



# QUIMICA ANALITICA I

## DOCUMENTO DE APOYO

---

### Capítulo II. Equilibrio químico en disolución acuosa.

2.1	Ley de acción de masas	2
2.2	Constante de equilibrio límite o termodinámica	2
2.3	Influencia del medio de reacción en el equilibrio Químico	8
2.4	Modelo de intercambio de partículas en el estudio de los equilibrios químicos	11
2.5	Procesos de reacción en el estudio del equilibrio Químico	14
2.6	Definición de cuantitatividad química	17
2.6	Establecimiento de tablas de variación de especies y estrategias de cálculo	18

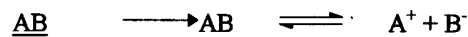
### 2.1 Ley de acción de masas y equilibrio químico.

La formación de una disolución, tratada en el capítulo anterior, establece la composición de ésta por medio de los *procesos de reacción*: reacciones de disolución y reacciones al equilibrio.

Las interacciones *químicas* determinan la forma en que se encuentran las especies que conforman la composición de la disolución.

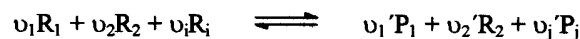
Las interacciones *fisicoquímicas* determinan el comportamiento de las especies el cual define las propiedades fisicoquímicas y la reactividad de la disolución.

En la tabla 1.1.A se muestra que algunas reacciones en la formación de las disoluciones acuosas no se llevan a cabo completamente (reacciones 2, 3, 4 y 6). Por ejemplo el proceso 2:



la especie AB una vez disuelta establece una reacción química de disociación iónica parcial por lo que en la disolución es posible encontrar AB, A<sup>+</sup> y B<sup>-</sup> en ciertas proporciones *al equilibrio*.

La *Ley de acción de masas* derivada de la segunda ley de la termodinámica establece que para una reacción química al equilibrio :

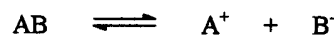


las concentraciones estan relacionadas mediante la siguiente expresión:

$$K^0 = \frac{(a_{P_1}^{\nu_1'}) (a_{P_2}^{\nu_2'}) (a_{P_j}^{\nu_j'})}{(a_{R_1}^{\nu_1}) (a_{R_2}^{\nu_2}) (a_{R_i}^{\nu_i})} = \frac{\prod_j a_{P_j}^{\nu_j'}}{\prod_i a_{R_i}^{\nu_i}}$$

donde  $\nu_i$  es el coeficiente estequiométrico del i-ésimo reactivo R<sub>i</sub> de actividad a<sub>i</sub>, y  $\nu_j'$  es el coeficiente estequiométrico del j-ésimo producto P<sub>j</sub> de actividad a<sub>j</sub>, K<sup>0</sup> es un valor constante a temperatura, presión y composición constantes y se denomina *constante de equilibrio termodinámica*.

Para la reacción de disociación del soluto AB mencionado arriba, la ley de acción de masas se expresa como:



$$K^0 = \frac{a_{A^+} a_{B^-}}{a_{AB}}$$

donde a denota la "actividad" de las especies involucradas en el equilibrio y K<sup>0</sup> es la constante termodinámica de disociación de AB.

### 2.2 Constante de equilibrio límite o termodinámica.

*Diferencia entre concentración y actividad.*

La concentración de una especie es una medida de la cantidad de dicha especie y la actividad de ésta es una medida de su *comportamiento*.

En efecto las concentraciones que se relacionan de acuerdo a la ley de acción de masas se les denomina actividades. En consecuencia dichas concentraciones deben relacionarse con las propiedades termodinámicas de la disolución formada y pueden usarse directamente en las ecuaciones de estado correspondientes.

Si una disolución se comporta *idealmente* la concentración molar de las especies involucradas en un equilibrio pueden sustituirse en la expresión de la  $K_{eq}^0$  y arrojar numericamente dicho valor para cualquier magnitud de concentraciones totales.

Si una disolución no se comporta idealmente la sustitución de las concentraciones en la expresión de la constante lleva a un valor diferente de aquel predicho por la ley de acción de masas. Dicho valor de  $K_i$  de equilibrio depende además fuertemente de la magnitud de las concentraciones totales en disolución y sobre todo de la interacción de los demás solutos presentes con las especies que participan en el equilibrio. Dichas concentraciones no corresponden a aquellas que sí se ajustan a la  $K_{eq}^0$  y no se les puede designar como *actividades* de las especies participantes en el equilibrio en cuestión. La constante  $K_i$ , que depende de la concentración de las especies difiere del valor realmente constante, la constante termodinámica  $K^0$ , y se denomina *constante aparente*.

