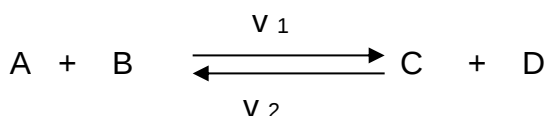


EQUILIBRIO QUÍMICO

Se conoce como equilibrio químico el estado que alcanzan las reacciones químicas **reversibles en un sistema cerrado**, cuando la velocidad de la reacción en el sentido de la formación de productos es igual a la velocidad de formación de los reactantes a partir de los productos.



En el equilibrio $v_1 = v_2$

El estado de equilibrio de una reacción se representa por flechas dirigidas en sentido opuesto.

El tiempo que demora una reacción reversible para alcanzar el estado de equilibrio dependerá de las velocidades directa e inversa.

Si en un sistema químico consideramos las moléculas individualmente, nos encontraremos con un caos dinámico y no será posible describir el estado, posición o movimiento de cada una de las moléculas involucradas. Pero si observamos el conjunto de moléculas en un sistema que está en equilibrio químico encontraremos una igualdad de propiedades en todas sus partes. Así, por ejemplo, los valores de presión, temperatura, volumen, composición química y concentración serán invariables en el tiempo y en cualquier parte del sistema.

Lo anterior no significa que las moléculas que forman el sistema en equilibrio estén inactivas o quietas, por el contrario, el equilibrio es **dinámico**, lo cual significa que en ningún momento cesan las reacciones directa e inversa.

Existen algunas características que se cumplen en los sistemas en equilibrio y se refieren a lo siguiente.

- El estado de equilibrio se logra por cualquier dirección, a partir de los reactantes o a partir de los productos.

- Al iniciarse una reacción química la velocidad de la reacción directa es mayor que la velocidad de reacción inversa. El equilibrio se logra cuando la velocidad directa es igual a la velocidad inversa.
- El equilibrio es un proceso dinámico
- Desde el punto de vista termodinámico un sistema en equilibrio no absorbe ni elimina calor al medio, ya que la energía que se elimina en un sentido de la reacción es absorbida totalmente por la reacción en sentido inverso. De ahí que: $\Delta H = 0$; $\Delta G = 0$; $\Delta S = 0$

La entropía es absoluta es máxima ya que es un sentido de gran desorden molecular. El contenido energético total alcanzado por el sistema es mínimo, lo que le confiere una máxima estabilidad termodinámica.

Por las razones termodinámicas anteriores el estado de equilibrio se alcanza en forma espontánea.

1. Existe solamente un estado de equilibrio para cada reacción química a una determinada temperatura.
2. Si un sistema está en equilibrio, la adición de catalizadores no modificará este estado; pero si se adicionará catalizadores a un sistema que no ha alcanzado el equilibrio, este se logrará en un tiempo menor.
3. Si en un sistema en equilibrio se modifican las condiciones, por ejemplo, concentraciones o temperatura, el estado se alterará observándose la tendencia de alcanzar un nuevo estado de equilibrio, que puede ser igual o diferente al anterior según sea el cambio introducido. Cuando una reacción pasa de un estado de equilibrio a otro se dice que se ha desviado o desplazado de su posición de equilibrio original. La respuesta de un sistema en equilibrio, cuando es afectado por un cambio, sigue el **Principio de Le Chatelier** que dice: **“Si se cambian las condiciones bajo las cuales un sistema está equilibrado, el equilibrio del sistema se desplazará de tal modo que reduzca o anule tal cambio”**.

Cada sistema en equilibrio está definido por su constante de equilibrio. Para comprender su significado debemos considerar que en una reacción química la velocidad está dada por:

$$v = k [\text{Reactantes}]$$

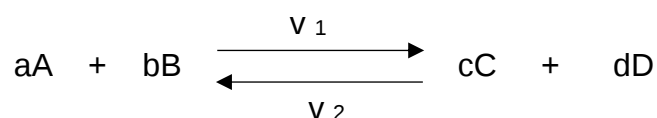
Ley de acción de masas

k = constante de velocidad

Lo anterior se desprende del hecho que, para que ocurra una reacción, es preciso que las moléculas reaccionantes se encuentren y choquen; estos choques serán más probables mientras mayor sea la concentración de los reactantes expresados en número de moles por unidad de volumen.

