



Documento de Apoyo

Contenido

Presentación

- 2.1 Ley de acción de masas y equilibrio químico.
- 2.2 Constante de equilibrio límite o termodinámica.
- 2.3 Influencia del medio de reacción en el equilibrio químico.

Dr. Alejandro Baeza
Laboratorio de Electroquímica Analítica
Facultad de Química
UNAM

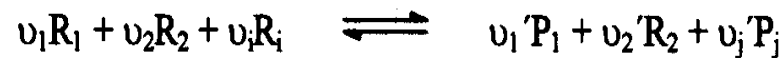
Octubre 2002

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⁺ y B⁻ 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 ν_i es el coeficiente estequiométrico del i -ésimo reactivo R_i de actividad a_i , y ν_j es el coeficiente estequiométrico del j -ésimo producto P_j de actividad a_j , K^0 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:



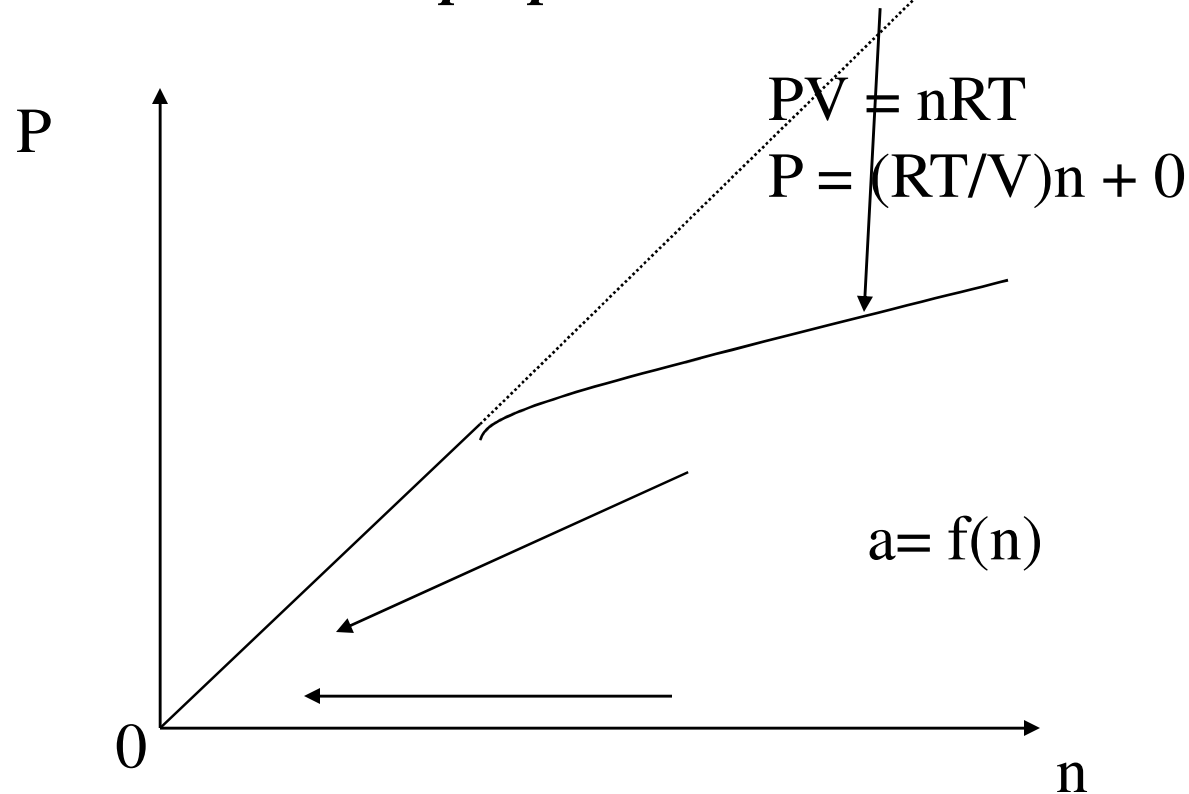
$$K^0 = \frac{a_A a_B}{a_{AB}}$$

donde a denota la “actividad” de las especies involucradas en el equilibrio y K^0 es la constante termodinámica de disociación de AB.

Adenda:

Concentración: medida poblacional : ¿cuánto hay/volumen?

*Actividad: medida del comportamiento: ¿qué hacen?,
establecer una propiedad.*



Conce. Iones tiende a cero FQ UNAM Alejandro Baeza 2007 Y_i tiende a 1; $K^0 = Q$

En el agua pura misma hay un equilibrio iónico importante, basado en la disociación reversible de las moléculas de agua en iones hidronio e hidróxido:



$$Q = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{X_{\text{H}_2\text{O}}^2} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1.008 \cdot 10^{-14} \quad (\text{a } 25^\circ).$$

La fracción molar de las moléculas de agua se ha igualado a la unidad, en este caso, debido a la concentración extremadamente baja de los iones, cada uno de los cuales está presente con una molaridad de $1.004 \cdot 10^{-7}$ a 25°C . Aun cuando esto no es verdaderamente «dilución infinita», estamos suficientemente cerca, como para considerar el sistema ideal, por lo que el valor de $Q = 1.008 \cdot 10^{-14}$ puede tomarse como el valor limitante, al que llamamos la **constante de equilibrio**, simbolizada por K .

