

EQUILIBRIO QUÍMICO

Concepto

Constante de equilibrio

Leyes de los gases y presiones parciales

Principio de Le Châtelier

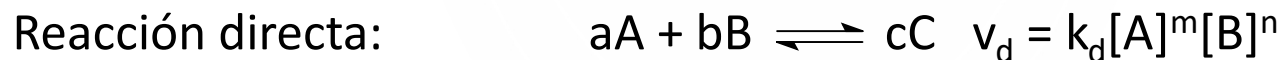
Ácidos y bases, pH

Soluciones buffer

Equilibrios de solubilidad

CONCEPTO

Situación en la que la **velocidad de formación de productos es igual a la velocidad de formación de reactivos**.



- a, b y c son coeficientes estequiométricos de A, B y C, respectivamente.
- k_d y k_i son constantes de velocidad, m, n y z son órdenes de reacción.

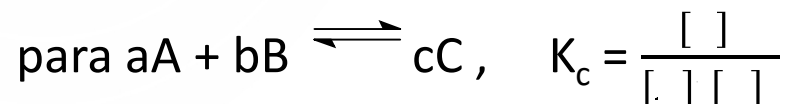
En el equilibrio:

$$k_d[A]^m[B]^n = k_i[C]^z \rightarrow \frac{[C]^z}{[A]^m[B]^n} = \frac{k_d}{k_i}$$

Por tanto, la relación entre productos y reactivos en el equilibrio es constante.

CONSTANTE DE EQUILIBRIO (K)

Es un número adimensional, resultado del cociente entre productos y reactivos, cada uno elevado a su coeficiente estequiométrico:

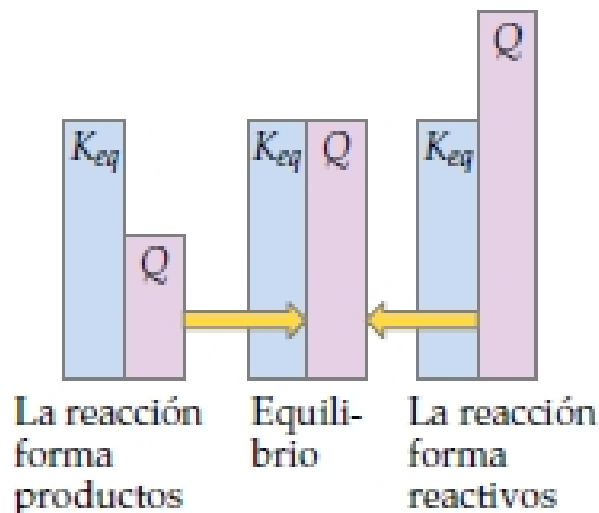


Para el cálculo de la constante pueden utilizarse concentraciones (K_c), presiones parciales (K_p) o fracciones molares (K_x).

- NO se incluyen en el cálculo de la constante sólidos ni líquidos puros.
- TODA reacción tiene asociada una constante de equilibrio. Cuando ésta es muy grande podemos hacer de cuenta que se consumen todos los reactivos.

COCIENTE DE REACCIÓN (Q)

El cálculo de $\frac{[]}{[] []}$ para $aA + bB \rightleftharpoons cC$ nos dará la K_c sólo si nos encontramos en el equilibrio. Si aún no se ha establecido el mismo, este cociente se simboliza con la letra Q y se llama cociente de reacción.



- $K_p = K_c(RT)^{\Delta n}$
- $K_p = K_x(P)^{\Delta n}$

Δn = coef. estequiométricos de productos - coef. de reactivos

- La K_{eq} para una reacción en el sentido inverso, es el inverso de la K_{eq} para la reacción en el sentido directo.



- La K_{eq} para una reacción multiplicada por un número M, es K_{eq}^M



- La K_{eq} para una reacción que es suma de otras dos, es el producto de la K_{eq} de cada reacción.



REPASO: LEY GENERAL DE LOS GASES

$$PV = nRT$$

- P, presión. Generalmente en atm.
- V, volumen (L).
- n, moles.

