

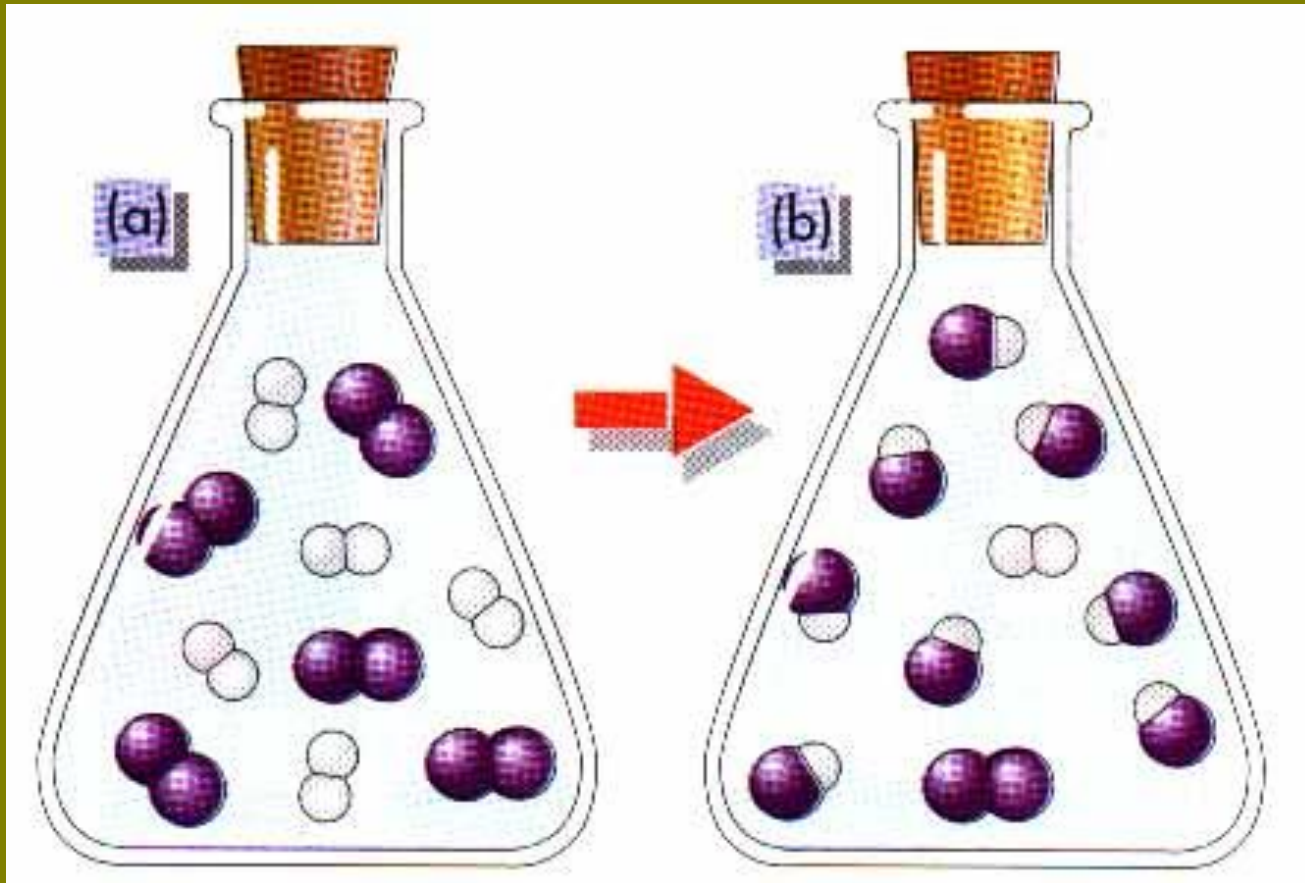
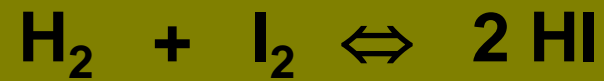


