

1. Aspectos generales

1.1. Equilibrio Químico

Es el estado que alcanza cualquier reacción reversible después de suficiente tiempo. Se caracteriza porque no se observan cambios físicos (macroscópicos) en el sistema. Sin embargo no es un estado estático sino dinámico. La conversión de reactivos en productos (reacción directa) y la conversión de productos en reactivos (reacción inversa) ocurren simultáneamente y a igual velocidad.

Para que exista equilibrio químico, tiene que haber:

-*Equilibrio Mecánico*: tanto las fuerzas que actúan sobre el sistema como las que existen en su interior están equilibradas, por lo que no hay aceleración ni turbulencias.

-*Equilibrio Térmico*: Si separamos el sistema usando una pared térmicamente conductora no varían las propiedades del sistema ni de su entorno, o sea no hay intercambio de calor entre las diferentes zonas del sistema, ni entre el sistema y sus alrededores.

-*Equilibrio Material*: No hay reacciones químicas globales ni transferencia neta de materia desde una parte del sistema a otra, ni entre el sistema y sus alrededores, de manera que las concentraciones de todas las especies químicas es constante en el tiempo y en las diferentes zonas del sistema.

Los sistemas en equilibrio cumplen con el principio de Le Chatelier Braun, que establece que “Si un sistema químico en equilibrio es perturbado por una acción externa, el sistema evolucionará para contrarrestar dicha acción hasta alcanzar un nuevo estado de equilibrio”

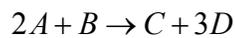
1.2. Constante de equilibrio

Para cada sistema en equilibrio hay una constante que lo representa. Esta constante se representa con la letra K y depende de la temperatura:

$$K = e^{-\Delta G/RT}$$

donde ΔG es la energía libre de Gibbs de la reacción en cuestión, R es la constante de los gases y T la temperatura.

La constante de equilibrio también se puede escribir según la ley de acción de masas. Por ejemplo para una reacción hipotética:



$$K = \frac{a_C a_D^3}{a_A^2 a_B} \quad \text{donde } a \text{ es la actividad}$$

Generalmente utilizamos esta expresión en función de las concentraciones:

$$K = \frac{[C][D]^3}{[A]^2[B]}$$

Cuando hacemos esto, estamos asumiendo que las concentraciones son iguales a las actividades para todas las especies presentes en el sistema. Esto sólo es cierto para soluciones ideales (suficientemente diluidas).

1.3. Coeficiente de actividad y fuerza iónica

La relación entre concentración y actividad viene dada por el coeficiente de actividad (γ):

$$\gamma = \frac{a}{C}$$

Este coeficiente depende de la salinidad del agua (concentración y fuerza iónica), la temperatura y el tamaño y la carga de los iones presentes. Los valores posibles de γ se encuentran entre cero y uno. Este último representa justamente la idealidad, mientras que en la medida en que el valor de σ se va acercando a cero, nos alejamos de esta. Puede decirse que γ cuantifica los efectos de las interacciones entre iones y partículas presentes en una solución.

Estas interacciones son inevitables si bien pueden ignorarse a bajas concentraciones. Sin embargo en la medida en que se aumenta la concentración, tanto de la especie de interés como de los iones presentes en la solución, los sistemas se comportan químicamente como si estuviesen menos concentrados de lo que realmente están. La constante de equilibrio, calculada a partir de la energía libre de Gibbs, está expresada en términos de esta concentración efectiva (a la que llamamos actividad).

La actividad representa que fracción de las especies presentes están disponibles para actuar químicamente. En una solución muy diluida todas las especies son activas. Este caso se corresponde a condiciones ideales. En la medida en que las concentraciones aumentan comienzan a aparecer interacciones entre los componentes del sistema y la actividad de estos, para un propósito específico, disminuye. O sea el comportamiento del sistema se aleja de la idealidad.

La interacción con especies iónicas es la más fuerte de las posibles y una medida de la importancia de estas es la fuerza iónica (I):

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n C_i Z_i^2$$

donde C es la concentración y Z representa la carga de cada ión (i) presente.

