
Curso OpenCourseWare

QUÍMICA DE LOS MATERIALES

Javier Pozuelo de Diego

Tema 5. Cinética química, termodinámica y equilibrio (III)



Equilibrio químico

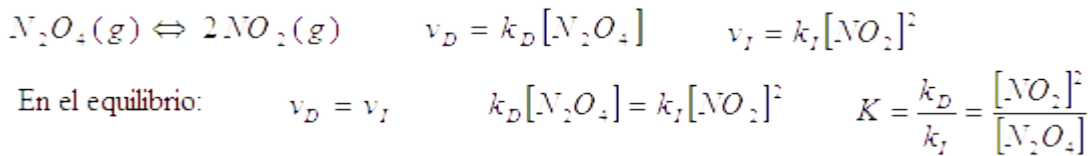
Naturaleza del equilibrio químico

La mayoría de las reacciones químicas son reversibles.



Equilibrio Químico:

Se produce cuando las velocidades de la reacción directa e inversa se igualan.



Supongamos la reacción: $CH_3OH \rightleftharpoons CO + 2H_2$

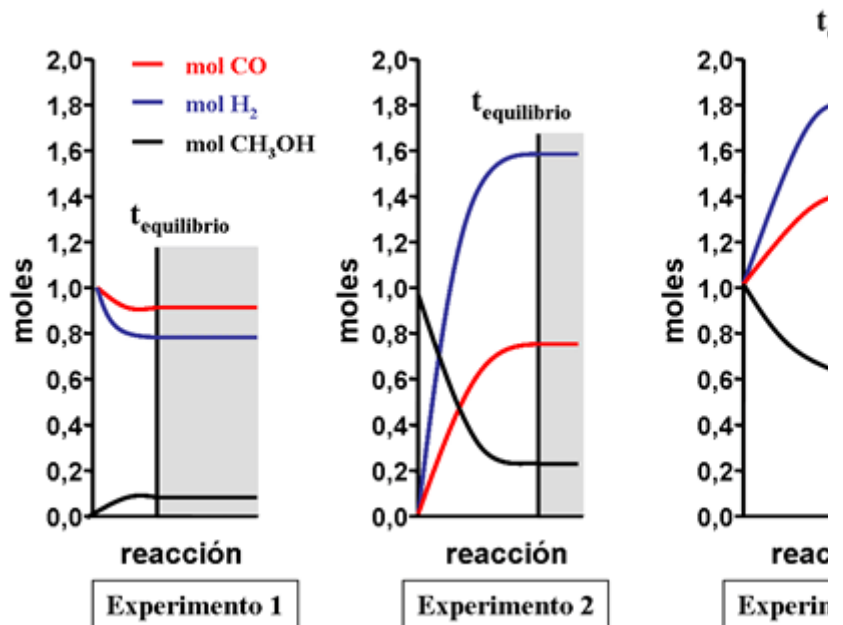
Se van a realizar tres experimentos partiendo de concentraciones diferentes de cada compuesto.

Para un instante inicial:

	CH_3OH	CO	H_2
exp 1	0 mol	1 mol	1 mol
exp 2	1 mol	0 mol	0 mol
exp 3	1 mol	1 mol	1 mol

Cuando paso un tiempo suficiente para llegar al equilibrio

	CH_3OH	CO	H_2
exp 1	0.08 mol	0.95 mol	0.80
exp 2	0.24 mol	0.80 mol	1.50
exp 3	0.60 mol	1.40 mol	1.80



La constante de equilibrio será: $K = \frac{[CO] \cdot [H_2]^2}{[CH_3OH]}$

$$K_1 = \frac{0.95 \cdot 0.8^2}{0.08} = 7.6 \quad K_2 = \frac{0.8 \cdot 1.5^2}{0.24} = 7.5 \quad K_3 = \frac{1.4 \cdot 1.8^2}{0.6} = 7.6 \quad K = 7.57$$

La constante de equilibrio está relacionada con las concentraciones en el equilibrio y es independiente de las concentraciones iniciales.

Equilibrios homogéneos

Aquellos en los que todas las especies se encuentran en la misma fase.

Supongamos la reacción: $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$

En función de la concentraciones

En función de las presiones

$$K_C = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]}$$

$$K_P = \frac{p_{NO_2}^2}{p_{N_2O_4}}$$

Relación entre KC y KP

Supongamos la reacción: $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD \quad pV = nRT$

$$p_A = \frac{n_A}{V} RT = [A]RT \quad p_B = \frac{n_B}{V} RT = [B]RT \quad p_C = \frac{n_C}{V} RT = [C]RT \quad p_D = \frac{n_D}{V} RT = [D]RT$$

$$K_P = \frac{p_C^c \cdot p_D^d}{p_A^a \cdot p_B^b}$$

$$K_P = \frac{[C]^c (RT)^c \cdot [D]^d (RT)^d}{[A]^a (RT)^a \cdot [B]^b (RT)^b}$$

$$K_P = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \cdot \frac{(RT)^{c+d}}{(RT)^{a+b}}$$

$$K_P = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \cdot (RT)^{(c+d)-(a+b)}$$

$$K_C = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

$$K_P = K_C \cdot (RT)^{\Delta n} \quad \text{Donde:} \quad \Delta n = (c + d) - (a + b)$$

Equilibrios heterogéneos

Aquellos en los que todas las especies no se encuentran en la misma fase.