• T, temperatura ($K = ^\circ C + 273$)

• R, constante de los gases. Valores:

• $\frac{L \cdot atm}{mol \cdot K} = \frac{J}{mol \cdot K^a}$

L-atm/mol-K	0.08206
J/mol-K ^a	8.314
cal/mol-K	1.987
m ³ -Pa/mol-K ^a	8.314
L-torr/mol-K	62.36

^aUnidad SI.

REPASO: PRESIONES PARCIALES

- $P = \sum p_i = \sum n_i \cdot (RT/V)$
- $p_i = n_i RT/V = P_T \cdot x_i$

P (en mayúscula) presión total.

p_i (en minúscula) presión parcial del gas “i”.

n_i moles de “i”, x_i fracción molar de “i”.

PRINCIPIO DE LE CHÂTELIER

- *Si en un sistema en equilibrio se modifica algún factor (concentración, presión, temperatura, volumen) el sistema evolucionará en el sentido que tienda a oponerse a dicha modificación, alcanzándose una nueva posición de equilibrio.*



- $\uparrow[B]$ desplaza eq. a la derecha
- En un recipiente rígido, la introducción de un gas inerte (ej.: N_2) aumenta la P, desplazando el eq. a la izquierda (menos moles de gas)
- Un aumento de temperatura desplazará el eq. a la derecha (por ser la reacción endotérmica)
- En un recipiente flexible, un aumento del volumen disminuye la P, desplazando el eq. a la derecha (más moles de gas)

APLICACIONES

Ver en BROWN, *Química. La ciencia central*.

Secciones 15.4 y 15.5 (pág. 588 – 594)

ÁCIDOS Y BASES

Existen distintas definiciones respecto a los ácidos y las bases. La más adecuada a este curso es la de *Brønsted-Lowry*:

Ácido: sustancia capaz de donar un protón ($H^+ = p^+$).



Base: sustancia capaz de aceptar un protón.



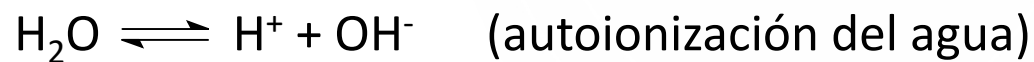
Sustancias que pueden actuar tanto como ácido como base (ej.: agua) se denominan *anfóteras*.

REPASO: ELECTROLITOS

Cualquier sustancia que en solución da iones y, por consiguiente, es capaz de transportar la corriente eléctrica.

- Electrolitos fuertes: sustancias que existen en solución casi completamente como iones ($K_{eq} \rightarrow \infty$).
 - Ácidos fuertes (HCl (ac), HI (ac), HBr (ac), HNO₃ (ac), HClO₄ (ac), H₂SO₄ (ac) en su 1ª ionización.)
 - Bases fuertes (los hidróxidos de metales del grupo 1 y los hidróxidos de metales pesados del grupo 2 (Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺)).
 - Sales (todas excepto las de Hg y Pb)
- Electrolitos débiles: sustancias que se disocian sólo parcialmente en una solución. Generalmente ácidos y bases débiles.
- No electrolitos: sustancias que no producen iones en solución. Generalmente óxidos, compuestos orgánicos y gases.

pH



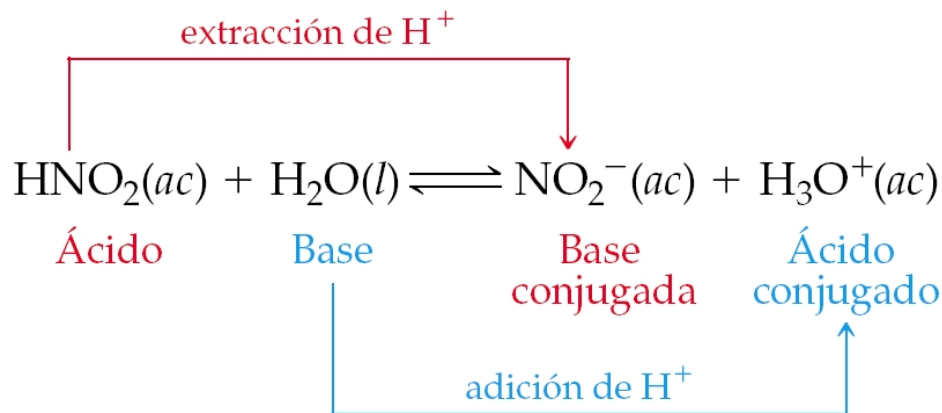
$$K_w = [\text{H}^+].[\text{OH}^-] = 1 \times 10^{-14}$$