# EQUILIBRIO QUÍMICO

# ¿Qué es un equilibrio químico?

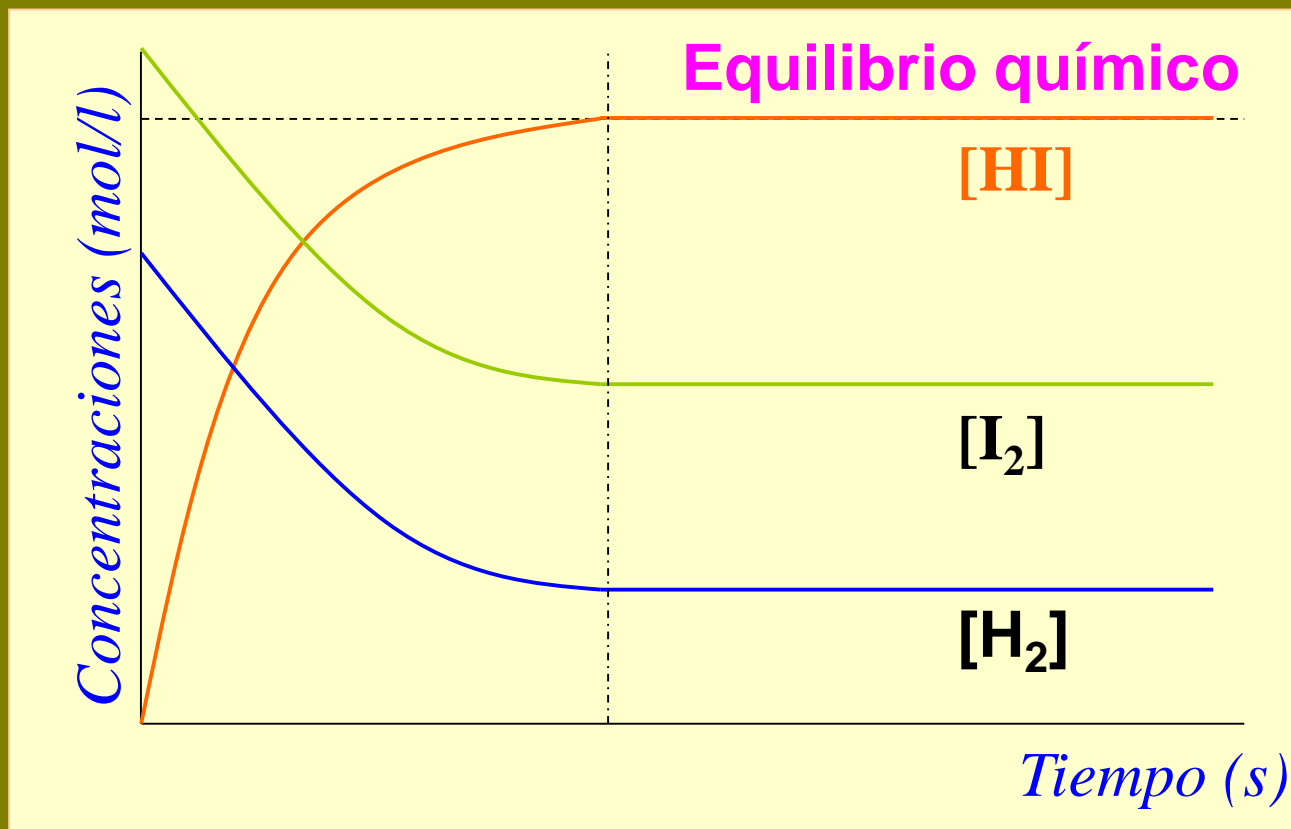
- ☛ Es una reacción que nunca llega a completarse, pues se produce en ambos sentidos (los reactivos forman productos, y a su vez, éstos forman de nuevo reactivos).
- ☛ Cuando las concentraciones de cada una de las sustancias que intervienen (reactivos o productos) se estabiliza se llega al **EQUILIBRIO QUÍMICO**.
- ☛ El **EQUILIBRIO QUÍMICO** se alcanza cuando las velocidades de la reacción directa iguala a la inversa

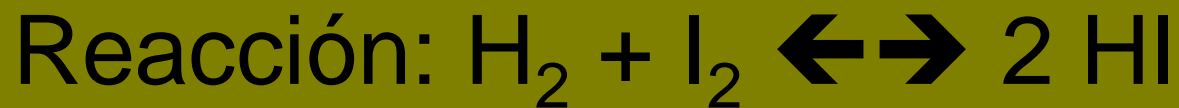
# Equilibrio de moléculas



# Variación de la concentración con el tiempo

$(\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2 \text{HI})$





*Variación de las  
concentraciones con el tiempo*



$[\text{I}_2]$



$[\text{H}_2]$



$[\text{HI}]$

# CONSTANTE DE EQUILIBRIO ( $K_c$ )

♣ En una reacción cualquiera:  
 $a A + b B \rightleftharpoons c C + d D$   
la constante  $K_c$  tomará el valor:

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

♣ Para concentraciones en el equilibrio

♣ La constante  $K_c$  cambia con la temperatura

♣ **¡ATENCIÓN!**: Sólo se incluyen las especies gaseosas y/o en disolución. Las especies en estado sólido o líquido (sistema heterogéneo) tienen concentración constante y por tanto, se integran en la constante de equilibrio.