Supongamos la reacción: $aA(s) + bB(g) \rightleftharpoons cC(l) + dD(g)$

La concentración molar de sólidos y líquidos siempre es constante

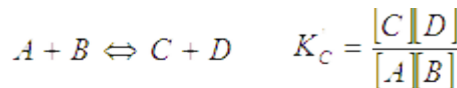
Por ejemplo: El Cu tiene una densidad = 8.96 g/cm³, ésta es la misma para 1 gramo que para 1 tonelada

$$[Cu] = \frac{8.06 \text{ g}}{1 \text{ cm}^3} \times \frac{1 \text{ mol}}{63.55 \text{ g}} \times \frac{1000 \text{ cm}^3}{1 \text{ L}} = 141 \text{ mol / L}$$

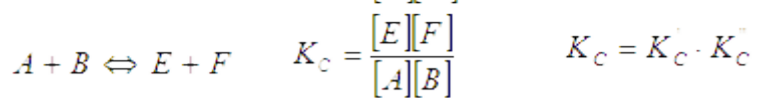
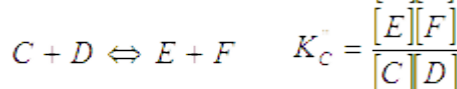
$$\left. \begin{aligned} K_C &= \frac{[D]^{\alpha}}{[B]^{\beta}} \\ K_F &= \frac{p_D^{\alpha}}{p_B^{\beta}} \end{aligned} \right\} K_F = K_C (RT)^{(\alpha-\beta)}$$

Equilibrios múltiples

Supongamos la reacción: $A + B \rightleftharpoons E + F$



Si la reacción se puede escribir como:



Deducción termodinámica de la constante de equilibrio

Sabemos que: $G = H - TS$
 $H = E + pV$
 $G = E + pV - TS$

$$dG = dE + (pdV)_{p=cte} + (Vdp)_{T=cte} - (TdS)_{T=cte} - (SdT)_{S=cte}$$

$$\left. \begin{aligned} \text{Si } p=cte \quad dE &= dH - (pdV)_{p=cte} \\ \text{En el equilibrio:} \quad 0 &= dH - (TdS)_{T=cte} \quad dH = (TdS)_{T=cte} \end{aligned} \right\} dE = (TdS)_{T=cte} - (pdV)_{p=cte}$$

$$dG = (TdS)_{T=cte} - (pdV)_{p=cte} + (pdV)_{p=cte} + (Vdp)_{T=cte} - (TdS)_{T=cte} - (SdT)_{S=cte}$$

$$dG = (Vdp)_{T=cte} - (SdT)_{S=cte}$$

$$dG = (Vdp)_{T=cte} = \frac{RT}{p} dp$$

Si el proceso se realiza a temperatura constante:

Si integramos entre G^0 y G $\int_{G^0}^G dG = \int_{p^0}^p \frac{RT}{p} dp$ $\Delta G - \Delta G^0 = RT \ln \left(\frac{p}{p^0} \right)$

En el equilibrio $\Delta G = 0$ y $p^0 = 1 \text{ atm}$ $\Delta G^0 = -RT \ln (p)$

Supongamos la reacción: $A + B \rightleftharpoons C + D$

$$\Delta G^0 = [\Delta G^0(C) + \Delta G^0(D)] - [\Delta G^0(A) + \Delta G^0(B)]$$

$$-\Delta G^0 = RT \ln p \quad -\Delta G_{\text{reacción}}^0 = RT \ln p_C + RT \ln p_D - (RT \ln p_A + RT \ln p_B)$$

$$-\Delta G_{\text{reacción}}^0 = RT \ln \left(\frac{p_C \cdot p_D}{p_A \cdot p_B} \right) \quad -\Delta G_{\text{reacción}}^0 = RT \ln K_p$$

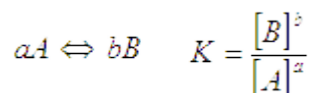
$$K_p = \exp \left(-\frac{\Delta G_{\text{reacción}}^0}{RT} \right)$$

Factores que alteran el equilibrio Químico

Principio de Le Châtelier

Si se aplica una tensión externa a un sistema en equilibrio, el sistema se ajusta de tal manera que se cancela parcialmente dicha tensión alcanzando una nueva posición de equilibrio.

“tensión” o un cambio en la concentración, presión, volumen o temperatura.