$\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$ es igual a 7 para soluciones acuosas neutras a 25 °C

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-]$$

$$\rightarrow \text{pH} + \text{pOH} = 14$$

ÁCIDOS Y BASES DÉBILES

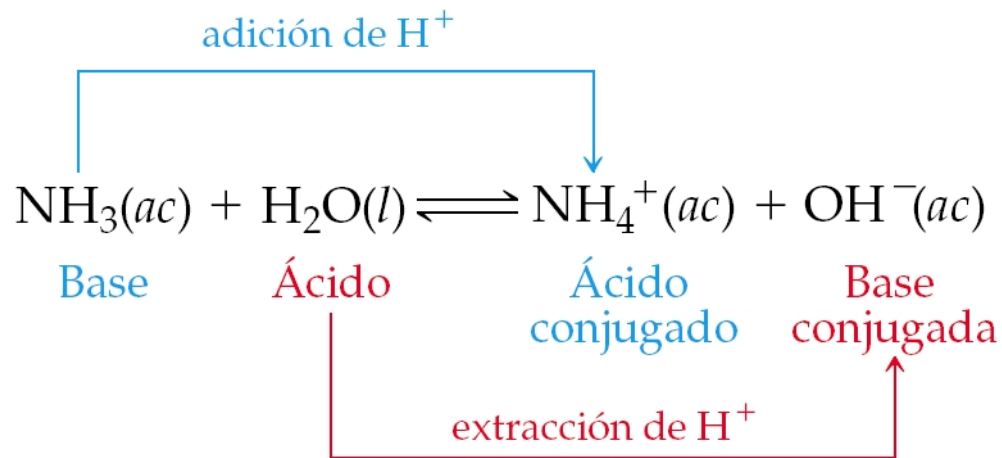


$$K_{eq} = K_a = \frac{[\text{NO}_2^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HNO}_2]}$$

K_a es constante de acidez

$$K_{eq} = K_b = \frac{[\text{NH}_3][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4^+]}$$