Al determinar las concentraciones de las sustancias que participan en un equilibrio se encuentra que están entre sí en una relación constante, si se trabaja a la misma temperatura.

Si aplicamos los conceptos anteriores a una reacción general como la siguiente tenemos:



a, b, c y d son los coeficientes estequiométricos de la reacción

A, B, C y D son los reactantes y productos respectivamente.

Para la reacción directa: $v_1 = k_1 [A]^a [B]^b$

Para la reacción inversa: $v_2 = k_2 [C]^c [D]^d$

Sabemos que en el equilibrio: $v_1 = v_2$

Entonces: $k_1 [A]^a [B]^b = k_2 [C]^c [D]^d$ y ordenado queda:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

El cociente entre las constantes es una nueva constante K que se denomina Constante de Equilibrio.

$$K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad \text{Ley del Equilibrio Químico}$$

Esta ley expresa que: **“A temperatura fija, en el equilibrio de una reacción reversible, la relación entre el producto y las concentraciones de los reaccionantes es constante”**.

Cada reacción química reversible tiene un valor único de K a una determinada temperatura.

Si el valor de K es mayor que 1 significa que en el equilibrio, la concentración de los productos es mayor que la de los reactantes, por lo tanto la reacción está desplazada hacia la formación de productos.

Si el valor de K es menor que 1 significa que en el equilibrio, la concentración de los reactantes es mayor que la concentración de los productos, de modo que la reacción está desplazada hacia la izquierda o formación de reactantes.

Por el valor de K es una medida de la **afinidad** (% de choques energéticos) de los reactantes.

El valor de la constante de equilibrio de una reacción química se puede conocer por alguno de los siguientes procedimientos:

- Conociendo los valores de las concentraciones de reactantes y productos en el equilibrio y reemplazando estos datos en la expresión de equilibrio para la reacción.
- Si se conocen los valores de las constantes específicas de la velocidad directa e inversa y se hace la relación:

$$k_1 / k_2 = K$$

- A partir de datos termodinámicos. Si se conoce el ΔG de la reacción y la temperatura a la cual se realiza, se reemplazan estos datos en la expresión:

$$\Delta G^\circ = - 2,3 RT \log K;$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H - T\Delta S$$

ΔG° es el cambio de energía libre de Gibbs en condición estándar (25°C y 1 atm)

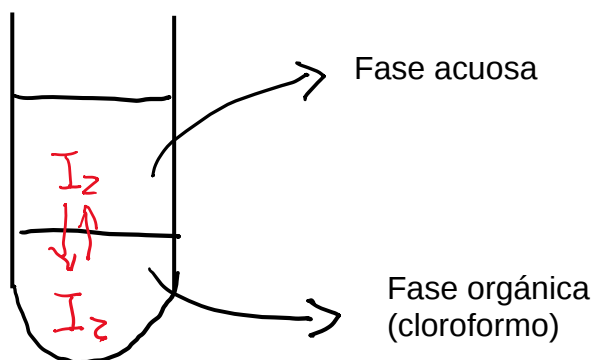
- En una reacción de óxido-reducción a partir del potencial redox y a través de la relación: $\Delta G^\circ = -n F \Delta E^\circ$ en dónde n =número de moles transferidos; F = constante de Faraday y ΔE° =potencial redox en condiciones estándar

Experimentos demostraivos:

1. Distribución de un soluto entre dos solventes de distinta polaridad.

En un tubo de ensayo se tiene una solución de yodo (I_2) en agua de color amarillo (solvente polar y $d = 1$) y se agrega una cierta cantidad de cloroformo $CHCl_3$ (solvente no polar y $d = 1,47$). El H_2O y el $CHCl_3$ son líquidos no miscibles debido a su diferente polaridad y por lo tanto, se observarán dos fases, una inferior correspondiente al cloroformo y otra superior que es el agua

Al agitar enérgicamente el tubo se observará una disminución del color amarillo en la fase superior (H_2O), debido a que el I_2 es muy poco soluble en H_2O y aparece un color rosado intenso debido a la solubilidad del I_2 (solute no polar) en $CHCl_3$. Averigüe el mecanismo que permite solubilizar el I_2 en H_2O .



El experimento descrito constituye un fenómeno físico de distribución de un soluto en dos solventes: uno polar y el otro apolar en los cuales presenta distinta solubilidad. En la interfase - límite entre 2 fases - se establece un equilibrio dinámico que está caracterizado por una constante de equilibrio conocida como constante de distribución o partición en la cual se relacionan las concentraciones del soluto en los 2 solventes.