El coeficiente de actividad depende a su vez de la fuerza iónica y puede calcularse de diferentes formas:

Modelo	Ecuación	Aplicabilidad
Debye-Huckel	$\log \gamma_i = -A Z_i^2 \sqrt{I}$	$I < 0.01 \text{ M}$
Debye-Huckel extendido 1	$\log \gamma_i = -A Z_i^2 \frac{\sqrt{I}}{1 + B a_i \sqrt{I}}$	$I < 0.1 \text{ M}$
Debye-Huckel extendido 2	$\log \gamma_i = -A Z_i^2 \frac{\sqrt{I}}{1 + B a_i \sqrt{I}} - A I$	general
Davies	$\log \gamma_i = -A Z_i^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0.3 I \right)$	$I < 0.5 \text{ M}$
Güntelberg	$\log \gamma_i = -A Z_i^2 \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}$	$I < 0.1 \text{ M}$

En las expresiones anteriores, a_i es el diámetro de los iones solvatados, mientras que A y B se obtienen según:

$$A = 1.82 \times 10^6 (\epsilon T)^{-3/2}$$

$$B = 50.3(\epsilon T)^{-1/2}$$

donde ϵ representa la constante dieléctrica. Algunos valores de A y B en solución acuosa, a diferentes temperaturas se muestran a continuación:

T(°C)	A	B [$M^{-1/2}nm^{-1}$]
0	0.4883	3.241
5	0.4921	3.249
10	0.4960	3.258
15	0.5000	3.262
20	0.5042	3.273
25	0.5085	3.281
30	0.5130	3.290
40	0.5221	3.305
50	0.5319	3.321
60	0.5425	3.338

Algunas expresiones aproximadas para solución acuosa, a temperatura ambiente, usan A=0.5 y B=3.3.

A continuación se muestran algunos valores de a_i , para diferentes iones, en solución acuosa, a 25 °C: ¹

cationes	aniones	a_i (nm)
Rb ⁺ , Cs ⁺ , NH ₄ ⁺ , Tl ⁺ , Ag ⁺		0.25
K ⁺	Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻ , NO ₃ ⁻ , HCOO ⁻	0.3
	OH ⁻ , F ⁻ , HS ⁻ , ClO ₄ ⁻ , MnO ₄ ⁻	0.35
Na ⁺	HCO ₃ ⁻ , H ₂ PO ₄ ⁻ , HSO ₃ ⁻ , CH ₃ COO ⁻	0.4-0.45
Hg ₂ ²⁺	HPO ₄ ²⁻ , SO ₄ ²⁻ , CrO ₄ ²⁻	0.4
Pb ²⁺	CO ₃ ²⁻ , SO ₃ ²⁻	0.45
Sr ²⁺ , Ba ²⁺ , Cd ²⁺ , Hg ²⁺	S ²⁻	0.5

¹ From J. Kielland, *J. Am. Chem. Soc.* **1937**, 59, 1675.

$\text{Li}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$	$\text{Ft}^{2-}, \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$	0.6
$\text{Sn}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Co}^{2+}$		0.6
$\text{Mg}^{2+}, \text{Be}^{2+}$		0.8
$\text{H}^+, \text{Al}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{La}^{3+}$		0.9
$\text{Th}^{4+}, \text{Zr}^{4+}, \text{Ce}^{4+}, \text{Sn}^{4+}$		1.1

Ejercicios:

1.- Calcule la fuerza iónica de las siguientes disoluciones:

- KNO_3 (0.01 M)
- Na_2SO_4 (0.01 M)
- Na_2SO_4 (0.1 M)
- Na_2SO_4 (0.01 M) + NaCl (0.1 M)

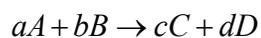
2.- Calcule el coeficiente de actividad para cada una de las especies presentes en las disoluciones del ejercicio anterior (incisos a, b y c), considerando solución acuosa a 25°C.

3.- Calcule los productos iónicos (incisos a, b y c) en función de las concentraciones y de las actividades.

4.- Estime el % de error que se comete al usar concentraciones en lugar de actividades en el ejercicio anterior.

1.4. Grado de avance de una reacción (χ):

Para una reacción hipotética:



A cualquier tiempo t se cumple que:

$$n_i^t = n_i^0 + \nu_i \chi$$

donde ν_i es el coeficiente estequiométrico y su signo es positivo para productos (sus cantidades aumentan en el tiempo) y negativo para reactivos (sus cantidades disminuyen en el tiempo). De modo que:

$$\begin{aligned}n_A^t &= n_A^0 - a\chi \\n_B^t &= n_B^0 - b\chi \\n_C^t &= n_C^0 + c\chi \\n_D^t &= n_D^0 + d\chi\end{aligned}$$

El valor del grado de avance de la reacción (χ) es siempre el mismo independientemente de la especie que escojamos para calcularlo.

$$\chi = \frac{n_i^t - n_i^0}{\nu_i}$$

Si la reacción ocurre a volumen constante podemos usar concentraciones en lugar de cantidad de sustancia para calcular χ .

En la medida en que transcurre el tiempo el valor de χ aumenta, hasta alcanzar el equilibrio. A partir de este punto el valor de χ se mantiene constante.