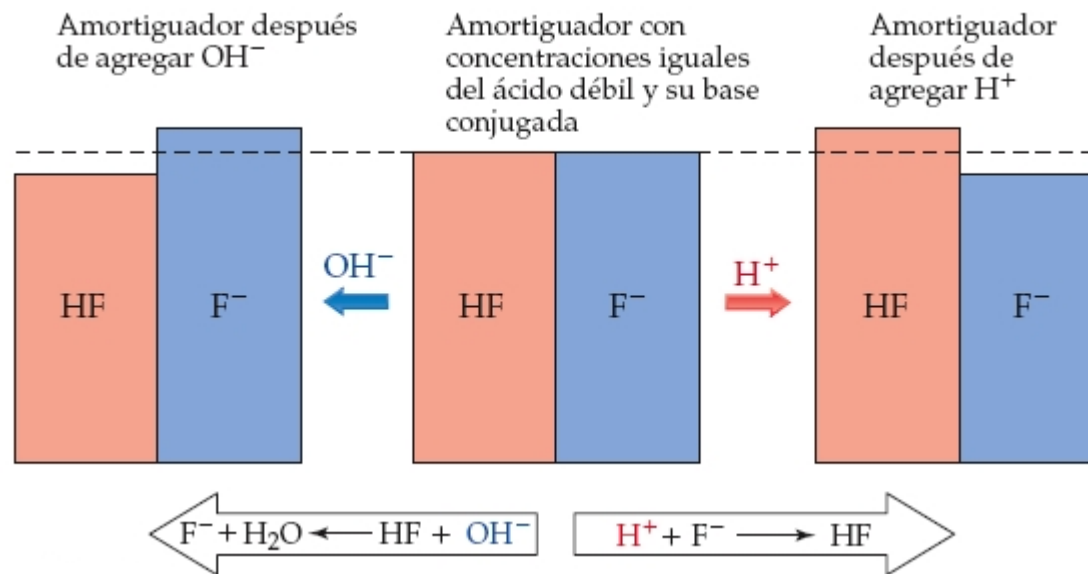
K_b es constante de basicidad



$$K_a * K_b = K_w = 1 \times 10^{-14}$$

SISTEMAS BUFFER

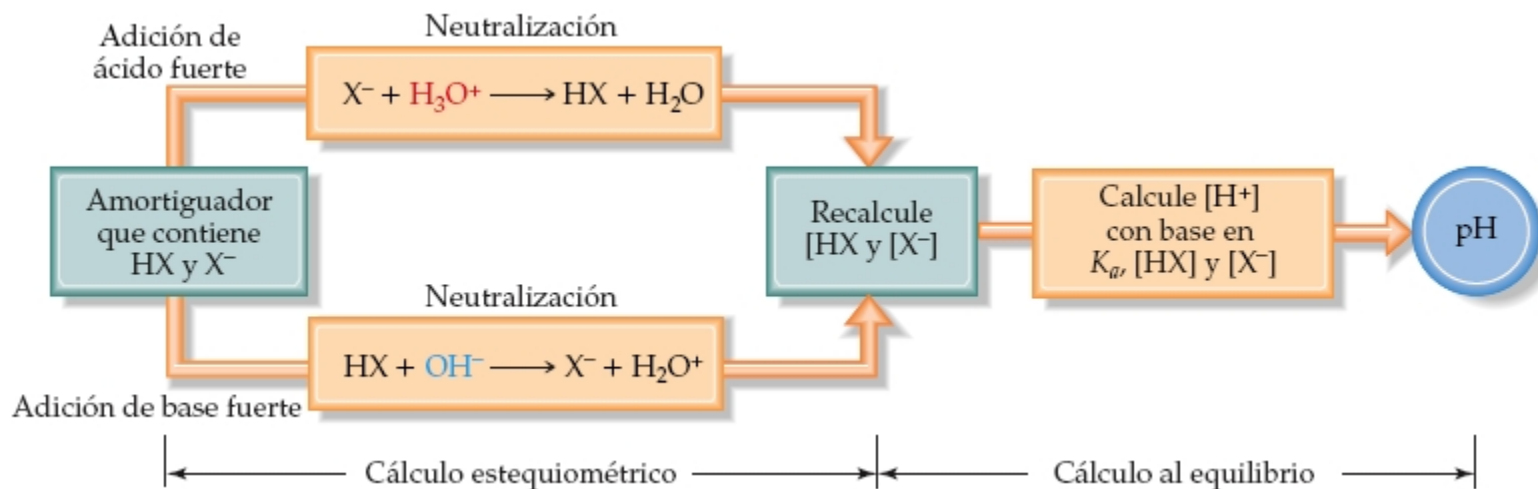
Una solución que contiene un ácido débil (HX) y su base conjugada (X^-), o una base débil (B) y su ácido conjugado (BH^+), constituye una solución buffer o amortiguadora: **ante pequeñas adiciones de ácidos o bases fuertes no cambia sensiblemente su pH.**