# CONSTANTE DE EQUILIBRIO ( $K_c$ )

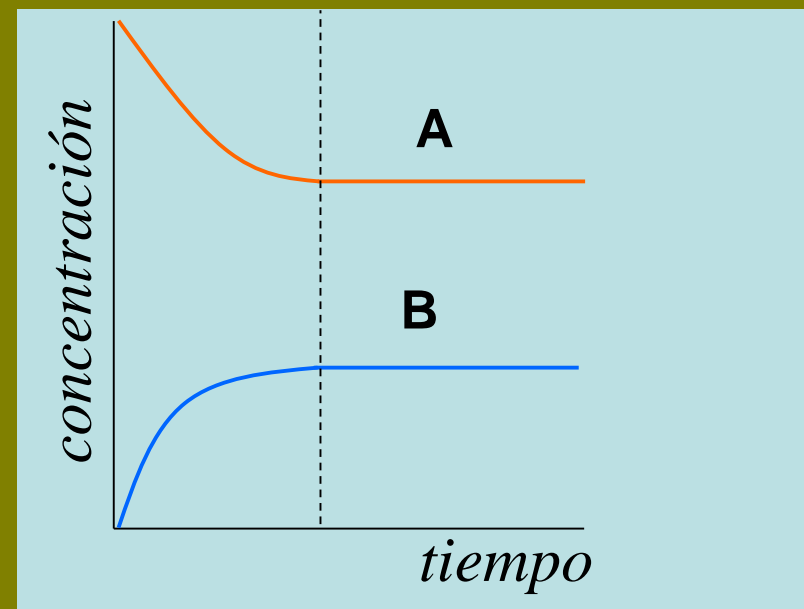
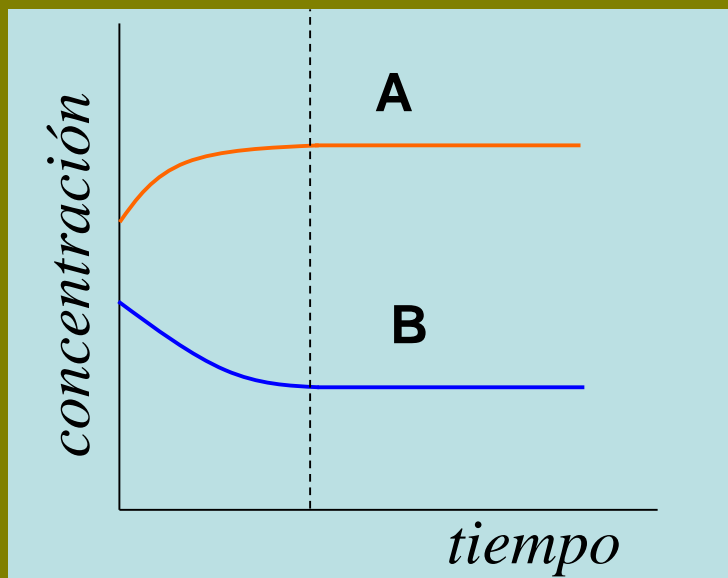
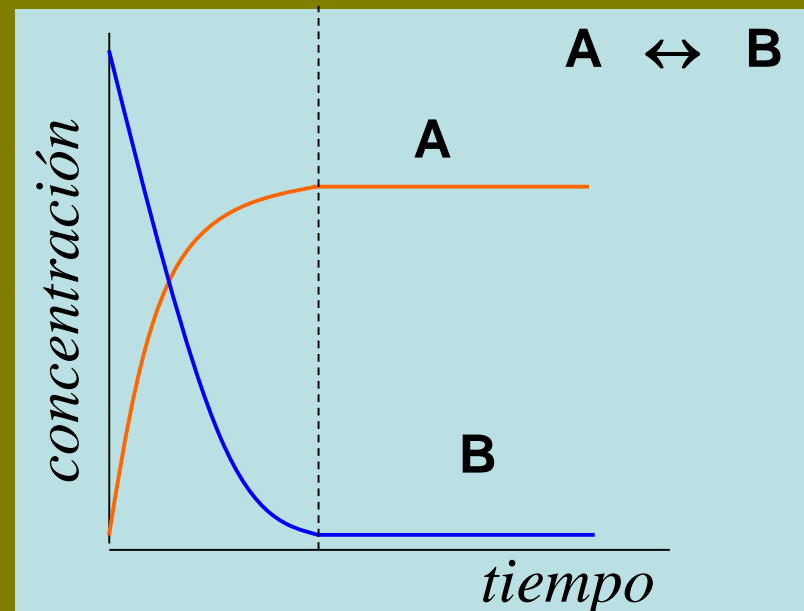
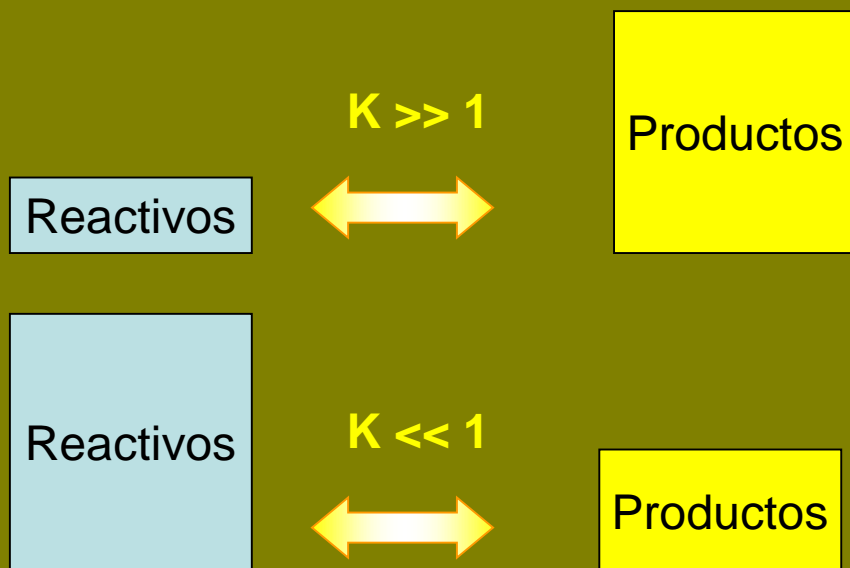
- ♣ En la reacción anterior:



$$K_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2] \times [\text{I}_2]}$$

- ♣ El valor de  $K_c$ , dada su expresión, depende de cómo se ajuste la reacción.
- ♣ Es decir, si la reacción anterior la hubiésemos ajustado como:  $\frac{1}{2} \text{H}_{2(g)} + \frac{1}{2} \text{I}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{HI}_{(g)}$ , la constante valdría la raíz cuadrada de la anterior.

