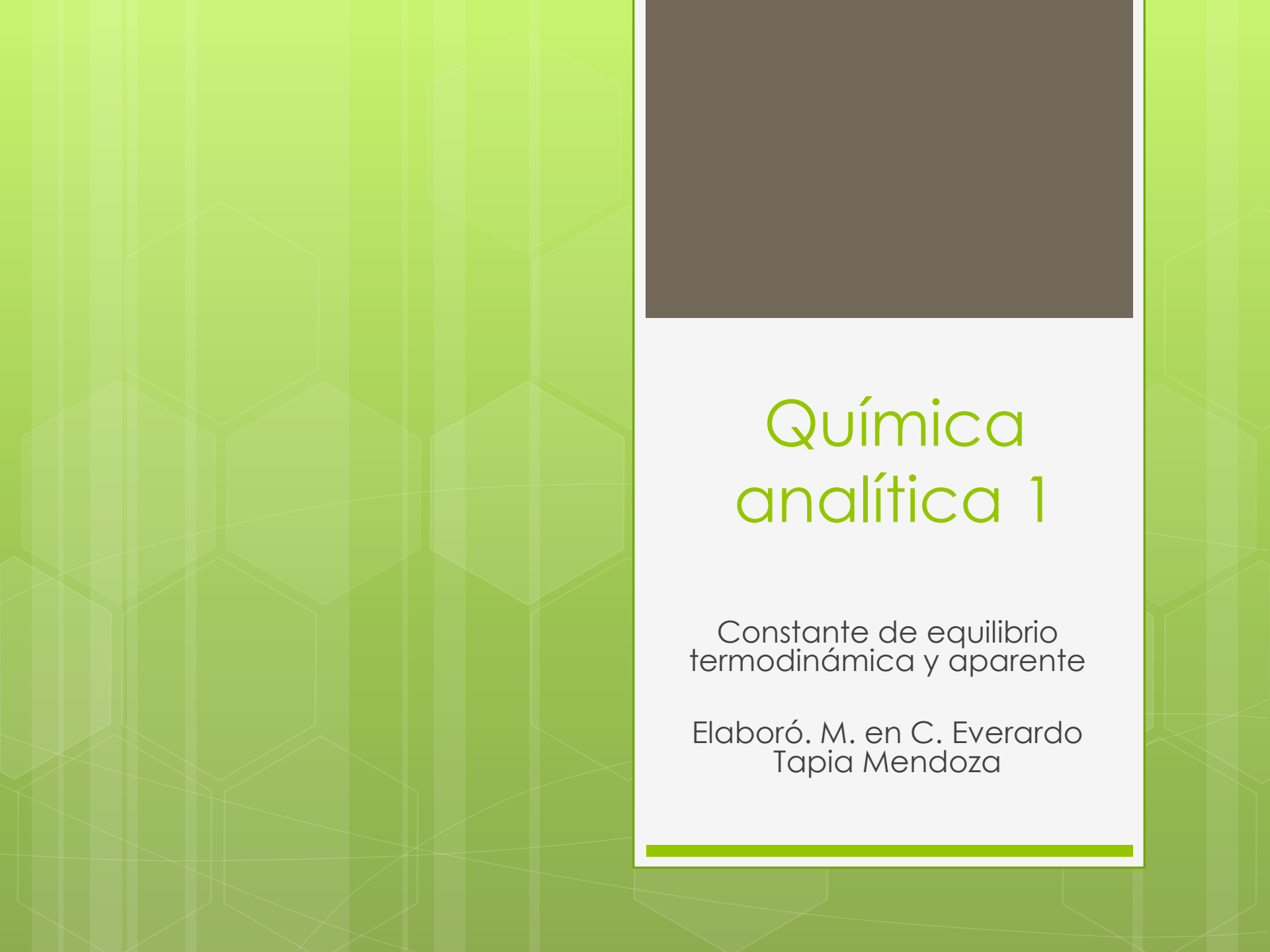




Química analítica 1

Constante de equilibrio
termodinámica y aparente

Elaboró. M. en C. Everardo
Tapia Mendoza

Actividad



$$K^0 = \frac{a_A a_B}{a_{AB}}$$

Relación entre actividades y concentraciones.