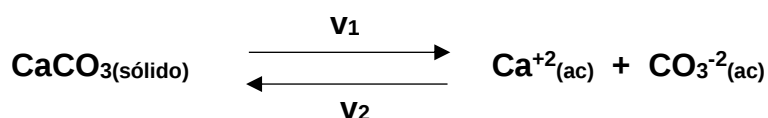
$$K = \frac{\text{concentración del soluto en solvente A}}{\text{concentración del soluto en solvente B}}$$

2) Solubilidad de un soluto en H₂O

Cada sustancia tiene su propia solubilidad que generalmente **se expresa en g de soluto/100 g de solvente a 20 °C**; siendo el H₂O el solvente de uso más frecuente. En el siguiente experimento se compara la solubilidad de NaCl y de CaCO₃ en H₂O. Ambos son solutos de tipo iónico.

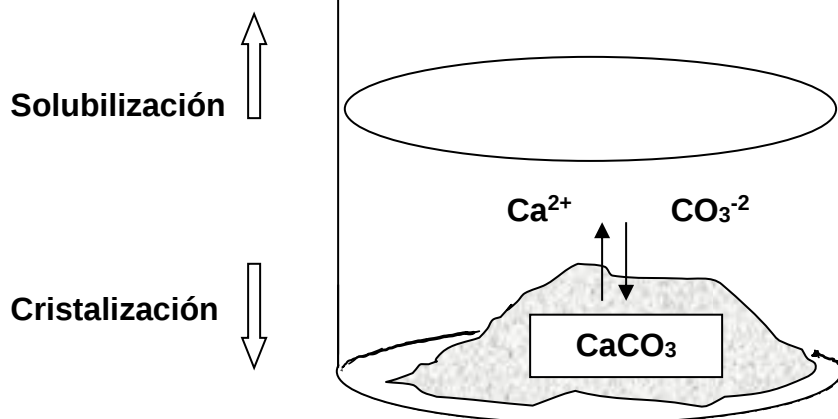
Si Ud. agrega una pequeña cantidad de CaCO₃ en un vaso de precipitado con 100 mL ó 100 g de H₂O; observará que muy poco soluto se logra solubilizar a diferencia de lo que ocurre con otro soluto como por ejemplo NaCl

Observará que en la solución de CaCO₃ en el fondo del vaso aparecen cristales no disueltos lo que indica que se obtiene una solución saturada que se caracteriza por presentar una parte del soluto al estado sólido y otra parte solubilizado, como iones en solución. En este sistema se establece un equilibrio entre el sólido y los iones en solución.



Si $v_1 = v_2$

$$K = \frac{[\text{Ca}^{+2}][\text{CO}_3^{-2}]}{[\text{CaCO}_3]}$$



Este es un sistema en equilibrio heterogéneo, ya que participan iones en solución acuosa (ac) y una sustancia al estado sólido (s).

A una temperatura determinada la concentración molar del sólido es constante. Por esto se incorpora a la K y se obtiene así una nueva constante que se denomina **Producto de Solubilidad o Kps**. En nuestro ejemplo:

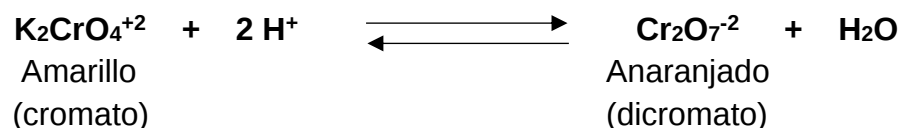
$$K [\text{CaCO}_3] = K_{ps} = [\text{Ca}^{+2}] [\text{CO}_3^{+2}] = 10^{-8}$$

El **Kps** tiene un valor característico para cada sustancia iónica poco soluble a una determinada temperatura y está relacionada con la Solubilidad de la sustancia.

3) Demostración del desplazamiento de un equilibrio

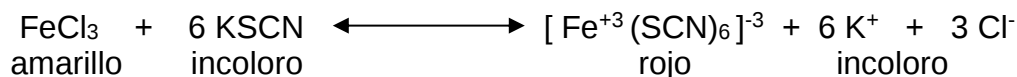
En una reacción química en equilibrio, tanto la concentración de los reactantes o productos pueden afectar el desplazamiento del equilibrio:

1. En la siguiente reacción:



En esta reacción si se agrega HCl 1N gota a gota se observará un incremento del color anaranjado y si agrega NaOH 1N el consumo de H^+ del sistema desplaza el equilibrio hacia el $\text{K}_2\text{CrO}_4^{+2}$ (color amarillo).