Tabla 4.1

Molaridad del NaCl agregado	Equilibrio $[\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]$	$Q = [\text{OH}^-][\text{H}_3\text{O}^+]$
0	$1.004 \cdot 10^{-7}$	$1.008 \cdot 10^{-14}$ *
$1 \cdot 10^{-6}$	$1.005 \cdot 10^{-7}$	$1.010 \cdot 10^{-14}$
$1 \cdot 10^{-5}$	$1.008 \cdot 10^{-7}$	$1.016 \cdot 10^{-14}$
$1 \cdot 10^{-4}$	$1.016 \cdot 10^{-7}$	$1.032 \cdot 10^{-14}$
$1 \cdot 10^{-3}$	$1.040 \cdot 10^{-7}$	$1.082 \cdot 10^{-14}$
$1 \cdot 10^{-2}$	$1.113 \cdot 10^{-7}$	$1.239 \cdot 10^{-14}$
$1 \cdot 10^{-1}$	$1.286 \cdot 10^{-7}$	$1.654 \cdot 10^{-14}$

*Valor limitante, K

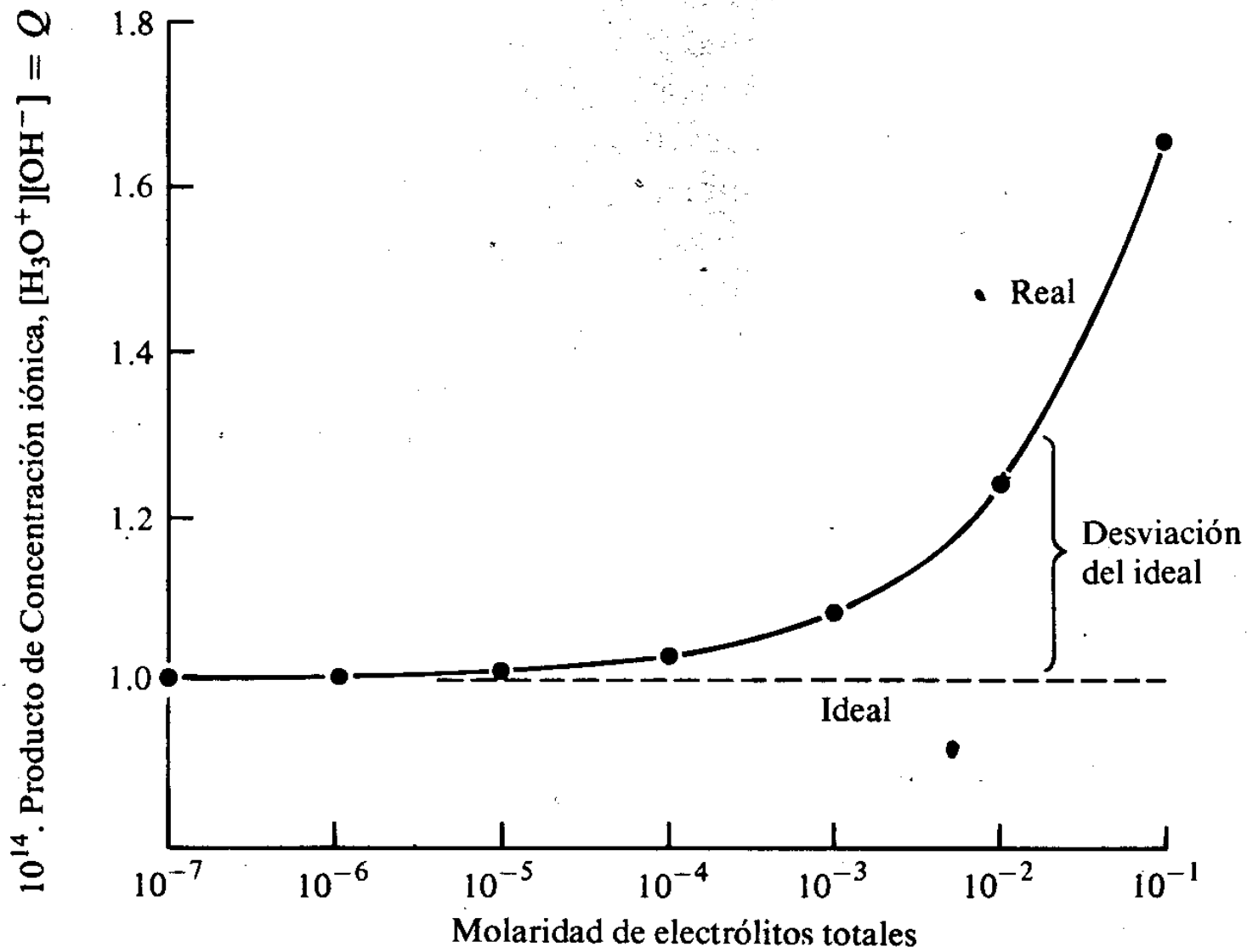


Figura 4.1

FQ UNAM Alejandro Baeza 2007

2.2 Constante de equilibrio límite o termodinámica.

Diferencia entre concentración y actividad.