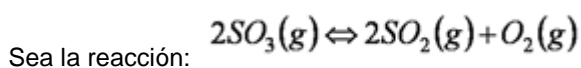
Cambios en la concentración:

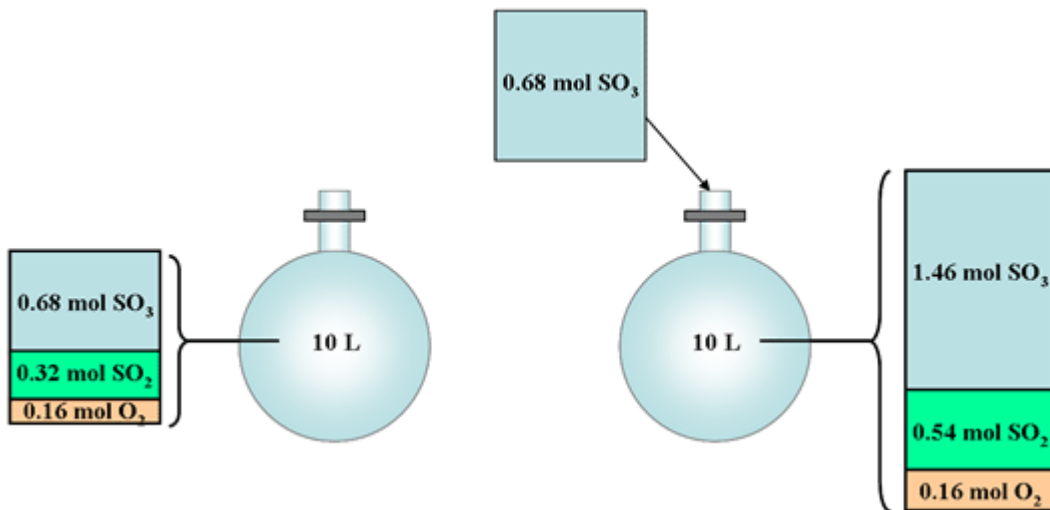
Si añadimos una cantidad de A el equilibrio se desplaza a la derecha

Si [A] aumenta, [B] debe aumentar $[B] = (K[A]^a)^{1/b}$

Si añadimos una cantidad de B el equilibrio se desplaza a la izquierda

Si [B] aumenta, [A] debe aumentar $[A] = \left(\frac{[B]^b}{K} \right)^{1/a}$





Cambios en la presión y en el volumen.

Es poco importante en fases condensadas pero muy importante para gases.



Supongamos la reacción:

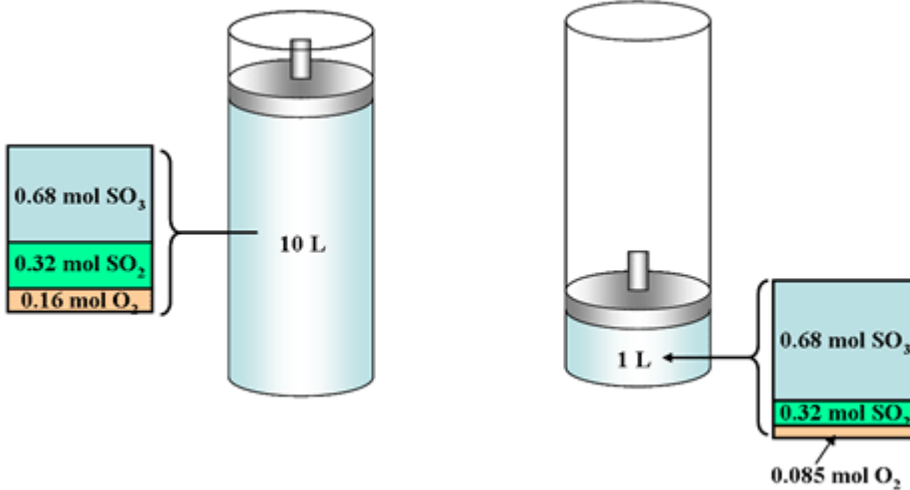
Si p aumenta \Rightarrow V disminuye \Rightarrow [] disminuyen

Si a = b Se mantiene el mismo equilibrio

Si a > b La reacción se desplaza a la derecha

Si a < b La reacción se desplaza a la izquierda

El razonamiento para los cambios de volumen es similar al de la presión.



Si la reacción es exotérmica

Si T aumenta la reacción se desplaza a la izquierda

Si T disminuye la reacción se desplaza a la derecha

Si la reacción es endotérmica

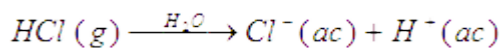
Si T aumenta la reacción se desplaza a la derecha

Si T disminuye la reacción se desplaza a la izquierda

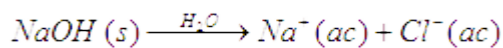
El equilibrio ácido-base. Definiciones

Definición clásica de Arrhenius

Ácido: Aquella sustancia que en disolución acuosa genera grupos H^+

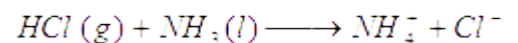
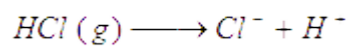