Puede establecerse de manera simple que la constante de equilibrio que está en función de las concentraciones es una constante aparente y que la constante *termodinámica* es aquella que está en función de las *actividades*:

$$K^0 = \frac{\prod_j a_{P_j}^{\nu_j}}{\prod_i a_{R_i}^{\nu_i}} \quad \text{Constante termodinámica o de actividades}$$

$$K_i = \frac{\prod_j [P_j]^{\nu_j}}{\prod_i [R_i]^{\nu_i}} \quad \text{Constante aparente o de concentraciones}$$

*Relación entre actividades y concentraciones.*

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

$$a_i = Y_i[i]$$

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

Por medio de los coeficientes de actividad pueden relacionarse las actividades y las concentraciones de las especies involucradas en un equilibrio. Por ejemplo para la reacción de disociación de AB disuelto mencionado arriba:



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

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

y ya que:

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

entonces:

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

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

En general la relación entre la constante termodinámica y la constante aparente es:

$$K^0 = \frac{\prod_j Y_j^{\nu_j}}{\prod_i Y_i^{\nu_i}} K_{ap}$$

Si una disolución se comporta idealmente los coeficientes de actividad son unitarios y entonces:

$$a_i = [i]; \quad Y_i = 1 \quad \text{Disolución ideal}$$

Para tales disoluciones ideales la  $K_{ap}$  tiene el valor de  $K^0$  y pueden sustituirse los valores de concentración molar en la expresión de la  $K^0$  predicha por la segunda ley de la termodinámica.

Es posible acercarse experimentalmente al comportamiento ideal ya que en general la formación de disoluciones lleva a sistemas casi ideales. En tal caso los valores de  $K_{ap}$  aparentes tienden al valor termodinámico único:

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

El valor de la constante termodinámica es un valor *límite*.

*Disoluciones ideales y no ideales.*

Una disolución presenta un comportamiento ideal cuando el disolvente sigue la *Ley de Raoult*.

La segunda ley de la termodinámica establece que la actividad de un disolvente viene dada por el cociente de la presión de vapor de éste cuando forma la disolución,  $p$ , entre la presión de vapor del disolvente  $p^*$ . Por ejemplo para una disolución acuosa:

$$a_{H_2O} = \frac{p}{p^*}$$

La ley de Raoult establece que para una mezcla de dos componentes volátiles la presión de vapor de ésta varía linealmente con su composición. Para una disolución acuosa ideal:

$$p_{H_2O} = \Phi_{H_2O} p^*$$

Es fácil entender que para una *disolución diluida* la fracción mol de los solutos tiende a cero y la fracción del disolvente tiende a uno y en consecuencia la presión de vapor de la mezcla tiende al valor de la presión de vapor del disolvente puro.

En el caso del agua :

$$\text{si } \Phi_{H_2O} \rightarrow 1; \quad p \rightarrow p^*; \quad a_{H_2O} \rightarrow$$

por lo que el coeficiente de actividad del disolvente agua debe cumplir con la condición siguiente:

$$a \approx 1 \approx \Phi$$

$$a_{H_2O} = f_{H_2O} \Phi_{H_2O}$$

$$f_{H_2O} \cong 1$$

Es decir una disolución se comporta idealmente cuando  $f_{H_2O} \rightarrow 1$  lo cual ocurre cuando ésta es diluida. Experimentalmente se ha observado que en tal condición la ley de Raoult se verifica.

*Observaciones:* Cuando la concentración se expresa en fracción mol,  $\Phi$ , el coeficiente de actividad se expresa con la letra  $f$ . Cuando se trabaja en molaridad éste se expresa por una  $Y$ . La letra griega  $\gamma$  se usa con la concentración molal,  $m$ , (McGlashan, M.L. *Pure and Applied Chemistry* 51-1 (1979)).

En el caso del soluto, la *Ley de Henry* establece que para una mezcla que se comporta idealmente la presión de vapor de dicho soluto se comporta linealmente de acuerdo a la siguiente relación:

$$p_i = K\Phi_i$$

Se ha observado experimentalmente que para una mezcla de comportamiento no ideal la ley de Henry tiende a cumplirse cuando la fracción mol del soluto tiende a cero,  $\Phi_i \rightarrow 0$ , en consecuencia:

Para el  $i$ -ésimo soluto:

$$\text{si } \Phi_i \rightarrow 0; \quad f_i \rightarrow 1; \quad a_i \rightarrow \Phi_i$$

*Resumen:*

De acuerdo a lo anterior una disolución diluídase comporta idealmente si:

$$\Phi_{H_2O} \rightarrow 1;$$

$$\sum_i \Phi_i \rightarrow 0;$$

$$f_{H_2O} \rightarrow 1$$

$$f_i \rightarrow 1$$

Si una disolución se comporta idealmente y sus solutos intervienen en un equilibrio químico es posible sustituir las concentraciones molares de dichos solutos directamente en la constante termodinámica predicha por la *ley de acción de masas* ya que en tales condiciones de disolución diluída se cumple que:

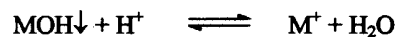
$$\lim_{y \rightarrow 1} a_i = [i]$$

$$\lim_{y \rightarrow 1} K_{ap} = K^0$$

*Observaciones finales.*

- Si una disolución se comporta idealmente la ecuación de Henry y la ecuación de Raoult es la misma en todo momento los coeficientes de actividad del soluto y disolvente son unitarios.
- Ya que las interacciones *fisicoquímicas* alteran el comportamiento de una disolución éstas determinan el grado de alejamiento de la idealidad y en consecuencia el valor de la  $K_{eq}$  se altera.
- Es necesario conocer la medida en que  $K_{ap}$  se aleja de  $K^0$  para efectuar cálculos posteriores con ayuda de estos valores de constante de equilibrio y definir la composición al equilibrio de dicha disolución formada.
- Para aquellas reacciones químicas donde aparece el disolvente como reactivo o fases puras en contacto con la disolución en la expresión de  $K_{eq}$  debe escribirse su actividad como unitaria  $a = 1$ .