Se establece una relación funcional entre la actividad de una i-ésima especie con su concentración molar:

$$a_i = Y_i [i] \quad \gamma$$

donde Y_i es el *coeficiente de actividad* que depende de las interacciones *fisicoquímicas* soluto-disolvente y soluto-soluto.



$$K^0 = \frac{a_A a_B}{a_{AB}}$$

$$K_{ap} = \frac{[A^+][B^-]}{[AB]}$$

y ya que:

$$a_A = Y_A[A^+]; \quad a_B = Y_B[B^-]; \quad a_{AB} = Y_{AB}[AB]$$

entonces:

$$K^0 = \frac{Y_A[A^+]Y_B[B^-]}{Y_{AB}[AB]} = \frac{Y_A Y_B [A^+][B^-]}{Y_{AB}[AB]}$$

$$\lim_{y \rightarrow i} K_{ap} = K^0$$

$$K^0 = \frac{Y_A Y_B}{Y_{AB}} K_{ap}$$

Coeficientes de actividad:

$I < 0.02$ Ecuación límite de Debye-Huckel

$$-\log Y_i = Az_i^2 I^{1/2}$$

$0.02 \leq I \leq 0.2$ Ecuación de Debye-Huckel

$$\log \gamma_i = - \frac{Az_i^2 \sqrt{I}}{1 + a_i B \sqrt{I}}$$

$$\text{donde } B = \left(\frac{8\pi N_A^2 e^2}{RT\epsilon} \right)^{1/2} = 0.3283 \text{ a } 25^\circ\text{C}$$

$$-\log Y_i = \frac{0.5z_i^2 I^{1/2}}{1 + I^{1/2}}$$

$I > 0.2$ Ecuación modificada de Davies

$$-\log Y_i = 0.5z_i^2 \left(\frac{I^{1/2}}{1 + I^{1/2}} - 0.3I \right)$$

¿Y para especies sin carga?

Si tomamos un electrolito: $A_x B_y \rightleftharpoons xA^+ + yB^-$

Sabemos que: $\gamma_{\pm} = (\gamma_+^x \gamma_-^y)^{1/(x+y)}$

Fuerza iónica

Es una medida del efecto de las interacciones ion-ion y ion-disolvente, en una disolución electrolítica.

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

$$\mu = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2$$

Calcular la fuerza iónica de una disolución 0,1 M de NaCl

Para Na^+ $C=0,1$ y $Z=1$

Para Cl^- $C=0,1$ y $Z=1$

$$\mu = \frac{1}{2} (0.1 \times 1^2 + 0.1 \times 1^2) = 0.1$$

1a) KOH 0,01 M $\mu = 0,01$

1b) ZnCl_2 0,01 M $\mu = 0,03$

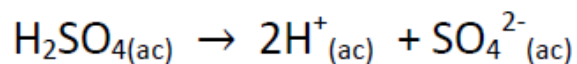
1c) ZnSO_4 0,01 M $\mu = 0,04$

1d) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 0,01M $\mu = 0,15$

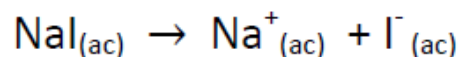
La fuerza iónica (I) aumenta con el número de iones en disolución y con la carga de los iones.

Mezclas

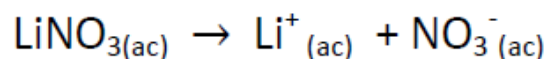
- Se colocaron 31 mL de ácido sulfúrico de concentración 0.04 mol/L, 30 mL de yoduro de sodio de concentración 0.01 mol/L, 31 mL de hidróxido de potasio de concentración 0.04 mol/L y 25 mL de nitrato de litio de concentración 0.01 mol/L en un vaso de precipitados y se llevaron a 500 mL. ¿Cuál es la fuerza iónica de la disolución resultante?