2. Al mezclar 5 mL de FeCl_3 0,005 M y 5 mL de KSCN 0,005 M (tiocianato de potasio) obtendrá un color rojo sangre que corresponde a un ion complejo de hierro y tiocianato (ferritiocianato) de acuerdo con la siguiente reacción:



Si se distribuye esta solución coloreada en 4 tubos dejando uno como control o testigo y en los otros 3 se agrega lo indicado en la siguiente tabla:

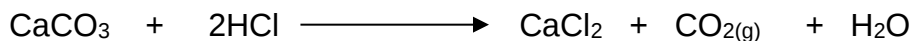
Tubo N°		1(control)	2	3	4
FeCl ₃	0,1 M	-	+(2mL)	-	-
KSCN	0,1 M	-	-	+ (2 mL)	-
KCl	0,1 M	-	-	-	+(2mL)
H ₂ O		+ (2mL)	-	-	-

Se observará que el color rojo se intensifica al incorporar cualquiera de los reaccionantes FeCl₃ o KSCN, lo que indica que el equilibrio se desplaza hacia los productos. Al contrario, si se agrega KCl que corresponde al producto formado, disminuye el color rojo debido al desplazamiento del equilibrio hacia los reaccionantes.

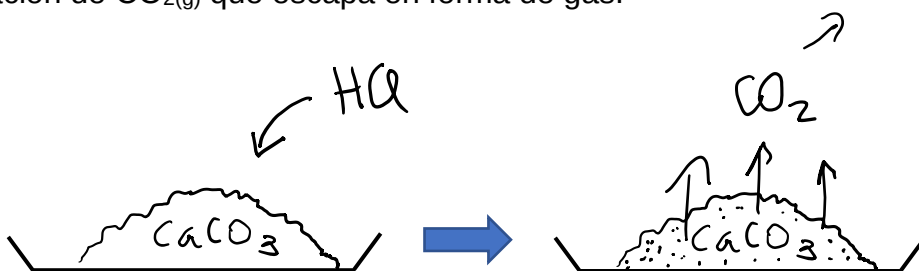
3. Sistema que No logra el equilibrio

Si uno o más, de los productos de una reacción química corresponden a compuestos gaseosos, escapan del sistema y en consecuencia en estas reacciones no se logra un estado de equilibrio. Es decir, la reacción inversa no puede realizarse por la deficiencia de uno de los reactantes.

El siguiente es un ejemplo de este tipo de reacciones.

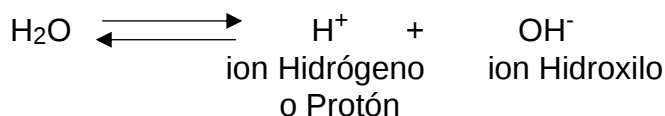


Al colocar en una **cápsula de porcelana** una pequeña cantidad de CaCO₃ y se agrega HCl gota a gota, se observa una efervescencia que corresponde a la a la formación de CO_{2(g)} que escapa en forma de gas.



EQUILIBRIO IÓNICO

Los equilibrios iónicos se establecen cuando se tienen electrolitos débiles en solución; son equilibrios homogéneos, ya que todos los componentes están en la misma fase. En primer lugar, debemos considerar la ionización o disociación del H₂O que es el solvente más usual.



En el equilibrio:

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}$$

Puesto que la concentración de iones es muy pequeña comparada con la concentración de H₂O sin disociar, el valor correspondiente a H₂O no disociada se considera constante y se incorpora al valor de K obteniéndose así una nueva constante llamada **Producto iónico del agua: K_w**.

