 M y CH_3COOH 0.1 M ¿Cuál sería el pH de esta solución si se diluye 10 veces?

$$C1 \cdot V1 = C2 \cdot V2$$

Para el ácido:

$$0.1\ M \cdot 1 = x \cdot 10$$
$$x = 0.01\ M$$

Para la sal:

$$0.05\ M\ \cdot\ 1 = x \cdot 10$$
$$x = 0.005\ M$$

$$pH = pKa + log\frac{[sal]}{[ácido]}$$
$$pH = 4.75 + log\frac{[0.005]}{[0.01]}$$
$$pH = 4.75 + log\ 0.5$$
$$pH = 4.75 + 0.3$$

$$pH = 5.05$$

24. Demuestre como preparar 250 ml de una disolución tampón oxalato 0.2 M y pH 1.5 (K_a: 6.5 x 10^{-2} ; PM ácido: 90 g mol^{-1}; PM sal COONa: 112 g mol^{-1})

Paso 1

$$pH = pKa + log\frac{[sal]}{[ácido]}$$
$$1.5 = -\log[6.5 \cdot 10^{-2}] + log\frac{[sal]}{[ácido]}$$
$$1.5 = 1.18 + log\frac{[sal]}{[ácido]}$$
$$0.32 = + log\frac{[sal]}{[ácido]}$$
$$\frac{[sal]}{[ácido]} = 2.08$$

Paso 2

$$[sal] + [ácido] = M$$
$$[sal] + [ácido] = 0.2$$
$$[sal] = 0.2 - [ácido]$$

Paso 3

$$\frac{[sal]}{[ácido]} = 2.08$$
$$[sal] = 0.2 - [ácido]$$
$$0.2 - [ácido]/[ácido] = 2.08$$
$$0.2 - [ácido] = 2.08\ [ácido]$$
$$0.2 = 3.08\ [ácido]$$
$$0.2/3.08 = [ácido]$$
$$[ácido] = 0.064\ M$$
$$[sal] = 0.2\ M - [ácido] = 0.2 - 0.064 = 0.136\ M$$

Paso 4

$$Ácido\ (HOOC - COOH)$$
$$M = \frac{\frac{g}{PM}}{V}$$
$$0.064\ M = \frac{\frac{g}{90\ g/mol}}{0.25\ L}$$

$$0.064\frac{mol}{L}\cdot 0.25\ L\cdot 90\frac{g}{mol}=g$$
$$g=1.44\ g\ de\ ácido$$

$$Sal\ (HOOC-COONa)$$
$$M=\frac{\frac{g}{PM}}{V}$$
$$0.136\ M=\frac{\frac{g}{112\ g/mol}}{0.25\ L}$$
$$0.136\frac{mol}{L}\cdot 0.25\ L\cdot 112\frac{g}{mol}=g$$
$$g=3.81\ g\ de\ ácido$$