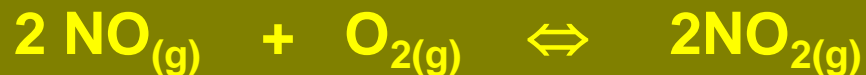
# SIGNIFICADO DEL VALOR DE $K_c$





# CONSTANTE DE EQUILIBRIO ( $K_c$ ) PARA EQUILIBRIOS MÚLTIPLES

♣ Para la reacción:



A partir de las siguientes etapas



$$K_{c1} = \frac{[\text{N}_2\text{O}_2]}{[\text{NO}]^2} \qquad K_{c2} = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{O}_2][\text{N}_2\text{O}_2]}$$

$$K_c = K_{c1} K_{c2} = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{O}_2][\text{NO}]^2}$$

# CONSTANTE DE EQUILIBRIO ( $K_p$ )

- ♣ En las reacciones en que intervengan **gases** es mas sencillo medir presiones parciales que concentraciones:

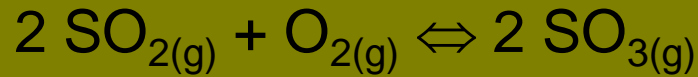


y se observa la constancia de  $K_p$  viene definida por:

$$K_p = \frac{P_C^c \times P_D^d}{P_A^a \times P_B^b}$$

# CONSTANTE DE EQUILIBRIO ( $K_p$ )

En la reacción:



$$K_p = \frac{P(\text{SO}_3)^2}{P(\text{SO}_2)^2 \cdot P(\text{O}_2)}$$

De la ecuación general de los gases:

$P \cdot V = n \cdot R \cdot T$  se obtiene:

$$P = \frac{n}{V} \cdot R \cdot T = \text{concentración} \cdot R \cdot T$$

$$K_p = \frac{[\text{SO}_3]^2 (RT)^2}{[\text{SO}_2]^2 (RT)^2 \cdot [\text{O}_2] (RT)} = K_c \cdot (RT)^{-1} \rightarrow \Delta n$$

# CONSTANTE DE EQUILIBRIO ( $K_p$ )

- ♣ Se observa que,  $K_p$  puede depender de la temperatura siempre que haya un cambio en el  $n^0$  de moles de gases

$$K_p = \frac{p_c^c \cdot p_D^d}{p_A^a \cdot p_B^b} = \frac{[C]^c (RT)^c \cdot [D]^d (RT)^d}{[A]^a (RT)^a \cdot [B]^b (RT)^b} =$$

$$\mathbf{K_P = K_C \times (RT)^{\Delta n}}$$

$$K_c = K_p \quad \text{Si } \Delta n = 0$$

en donde  $\Delta n$  = incremento en  $n^0$  de moles de gases

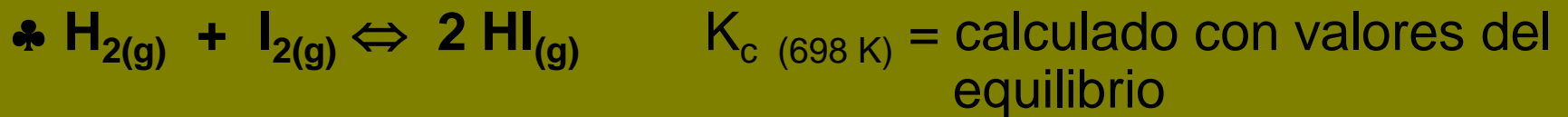
$$(n_{\text{productos}} - n_{\text{reactivos}})$$

## MAGNITUD DE $K_c$ y $K_p$ .

El valor de ambas constantes puede variar entre límites bastante grandes:



*La reacción está muy desplazada a la derecha.*



$$K_c \cong 1$$

*Se trata de un verdadero equilibrio.*



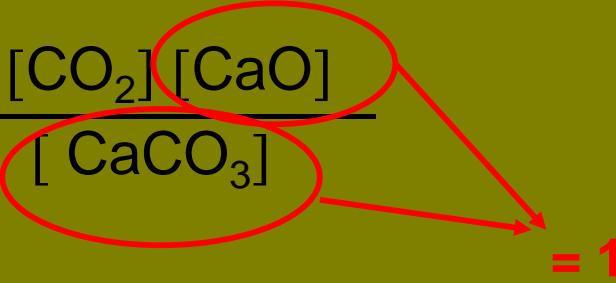
$$K_c \ll \ll 1$$

*La reacción está muy desplazada a la izquierda, es decir, apenas se forman productos.*

# EQUILIBRIO HETEROGÉNEO

En la reacción:



$$K_c = \frac{[\text{CO}_2][\text{CaO}]}{[\text{CaCO}_3]}$$


= 1

$$K_c = [\text{CO}_2]$$

$$K_p = P \text{ CO}_2$$

# GRADO DE DISOCIACIÓN

- Se utiliza en aquellas reacciones en las que existe un único reactivo que se disocia en dos o más.
- Es la fracción de un mol que se disocia.

Sea una reacción  $A \leftrightarrow B + C$ .