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

El H₂O pura es eléctricamente neutra, por lo tanto el número total de cargas positivas es igual al número total de cargas negativas, es decir:

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ M}$$

Esto significa que cada uno de los iones se encuentra en una concentración 10⁻⁷ Molar (M) en el H₂O pura. Para estas concentraciones tan bajas se introdujo el concepto de pH que expresa la concentración de H⁺ como una función logarítmica.

$$\text{Así : pH} = -\log [\text{H}^+] \quad \text{y} \quad \text{pOH} = -\log [\text{OH}^-]$$

Si:	$[\text{H}^+] = 10^{-7} \text{ M}$	ó	$[\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ M}$
	$\text{pH} = -\log 10^{-7}$		$\text{pOH} = -\log 10^{-7}$
	$\text{pH} = 7$		$\text{pOH} = 7$

Por lo tanto en H₂O se cumple: pH + pOH = 14

Esta relación se cumple no sólo para el agua pura, sino para cualquier solución diluida, aunque la [H⁺] puede ser diferente de la concentración OH⁻. Esto ocurre cuando se tienen soluciones diluidas de sustancias ácidas o básicas.

De este modo, en una solución acuosa cualquiera, conociendo la concentración de uno de los iones se puede deducir la concentración del otro. El agua pura se define neutra en la escala ácido-básica de las soluciones acuosas. Si [H⁺] > [OH⁻], la solución es ácida y si [OH⁻] > [H⁺] la solución es básica

Para clasificar una solución como ácida o básica debe cumplir con las siguientes características.

Solución Ácida

$$[H^+] > [OH^-]$$

$$[H^+] > 10^{-7}M$$

$$pH < 7$$

Solución Básica

$$[OH^-] > [H^+]$$

$$[OH^-] > 10^{-7}M$$

$$[H^+] < 10^{-7}M$$

$$pH > 7$$

pH de las soluciones de ácidos o bases fuertes

Los electrolitos fuertes se disocian totalmente en soluciones **diluidas** (menos de 1 mol/litro). A concentraciones más altas se manifiestan fuerzas de atracción entre los iones de modo que su concentración efectiva es menor que la concentración de la solución, de acuerdo con la siguiente relación:

$$a = f c$$

a = concentración efectiva (actividad)

f = coeficiente de actividad (menor que 1)

c = concentración real

Ya que el concepto de pH se usa para soluciones diluidas, los electrolitos fuertes se consideran 100% disociados, en esa condición.

Acidos fuertes

HCl, HBr, HI, HClO₄,

HNO₃, H₂SO₄

Bases fuertes

LiOH, NaOH, KOH,

RbOH, CsOH

Las sales son sustancias iónicas, las que si son muy solubles (Ej. KCl, NaNO₃, CH₃-COONa, etc.) entonces todos los iones pasan a la solución y se comportan como electrolitos fuertes en soluciones diluidas.

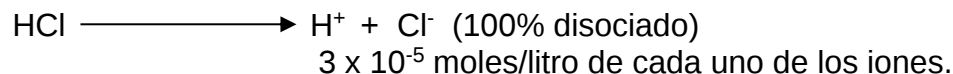
Aquellas sales resultantes de la reacción de un ácido fuerte con una base fuerte, por ejemplo, NaCl, son completamente disociadas en agua y forman soluciones neutras.

Las sales formadas por la reacción de un ácido fuerte y una base débil o viceversa, son ácidas o básicas, según tengan iones predominantes ácidos o básicos.

Ej: Na_2CO_3 es una sal básica

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ es una sal ácida.

Ejercicio: Calcular el pH de una solución HCl cuya concentración es 3×10^{-5} M



$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$$

$$\text{pH} = -[\log 3 \times 10^{-5}]$$

$$\text{pH} = -[\log 3 + \log 10^{-5}]$$

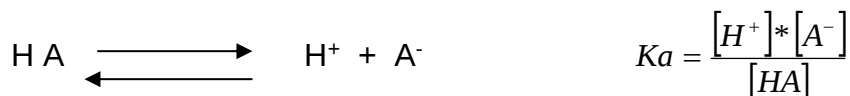
$$\text{pH} = -[0.47 + (-5)]$$

$$\text{pH} = -[-4.53]$$

$$\text{pH} = 4.53$$

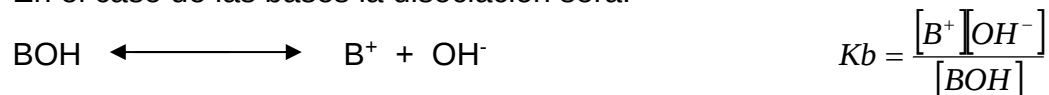
pH de las soluciones de ácidos y bases débiles

Muchos ácidos en solución acuosa se disocian parcialmente a las concentraciones usuales. Los ácidos que poseen un solo ión hidrógeno se llaman monopróticos y su disociación se presenta por el equilibrio.