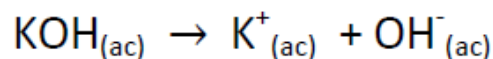
$$31 \text{ mL} \times \frac{0.04 \text{ mol sulfúrico}}{1000 \text{ mL}} = 0.00124 \text{ mol ácido sulfúrico}$$



$$30 \text{ mL} \times \frac{0.01 \text{ mol NaI}}{1000 \text{ mL}} = 0.0003 \text{ mol NaI}$$



$$25 \text{ mL} \times \frac{0.01 \text{ mol LiNO}_3}{1000 \text{ mL}} = 0.00025 \text{ mol LiNO}_3$$



$$31 \text{ mL} \times \frac{0.04 \text{ mol KOH}}{1000 \text{ mL}} = 0.00124 \text{ mol KOH}$$

	$\text{H}^+_{(\text{ac})}$	+	$\text{OH}^-_{(\text{ac})}$	$\rightarrow$	H_2O
Inicio	0.00248		0.00124		
Final	0.00124		0		

$$[\text{SO}_4^{2-}] = 0.00248 \text{ mol/L}$$

$$[\text{Na}^+] = 0.0006 \text{ mol/L}$$

$$[\text{I}^-] = 0.0006 \text{ mol/L}$$

$$[\text{Li}^+] = 0.0005 \text{ mol/L}$$

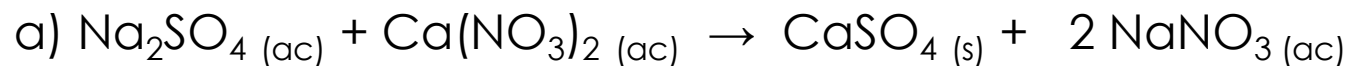
$$[\text{NO}_3^-] = 0.0005 \text{ mol/L}$$

$$[\text{K}^+] = 0.00248 \text{ mol/L}$$

$$[\text{H}^+] = 0.00248 \text{ mol/L}$$

$$I = \frac{1}{2} [(-2)^2(0.00248) + (+1)^2(0.0006) + (-1)^2(0.0006) + (+1)^2(0.0005) + (-1)^2(0.0005) + (+1)^2(0.00248) + (+1)^2(0.00248)] = 0.01708 \text{ mol/L}$$

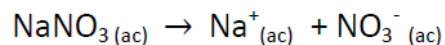
Efecto de la fuerza iónica



b)

$$25 \text{ mL} \times \frac{0.3 \text{ mol Na}_2\text{SO}_4}{1000 \text{ mL}} = 0.0075 \text{ mol Na}_2\text{SO}_4$$

$$25 \text{ mL} \times \frac{0.3 \text{ mol Ca}(\text{NO}_3)_2}{1000 \text{ mL}} = 0.0075 \text{ mol Ca}(\text{NO}_3)_2$$

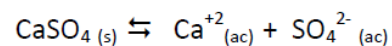


$$[\text{Na}^+] = 0.3 \text{ mol/L}$$

$$[\text{NO}_3^-] = 0.3 \text{ mol/L}$$

$$I = \frac{1}{2} [(+1)^2(0.3) + (-1)^2(0.3)] = 0.3 \text{ mol/L}$$

c) Se establece el equilibrio de solubilidad



$$K^\circ = a_{\text{Ca}^{2+}} a_{\text{SO}_4^{2-}}$$

$$K^\circ = \gamma_{\text{Ca}^{2+}} [\text{Ca}^{2+}] \gamma_{\text{SO}_4^{2-}} [\text{SO}_4^{2-}]$$

$$K^\circ = \gamma_{\text{Ca}^{2+}} \gamma_{\text{SO}_4^{2-}} K_{I=0.1}^{ap}$$

$$-\log \gamma_{\text{Ca}^{2+}} = 0.4086 \quad (I = 0.1)$$

$$-\log \gamma_{\text{SO}_4^{2-}} = 0.4086 \quad (I = 0.1)$$

$$K^\circ = (10^{-0.4086})(10^{-0.4086})(10^{-3.8}) = 10^{-4.6172}$$

$$K^\circ = \gamma_{\text{Ca}^{2+}} \gamma_{\text{SO}_4^{2-}} K_{I=0.3}^{ap}$$

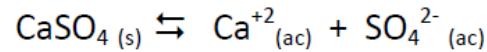
$$K_{I=0.3}^{ap} = \frac{K^\circ}{\gamma_{\text{Ca}^{2+}} \gamma_{\text{SO}_4^{2-}}}$$

$$-\log \gamma_{\text{Ca}^{2+}} = 0.5277 \quad (I = 0.3)$$

$$-\log \gamma_{\text{SO}_4^{2-}} = 0.5277 \quad (I = 0.3)$$

$$K_{I=0.3}^{ap} = \frac{10^{-4.6172}}{(10^{-0.5277})(10^{-0.5277})} = 10^{-3.5618}$$

d) La concentración molar efectiva de esos iones, es lo que no precipitó. Por ende es la saturación.