- Si llamamos “c” =  $[A]_{\text{inicial}}$  y suponemos que en principio sólo existe sustancia “A”, tendremos que:

• Equilibrio:	A	$\leftrightarrow$	B	+	C
• Conc. Inic. (mol/L):	c		0		0
• Cambio	- x		x		x
• Conc. eq(mol/l)	c - x		x		x

- $$K_c = \frac{[B] \cdot [C]}{[A]} = \frac{x \cdot x}{c - x} = \frac{x^2}{c - x} \rightarrow \cong c \text{ si el \% de disociación es } < 5 \%$$

$$\% \text{ de disociación} = \frac{\text{Concentración de compuesto disoc}}{\text{Concentración inicial}} \times 100\%$$

## COCIENTE DE REACCIÓN (Q)

- ♣ En una reacción cualquiera:



se llama cociente de reacción a:

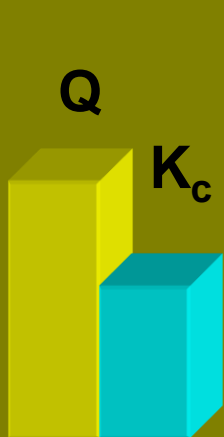
$$Q = \frac{[C]^c \times [D]^d}{[A]^a \times [B]^b}$$

- ♣ Tiene la misma fórmula que la  $K_c$  pero la diferencia es que las concentraciones no tienen porqué ser las del equilibrio.

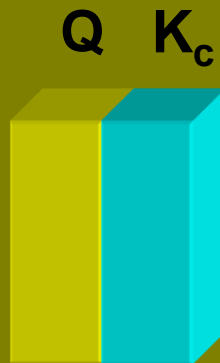


# COCIENTE DE REACCIÓN (Q)

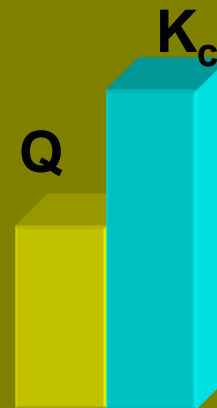
- ♣ Si  $Q = K_c$  el sistema se encuentra en equilibrio.
- ♣ Si  $Q < K_c$  el sistema evolucionará hacia la derecha, es decir, aumentarán las concentraciones de los productos y disminuirán las de los reactivos hasta que Q se iguale con  $K_c$ .
- ♣ Si  $Q > K_c$  el sistema evolucionará hacia la izquierda, es decir, aumentarán las concentraciones de los reactivos y disminuirán las de los productos hasta que Q se iguale con  $K_c$ .



Reactivos ← Productos



Equilibrio



Reactivos → Productos

# MODIFICACIONES DEL EQUILIBRIO

- ♣ Si un sistema se encuentra en equilibrio ( $Q = K_c$ ) y en el mismo se produce una perturbación, tal como:
  - Cambio en la concentración de alguno de los reactivos o productos.
  - Cambio en la presión (o volumen)
  - Cambio en la temperatura.
- ♣ El sistema deja de estar en equilibrio y trata de volver a él.

## PRINCIPIO DE LE CHATELIER:

*“Si un sistema en equilibrio es perturbado por un cambio de temperatura, presión o concentración de uno de los componentes el sistema desplazará su posición de equilibrio de modo que se contrarreste el efecto de la perturbación”.*

## CAMBIO EN LA CONCENTRACIÓN DE ALGUNO DE LOS REACTIVOS O PRODUCTOS.

- ♣ Si una vez establecido un equilibrio se varía la concentración de algún reactivo o producto el equilibrio desaparece y se tiende hacia un nuevo equilibrio.
- ♣ Las concentraciones iniciales de este nuevo equilibrio son las del equilibrio anterior con las variaciones que se hayan introducido.
- ♣ Lógicamente, la constante del nuevo equilibrio es la misma, por lo que si aumenta [reactivos],  $Q \downarrow$  y la manera de volver a igualarse a  $K_c$  sería que [reactivos]  $\downarrow$  (en cantidades estequiométricas) y, en consecuencia, que [productos]  $\uparrow$ .

# CAMBIO EN LA PRESIÓN (O VOLUMEN)

## El valor de $K_c$ no varía

- ♣ En cualquier equilibrio en el que haya un cambio en el número de moles entre reactivos y productos como por ejemplo :



- ♣ Al aumentar “V” (o disminuir la presión) el equilibrio se desplaza hacia un mayor número de moles.
- ♣ Al aumentar “P” (o disminuir el volumen) el equilibrio se desplaza hacia la izquierda que es donde menos moles existen.
- ♣ Si el número de moles total de reactivos es igual al de productos ( $a+b=c+d$ ) se pueden eliminar todos los volúmenes en la expresión de  $K_c$ , con lo que éste no afecta al equilibrio (y por tanto, tampoco la presión).

# CAMBIO EN LA TEMPERATURA.

## Modifica el valor de $K_c$

- ♣ Se observa que, al aumentar la T el sistema se desplaza hacia donde se consume calor, es decir, hacia la izquierda en las reacciones exotérmicas y hacia la derecha en las endotérmicas.
- ♣ Si disminuye T el sistema se desplaza hacia donde se desprenda calor (derecha en las exotérmicas e izquierda en las endotérmicas).



**$\Delta P > 0$       Hacia donde menos  $n^0$  moles de gases**

**$\Delta P < 0$       Hacia donde más  $n^0$  moles de gases**

**El agregado de un catalizador no afecta al equilibrio**

## IMPORTANCIA EN PROCESOS INDUSTRIALES.

- ♣ Es muy importante en la industria el saber qué condiciones favorecen el desplazamiento de un equilibrio hacia la formación de un producto, pues se conseguirá un mayor rendimiento, en dicho proceso.
- ♣ En la síntesis de Haber en la formación de amoníaco



la formación de amoníaco está favorecida por altas presiones y por una baja temperatura. Por ello esta reacción se lleva a cabo a altísima presión y a una temperatura relativamente baja, aunque no puede ser muy baja para que la reacción no sea muy lenta. Hay que mantener un equilibrio entre rendimiento y tiempo de reacción.