Por ejemplo en la reacción:



la expresión de la  $K_{eq}$  es:

$$K^0 = \frac{a_{M^+} a_{H_2O}}{a_{MOH} a_{H^+}}$$

Ya que el agua es el disolvente y la especie MOH es una fase pura sólida sus actividades son unitarias. Si además la disolución es diluida entonces puede expresarse la constante de equilibrio de la siguiente manera:

$$K^0 = \frac{[M^+]}{[H^+]}$$

Si la disolución no está en condiciones ideales entonces es necesario involucrar sus respectivos coeficientes de actividad:

$$K^0 = \frac{a_{M^+}}{a_{H^+}}$$

$$K^0 \left( \frac{Y_{H^+}}{Y_{M^+}} \right) = \frac{[M^+]}{[H^+]} = K_{ap}$$

### 2.3 Influencia del medio de reacción en el equilibrio químico.

#### *Influencia de las especies iónicas.*

En los apartados anteriores se ha establecido la influencia de las interacciones fisicoquímicas sobre la constante de equilibrio. En particular las interacciones entre especies iónicas determinan la actividad de las especies que forman una disolución.

Es posible calcular la actividad de los iones en solución si se conocen sus respectivos valores de *coeficientes de actividad iónicos*,  $Y_i$ , y en consecuencia calcular los valores de  $K_{ap}$  para usarla en los cálculos de las concentraciones de las especies que definen la composición de una disolución.

Se han desarrollado numerosos modelos termodinámicos para el cálculo de los coeficientes de actividad iónicos.

#### *Modelos para el cálculo de coeficientes de actividad.*

Dado que los iones presentes en una disolución determinan en gran medida las propiedades de aquellos iones participantes en un equilibrio químico es necesario establecer cuantitativamente la presencia de los iones en una disolución. Lewis y Randall propusieron el concepto de *fuerza iónica* (*J. Am. Chem. Soc.* **43**.I.II2 (1921)):

$$I = \frac{1}{2} \sum z_i^2 C_i$$

Según la ecuación anterior una disolución presente un valor elevado de fuerza iónica si la concentración de éstos es muy alta y/o su carga es elevada y viceversa por lo que el valor de la fuerza iónica se asocia a una abundancia relativa de especies iónicas.

Debye y Hückel propusieron el primer modelo para calcular el valor de coeficiente de actividad iónica (*Physik Z.* **24** - 185 (1923)):

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

La constante A depende fuertemente de la constante dieléctrica del medio,  $\epsilon$ , y de la temperatura, T. Para el agua y a 25 °C dicha constante tiene un valor de  $0.5115 \approx 0.5$ . De acuerdo a la ecuación propuesta por Debye y Hückel el cologaritmo del coeficiente de actividad varía *linealmente* con  $I^{1/2}$ :

$$\left( \frac{\partial \log Y^{-1}}{\partial I^{1/2}} \right)_{T,\epsilon} = Az^2 = \text{constante}$$

Lo importante de este modelo es que predice el hecho de que si una disolución es diluída (tiende a la idealidad) la concentración de sus iones tiende a cero y en consecuencia también la fuerza iónica de dicha disolución y el coeficiente de actividad de los iones tiende a uno:

$$C_i \rightarrow 0 \quad \rightarrow \quad I \rightarrow 0 \quad \rightarrow \quad Y \rightarrow 1$$

Las conclusiones anteriores están de acuerdo al criterio de idealidad impuesto por las leyes de Raoult y de Henry.



Experimentalmente se ha encontrado que la ecuación propuesta por Debye y Hückel ya no se comporta linealmente si la fuerza iónica excede el valor de 0.02 las interacciones entre los iones se vuelve importante y es necesario introducir modificaciones a la ecuación lineal propuesta. Para disoluciones cuya fuerza iónica se encuentre en el intervalo  $0.02 < I < 0.2$  el coeficiente de actividad puede calcularse con la siguiente ecuación:

$$-\log Y_i = \frac{Az^2 I^{1/2}}{1 + BaI^{1/2}}$$

donde  $a$  es el diametro del ión. En agua el diametro promedio de los iones es aproximadamente 4 Å. Güntelberg ha propuesto la siguiente ecuación para el intervalo de fuerza iónica anterior, 25 C y considerando el radio promedio de los iones (*Z. Phys. Chem.* 123-199 (1926)):

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

Para disoluciones con valores de fuerza iónica  $I > 0.2$  es necesario involucrar mas correcciones a la ecuación anterior. Guggenheim consideró las interacciones soluto-disolvente (*Phil. Mag.* 19-558 (1935)):

$$-\log Y_i = \frac{Az^2 I^{1/2}}{1 + I^{1/2}} - IC$$

Davies posteriormente propuso para disoluciones de fuerza iónica hasta 0.5 la siguiente ecuación en agua a 25 °C (*J. Chem. Soc.* 2093 (1938)):

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

Por supuesto se han desarrollado muchos modelos posteriores que tratan de ajustarse a los datos experimentales. Tal es el caso del modelo de Pitzer modificado por Baes y Mesmer, (*J. Phys. Chem.* 77-2300 (1973)), para calcular el coeficiente de actividad de solutos en disoluciones muy concentradas que ya no se comportan idealmente.