Esta **constante de disociación de los ácidos** se denomina **Ka, constante de ionización o de acidez**.

En el caso de las bases la disociación será:



K_b es la constante de disociación de las bases (basicidad).

Existen ácidos que tienen más de un protón ionizable o reemplazable, en estos casos la disociación se realiza en etapas y para cada una de ellas hay una constante de disociación.

$$\text{pH} = -\log 1,3 \times 10^{-3}$$

$$\text{pH} = 2,89$$

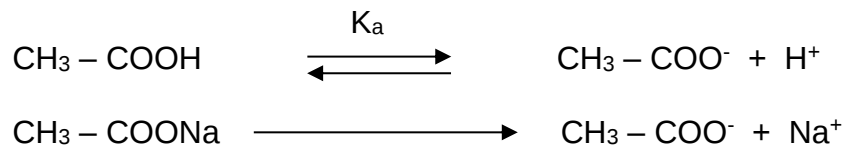
Soluciones buffers, tampones o amortiguadores

Son soluciones que tiene la propiedad de amortiguar cambios de pH cuando se les agrega sustancias ácidas o básicas.

Estas soluciones contienen una mezcla de un ácido débil y una sal de mismo ácido bien una base débil y la sal correspondiente.

Si a una solución de un ácido débil se agrega una sal del mismo ácido (electrolito fuerte), se observa que disminuye la disociación del ácido, por el efecto del ión común sobre su equilibrio.

A continuación se muestra el mecanismo de amortiguación del pH que tienen estas soluciones al agregar por ej.: HCl o NaOH a una mezcla de ácido acético y acetato de sodio (mezcla amortiguadora). Recuerde que la sal es un electrolito fuerte.

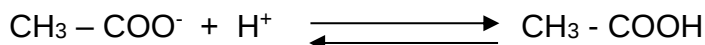


Los iones OH^- del NaOH se unen con los H^+ libres del $\text{CH}_3\text{-COOH}$ transformándose los iones hidroxilos provenientes de la base fuerte en H_2O , que es a su vez poco disociada y, por lo tanto, el pH de la solución no se alterará mayormente. El $\text{CH}_3\text{-COOH}$ no disociado se disocia para aportar los H^+ y para mantener el equilibrio.

Si se agrega HCl al buffer, por la disociación del HCl tendremos:



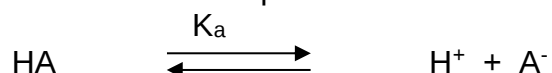
El ion $\text{CH}_3\text{-COO}^-$ (base conjugada) proveniente fundamentalmente de la sal reacciona con los H^+ . De la manera siguiente:



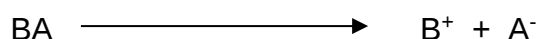
De esta manera los H^+ provenientes de un ácido fuerte quedan incorporados en un ácido débil (poco disociado), por lo tanto, el pH sólo sufrirá una pequeña disminución.

Para calcular el pH de las soluciones *buffers* o tampones se debe considerar:

- Se tiene un ácido débil que se disocia:



- La sal del mismo ácido está totalmente disociada:



- El pH de la solución está relacionado con la K_a del ácido.

La K_a del ácido débil será:

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

Por lo tanto:

$$[H^+] = K_a \frac{[HA]}{[A^-]}$$

Ya que HA es un ácido débil, en la práctica la concentración de HA estará dada por la molaridad del ácido. En cuanto a los iones A^- , su concentración se considera igual a la molaridad de la sal ya que es ésta la que aporta la casi totalidad de dichos iones.

Por esto:
$$[H^+] = K_a \frac{(\text{ácido})}{(\text{sal})}$$

Aplicando logaritmos negativos:

$$-\log [H^+] = -\log K_a \frac{(\text{ácido})}{(\text{sal})}$$

$$pH = pK_a - \log \frac{(\text{ácido})}{(\text{sal})}$$

O bien

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{(\text{sal})}{(\text{ácido})}$$

Esta es la **ecuación de Henderson-Hasselbach** que se debe aplicar para determinar el pH de una solución *buffer*.

Ejercicio: Calcular el pH de una solución formada por 0,03 moles de ácido propiónico y 0,02 moles de propionato de sodio.