# CARACTERÍSTICAS

## ÁCIDOS:

- Tienen sabor agrio.
- Son corrosivos para la piel.
- Enrojecen ciertos colorantes vegetales.
- Disuelven sustancias
- Atacan a los metales desprendiendo  $H_2$ .
- Pierden sus propiedades al reaccionar con bases.

## BASES:

- Tiene sabor amargo.
- Suaves al tacto pero corrosivos con la piel.
- Dan color azul a ciertos colorantes vegetales.
- Precipitan sustancias disueltas por ácidos.
- Disuelven grasas.
- Pierden sus propiedades al reaccionar con ácidos.

# DEFINICIÓN DE ARRHENIUS

- Publica en 1887 su teoría de “**disociación iónica**”.
  - Hay sustancias (electrolitos) que en disolución se disocian en cationes y aniones.
- **ÁCIDO:** Sustancia que en disolución acuosa produce  $H^+$ .
- **BASE:** Sustancia que en disolución acuosa produce  $OH^-$ .

## DISOCIACIÓN

- **ÁCIDOS:**
- $AH$  (en disolución acuosa)  $\rightarrow A^- + H^+$   
 $HCl$  (en disolución acuosa)  $\rightarrow Cl^- + H^+$   
 $H_2SO_4$  (en disolución acuosa)  $\rightarrow SO_4^{2-} + 2 H^+$
- **BASES:**
- $BOH$  (en disolución acuosa)  $\rightarrow B^+ + OH^-$ 
  - $NaOH$  (en disolución acuosa)  $\rightarrow Na^+ + OH^-$

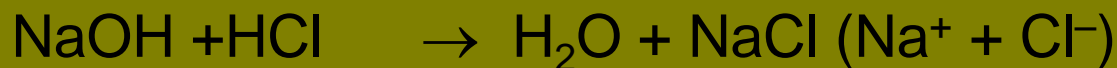


# NEUTRALIZACIÓN

- Se produce al reaccionar un ácido con una base por formación de agua:



- El anión que se disoció del ácido y el catión que se disoció de la base quedan en disolución inalterados (sal disociada):



## Teoría de Brönsted-Lowry.

### ÁCIDOS:

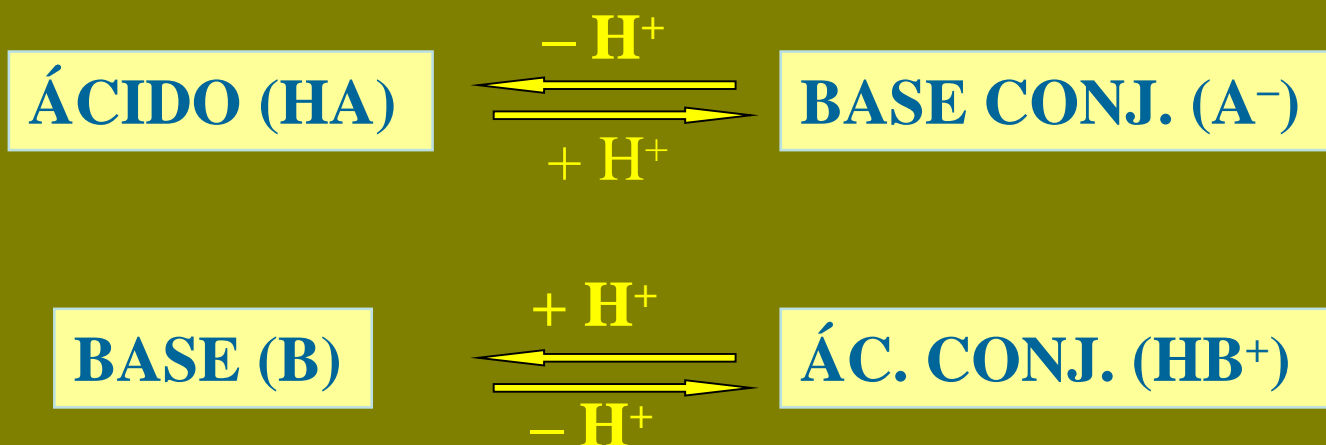
- “Sustancia que en disolución cede  $\text{H}^+$ ”.

### BASES:

- “Sustancia que en disolución acepta  $\text{H}^+$ ”.

## Par Ácido/base conjugado

- Siempre que una sustancia se comporta como ácido (cede  $H^+$ ) hay otra que se comporta como base (captura dichos  $H^+$ ).
- Cuando un ácido pierde  $H^+$  se convierte en su **“base conjugada”** y cuando una base captura  $H^+$  se convierte en su **“ácido conjugado”**.