De acuerdo a los modelos anteriores las especies no cargadas tienen un coeficiente de actividad igual a la unidad por lo que para cualquier concentración su concentración es igual a su actividad. Sin embargo para concentraciones mayores a 1 M las interacciones entre estas especies con los iones del medio cargadas provocan desviaciones a su comportamiento ideal y sus coeficientes de actividad difieren de la unidad.

Se puede establecer una relación experimental entre la fuerza iónica y el coeficiente de actividad de las especies no cargadas:

$$\log Y = kI$$

La  $k$  de la expresión anterior se determina experimentalmente.

*Constante aparente y constante termodinámica.*

En términos de la fuerza iónica puede establecerse que la constante termodinámica se cumple cuando los coeficientes de actividad son unitarios lo cual ocurre cuando la fuerza iónica tiende a cero. Se puede escribir la  $K_{eq}$  aparente y termodinámica indicando entonces el estado iónico de la disolución:

$$K^0 = [K]_{I=0} \quad \text{y} \quad K_{ap} = [K]_{I>0}$$

Si se conoce el valor de  $K_{ap}$  a una fuerza iónica  $i$ -ésima (incluyendo  $I = 0$ ) es posible calcular el valor de  $K_{ap}$  a un valor de fuerza iónica  $j$ -ésima si se calculan los respectivos coeficientes de actividad con las ecuaciones ya presentadas arriba.

La relación entre los valores de  $K_{ap}$  a cualquier fuerza iónica queda entonces de la siguiente manera:

$$[K]_{I_j} = \left[ \frac{\prod Y_R^{v'}}{\prod Y_P^v} \right]_{I_i} \left[ \frac{\prod Y_P^{v'}}{\prod Y_R^v} \right]_{I_j} [K]_{I_i}$$

donde  $Y_P$  y  $Y_R$  son los coeficientes de actividad de productos y reactivos elevados a sus respectivos coeficientes estequiométricos.

*Formulario breve:*

Fuerza iónica:

$$I = \frac{1}{2} \sum z_i^2 C_i$$

Coefficientes de actividad:

$I < 0.02$

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

$0.02 < I < 0.2$

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

$0.2 < I < 0.5$

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

#### 2.4 Modelo de intercambio de partículas en el estudio de los equilibrios químicos.

La formación de disoluciones permite llevar a cabo reacciones químicas en disolución lo que permite dosificar de manera más controlada el transcurso de éstas en un proceso determinado. En efecto si se desea formar alguna especie química mediante una reacción química los respectivos reactivos se mezclan disueltos. Los reactivos disueltos entran en contacto íntimo al formar la nueva disolución en la cual se encuentra la nueva especie química formada.

La *predicción* de los productos que se generan así como la *definición* cuantitativa de la disolución final puede efectuarse si se estudian los principios generales que gobiernan a los equilibrios químicos que se establecen en los diferentes tipos de reacciones químicas que se conocen. Dicha generalización permite estudiar un gran número de reacciones químicas que ocurren en disolución por medio del manejo de pocas reglas y ecuaciones generales fácilmente modificables para ajustarlas a condiciones particulares y efectuar cálculos rápidos y aceptablemente exactos para determinar cuantitativamente el estado de equilibrio de una disolución.

El modelo de estudio que ha demostrado gran poder de generalización es aquel que estudia a los equilibrios químicos en términos de *pares conjugados donador-receptor intercambiadores de partículas*. El esquema general es entonces:



Al definir a P como la partícula intercambiada se define entonces al *par conjugado XP/X*. Así las reacciones conocidas se agrupan en tres grandes grupos de acuerdo a las siguientes partículas:

Tipo de Reacción	Donador	Receptor	Partícula
ácido-base	ácido	base	H <sup>+</sup>
red-ox	reductor	oxidante	e <sup>-</sup>
don-recp	complejo	receptor	L

Por supuesto L representa cualquier partícula iónica o molecular diferente a H<sup>+</sup> y e<sup>-</sup>. De hecho las reacciones ácido-base y redox son un caso particular del tercer grupo ya que los ácidos y los reductores son *donadores* de partículas y las bases y los oxidantes son *receptores* de éstas. La separación de los tres tipos de reacciones en grupos obedece a razones prácticas.

#### *Intercambio de partículas e interfases.*

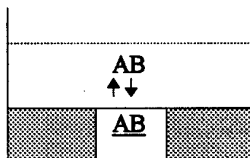
En las reacciones de intercambio de partículas las interacciones soluto-soluto influyen en el equilibrio modificando la constante de equilibrio termodinámica. El esquema presentado arriba considera el intercambio de partículas en medio homogéneo es decir los pares conjugados se encuentran en disolución.

