



Química Analítica I

K equilibrio



2k3

FQ UNAM Alejandro Baeza 2007

Alejandro Baeza

Constante aparente Q
constante termodinámica, K°

¿porqué estudiar el efecto salino
en las reacciones al equilibrio?

from

- **Formación de disoluciones**
 - Reacciones de disolución
 - **Reacciones al equilibrio**
- Cálculos de concentraciones molares efectivas, $[i]$.

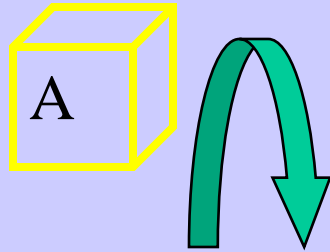
Which?

- Modelo de calculo: “constante de equilibrio químico”: $Q=f([i])$
- ¿cuál ? $K_{ap} = Q$ (EXPERIMENTAL) o **K° (TEORICA)**

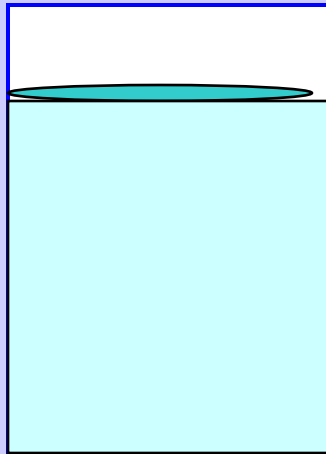
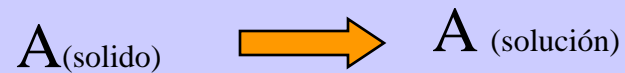
how

- $K^\circ \rightarrow$ modelo termodinámico de soluciones
- Modelos termodinámicos: función de **actividades** no concentraciones. Soluciones “ideales” (*i.e.* controladas)

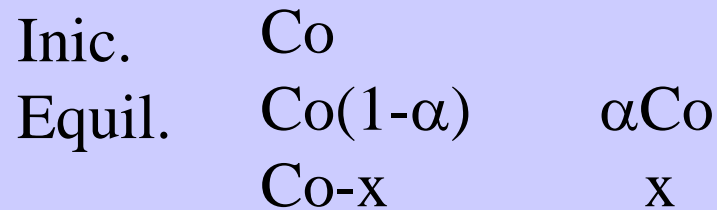
Al formar una disolución:



(I)



(II)



$$C_o = (A) + (B) = C_A$$

α = (fracción transformada)

x = cantidad transformada

(II)



Inic. C_0

Equil. $C_0(1-\alpha)$ αC_0

$\alpha =$ (fracción transformada en equilibrio libre)

$$(A)/C_0 = \alpha$$

Balances de masa

$$C_o = (A) + (B)$$

*Concentraciones
Molares efectivas*



Balance de electroneutralidad

$$(H^+) = (OH^-)$$

¿cómo se relacionan entre sí las concentraciones Molares (A) y (B)?

a) Aproximación experimental: medir al equilibrio (*i*).

Se encuentra una relación a temperatura y presión fijas igual a:

$$K^{ap} = \frac{[B]}{[A]} = Q$$

$$Q = \prod (i) = [A]^{\nu_A} [B]^{\nu_B}$$

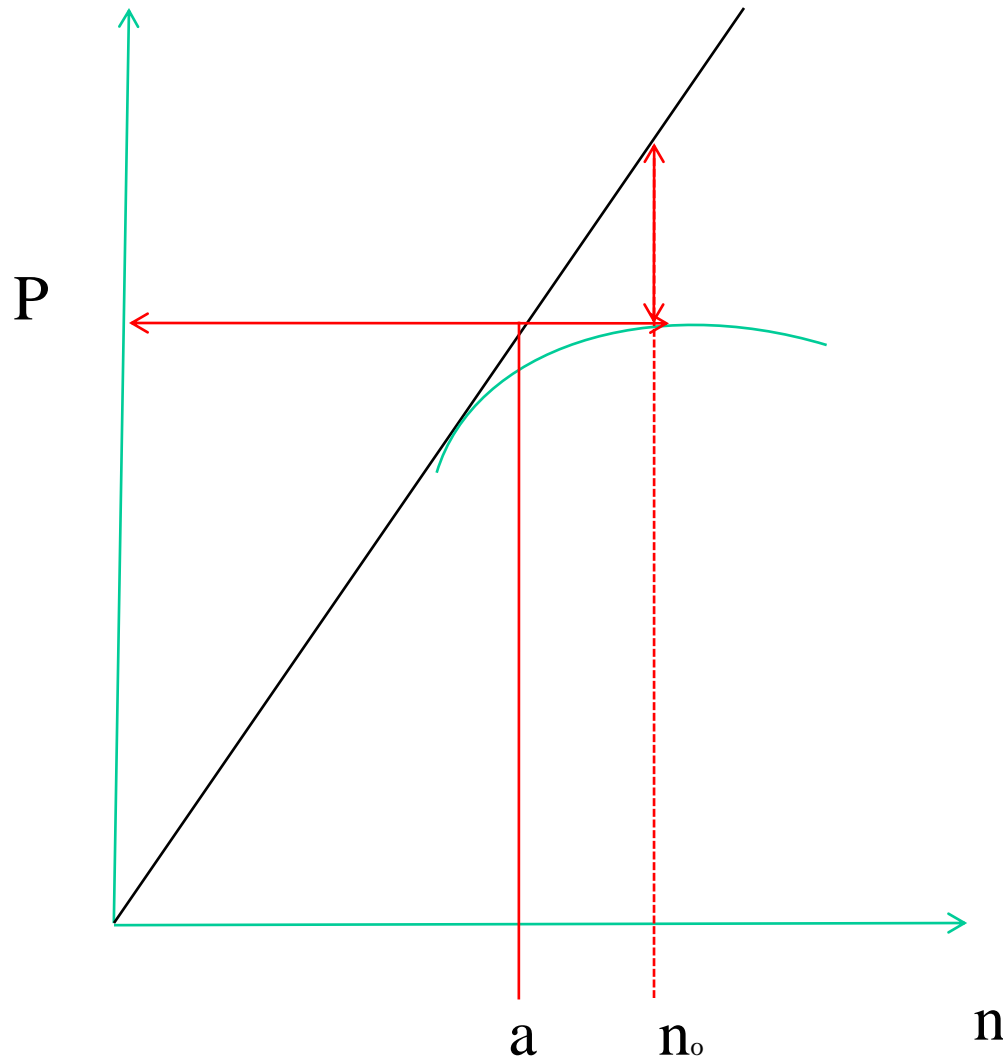
Unidades: $M^{\sum \nu_i}$

ν_i = coeficiente estequiométrico

Concentración : medida poblacional

Actividad: medida de comportamiento

$$PV = nRT$$
$$P = (RT/V)n + 0$$



$$a = f n$$

= b) Segunda aproximación: *Termodinámica de disoluciones, Ley de Acción de masas.*

Al equilibrio:

$(\Delta G)_{\text{reactivos}} = (\Delta G)_{\text{productos}}$ diferencia de energías libres de Gibbs

$$K^0 = \frac{a_B}{a_{BA}} = 10^{-\Delta\mu^0/RT}$$

Unidades: adimensional

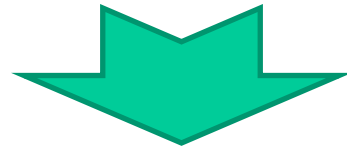
c) Tercera aproximación: *Cinética química.*

$V_{\text{disociación}} = V_{\text{formación}}$

$$K_{\text{eq}} = \frac{k_f}{k_b} = \frac{[B]}{[A]}$$

(demostración de pizarrón)

En condiciones controladas (“*ideales*”)

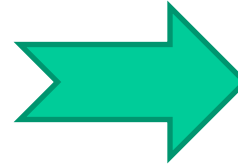
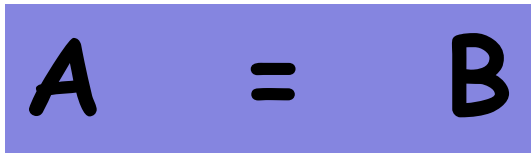


$$\frac{Y_B}{Y_A} = 1 \quad \rightarrow \quad K^0 = K_{ap} = Q$$

En condiciones controladas (“*reales*”)



$$\frac{Y_B}{Y_A} = \textit{constante} \quad \rightarrow \quad K^0 = \frac{a_B}{a_A} = \frac{Y_B}{Y_A} K_{ap} = \frac{Y_B}{Y_A} Q$$



$$K^0 = \frac{a_B}{a_A} = 10^{2.3\Delta\mu^0/RT}$$

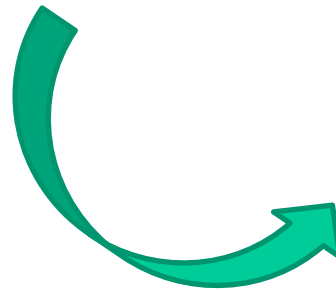


$$a_A = Y_A[A]$$

$$a_B = Y_B[B]$$



$$K_{ap} = \frac{[B]}{[A]} = Q$$



$$K^0 = \frac{a_B}{a_A} = \frac{Y_B[B]}{Y_A[A]} = \frac{Y_B}{Y_A} K_{ap} = \frac{Y_B}{Y_A} Q$$

En Química Sintética es muy común cambiar la temperatura y/o la presión para modificar el desplazamiento del equilibrio químico.

En Química Analítica es muy común operar a temperatura ambiente y presión ambiente, pero el equilibrio químico es muy sensible a la presencia de iones por la disociación y asociación iónica.

¿cómo influye el medio iónico sobre K_{eq} ?
[debyehuckel.ppt](#)