“ Cuanto más débil sea un ácido, mayor será la fuerza de su base conjugada. De manera similar, cuanto más débil sea una base, mayor será la fuerza de su ácido conjugado”

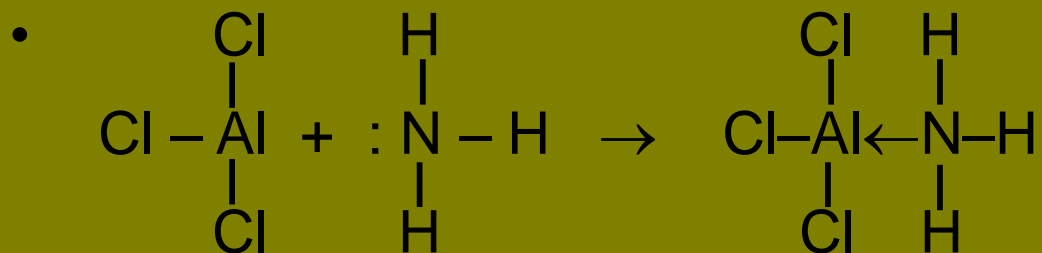
# TEORÍA DE LEWIS

## ÁCIDOS:

- “Sustancia que contiene al menos un átomo capaz de aceptar un par de electrones y formar un enlace covalente coordinado”.

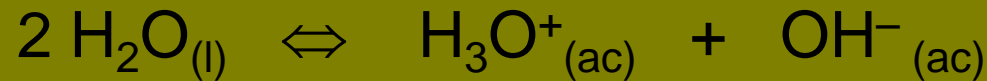
## BASES:

- “Sustancia que contiene al menos un átomo capaz de aportar un par de electrones para formar un enlace covalente coordinado”.
- De esta manera, sustancias que no tienen átomos de hidrógeno, como el  $\text{AlCl}_3$  pueden actuar como ácidos:



# EQUILIBRIO DE IONIZACIÓN DEL AGUA.

- La experiencia demuestra que el agua tiene una pequeña conductividad eléctrica lo que indica que está parcialmente disociado en iones:



$$K_c = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2}$$

- Como  $[\text{H}_2\text{O}]$  es constante por tratarse de un líquido, llamaremos  $K_w = K_c \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2$

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{OH}^-]$$

conocido como “**producto iónico del agua**”

La molécula de agua es anfiprótica, es decir puede aceptar o donar protones

## CONCEPTO DE pH.

- ♣ El valor de dicho producto iónico del agua es:

$$K_W (25^\circ\text{C}) = 10^{-14} \text{ M}^2$$

- ♣ En el caso del agua pura:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{10^{-14} \text{ M}^2} = 10^{-7} \text{ M}$$

- ♣ Se denomina pH a:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$$

Para el caso de agua pura, como  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7} \text{ M}$ :

$$\text{pH} = -\log 10^{-7} = 7$$

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-]$$

$$\text{Como } K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14} \text{ M}^2$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14$$

# TIPOS DE DISOLUCIONES

☛ **Ácidas:**  $[\text{H}_3\text{O}^+] > 10^{-7} \text{ M} \Rightarrow \text{pH} < 7$

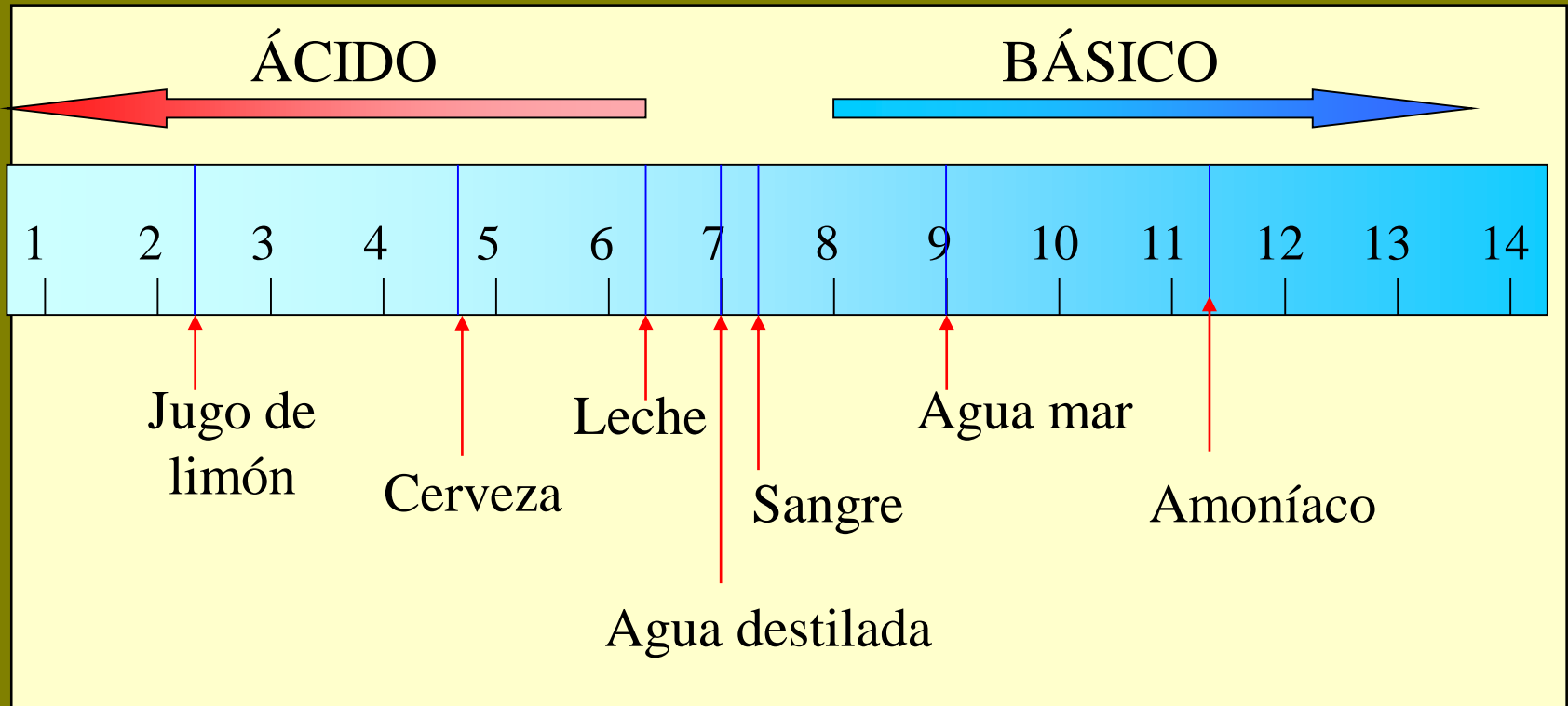
☛ **Básicas:**  $[\text{H}_3\text{O}^+] < 10^{-7} \text{ M} \Rightarrow \text{pH} > 7$