ECUACIÓN DE HENDERSON-HASSELBACH

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{[\text{á}]}{[\text{a}]}$$

con $\text{pKa} = -\log K_a$; ácido débil y su base conjugada o viceversa

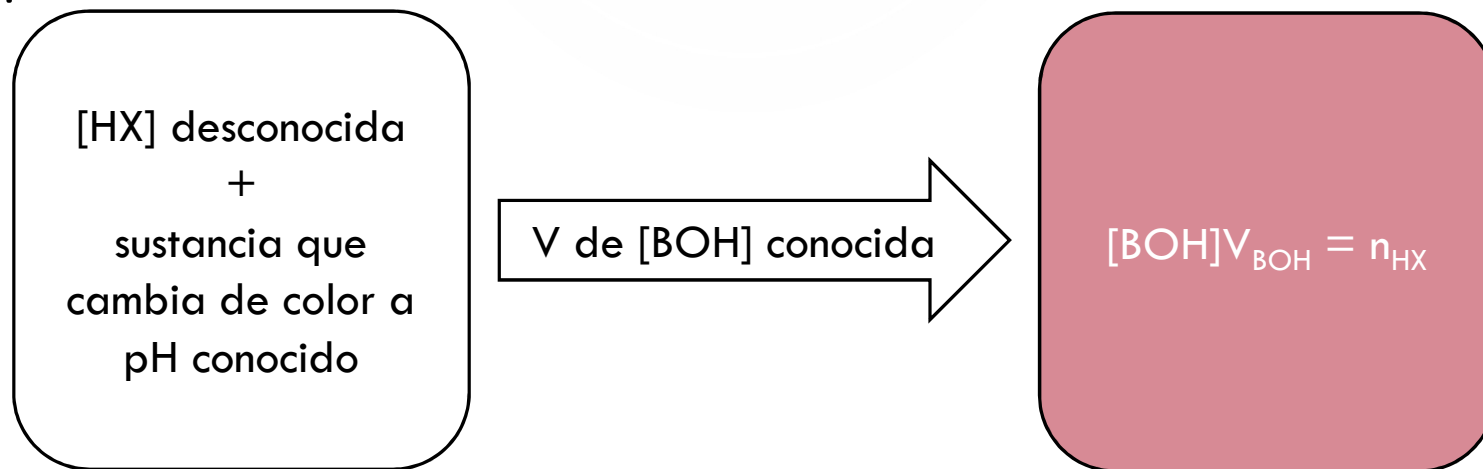


NEUTRALIZACIÓN



Es útil para titular soluciones ácidas o básicas (determinación de concentración).

Ej.:



La sustancia que cambia de color se denomina indicador ácido-base. Debe elegirse un indicador que cambie de color en o cerca del pH del punto de equivalencia (pH al que se neutraliza la totalidad de la sustancia problema).

SOLUBILIDAD MOLAR (s)

Es la máxima concentración molar de un soluto en un solvente. Se dice que la solución está saturada (debe haber sólido sin disolver en contacto con la solución).

Para una disolución $XY (s) \rightleftharpoons X^+ (ac) + Y^- (ac)$

la $K_{eq} = [X^+][Y^-] = s*s = K_{ps}$ (constante de producto de solubilidad)

y $\sqrt{\quad} = \quad$

Generalizando, para $X_n Y_m (s) \rightleftharpoons nX^{m+} (ac) + mY^{n-} (ac)$

$K_{ps} = (ns)^n * (ms)^m = n^n * m^m * s^{(n+m)}$ y $\sqrt{\quad} = \quad$

PREDICCIÓN DE SOLUBILIDAD

De igual forma que para los otros equilibrios, el cociente de reacción nos indicará si una determinada cantidad de soluto permanecerá en solución o precipitará.

$Q > K_{ps} \rightarrow$ precipita

$Q < K_{ps} \rightarrow$ no hay suficiente soluto para saturar la solución, y
permanecerá todo disuelto

Ejercicios de exámenes

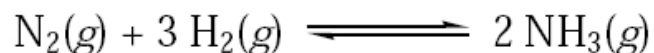
8) Ciclo B (2 puntos) Una mezcla de 0.100 moles de NO, 0.050 moles de H₂ y 0.100 moles de H₂O se colocan en un recipiente de 1.00 L y se establece el equilibrio siguiente:



- a) Calcular la concentración de H₂, N₂ y H₂O en el equilibrio sabiendo que la [NO] en el equilibrio es 0.062 M.
- b) Calcular K_c.

Ejercicios de exámenes

6) (1 punto) En un recipiente vacío de 500 mL, se coloca cierta cantidad de hidrógeno y nitrógeno a 500 °C y se establece el siguiente equilibrio:



Cuando se determina la composición de las entidades en el equilibrio, se encuentra que están presentes 5 moles de N_2 , 4 moles de H_2 y 3 moles de NH_3 .

Indique cuál de las siguientes es la opción correcta para el valor de K_c .