El intercambio de partículas puede verificarse en presencia de otra fase en contacto con la disolución. La presencia de la interfase disolución-fase 2 modifica el equilibrio significativamente y de

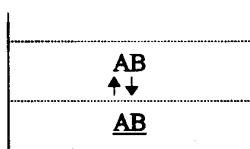
hecho el valor de la  $K_{eq}$  de éste tiene un valor diferente si el donador, el receptor o ambos interactúan con otra fase.

Los intercambios de partículas en *medio heterogéneo* más comunes en Química Analítica corresponden a los siguientes sistemas:

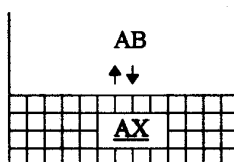
- a) Disoluciones saturadas. Una o varias de las especies involucradas en el equilibrio se encuentra en condiciones de saturación. La interfase está constituida por la disolución y los cristales del precipitado:



- b) Disoluciones en disolventes no miscibles. Una o varias de las especies involucradas puede disolverse en disolventes que no se mezclan entre sí y puede encontrarse *repartiéndose* entre ambos. La interfase está constituida por los líquidos no miscibles.



- c) Disoluciones en presencia de intercambiadores iónicos sólidos. Una o varias de las especies puede fijarse a matrices sólidas no solubles *intercambiándose* con especies previamente fijadas en el sólido. La interfase está constituida por la frontera sólido-disolución.



El intercambio de partículas en medio heterogéneo puede abordarse sin problema si se comprenden los principios que rigen al equilibrio en medio homogéneo.

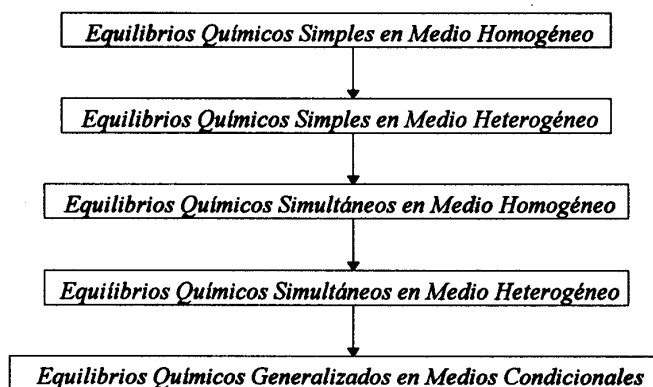
#### *Equilibrios simples y equilibrios simultáneos.*

Las reacciones en medio homogéneo ó heterogéneo en realidad involucran a las especies químicas intercambiando más de un tipo de partículas a la vez. El intercambio simultáneo de partículas obedece a los principios que rigen al tratamiento básico de una partícula.

Los equilibrios simultáneos introducen más variables relacionadas entre sí ajustando los grados de libertad manejables para determinar la composición cuantitativa del sistema. Evidentemente cuando las disoluciones son multicomponentes de polidadores e intercambian simultáneamente más de dos partículas en más de una fase la determinación de las concentraciones al equilibrio se vuelve complicada ya que las ecuaciones que resultan de relacionar las constantes de equilibrio, los balances de masa y las ecuaciones de electroneutralidad resultan en polinomios de grado elevado de no fácil

resolución. Por ello se hace necesario restringir los grados de libertad eliminando variables manteniendo constante la concentración de algunas partículas intercambiadas.

Debido a la complejidad de las disoluciones que pueden formarse es conveniente abordar el estudio de los equilibrios químicos bajo el modelo de intercambio de partículas a partir de los sistemas mas sencillos hasta los mas complicados. En este sentido los equilibrios se estudian sistemáticamente de la siguiente manera:



#### *Procesos y medios de reacción.*

En esta obra se referirá a los procesos de reacción como el conjunto de reacciones químicas relacionadas entre sí bajo condiciones operatorias determinadas y que definen un estado de equilibrio en disolución. *El medio de reacción* está constituido por el conjunto de elementos que permitan el desarrollo de los procesos de reacción deseados. Por ejemplo los procesos de reacción pueden ser simplemente los procesos de formación de una disolución y el medio de reacción el disolvente puro. Por supuesto los métodos de análisis químico y síntesis química requieren en la mayoría de los casos procesos y medios de reacción más complicados.

### 2.5 Procesos de reacción en el estudio del equilibrio químico.

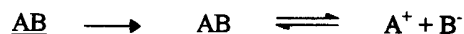
Los equilibrios químicos en disolución pueden estudiarse bajo tres formas operativas diferentes:

- a) equilibrio libre
- b) equilibrio impuesto
- c) equilibrios condicionales

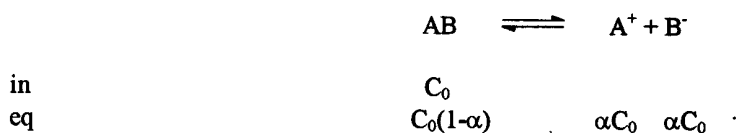
#### a) Equilibrio libre

Una vez que se alcanza el equilibrio y se establecen las posibles interacciones soluto-soluto las concentraciones molares de todas las especies presentes dependen del grado en que ocurren *libremente* las reacciones.