1.5. Acidos y Bases

Existen diferentes teorías para distinguir ácidos y bases. Las más comunes son:

-Teoría de Arrhenius

Un ácido es una sustancia que dona protones (H^+).

Una base es una sustancia que dona hidroxilos (OH^-).

-Teoría de Bronsted-Lowry

Un ácido es una sustancia que dona protones.

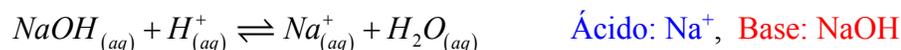
Una base es una sustancia que acepta protones.

-Teoría de Lewis

Un ácido es una sustancia que acepta electrones.

Una base es una sustancia que dona electrones.

Para este curso la más relevante es la teoría de Bronsted-Lowry. Veamos algunos ejemplos de clasificación de ácidos y bases según esta teoría:



Tomando por ejemplo el equilibrio del ión amonio, la constante de acidez (K_a) será según la ley de acción de masas, en condiciones ideales:

$$K_a = \frac{[H^+][NH_3]}{[NH_4^+]}, \quad K_a = 10^{-9.2}$$

Este valor de K_a es a temperatura ambiente y en solución acuosa.

Sin embargo la forma más común de reportar la acidez de las sustancias es como pK_a :

$$pK_a = -\log(K_a)$$

De modo que el pK_a del NH_4^+ es 9.2.

El operador p que aparece en la definición de pK_a , es general y siempre significa $-\log(\)$.

Así por ejemplo podemos definir:

$$pK_b = -\log(K_b) \text{ para la constante de basicidad}$$

O de forma general:

$$pK_e = -\log(K_e) \text{ para cualquier constante de equilibrio}$$

$$pH = -\log[H^+] \text{ para la concentración de } H^+$$

O de forma general:

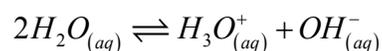
$$pX = -\log[X] \text{ para la concentración de cualquier especie } X$$

1.6. Equilibrio de autoprotólisis del agua:

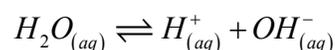
El agua es una sustancia muy especial, no solo es la más abundante del planeta y de nuestro cuerpo, sino también tiene propiedades únicas.

Una de estas propiedades es que es anfótera (en cuanto a acidez y basicidad), o sea puede actuar tanto como un ácido que como una base. En general que ocurra una u otra cosa dependerá de la acidez o basicidad de la sustancia con la que interactúa. Si el agua es más básica actuará como base y si es más ácida actuará como ácido.

Sin embargo el agua al interactuar con ella misma, actual simultáneamente como ácido y base. Al equilibrio asociado a este proceso se le conoce como autoprotólisis del agua y se puede escribir, de manera explícita como:



O con una molécula de agua implícita según:



La constante de equilibrio correspondiente sería:

$$K = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]}$$

Pero como en solución acuosa la concentración del agua puede considerarse constante ya que es mucho mayor que la de los otros componentes. La expresión anterior puede reescribirse como:

$$K[H_2O] = [H^+][OH^-]$$

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

donde K_w se conoce como constante de la autoprotólisis del agua, y PI como producto iónico del agua.

A temperatura ambiente (25°C):

$$K_w \cong 10^{-14}$$

Sin embargo es importante recordar que este valor, si bien muy ampliamente utilizado, es también aproximado. Además al variar la temperatura este valor cambia:

$$K_w = 10^{-13.98} \quad (T = 25^\circ C)$$

$$K_w = 10^{-14.2} \quad (T = 18^\circ C)$$

Al mismo tiempo se cumple que:

$$K_a \cdot K_b = K_w = 10^{-14}$$

$$pK_a + pK_b = pK_w = 14$$

Según la estequiometría de la autoprotólisis del agua, en el equilibrio, la acidez de una solución acuosa puede clasificarse según:

$$[H^+] = [OH^-] = 10^{-7} \text{ mol} / \ell \quad \text{Medio neutro}$$

$$\text{Si } [H^+] > 10^{-7} \text{ mol} / \ell \quad \text{Medio ácido}$$

$$\text{Si } [H^+] < 10^{-7} \text{ mol} / \ell \quad \text{Medio básico}$$

Aunque lo más común es usarlo utilizando el pH, de acuerdo con:

$$pH = 7 \quad \text{Medio neutro}$$

$$pH < 7 \quad \text{Medio ácido}$$

$$pH > 7 \quad \text{Medio básico}$$

Anteriormente mencionamos la concentración del agua, pero ¿Cuál es la concentración del agua en agua pura, expresada en mol/ℓ?