Base: Aquella sustancia que en disolución acuosa genera grupos OH^-

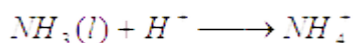


Teoría de Bronsted-Lowry (para disolventes distintos de agua)

Ácido: Aquella sustancia capaz de ceder grupos H^+

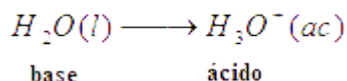


Base: Aquella sustancia capaz de aceptar H^+

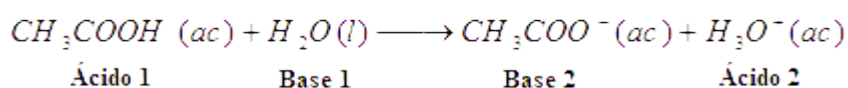
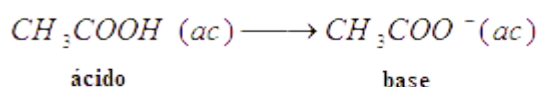


Pares conjugado ácido-base

Ácido conjugado: Se forma cuando la base gana un protón



Base conjugada: Se forma cuando el ácido pierde un protón.

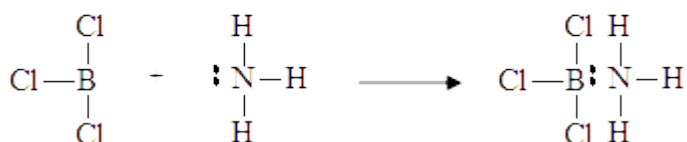


Teoría de Lewis

Ácido: Aquella sustancia capaz de aceptar un par de electrones

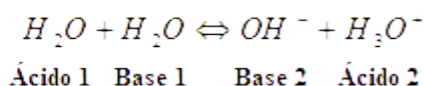
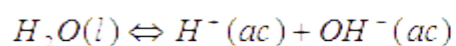
Base: Aquella sustancia capaz de donar un par de electrones

Ejemplo $BCl_3 + NH_3$



Propiedades Ácido-Base del agua

El agua puede actuar como ácido y como base.



Producto iónico del agua: $H_2O(l) \rightleftharpoons H^+(ac) + OH^-(ac)$

La constante de equilibrio es: $K_c = \frac{[H^+] \cdot [OH^-]}{[H_2O]}$

Como el agua es el disolvente: $[H_2O] = cte$

} $K_w \quad K_c [H_2O] = [H^+] \cdot [OH^-]$

Se define como pH, pOH o pK como el menos logaritmo decimal de la concentración de protones, de grupos OH o de la constante de equilibrio, respectivamente.