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*:

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

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

Relación entre actividades y concentraciones.

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

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

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_j aparentes tienden al valor termodinámico único:

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

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

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:

$$K^0 = \frac{a_{\text{M}^+} a_{\text{H}_2\text{O}}}{a_{\text{MOH}} a_{\text{H}^+}}$$

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:

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

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

¿cómo conocer Y?

Tablas:

- 1) Determinación experimental
- 2) Modelo teórico
- 3) Monte Sinaí

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)):

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

¿cuál es la fuerza iónica del agua teóricamente pura?

$$(\text{H}^+) = 10^{-7} \text{ mol/L}$$

$$(\text{OH}^-) = 10^{-7} \text{ mol/L}$$

$$I = (1/2)(1^2 * 10^{-7} + (-1)^2 * 10^{-7}) = 1 \times 10^{-7} = 0.0000001$$

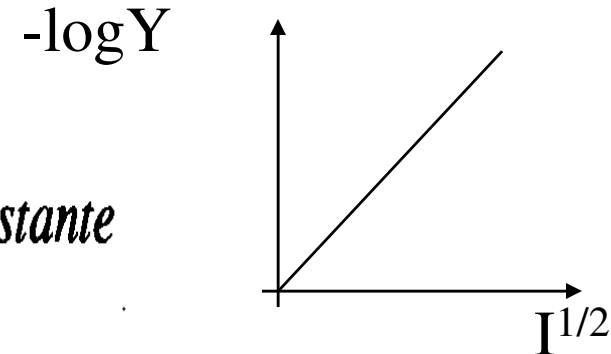
¿cuál es la fuerza iónica de la SSI? $F_{\text{NaCl}} = 0.14$
mol/L:

$$I = (1/2)(1^2 * 0.14 + (-1)^2 * 0.14) = 0.14$$

$$\text{MX} \quad 1:1 \quad I = F_{\text{MX}}$$

La constante A depende fuertemente de la constante dieléctrica del medio, ϵ , 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 estan 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:

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

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:

$I < 0.02$

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

$0.02 < I < 0.2$

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

$0.2 < I < 0.5$

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

EJEMPLO

KNO_3 0.1 mol/L = 100Co ; HCOOH 0.001 mol/L = Co

$$I = (1/2)[(1)^2(0.1) + (-1)^2(0.1)] = 0.1;$$

$$(\text{NO}_3^-) = 0.1 \text{ mol/L}$$

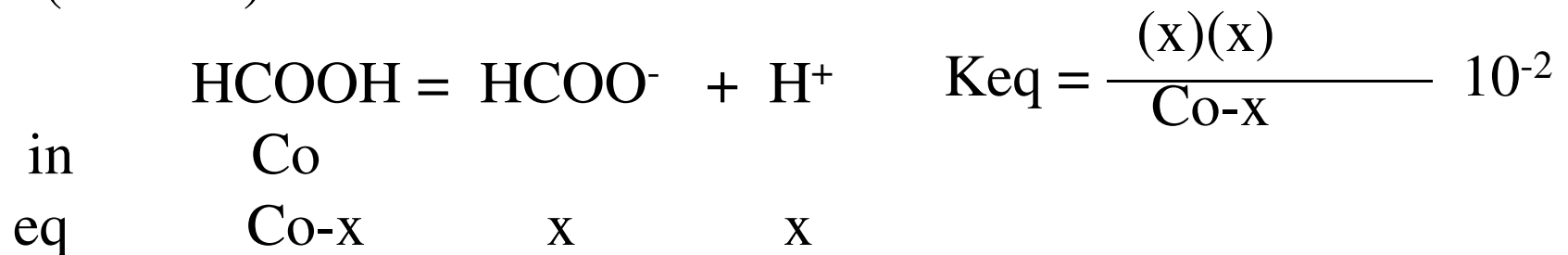
$$(\text{K}^+) = 0.1 \text{ mol/L}$$

$$(\text{H}^+) = 0.0000001 \text{ M} + x = 10^{-7} + 10^{-3} = 10^{-3} = 0.001$$

$$(\text{OH}^-) = 0.0000001 \text{ mol/L}$$

$$(\text{H}^+)_f = x = 0.001; x < 0.001$$

$$(\text{HCOO}^-) = x = 0.001 < 0.001$$



Hipotesis de cálculo: Si $x = Co$

$$I = F_{XY}$$

$$I = 0.1$$

“ el nitrato de potasio es amortiguador de I”