La K_a del ácido Propiónico es $1,34 \times 10^{-5}$

$$K_a = 1,34 \times 10^{-5}$$

$$\text{pK}_a = -\log K_a$$

$$\text{pK}_a = -[\log 1,34 \times 10^{-5}]$$

$$\text{pK}_a = 4,87$$

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{(\text{sal})}{(\text{ácido})}$$

$$\text{pH} = 4,87 + \log \frac{0,02}{0,03}$$

$$\text{pH} = 4,87 + \log 0,66$$

$$\text{pH} = 4,87 + [\log 6,6 \times 10^{-1}]$$

$$\text{pH} = 4,87 + 0,2 - 1$$

$$\text{pH} = 4,69$$

Titulación ácido base

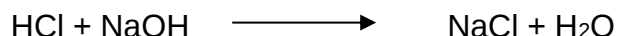
Se puede determinar la concentración de una base (o ácido) utilizando como patrón un ácido (o base) a través de la reacción de neutralización. El volumen (**V**) usado de solución patrón para neutralizar el ácido (o la base) se denomina volumen de equivalencia. En ese punto se cumple que:

$$V_{\text{ácido}} \times C_{\text{ácido}} = V_{\text{base}} \times C_{\text{base}}$$

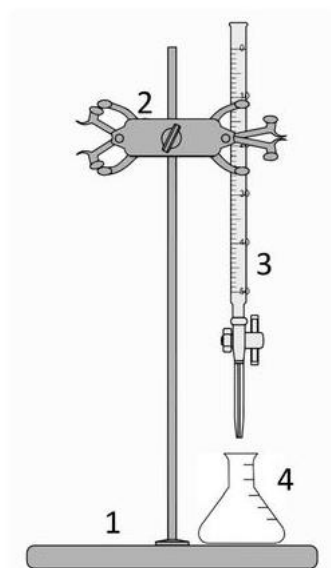
La **C** corresponde a la concentración del ácido o la base.

Cuando se titula un ácido fuerte con una base fuerte en el punto de neutralización o equivalencia se alcanza un pH 7. Al titular un ácido débil con una base fuerte, el pH en el punto de equivalencia es > 7 . Al titular una base débil con un ácido fuerte, el pH en el punto de equivalencia es < 7 .

Por ejemplo, se puede titular NaOH usando como patrón HCl de concentración conocida. Cuando se consume completamente la base por el ácido (reacción de neutralización) sólo queda la sal respectiva que este caso es NaCl y agua. Este punto se conoce como el punto de equivalencia. La reacción es la siguiente:

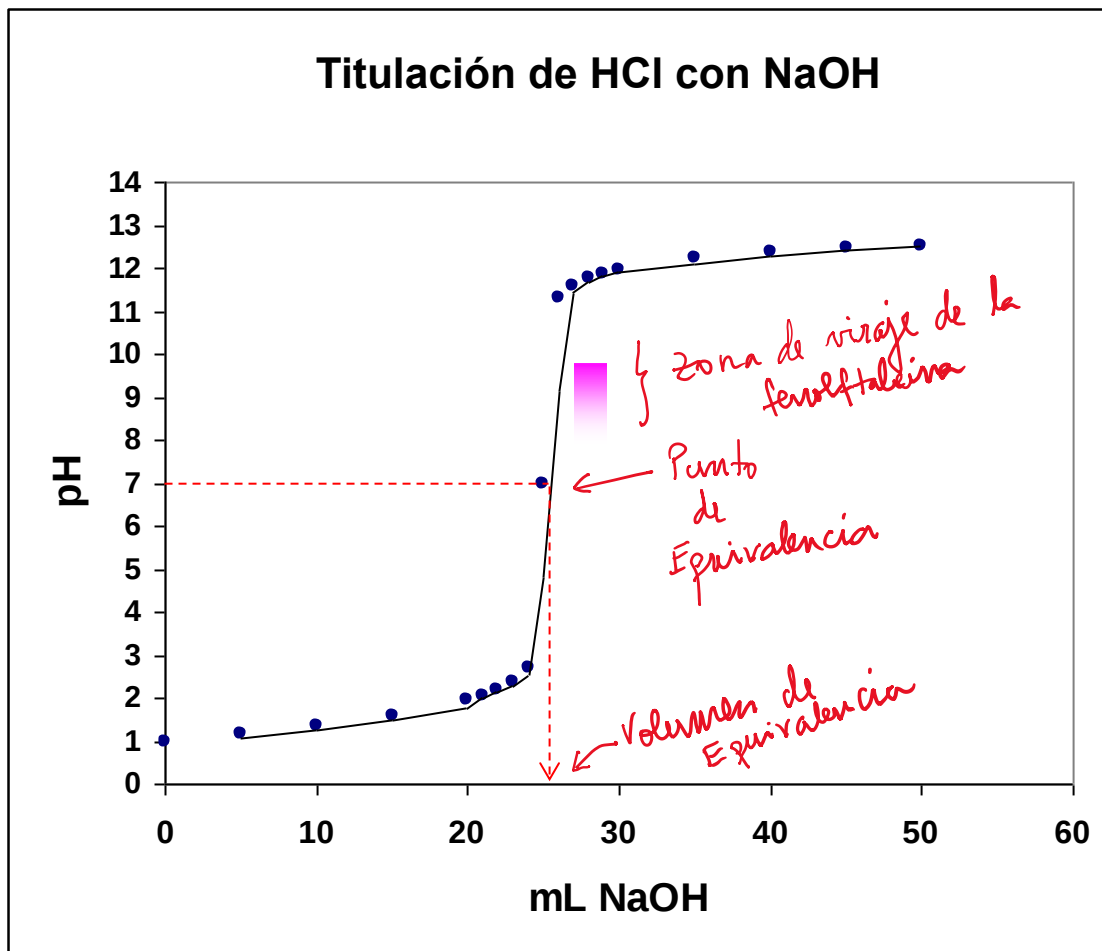


Para realizar la titulación normalmente se usa una bureta para medir el volumen requerido para lograr la neutralización (ver figura).



- 1.- Soporte
- 2.- Pinza
- 3.- Bureta
- 4.- Matraz Erlenmeyer

Suponga que se llena la bureta con NaOH de concentración conocida (0,1 N) y en el matraz Erlenmeyer se coloca un volumen conocido de HCl (20 mL) cuya concentración es desconocida. En el matraz hay una cantidad de equivalentes de HCl a determinar. Para conocer el punto de neutralización se adicionan gotas de un indicador de pH como la fenolftaleína y un volumen adicional de agua destilada para un mejor manejo de la titulación (por ejemplo 30 mL). Este indicador cambia de incoloro a un color rosado pálido entre un pH 8,2 y 9,8. Sobre el pH 9,8 es de color rosado fucsia. Si se mide el pH en tiempo real (con un instrumento llamado potenciómetro) se generaría un gráfico como el siguiente:



Cabe hacer notar que la zona de viraje de la fenolftaleína ocurre a un volumen muy cercano al volumen de equivalencia que ocurre a pH 7 para esta titulación de un ácido fuerte con una base fuerte.

En este ejemplo, el volumen de equivalencia es 25 mL de NaOH, que corresponde al punto en que el número de equivalentes del ácido es igual al número de equivalentes de la base:

N° de Equivalentes de HCl = N° de Equivalentes del NaOH

$$V_{\text{HCl}} \times N_{\text{HCl}} = V_{\text{NaOH}} \times N_{\text{NaOH}}$$

$$N_{\text{HCl}} = (V_{\text{NaOH}} \times N_{\text{NaOH}}) / V_{\text{HCl}}$$

$$N_{\text{HCl}} = (25 \text{ mL} \times 0,1\text{N}) / 20 \text{ mL}$$

$$N_{\text{HCl}} = 0,125 \text{ N}$$

Para tener un número más preciso generalmente se repite 3 veces la titulación con lo que se puede obtener un valor promedio.

Cuando el punto de equivalencia ocurre a un pH diferente de 7 se usan otros indicadores de pH con colores y zonas de viraje mostrados en la tabla siguiente:

Indicador	Zona más ácida	pH de viraje	Zona más alcalina
Azul de timol	Rojo	1,2-2,8 (Naranja)	Amarillo
Anaranjado de metilo	Rojo	3,0-4,5 (Naranja)	Amarillo
Verde de bromocresol	Amarillo	3,8-5,4 (Verde)	Azul
Rojo de clorofenol	Amarillo	4,8-6,4 (Naranja)	Rojo
Azul de bromotimol	Amarillo	6,0-7,6 (Verde)	Azul
Púrpura de cresol	Amarillo	7,4-9,0 (aro)	Púrpura
Fenolftaleína	Incoloro	8,2-9,8 (rosado pálido)	Rojo fucsia