Relación pH y pOH

$$[H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}$$

$$-\log([H^+] \cdot [OH^-]) = -\log(10^{-14})$$

$$-\log[H^+] - \log[OH^-] = 14$$

$$pH + pOH = 14$$

$$[H^+] = \frac{10^{-14}}{[OH^-]} \quad [OH^-] = \frac{10^{-14}}{[H^+]}$$

$pH + pOH = 14$

Si: $[H^+] = [OH^-] \implies [H^+]^2 = 10^{-14}$

$[H^+] = 10^{-7} \implies pH = 7$

Disolución neutra

Si: $[H^+] > [OH^-] \implies [H^+]^2 > 10^{-14}$

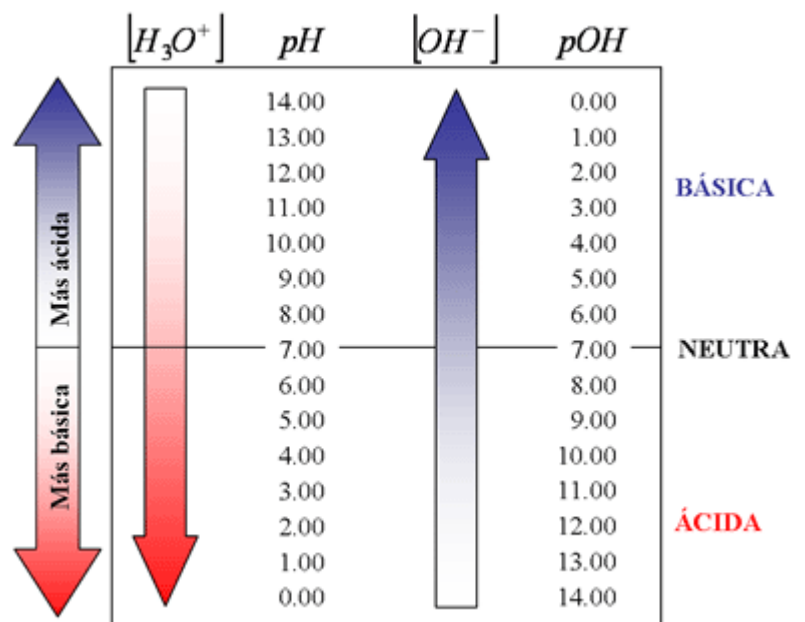
$[H^+] > 10^{-7} \implies pH < 7$

Disolución ácida

Si: $[H^+] < [OH^-] \implies [H^+]^2 < 10^{-14}$

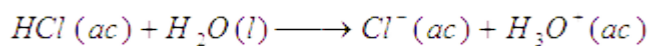
$[H^+] < 10^{-7} \implies pH > 7$

Disolución básica

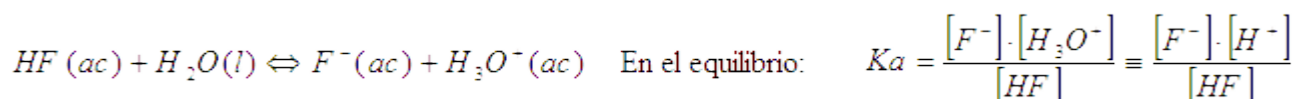


Fuerza de ácidos y bases

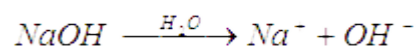
Ácidos fuertes: Son electrolitos fuertes, se ionizan completamente.



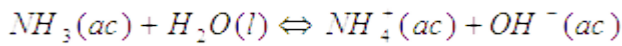
Ácidos débiles: Son electrolitos débiles, no se ionizan completamente.



Bases fuertes: Son electrolitos fuertes, se ionizan completamente.



Bases débiles: Son electrolitos débiles, no se ionizan completamente.



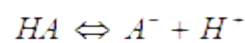
$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3][H_2O]} = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]}$$

En el equilibrio:

Fuerza	Ácido	Base conjugada	Fuerza
	HClO ₄ (ácido perclórico)	ClO ₄ ⁻ (ión perclorato)	
	HI (ácido yodhídrico)	I ⁻ (ión yoduro)	
	HBr (ácido bromhídrico)	Br ⁻ (ión bromuro)	
	HCl (ácido clorhídrico)	Cl ⁻ (ión cloruro)	
	H ₂ SO ₄ (ácido sulfúrico)	HSO ₄ ⁻ (ión hidrógeno sulfato)	
	HNO ₃ (ácido nítrico)	NO ₃ ⁻ (ión nitrato)	
	H ₃ O ⁺ (ión hidronio)	H ₂ O (agua)	
	HSO ₄ ⁻ (ión hidrógeno sulfato)	SO ₄ ²⁻ (ión sulfato)	
	HF (ácido fluorhídrico)	F ⁻ (ión fluoruro)	
	HNO ₂ (ácido nitroso)	NO ₂ ⁻ (ión nitrito)	
	HCOOH (ácido fórmico)	HCOO ⁻ (ión formiato)	
	CH ₃ COOH (ácido acético)	CH ₃ COO ⁻ (ión acetato)	
	NH ₄ ⁺ (ión amonio)	NH ₃ (amoniaco)	
	HCN (ácido cianhídrico)	CN ⁻ (ión cianuro)	
	H ₂ O (agua)	OH ⁻ (ión hidróxido)	
	NH ₃ (amoniaco)	NH ₂ ⁻ (ión amidruo)	

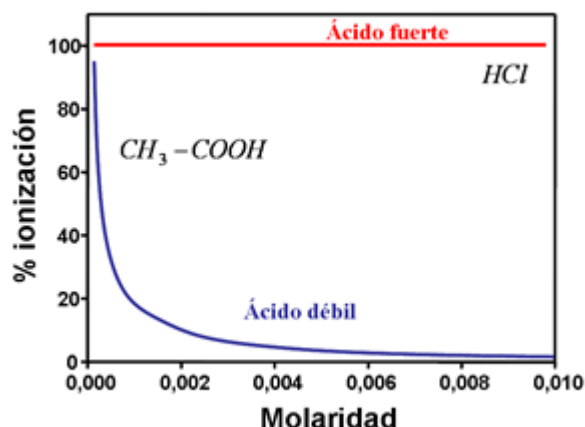
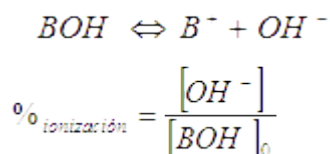
Porcentaje de Ionización

Se define como: $\%_{ionización} = \frac{[especie\ ionizada]}{[inicial]}$



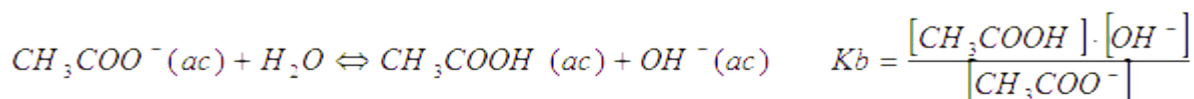
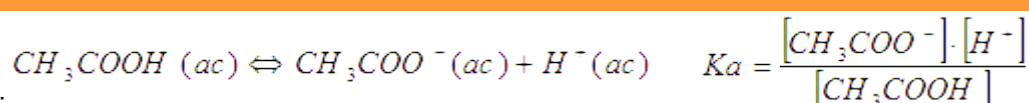
Sea la reacción: $\%_{ionización} = \frac{[H^-]}{[HA]_0}$

Sea la reacción:



Relación entre constante de acidez y basicidad

Sean las reacciones:



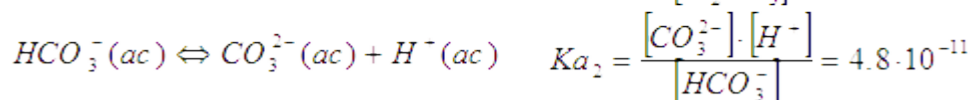
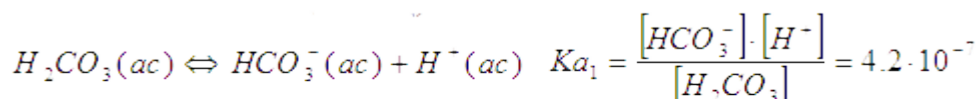
$$K_a \cdot K_b = \frac{[CH_3COO^-] \cdot [H^+]}{[CH_3COOH]} \times \frac{[CH_3COOH] \cdot [OH^-]}{[CH_3COO^-]} = [H^+] \cdot [OH^-] = K_w$$

$$K_a = \frac{K_w}{K_b} \quad K_b = \frac{K_w}{K_a}$$

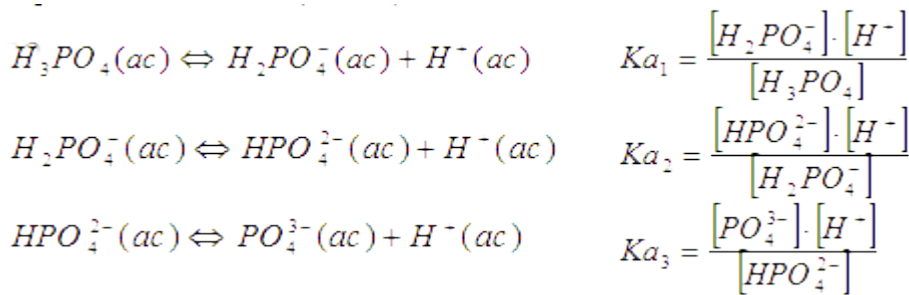
Ácidos dipróticos y polipróticos

Son aquellos ácidos que pueden ceder más de un protón H^+

Ejemplo: ácido carbónico (H_2CO_3)



Ejemplo: ácido fosfórico (H_3PO_4)

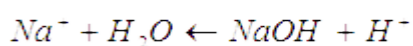
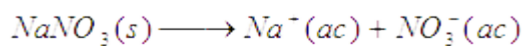


Hidrólisis

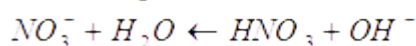
Una sal en presencia de agua se disocia completamente en un anión y un catión

Hidrólisis: Es la reacción con agua del catión o del anión que proceden de una sal al disociarse.

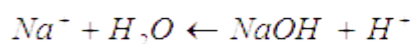
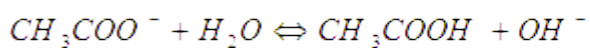
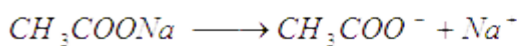
A) Hidrólisis de sales que producen disoluciones neutras (derivadas de un **ácido** y una **base fuertes**)



No existe reacción de hidrólisis



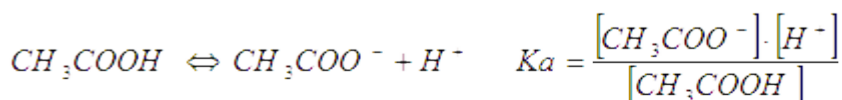
B) Sales que producen disoluciones básicas (derivadas de una **base fuerte** y un **ácido débil**)



$$K_b = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$



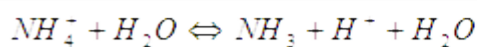
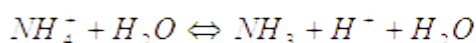
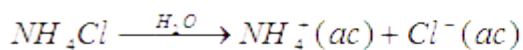
Dato: constante del ácido acético. K_a (acético)



$$K_b = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{OH}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}^+]}$$

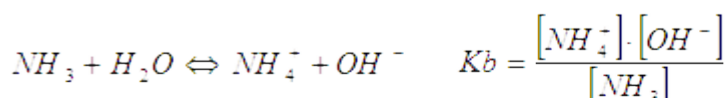
$$K_b = \frac{K_w}{K_a}$$

C) Sales que producen disoluciones ácidas (derivadas de una **base débil** y un **ácido fuerte**)



$$K_a = \frac{[NH_3] \cdot [H^+]}{[NH_4^+]}$$

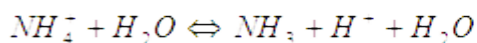
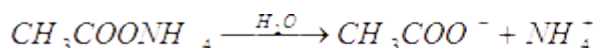
Dato: constante del amoniaco. $K_b(NH_3)$



$$K_a = \frac{K_w}{K_b}$$

$$K_a = \frac{[NH_3] \cdot [H^+]}{[NH_4^+]} = \frac{[NH_3] \cdot [H^+] \cdot [OH^-]}{[NH_4^+] \cdot [OH^-]} \rightarrow \frac{K_w}{\frac{1}{K_b}}$$

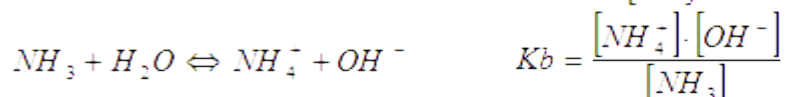
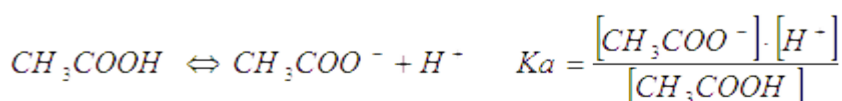
D) Sales en las que se hidrolizan el anión y el catión (derivadas de una **base débil** y un **ácido débil**)



$$K_a = \frac{[CH_3COOH] \cdot [NH_3]}{[CH_3COO^-] \cdot [NH_4^+]}$$

$K_a(\text{acético})$

Datos: constante del ácido acético y constante del amoniaco. $K_b(NH_3)$



$$K_a = \frac{[CH_3COOH] \cdot [NH_3] \cdot [H^+] \cdot [OH^-]}{[CH_3COO^-] \cdot [NH_4^+] \cdot [H^+] \cdot [OH^-]} \rightarrow \frac{K_w}{\frac{1}{K_a} \cdot \frac{1}{K_b}}$$

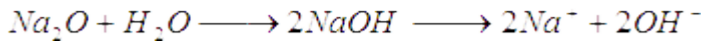
$$K_a = \frac{K_w}{K_a \cdot K_b}$$

Propiedades ácido-base de óxidos e hidróxidos

A) Óxidos básicos: (En presencia de agua originan disoluciones básicas)

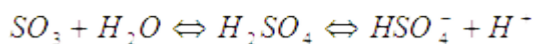
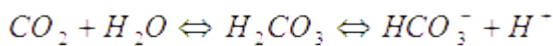
Óxidos de los grupos 1A y 2A (excepto BeO)

(Li, Na, K, Rb, Cs, Fr, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra)



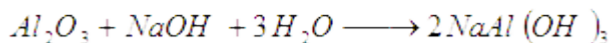
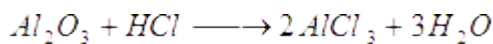
B) Óxidos ácidos: (En presencia de agua originan disoluciones ácidas)

Óxidos no metálicos con nº de oxidación alto $N_2O_5, CO_2, SO_3, Cl_2O_7$



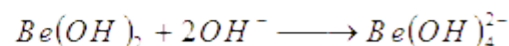
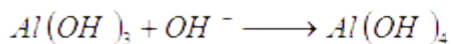
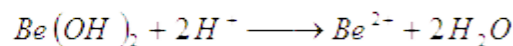
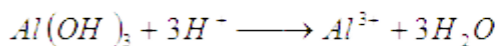
C) Óxidos anfóteros: Óxidos que pueden comportarse como ácidos y como bases

BeO y óxidos del grupo 3A y 4A



D) Hidróxidos anfóteros: Hidróxidos que pueden comportarse como ácidos y como bases

$Be(OH)_2, Al(OH)_3, Sn(OH)_2, Pb(OH)_2, Cr(OH)_3, Cu(OH)_2, Zn(OH)_2, Cd(OH)_2$

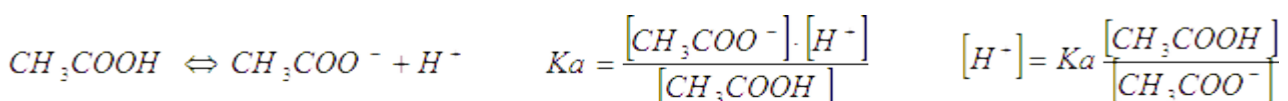


Disoluciones reguladoras o tampones (efecto del ión común)

Efecto del ión común: Es el desplazamiento del equilibrio causado por la adición de un compuesto que tiene un ión común con la sustancia disuelta.

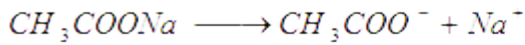
Disolución reguladora o tampón: Mezcla de un ácido o base débil y su sal conjugada. La disolución no cambia el pH aún cuando se añada una pequeña cantidad de ácido o base fuerte

A) Ácido débil con su sal conjugada $CH_3COOH + CH_3COONa$

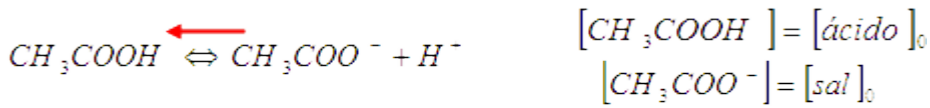


$$-\log [H^+] = -\log K_a - \log \left(\frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]} \right) \quad pH = pK_a - \log \left(\frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]} \right)$$

Al añadir la sal conjugada el equilibrio del ácido se desplaza hacia la izquierda.



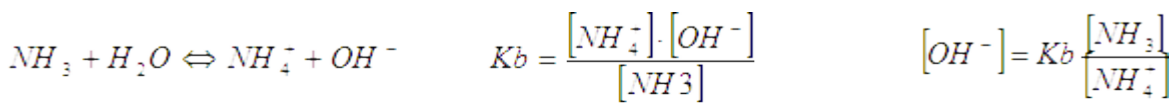
Se puede decir que:



Por tanto:

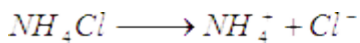
$$pH = pKa - \log \left(\frac{[\text{ácido}]_0}{[\text{sal}]_0} \right)$$

B) Base débil con su sal conjugada $NH_4Cl + NH_3$

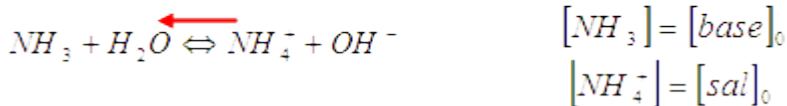


$$-\log [OH^-] = -\log Kb - \log \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} \quad pOH = pKb - \log \left(\frac{[NH_3]}{[NH_4^+]}\right)$$

Al añadir la sal conjugada el equilibrio de la base se desplaza hacia la izquierda.



Se puede decir que:



Por tanto:

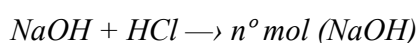
$$pOH = pKb - \log \left(\frac{[base]_0}{[sal]_0} \right)$$

Valoraciones ácido-base

Valoración, ácido base: es un procedimiento para determinar la concentración de una disolución mediante otra de concentración conocida

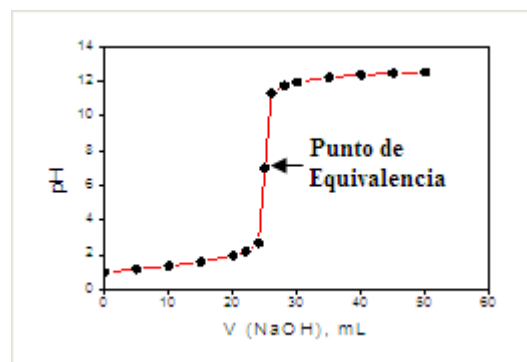
A) Valoración ácido fuerte-base fuerte

Curva de valoración. NaOH 0.1M sobre 25 mL HCl 0.1M



En el punto de equivalencia

$$n^\circ \text{ mol (HCl)} = n^\circ \text{ mol (NaOH)}$$

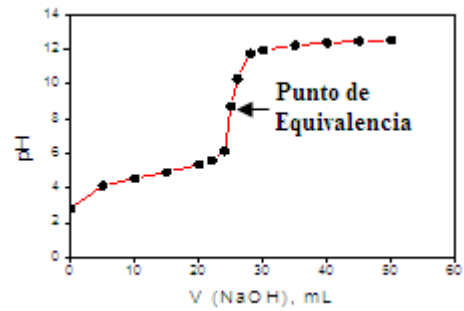


$$M_a V_a = M_b V_b$$

B) Valoración ácido débil-base fuerte

Curva de valoración. NaOH 0.1M sobre 25 mL CH₃COOH 0.1M

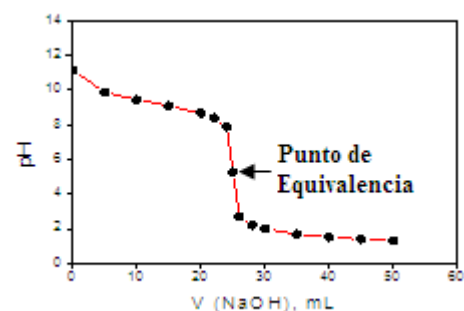
El punto de equivalencia se encontrará a un pH básico



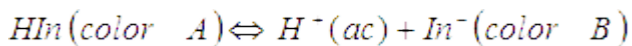
C) Valoración ácido fuerte-base débil

Curva de valoración. HCl 0.1M sobre 25 mL NH₃ 0.1M

El punto de equivalencia se encontrará a un pH ácido



Indicadores ácido-base: Son sustancias que a un determinado pH cambian de color.



$$\text{Si: } \frac{[HIn]}{[In^-]} \geq 10 \quad \text{Predomina el color del ácido (color A)}$$

$$\text{Si: } \frac{[HIn]}{[In^-]} \leq 0.1 \quad \text{Predomina el color de la base (color B)}$$

$$\text{Predomina el color del ácido (color B)} \quad K_a = \frac{[In^-] \cdot [H^-]}{[HIn]} \quad [H^-] = K_a \frac{[HIn]}{[In^-]} \quad pH = pK_{HIn} \pm 1$$