K_c	Respuesta correcta
0.0281	
14.222	
0.750	
0.0070	
Ninguna de las anteriores es correcta	

3) (1.5 puntos) Se parte de HCl(ac) de pH = 2, se toma 1.0 mL y se lo diluye hasta un volumen desconocido **X** L. Luego de la dilución la $[H^+]$ es 10^{-4} M. Indique, con una cruz, la opción correcta que completa cada uno de los siguientes enunciados:

a) La $[H^+]$ **inicial** es

Opción correcta	
10^{-7} M	<input type="checkbox"/>
10^{-4} M	<input type="checkbox"/>
10^{-2} M	<input type="checkbox"/>

b) El volumen **final X** es

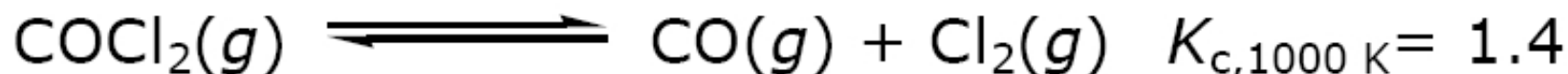
0.005 L	<input type="checkbox"/>
0.010 L	<input type="checkbox"/>
0.100 L	<input type="checkbox"/>

c) El pH de la disolución **final** es

2	<input type="checkbox"/>
4	<input type="checkbox"/>
7	<input type="checkbox"/>

Ejercicios de exámenes

7) (2.5 puntos) El COCl_2 gaseoso se disocia a 1000 K según el siguiente equilibrio:



Si se parte de 3 moles de $\text{COCl}_2(g)$ y 0.1 moles de $\text{CO}(g)$ en un recipiente de 0.5 L. Indique:

- Los moles en el equilibrio para cada una de las entidades presentes en el mismo.
- El valor de K_p a 1000 K.

Dato: $R = 0.082 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

Ejercicios de exámenes

3) (0.5 puntos) Elija, entre las siguientes opciones, el pOH de una disolución acuosa que se prepara de la siguiente forma: 1) se disuelven 98 mg de H_2SO_4 en 500 mL de H_2O ; 2) se toman 100 mL de la disolución anterior y se la diluye a 500 mL con H_2O (**Nota:** considere que el H_2SO_4 se disocia completamente):

pOH	Opción correcta
3.10	
3.40	
10.60	
10.90	

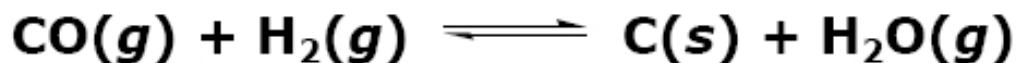
7) (3.5 puntos) Para la reacción que se da a continuación se encuentra que la K_c es de 0.1108 a 1100 K:



a) Indique la expresión matemática de K_c para este equilibrio.

b) Indique el valor de K_p a 1100 K. Dato: $R = 0.08206 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

c) c.1) Indique el valor de K_c , a 1100 K, para el siguiente equilibrio:



c.2) Se desea establecer el equilibrio de la parte **c.1)** y para ello se incorporan en un matraz de 1 L y a 1100 K: 2 mol de $\text{CO}(g)$, 3 mol de $\text{H}_2(g)$, 50 mol de $\text{C}(s)$ y 1 mol de $\text{H}_2\text{O}(g)$. Indique la concentración de dichas especies una vez que se alcance el equilibrio a dicha temperatura.

Se prepara un amortiguador agregando 0.300 mol de $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ y 0.300 mol de $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ a suficiente agua para tener 1.00 L de disolución. El pH del amortiguador es de 4.74.

(a) Calcule el pH de esta disolución después de agregar 0.020 mol de NaOH.

(b) calcule el pH que se tendría si se agregaran 0.020 mol de NaOH a 1.00 L de agua pura (no tome en cuenta el cambio de volumen).

Se pone cromato de plata sólido en agua pura a 25°C. Parte del sólido permanece sin disolver en el fondo del matraz. Se agita la mezcla varios días para asegurar que se establezca un equilibrio entre el $\text{Ag}_2\text{CrO}_4(s)$ y la disolución. El análisis de la disolución saturada muestra que la concentración de ion plata es $1.3 \times 10^{-4} \text{ M}$. Suponiendo que el Ag_2CrO_4 se disocia totalmente en agua y no hay otros equilibrios importantes en los que participen los iones Ag^+ y CrO_4^{2-} en disolución, calcule la K_{ps} de este compuesto.