$$Kps = [\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$$

$$Kps = s^2$$

$$S = 10^{-1.7809} \text{ mol/L}$$

e) Se calculará la concentración que quedan de los iones en agua pura, para esto se usa el valor K° .

$$Kps = s^2 ; [\text{Ca}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = 10^{-2.3086} \text{ mol/L } (I = 0)$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = 10^{-1.7809} \text{ mol/L } (I = 0.3)$$

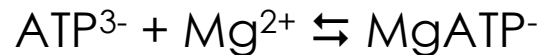
Podemos ver que el efecto de iones que no participan en el equilibrio químico (fuerza iónica), hace que la solubilidad aumente. Para calcular lo precipitado en ambas condiciones se usará la fórmula de cuantitatividad.

$$\%pp = \frac{0.15 - 10^{-2.3086}}{0.15} = 96.7242 \% (I = 0, \text{agua pura})$$

$$\%pp = \frac{0.15 - 10^{-1.7809}}{0.15} = 88.9589 \% (I = 0.3, \text{sobrenadante})$$

Medio homogéneo

1. El trifosfato de adenosina (ATP^{3-}) es una molécula de gran importancia para el metabolismo celular. La reactividad del ATP^{3-} depende de la formación de un complejo con Mg^{2+} de acuerdo al siguiente equilibrio.



En este ejercicio se considera que el valor del logaritmo de la constante de formación de MgATP^{-} determinado a fuerza iónica $I = 0.2$ es 1.3. Conteste:

- Calcule el valor de la constante termodinámica ($I = 0$). Use Debye-Huckel.
- Si se disuelve un 1 mmol del compuesto NaMgATP (Sal disódica del complejo) en 100 mL de una disolución a fuerza iónica $I = 0.2$. Calcular el grado de disociación del complejo en estas condiciones.
- Calcule el porcentaje de disociación del complejo en agua pura.

Resolución



$$\log Y_{\text{ATP}} = \frac{0.5(-3)^2 (0.2)^{1/2}}{1 + 0.2^{1/2}} = -1.391$$

$$\log Y_{\text{Mg}} = \frac{0.5(+2)^2 (0.2)^{1/2}}{1 + 0.2^{1/2}} = -0.618$$

$$\log Y_{\text{MgATP}} = \frac{0.5(1)^2 (0.2)^{1/2}}{1 + 0.2^{1/2}} = -0.15$$

$$[K_f]_{I=0} = \frac{a_{\text{MgATP}^{-}}}{a_{\text{Mg}^{2+}} a_{\text{ATP}^{3-}}}$$

$$[K_f]_{I=0.2} = \frac{[\text{MgATP}^{-}]}{[\text{Mg}^{2+}] [\text{ATP}^{3-}]}$$

si:

$$a_i = Y_i[i]$$

entonces es:

$$[K_f]_{I=0} = \frac{Y_{\text{MgATP}^{-}}}{Y_{\text{Mg}^{2+}} Y_{\text{ATP}^{3-}}} \frac{[\text{MgATP}^{-}]}{[\text{Mg}^{2+}] [\text{ATP}^{3-}]}$$

$$[K_f]_{I=0} = \frac{Y_{\text{MgATP}^{-}}}{Y_{\text{Mg}^{2+}} Y_{\text{ATP}^{3-}}} [K_f]_{I=0.2}$$

$$[K_f]_{I=0} = \frac{10^{-0.155}}{10^{-0.618} 10^{-0.1391}} [K_f]_{I=0.2} = 10^{1.853} [10^{1.3}]$$

$$[K_f]_{I=0} = 10^{3.153}$$