Se tiene un ejemplo de equilibrio libre cuando se disuelve una especie en disolución y ésta establece un equilibrio de disociación:

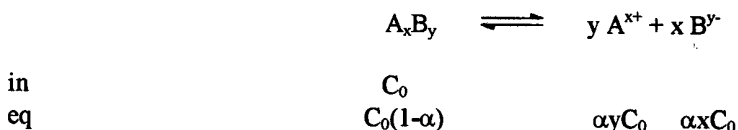


Es conveniente expresar las concentraciones al equilibrio en términos de *la concentración analítica,  $C_0$ , y el grado de extensión de la reacción,  $\alpha$* , mediante el uso de las *tablas de variación de especies* que indican el estado inicial y final del equilibrio:



De esta manera las concentraciones al equilibrio quedan en función de una sola variable del sistema: el grado de extensión el equilibrio  $\alpha$  ya que  $C_0$  y  $K_{eq}$  con constantes del sistema.

La expresión del grado de extensión en una reacción debe contemplar la relación estequiométrica de la ecuación química balanceada :



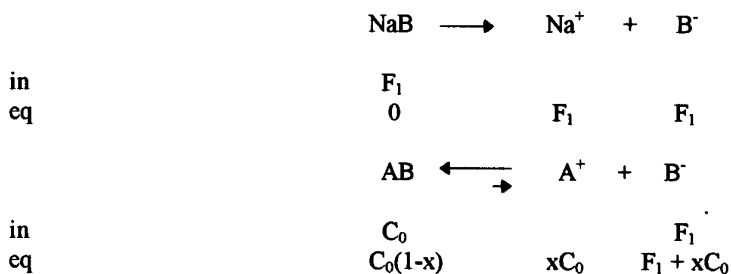
#### b) Equilibrio impuesto

El estado de equilibrio puede alterarse hasta alcanzar una nueva condición. El principio de Le Chatelier establece que si se altera externamente la abundancia de uno de los elementos de la reacción la abundancia del resto de los elementos se ajusta de tal manera que las actividades de todas las especies químicas se ajuste al valor de la constante de equilibrio.

Comunmente el equilibrio se altera por la presencia de un exceso de un reactivo o de un producto a modo de desplazar el equilibrio que favorezca la presencia de una especie química de particular interés mediante una *operación química* determinada.

Si se toma como ejemplo el equilibrio de disociación anterior éste puede alterarse de dos maneras:

por adición de un *reactivo común* proveniente de una sal químicamente inerte de formalidad  $F_1$ :



Nótese que  $x$  representa la *fracción del proceso* para distinguirla de la fracción de extensión de la reacción  $\alpha$  definido arriba. Por supuesto el valor de  $x$  depende de la formalidad  $F_1$  con que se altera el equilibrio en cambio el valor  $\alpha$  de disociación libre solo puede tener uno y solo un valor. El proceso al que se refiere es la operación química de adición de la sal inerte que altera al equilibrio de disociación. La flecha mas grande hacia la izquierda denota que el equilibrio se *desplaza* preferentemente en ese sentido.

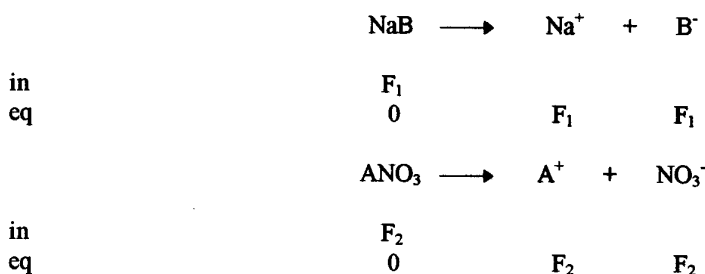
En el ejemplo anterior se dice que la concentración de B se impone en disolución y en consecuencia la proporción de AB y A dependen de dicha concentración impuesta. Es conveniente expresar dicha proporción de la siguiente manera:

$$\begin{array}{l}
 [\text{AB}] = C_0(1 - x) \quad \text{y} \quad [\text{A}^+] = xC_0 \\
 \text{por tanto} \quad [\text{AB}]/C_0 = 1 - x = \Phi_{\text{AB}} \quad \text{y} \quad [\text{A}^+]/C_0 = x = \Phi_{\text{A}}
 \end{array}$$

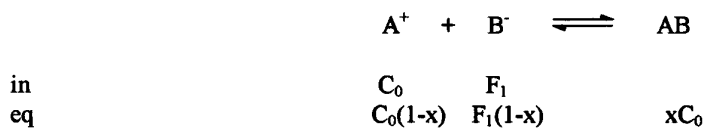
donde las letras  $\Phi$  representan la fracción relativa de sendas especies. Evidentemente el balance de masa se cumple ya que:

$$[\text{AB}] + [\text{A}^+] = C_0 \quad \text{y} \quad \Phi_{\text{AB}} + \Phi_{\text{A}} = 1$$