Sabemos que:

$$\rho_{(H_2O)} = 1.0 \text{ g / ml}$$

$$MM_{(H_2O)} = 18.0 \text{ g / mol}$$

Utilizando la definición de densidad:

$$\rho = \frac{m(\text{g})}{V(\ell)}$$

Y asumiendo 1 ℓ de agua :²

$$m_{(H_2O)} = \rho_{(H_2O)} V_{(H_2O)}$$

$$m_{(H_2O)} = 1.0 \frac{\text{g}}{\text{ml}} 1.0 \ell \frac{1000 \text{ml}}{1 \ell}$$

$$m_{(H_2O)} = 1000 \text{g}$$

Teniendo en cuenta ahora que la masa molar se expresa como:

$$MM = \frac{m(\text{g})}{n(\text{mol})}$$

$$n(\text{mol}) = \frac{m(\text{g})}{MM}$$

$$n = \frac{m(\text{g})}{MM}$$

$$n = \frac{1000 \text{g}}{18 \text{g / mol}} = 55.55 \text{mol}$$

Y finalmente utilizando la definición de molaridad:

² *Ejercicio*: comprobar que los resultados serían idénticos de utilizarse cualquier otro volumen de agua.

$$M = \frac{n(\text{mol})}{V(\ell)}$$

$$M = \frac{55.55\text{mol}}{1.0\ell}$$

$$M = 55.55\text{mol} / \ell$$

Este valor es mucho mayor que las concentraciones que generalmente se utilizan en el laboratorio (10^{-3} M–1 M) y definitivamente muchísimo mayor que la concentración de H^+ y OH^- en agua pura (10^{-7} M). Si consideramos entonces cuanto afecta a la concentración del agua su disociación:

$$\frac{10^7}{55.55} \times 100 = 0.00000018\%$$

Pensemos ahora por ejemplo en variaciones del orden de 0.1 M (es importante notar que como la concentración del agua es mucho mayor que la del resto de las especies, semejante variación en la concentración del agua es muy muy grande y muy difícil de lograr). Esto representaría:

$$\frac{0.1}{55.55} \times 100 = 0.18\%$$

O sea que considerar la concentración del agua como constante representaría solamente un 1.18% de error. De modo que considerar constante la concentración del agua, en disoluciones acuosas y en agua pura, es una aproximación que puede utilizarse con confianza.

1.3. Ley de Hess

Esta ley establece que “La variación de calor involucrado (absorbido o liberado) en una reacción química es siempre el mismo independientemente del número de etapas en las que ocurra la reacción”

Esto se cumple siempre y cuando las condiciones de P y T sean las mismas para todas las etapas

Esta ley aplica a las funciones de estado que representan magnitudes extensivas

Una función de estado es aquella cuya variación depende solamente de los estados inicial y final del sistema y no del camino recorrido entre ellos (Ej. entalpía, energía libre de Gibbs, etc.)

Por su parte, las magnitudes extensivas son las que dependen de la cantidad

Reglas para la aplicación de la ley de Hess (Ejemplificamos con ΔH):

-Si la ecuación química se invierte ΔH cambia de signo

-Si la ecuación química se multiplica por un valor constante, ΔH se multiplica por el mismo factor

El ciclo de Born-Haber es una aplicación particular de la Ley de Hess, para determinar energías reticulares de sólidos cristalinos.

Las constantes de equilibrio no son funciones de estado y no son magnitudes extensivas, por lo que no se puede usar directamente la Ley de Hess con ellas.

Sin embargo, por definición:

$$K = e^{-\Delta G/RT}$$

$$\ln(K) = -\frac{\Delta G}{RT}$$

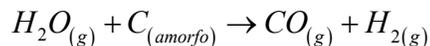
$$\Delta G = -RT \ln(K)$$

$$\Delta G = -2.303RT \log(K)$$

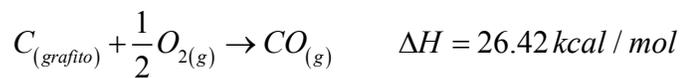
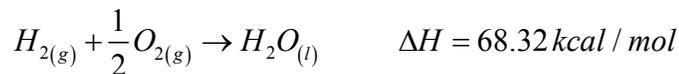
Y como ΔG es función de estado y magnitud extensiva $\log(K)$ también lo es y se le puede aplicar la Ley de Hess.

Ejercicios:

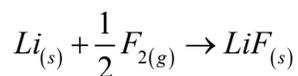
1. Utilizando la Ley de Hess calcule el calor de la reacción:



Si se sabe que:



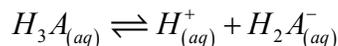
2. Utilizando la Ley de Hess calcule el calor de la reacción:



Si se sabe que:



3. Calcule la constante de equilibrio de :



Sabiendo que:

