

---

Curso OpenCourseWare

**QUÍMICA DE LOS MATERIALES**

Javier Pozuelo de Diego

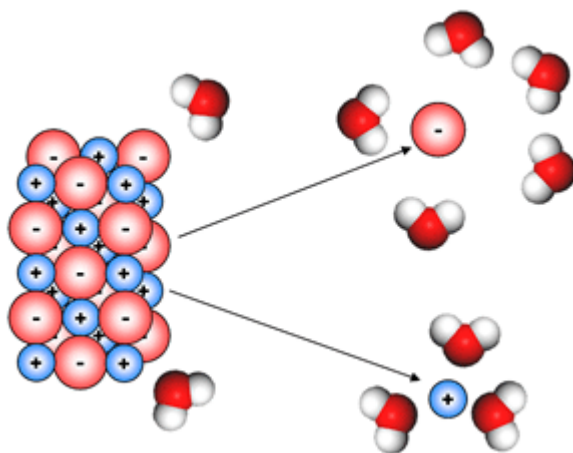
---

**Tema 5. Cinética química, termodinámica y equilibrio (IV)**



## Equilibrios de Solubilidad

**Solubilidad:** Es la cantidad máxima de soluto que puede disolver un determinado disolvente.



**Tipos de disoluciones:**

**Disolución insaturada o diluida:**  $[soluto] < solubilidad (S) \rightarrow$  **Disolución**

**Disolución saturada:**  $[soluto] = solubilidad (S) \rightarrow$  **Disolución**

**Disolución sobresaturada:**  $[soluto] > solubilidad (S) \rightarrow$  **Precipitación**

## Producto de solubilidad (Ks)

Supongamos una disolución saturada de una sal:  $A_n B_m (s) \rightleftharpoons nA^{m+} (ac) + mB^{n-} (ac)$

$$K = \frac{[A^{m+}]^n [B^{n-}]^m}{[A_n B_m]}$$

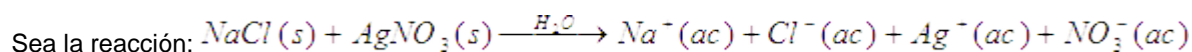
La constante de Equilibrio será:

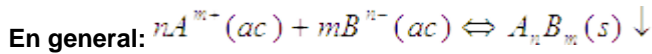
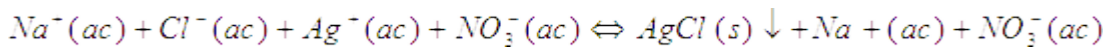
Como  $A_n B_m$  es un sólido  $\rightarrow [A_n B_m] = \text{constante}$

$$K_s = K [A_n B_m] = [A^{m+}]^n [B^{n-}]^m \quad \text{Producto de solubilidad}$$

**Producto de solubilidad:** Es el producto de las concentraciones molares de los iones constituyentes, cada una elevada a la potencia de su coeficiente estequiométrico en la ecuación de equilibrio

**Reacciones de precipitación:**



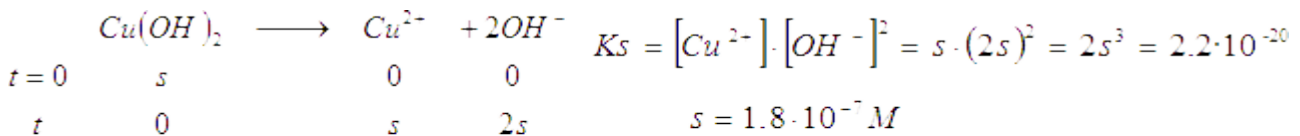


### Solubilidad

**Solubilidad molar:** Es el número de moles de soluto en un litro de disolución saturada (mol/L)

**Solubilidad:** Es el número de gramos de soluto en un litro de disolución saturada (g/L)

**Ejemplo:** Calcular la solubilidad del  $Cu(OH)_2$  en g/L, si  $K_s = 2.2 \cdot 10^{-20}$ .  $Pm(Cu(OH)_2) = 97.57 \text{ g/mol}$



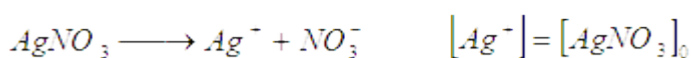
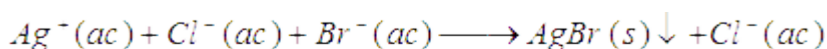
$$s(\text{g/L}) = \frac{1.8 \cdot 10^{-7} \text{ mol}}{1 \text{ L}} \times \frac{97.57 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 1.8 \cdot 10^{-5} \text{ g/L}$$

### Precipitación fraccionada

Es la separación de iones por precipitación, en base a sus diferentes solubilidades.

**Ejemplo:** Se añade lentamente  $AgNO_3$  sobre una disolución que contiene iones  $Cl^-$  y  $Br^-$  en concentración  $0.020 \text{ M}$  para cada ión. Calcular la concentración necesaria de  $AgNO_3$  para que precipite  $AgBr$  sin que precipite  $AgCl$ .

$K_s(AgBr) = 7.7 \cdot 10^{-13}$ ,  $K_s(AgCl) = 1.6 \cdot 10^{-10}$



En el Equilibrio  $Ag^+ \rightleftharpoons Br^-$ :  $K_s(AgBr) = [Ag^+] \cdot [Br^-] = 7.7 \cdot 10^{-13}$

$$[Ag^+] \cdot 0.020 = 7.7 \cdot 10^{-13} \quad [Ag^+] = \frac{7.7 \cdot 10^{-13}}{0.020} = 3.9 \cdot 10^{-11} M$$

$$\text{Si } [Ag^+] > 3.9 \cdot 10^{-11} M \quad [Ag^+] \cdot [Br^-] > K_s \quad \text{Precipita AgBr}$$

$$\text{En el Equilibrio } Ag^+ \leftrightarrow Cl^-: K_s(AgCl) = [Ag^+] \cdot [Cl^-] = 1.6 \cdot 10^{-10}$$

$$[Ag^+] \cdot 0.020 = 1.6 \cdot 10^{-10} \quad [Ag^+] = \frac{1.6 \cdot 10^{-10}}{0.020} = 8 \cdot 10^{-9} M$$

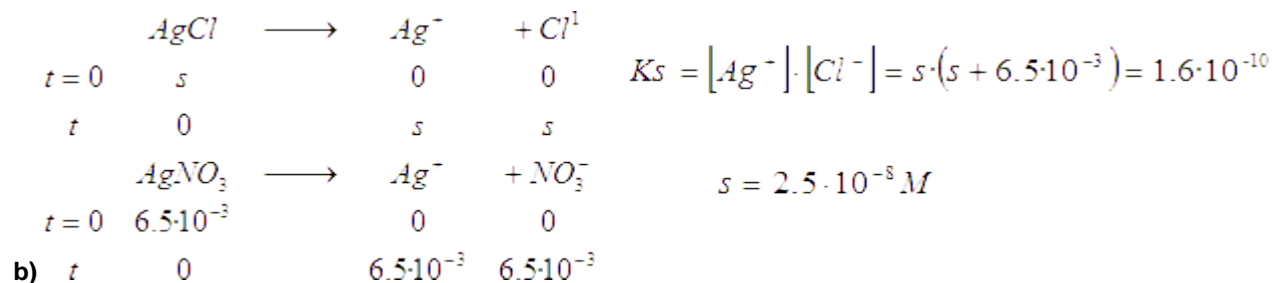
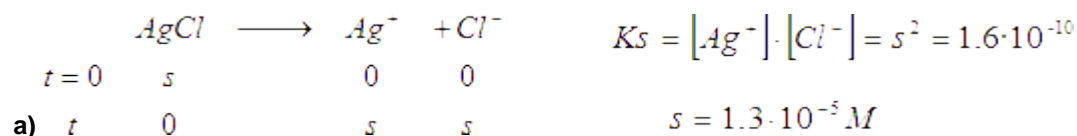
$$\text{Si } [Ag^+] > 8 \cdot 10^{-9} M \quad [Ag^+] \cdot [Br^-] > K_s \quad \text{Precipita AgCl}$$

$$3.9 \cdot 10^{-11} M < [AgNO_3] < 8 \cdot 10^{-9} M$$

### Efecto del ión común sobre la solubilidad

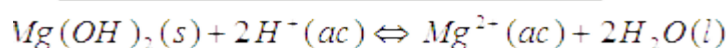
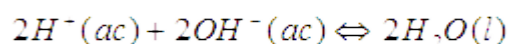
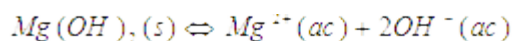
La presencia de un ión común a uno de los iones de la sal disminuye su solubilidad.

**Ejemplo:** Calcule la solubilidad molar del AgCl en ausencia y en presencia de una disolución de AgNO<sub>3</sub> de concentración 6.5·10<sup>-3</sup> M. K<sub>s</sub>(AgCl) = 1.6·10<sup>-10</sup>

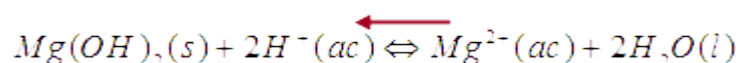


### Efecto del pH en la solubilidad

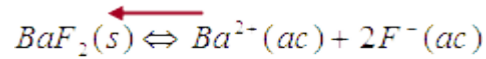
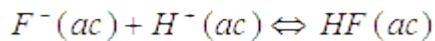
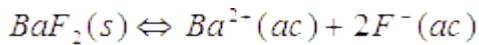
**A) Hidróxidos.** El ión común es  $OH^- \leftrightarrow H^+$



Si el pH aumenta el equilibrio se desplaza a la izquierda por lo tanto la solubilidad



**B) Sales que contienen un anión básico.** El ión común es  $\text{OH}^- \leftrightarrow \text{H}^+$



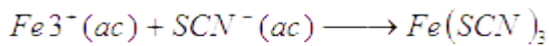
Si el pH aumenta los equilibrios se desplazan de la forma:  $\text{F}^-(ac) + \text{H}^+(ac) \leftrightarrow \text{HF}(ac)$

Disminuye la solubilidad

### Valoraciones de precipitación

Similares a las valoraciones ácido-base pero con indicadores que señalen el final de la reacción de precipitación

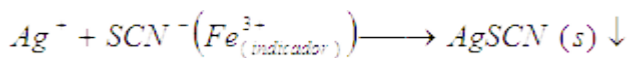
**Los iones  $\text{Fe}^{3+}$  forman un complejo de color rojo intenso con el ión tiocianato  $\text{SCN}^-$**



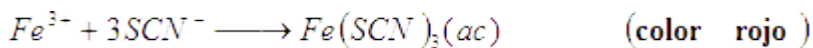
**incoloro**

**rojo**

**Ejemplo: Valoración de AgCl con KSCN**



**Cuando el n° mol de  $\text{Ag}^+ = 0$**



### Equilibrio redox

**Introducción.** La importancia de las reacciones REDOX

Producción y almacenaje de corriente eléctrica

Protección contra la corrosión. Recubrimientos metálicos



**La Torre Eiffel necesita un mantenimiento cada 7 años.**

Se gastan 70 Toneladas de pintura

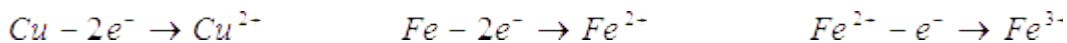
Se deben pintar 200000m<sup>2</sup> de superficie.

Si se hubiera pintado después de un galvanizado se ahorrarían 10 millones de euros cada 7 años.

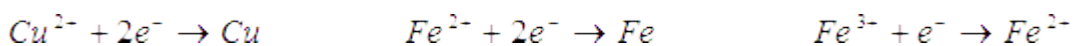
### Definiciones Básicas

**Electroquímica** La rama de la Química que estudia las transformaciones entre energía eléctrica y energía química.

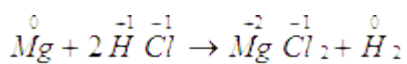
**Reacción de Oxidación.** Es aquella reacción en la que un elemento cede electrones



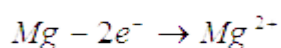
**Reacción de Reducción.** Es aquella reacción en la que un elemento acepta electrones.



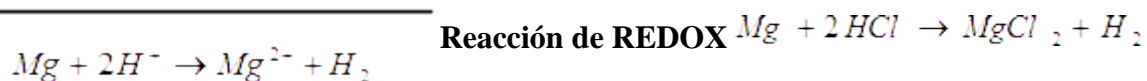
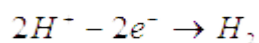
**Reacción de Oxidación-Reducción (REDOX).** Es aquella reacción en la que algún elemento cede electrones y otro los acepta.



**Semirreacción de oxidación**



**Semirreacción de reducción**



**Reacción de REDOX**  $\text{Mg} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{MgCl}_2 + \text{H}_2$

**Reductor.** Es aquella especie que reduce a otra oxidándose ella.

**Oxidante.** Es aquella especie que oxida a otra reduciéndose ella.

**Mg** será el reductor de la reacción y los **H<sup>+</sup>** serán los oxidantes.

### Ajuste de Ecuaciones REDOX

Para realizar un ajuste de una reacción REDOX es necesario seguir los siguientes pasos:

**Paso 1.** Escriba la ecuación sin ajustar en su forma iónica.

**Paso 2.** Se divide en las semirreacciones.

**Paso 3.** Se realiza el ajuste de átomos distintos de O y H

**Paso 4.** Se realiza el ajuste de los átomos de O y H.

**Medio ácido:**

**A)** Se añaden tantas moléculas de H<sub>2</sub>O en un lado de la reacción como átomos de O sobren en el otro lado.

**B)** Se añaden el doble de iones H<sup>+</sup> que de moléculas de H<sub>2</sub>O

**Medio básico:**

**A)** Se añaden el doble de iones OH<sup>-</sup> en un lado de la reacción como átomos de O sobren en el otro lado.

**B)** Se añaden la mitad de moléculas de H<sub>2</sub>O que de iones OH<sup>-</sup>.

**Paso 5.** Se hace el ajuste de los electrones.

**Paso 6.** Se suman las semirreacciones

**Paso 7.** Se verifica el número de átomos en cada lado de la ecuación

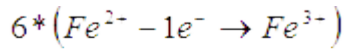
**Ejemplo de ajuste en medio ácido.** Sea la reacción:  $Fe^{2+} + Cr_2O_7^{2-} \rightarrow Fe^{3+} + Cr^{3+}$

**Paso 2**

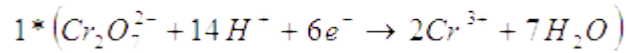
$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$	<b>Semirreacción de la oxidación</b>
$Cr_2O_7^{2-} \rightarrow Cr^{3+}$	<b>Semirreacción de la reducción</b>

**Paso 3**

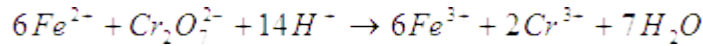
$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$	<b>Paso 4</b>	$Fe^{2+} - 1e^- \rightarrow Fe^{3+}$
$Cr_2O_7^{2-} \rightarrow 2Cr^{3+}$		$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$



Paso 5

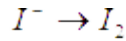


Paso 6

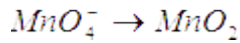


Ejemplo de ajuste en medio básico. Sea la reacción:  $MnO_4^- + I^- \rightarrow MnO_2 + I_2$

Paso 2

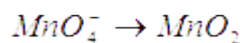
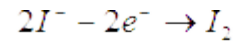
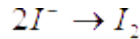


Semirreacción de la oxidación

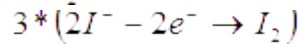
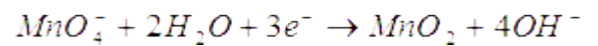


Semirreacción de la reducción

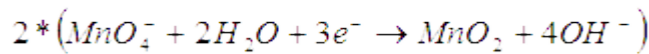
Paso 3



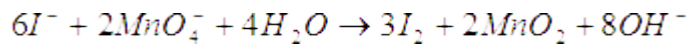
Paso 4



Paso 5

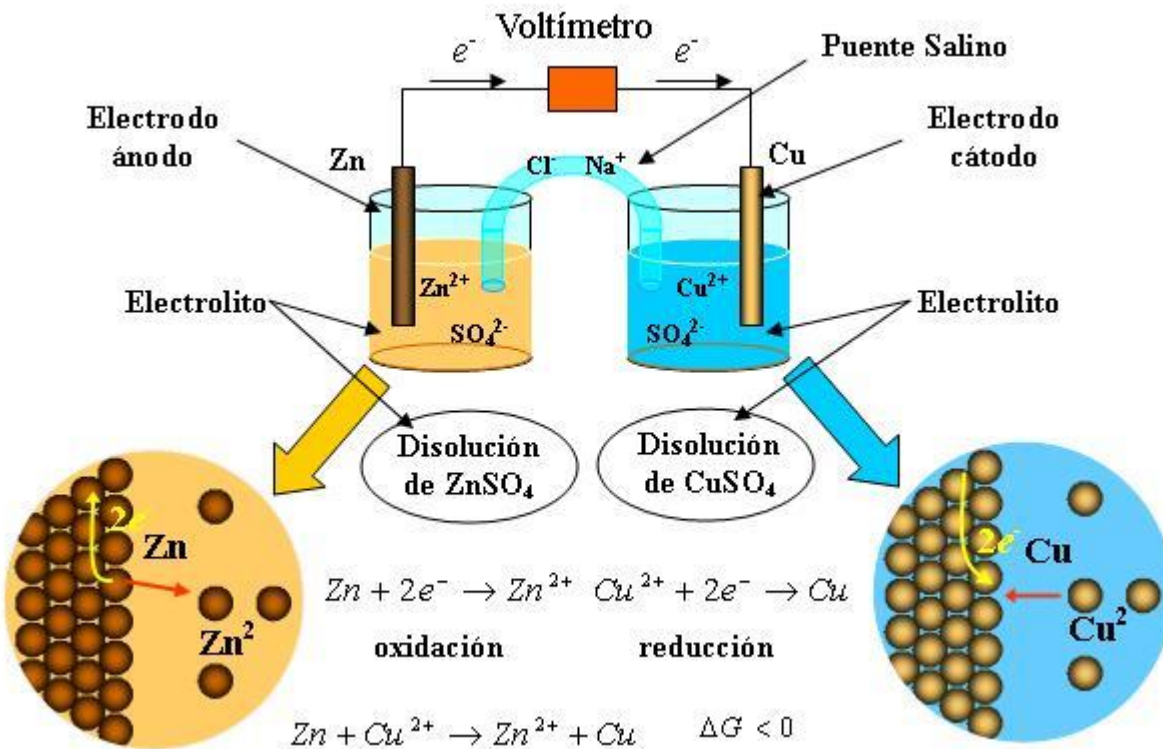


Paso 6



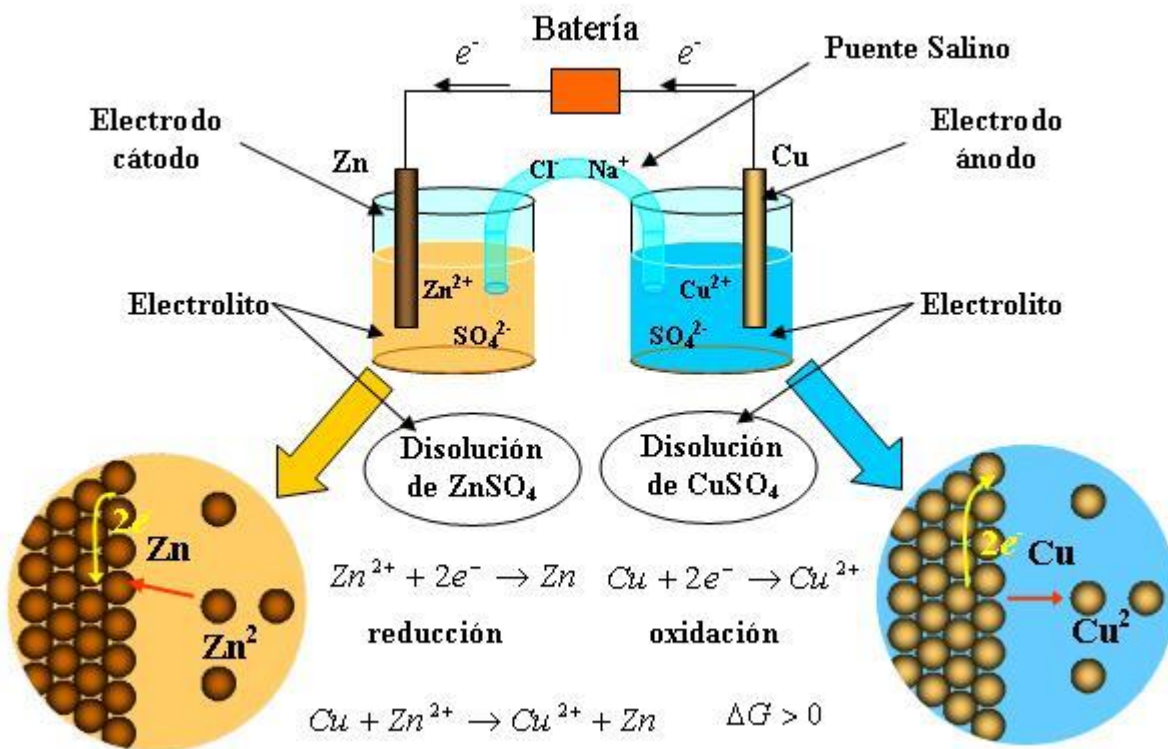
### Célula Galvánica y Célula Electrolytica

Célula Galvánica. En ella se produce una reacción química espontánea y se genera una corriente eléctrica



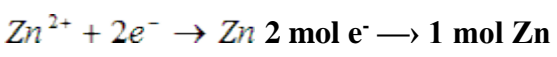
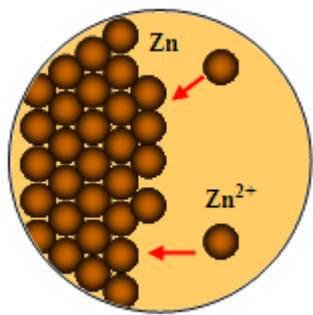


**Célula Electrolytica.** En ella se aplica una corriente eléctrica y se induce una reacción química que no es espontánea.



**Ley de Faraday**

La cantidad de energía necesaria para oxidar un mol de átomos en el ánodo y reducir un mol de átomos en el cátodo es equivalente los moles de electrones que se ponen en juego



**En el caso del aluminio:**



La carga a la que equivale un mol de electrones será:

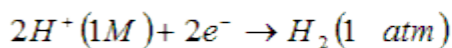
$$1 \text{ mol } e^- = N_A \times q_{e^-} = 6.023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \times 1.602 \cdot 10^{-19} \text{ C} \approx 96500 \text{ C/mol}$$

1 Faraday (F) = 96500 C/mol

**El electrodo de hidrógeno**

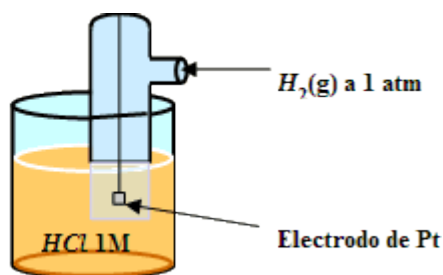
El electrodo estándar de hidrógeno se usa como electrodo de referencia para tabular todos los potenciales de reducción.

$$[H^+] = 1M \quad p = 1atm$$



$$E_{2H^+/H_2}^0 = 0 \text{ V}$$

Donde:



### Potenciales estándar de Electrodo

Los potenciales estándar de todos los elementos se tabulan como potenciales estándar de reducción para concentraciones 1M y  $p(H_2)=1 \text{ atm}$

Semirreacción	$E^0$ (V)	
$F_2(g) + 2e^- \rightleftharpoons 2F^-(ac)$	+2.87	} $E^0 > 0$ Se reduce frente al $H_2$
$MnO_4^-(ac) + 8H^+(ac) + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+}(ac) + 4H_2O$	+1.51	
$Cr_2O_7^{2-}(ac) + 14H^+(ac) + 6e^- \rightleftharpoons 2Cr^{3+}(ac) + 7H_2O$	+1.33	
$Fe^{3+}(ac) + 1e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}(ac)$	+0.77	
$Cu^{2+}(ac) + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s)$	+0.34	
$2H^+(ac) + 2e^- \rightleftharpoons H_2(g)$	0.00	
$Ni^{2+}(ac) + 2e^- \rightleftharpoons Ni(s)$	-0.25	} $E^0 < 0$ Se oxida frente al $H_2$
$Cr^{3+}(ac) + 3e^- \rightleftharpoons Cr(s)$	-0.74	
$Al^{3+}(ac) + 3e^- \rightleftharpoons Al(s)$	-1.66	
$Na^+(ac) + 1e^- \rightleftharpoons Na(s)$	-2.71	
$Li^+(ac) + 1e^- \rightleftharpoons Li(s)$	-3.05	

### Espontaneidad de las reacciones REDOX

En una célula galvánica o electrolítica la energía eléctrica se transforma en energía química o viceversa

$$\Delta G = E_{\text{eléctrica}} = -Q \times E \quad \text{Donde } Q = \text{carga de los electrones y } E = \text{potencial}$$

Según la ley de Faraday sabemos que:  $Q = nF$

Por tanto:  $\Delta G = -nFE$

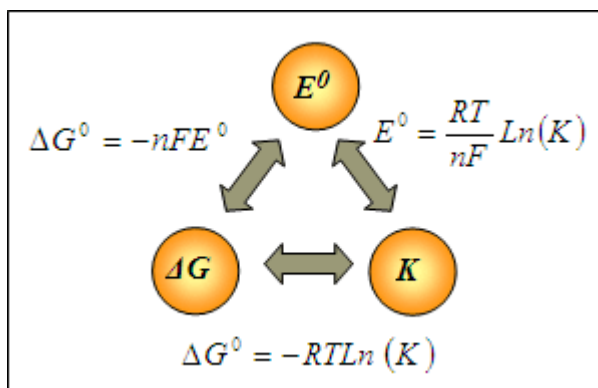
Y en condiciones estándar:  $\Delta G^0 = -nFE^0$

Ya demostramos en termodinámica que:

$$\Delta G^0 = -RTL \ln(K)$$

$$-nFE^0 = -RTL \ln(K)$$

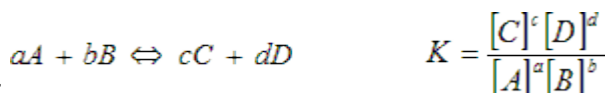
Por tanto:  $E^0 = \frac{RT}{nF} \ln(K)$



$\Delta G^0$	K	$E^0$	Espontaneidad
Negativo	$> 1$	Positivo	Espontánea
0	$= 1$	0	En equilibrio
Positivo	$< 1$	Negativo	No espontánea

### Efecto de la concentración sobre el potencial

**Ecuación de Nerst.** Es posible calcular el potencial en condiciones no estándar.



Supongamos que:

$$\left. \begin{array}{l} \Delta G = \Delta G^0 + RT \ln K \\ \Delta G = -nFE \\ \Delta G^0 = -nFE^0 \end{array} \right\} -nFE = -nFE^0 + RT \ln K \Rightarrow \begin{array}{l} E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln K \\ E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \end{array}$$

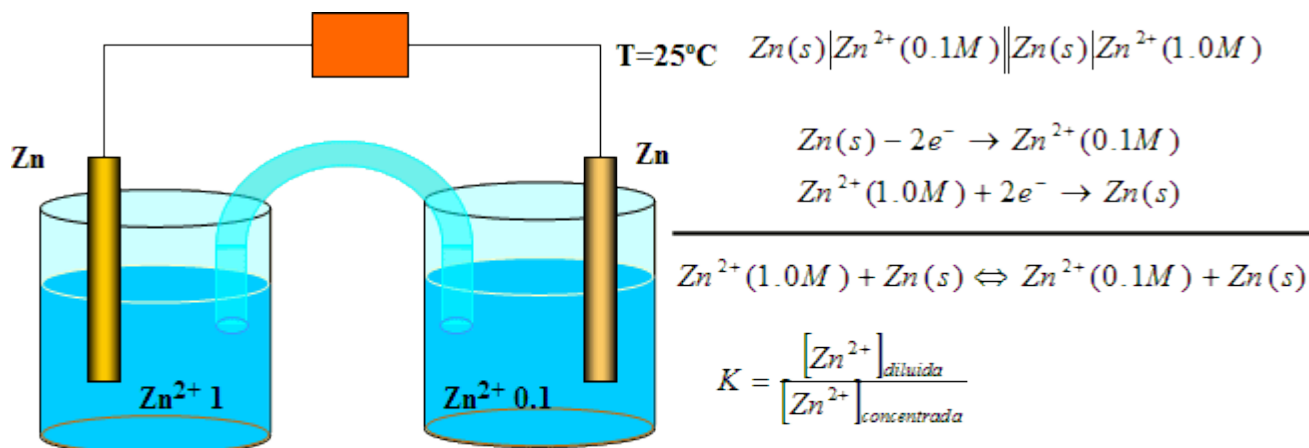
Si  $T = 25^\circ\text{C} \Leftrightarrow 298 \text{ K}$

$$E = E^0 - \frac{(8.314 \text{ J / Kmol})(298 \text{ K})}{n(96500 \text{ J / Vmol})} \ln K \Rightarrow E = E^0 - \frac{0.0257 \text{ \{V\}}}{n} \ln K$$

$$E = E^0 - \frac{0.059 \text{ \{V\}}}{n} \log K$$

### Celdas de Concentración

Como el potencial depende de la concentración es posible generar célula Galvánica a partir de dos semiceldas formadas por el mismo material pero distinta concentración.



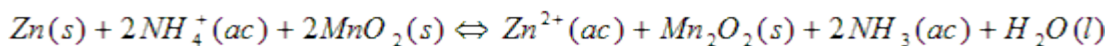
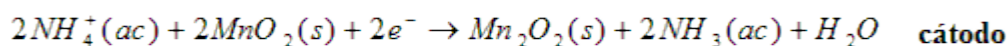
$$E = E^0 - \frac{0.059}{2} \log K$$

$$E = 0 - \frac{0.059}{2} \log \frac{0.1}{1.0} = 0.084 \text{ V}$$

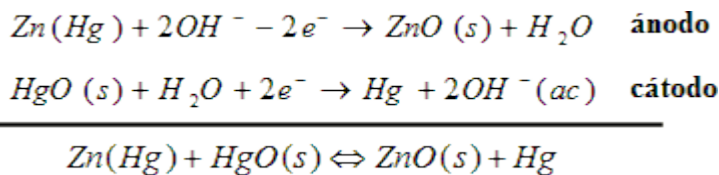
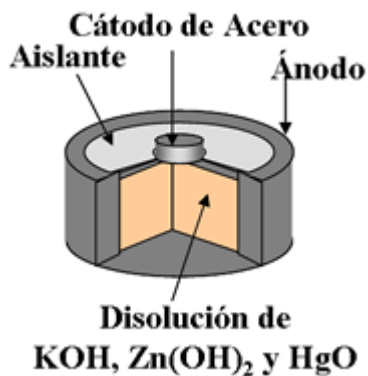
$$E^0 = E^0_{\text{catodo}} - E^0_{\text{anodo}} = E^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} - E^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = 0$$

### Pilas y Baterías

#### A) Batería de celda seca

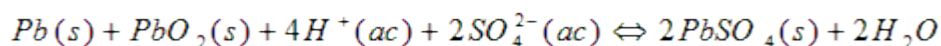
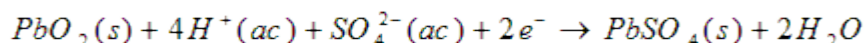
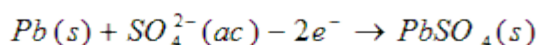


#### B) Batería de Mercurio

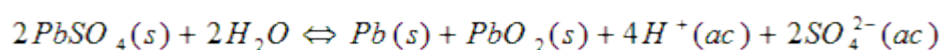
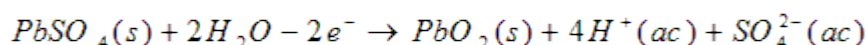
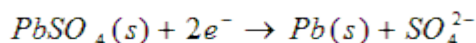


### C) Acumulador de Plomo

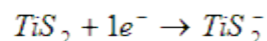
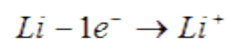
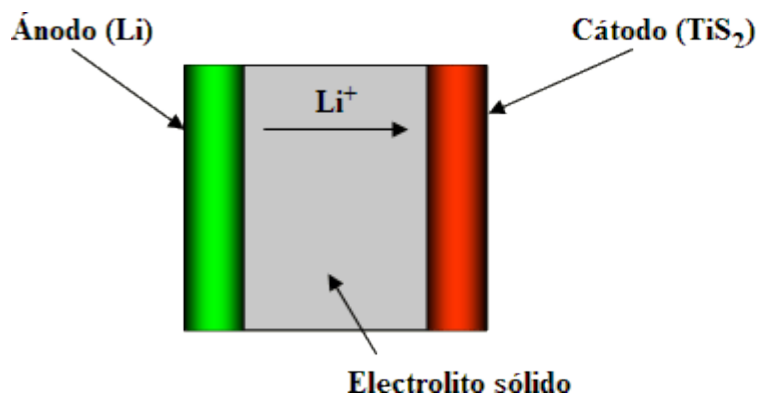
Proceso de Carga



Proceso de Descarga

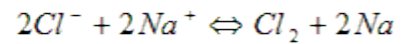
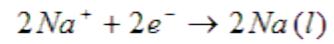
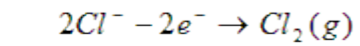
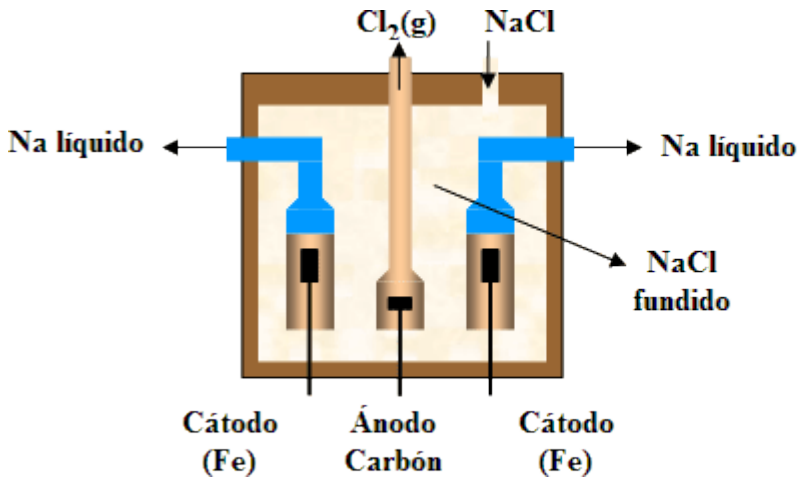


### D) Batería de estado sólido de Litio



## Producción y refinado de metales

**Ejemplo:** Electrólisis de NaCl (Celda de Downs)

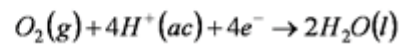
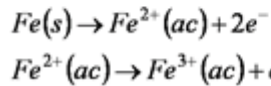
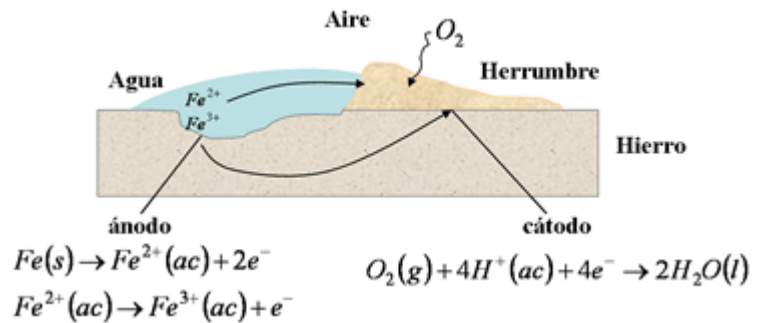


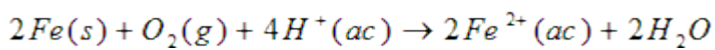
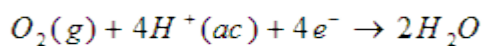
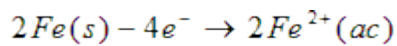
## Recubrimientos metálicos



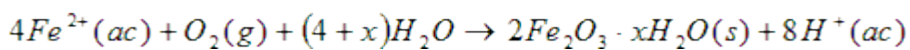
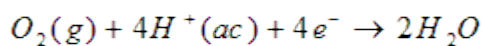
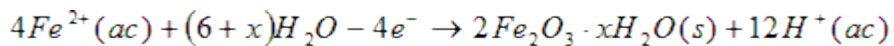
## Corrosión

### Formación de Herrumbre



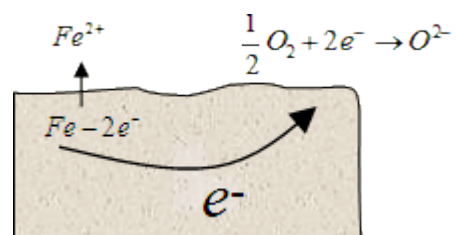


El  $Fe^{2+}$  se oxida por el  $O_2$  para dar herrumbre  $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$

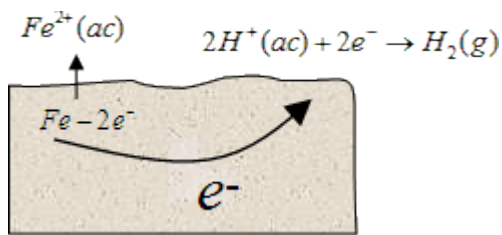


### Tipos de Corrosión

A) **Corrosión Seca.** Alta Temperatura y atmósfera de  $O_2$

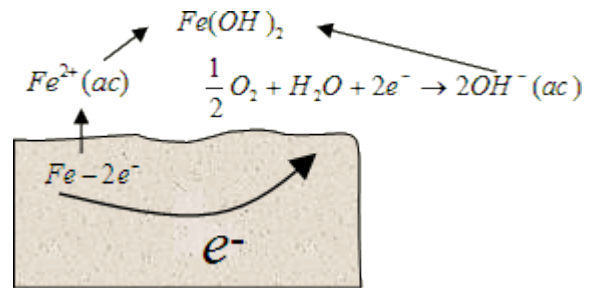


### B) Corrosión Húmeda ácida



### B) Corrosión Húmeda básica.

Disolución salina con O<sub>2</sub> disuelto



## Protección contra la corrosión

### Recubrimientos orgánicos e inorgánicos

*Orgánicos: Pinturas*

*Inorgánicos: Minio (óxido de plomo)*

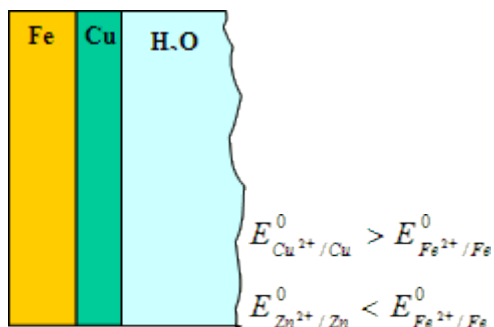
### Modificación del Medio

Eliminación de la Humedad.

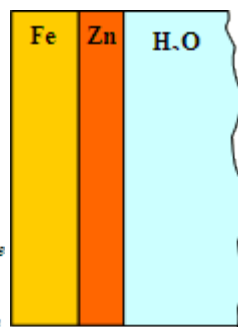
Eliminación del oxígeno.

### Recubrimientos metálicos

#### A) Con metales de E<sub>0</sub> mayor.

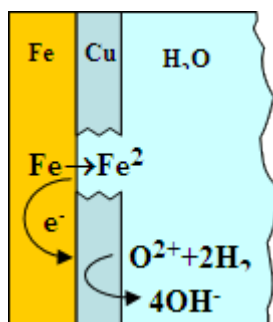


#### A) Con metales de E<sub>0</sub> mayor.



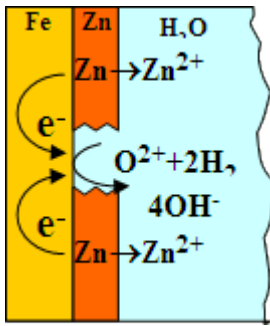
A priori cabría pensar que la mejor de estas dos protecciones sería la primera, pues un potencial mayor supone que se oxide peor.

Para comprobar cual de las dos es mejor protección vamos a suponer que existe una picadura por donde el hierro está en contacto con la humedad del ambiente.



Como el potencial del hierro es menor que el del cobre, el hierro se convierte en un ánodo y el cobre se comporta como cátodo. El hierro por tanto se oxidará por ese orificio.

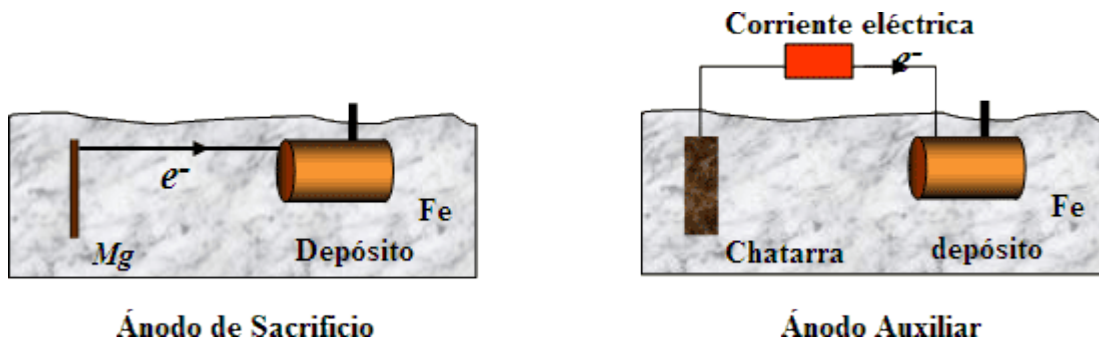




Como el potencial del Zinc es menor que el del hierro, el Zinc se comporta como un ánodo y el hierro se comporta como cátodo. El hierro por tanto no se oxidará hasta que no quede nada del recubrimiento de Zinc.

Es mejor la protección con metales que tengan un potencial menor.

**Protección catódica.** *Consiste en convertir el metal en un cátodo*



El **ánodo de sacrificio** está formado por un metal con un potencial menor que el del material a proteger, por lo que convierte a ese metal en un cátodo y evita así la corrosión, es equivalente a un célula galvánica.

**Ánodo auxiliar** consiste en convertir al metal a proteger en un cátodo por medio de una corriente eléctrica, es equivalente a una célula electrolítica.

**Protección anódica.**

Consiste en crear una capa de óxido en la superficie del metal que evite la corrosión. Se oxida el metal de una forma controlada que hace que la capa de óxido que se forme no deje pasar ni la humedad ni el oxígeno. Esto hace que no pueda oxidarse.