Hay que hacer notar que  $x$  depende del tipo de operación química o dirección del proceso que altera el equilibrio en estudio. Por ejemplo el mismo equilibrio de disociación de arriba puede llevar a un mismo estado de equilibrio pero por medio de una operación diferente, por ejemplo por adición de las sales inertes de A y de B para formar AB :



Si  $F_1 > F_2 = C_0$ , entonces al equilibrio



Se cumple también que:

$$[AB]/C_0 = x = \Phi_{AB} \quad \text{y} \quad [A]/C_0 = 1-x = \Phi_A$$

En estos dos ejemplos el estado de equilibrio es forzado y no libre ya que en ambos casos la concentración de B es impuesta al restar en exceso. En el primer caso se ha forzado el equilibrio hacia la formación de mas AB por desplazamiento del equilibrio hacia la izquierda y en el segundo caso se ha forzado el equilibrio hacia la formación de AB forzando el equilibrio hacia la derecha. Es posible llegar al mismo estado de equilibrio es decir para las dos disoluciones:

$$[B] \cong F_1 \quad [A^+] = \Phi_A C_0 \quad \text{y} \quad [AB] = \Phi_{AB} C_0$$

pero la *fracción del proceso*,  $x$ , es diferente:

para el primer caso,  $x$  es la fracción disociada del complejo en presencia de exceso de B:

$$[A] = xC_0$$

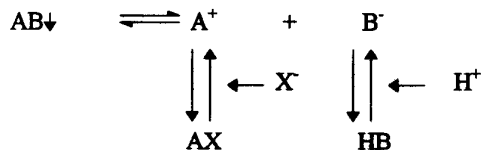
para el segundo caso,  $x$  es la fracción formada del complejo en presencia de exceso de B:

$$[AB] = xC_0$$

### c) Equilibrio condicional

En el caso anterior el equilibrio se altera por la presencia de un reactivo comun. Si uno o varios de las especies en un equilibrio participan en una reacción que ocurre simultáneamente entonces el equilibrio en estudio se desplaza hasta alcanzar un nuevo estado de equilibrio. Se hace necesario definir un *equilibrio principal* y los *equilibrios colaterales*. Comunmente el equilibrio colateral es controlado por imposición de la contracción de uno de sus reactivos.

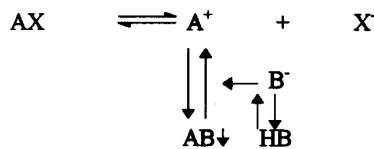
Un ejemplo de equilibrio condicionado típico lo es la modificación de la solubilidad de un compuesto poco soluble por formación de complejos a pH controlado:



La concentración de A y B al equilibrio dependen del pH, del pX impuestos en disolución. La forma de expresar las tablas de variación de especies en los equilibrios condicionales requiere de ciertas reglas que se trataran en el capítulo correspondiente.

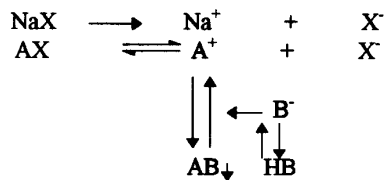
En el ejemplo anterior se indica que el equilibrio de solubilidad es el principal en cuanto se altera por la presencia de los equilibrios de formación de AX y HB sin embargo si el equilibrio de interés fuera la formación del complejo AX entonces se deben ajustar las condiciones operatorias para imponer A, H y modificar la formación de AX:





Participan los mismos reactivos y las mismas reacciones químicas pero controladas de manera diferente.

Por supuesto es posible controlar un equilibrio químico tanto por presencia de un reactivo común como por equilibrios condicionantes como se ilustra para el ejemplo anterior este caso sería:



### 2.6 Definición de cuantitatividad química.

El grado de extensión de una reacción o bien el grado de avance de un proceso puede tomar cualquier valor dependiendo de la fuerza relativa de la reacción o bien de la magnitud de la imposición de una especie. Con fines prácticos es conveniente definir y clasificar la cuantitatividad química en una reacción.

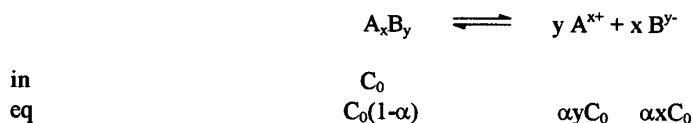
Se define a la cuantitatividad al grado de extensión de una reacción y el grado de avance de un proceso expresado porcentualmente.

Con fines prácticos pueden clasificarse la cuantitatividad de las reacciones en tres grupos:

- a) procesos cuantitativos:  $\alpha > 0.9$  ó  $x > 0.9$
- b) procesos poco cuantitativos:  $\alpha < 0.1$  ó  $x < 0.1$
- c) procesos de avance moderado:  $0.1 < \alpha$  ó  $x < 0.9$

Por supuesto dicha clasificación es arbitraria. El valor de  $\alpha$  o de  $x$  depende del valor de la  $K_{eq}$  aparente, de la concentración total  $C_0$  y de la estequiometría de cada reacción en particular.

Para el caso de un equilibrio de disociación libre:



El cálculo del grado de disociación  $\alpha$  puede realizarse si se conoce el valor de  $C_0$  y  $K_d$  aparente:

$$K_d^{ap} = \frac{[A^{x+}]^y [B^{y-}]^x}{[A_y B_x]}$$

sustituyendo las concentraciones al equilibrio indicadas en la tabla de variación de especies:

$$K_d^{ap} = \frac{(\alpha y C_0)^y (\alpha x C_0)^x}{C_0(1-\alpha)}$$

de donde desarrollando:

$$K_d^{ap} = \frac{y^y x^x C_0^{(x+y-1)} \alpha^{(x+y)}}{1-\alpha}$$

$$\alpha^{(x+y)} + \left( \frac{K_d^{ap}}{y^y x^x C_0^{(x+y-1)}} \right) \alpha - \left( \frac{K_d^{ap}}{y^y x^x C_0^{(x+y-1)}} \right) = 0$$

se llega a un polinomio de grado (x+y). Para un equilibrio de disociación de estequiometría 1:1 se llega a:

$$\frac{K_d^{ap}}{C_0} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha}$$

$$\alpha^2 + \frac{K_d^{ap}}{C_0} \alpha - \frac{K_d^{ap}}{C_0} = 0$$

De las expresiones anteriores puede deducirse que si la concentración total  $C_0$  disminuye el valor de  $\alpha$  tiende a aumentar:

$$\lim_{C_0 \rightarrow 0} \alpha = 1$$

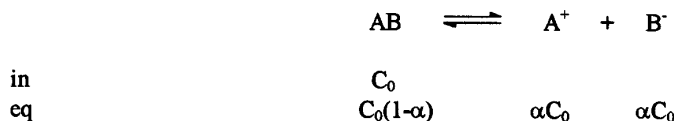
Tal conclusión es generalizable a cualquier reacción reversible y se conoce como *La ley de dilución de Ostwald*.

### 2.7 Establecimiento de tablas de variación de especies y estrategias de cálculo.

En el apartado anterior ya se han presentado las tablas de variación de especies. En este inciso se sugiere el uso de la letra griega  $\alpha$  para denotar un tipo específico de concentraciones al equilibrio y que facilita el planteamiento de estrategias de cálculo más sencillas que la resolución de polinomios de grado (x+y).

#### *Equilibrios cuantitativos:*

Se toma de ejemplo un equilibrio de disociación libre de estequiometría 1:1. El estado de equilibrio puede representarse por la siguiente tabla de variación de especies:



sustituyendo las concentraciones al equilibrio indicadas en la tabla de variación de especies:

$$K_d^{ap} = \frac{(\alpha y C_0)^y (\alpha x C_0)^x}{C_0(1-\alpha)}$$

de donde desarrollando:

$$K_d^{ap} = \frac{y^y x^x C_0^{(x+y-1)} \alpha^{(x+y)}}{1-\alpha}$$

$$\alpha^{(x+y)} + \left( \frac{K_d^{ap}}{y^y x^x C_0^{(x+y-1)}} \right) \alpha - \left( \frac{K_d^{ap}}{y^y x^x C_0^{(x+y-1)}} \right) = 0$$

se llega a un polinomio de grado (x+y). Para un equilibrio de disociación de estequiometría 1:1 se llega a:

$$\frac{K_d^{ap}}{C_0} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha}$$

$$\alpha^2 + \frac{K_d^{ap}}{C_0} \alpha - \frac{K_d^{ap}}{C_0} = 0$$

De las expresiones anteriores puede deducirse que si la concentración total  $C_0$  disminuye el valor de  $\alpha$  tiende a aumentar:

$$\lim_{C_0 \rightarrow 0} \alpha = 1$$

Tal conclusión es generalizable a cualquier reacción reversible y se conoce como *La ley de dilución de Ostwald*.

### 2.7 Establecimiento de tablas de variación de especies y estrategias de cálculo.

En el apartado anterior ya se han presentado las tablas de variación de especies. En este inciso se sugiere el uso de la letra griega  $\alpha$  para denotar un tipo específico de concentraciones al equilibrio y que facilita el planteamiento de estrategias de cálculo más sencillas que la resolución de polinomios de grado (x+y).

*Equilibrios cuantitativos:*

Se toma de ejemplo un equilibrio de disociación libre de estequiometría 1:1. El estado de equilibrio puede representarse por la siguiente tabla de variación de especies:

	$AB \rightleftharpoons A^+ + B^-$
in	$C_0$
eq	$C_0(1-\alpha) \quad \alpha C_0 \quad \alpha C_0$

$$\lim_{\alpha \rightarrow 0} \alpha C_0 = \varepsilon$$

*Equilibrios de fuerza media*

En este caso no es posible asignar la letra griega  $\varepsilon$  a ninguna especie al equilibrio ya que sus concentraciones representan mas del 10% menos del 90%. Es necesario efectuar el cálculo de  $\alpha$  con el polinomio respectivo.