☛ **Neutras:**  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7} \text{ M} \Rightarrow \text{pH} = 7$

☛ **En todos los casos:**  $K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-]$

luego si  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  aumenta (disociación de un ácido), entonces  $[\text{OH}^-]$  debe disminuir para que el producto de ambas concentraciones continúe siendo  $10^{-14} \text{ M}^2$

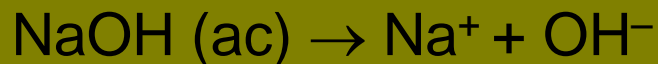
# GRÁFICA DE pH EN SUSTANCIAS COMUNES



# ELECTROLITOS FUERTES Y DÉBILES

- **Electrolitos fuertes: ( $\rightarrow$ )**

Están totalmente disociados



- **Electrolitos débiles: ( $\leftrightarrow$ )**

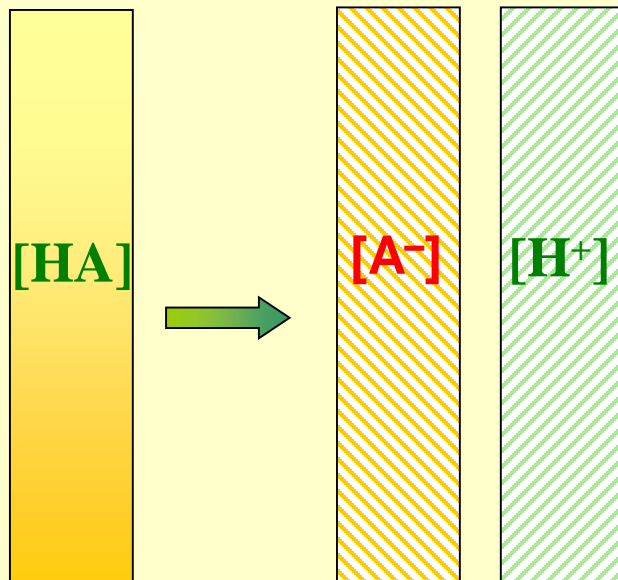
Están disociados parcialmente



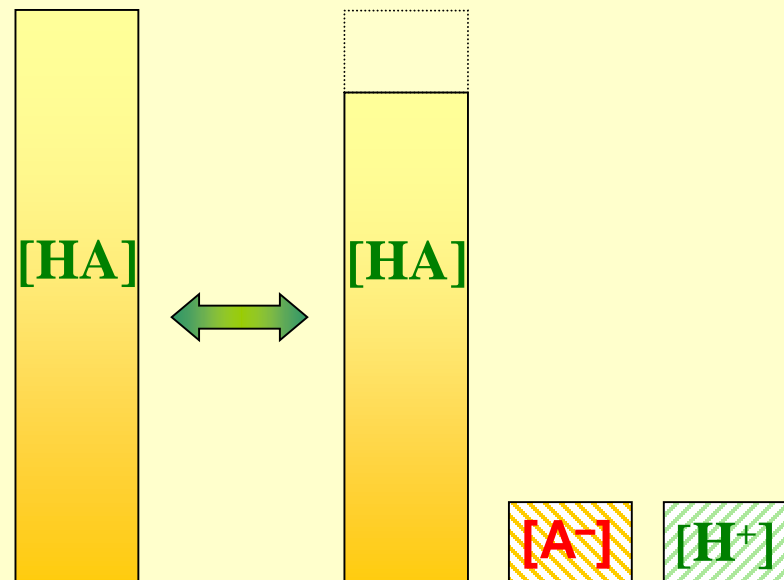


# ELECTROLITOS FUERTES Y DÉBILES

## Ácido fuerte



## Ácido débil



# FUERZA DE ÁCIDOS.

- En disoluciones acuosas diluidas ( $[H_2O] \approx \text{constante}$ ) la fuerza de un ácido HA depende de la constante de equilibrio:



$$K_c = \frac{[A^-] \cdot [H_3O^+]}{[HA] \cdot [H_2O]} \Rightarrow K_c [H_2O] = \frac{[A^-] \cdot [H_3O^+]}{[HA]}$$

$$K_c \times [H_2O] = \frac{[A^-] \times [H_3O^+]}{[HA]} = K_a \quad \Leftarrow \quad \begin{array}{l} \text{constante de} \\ \text{disociación (K acidez)} \end{array}$$

- Según el valor de  $K_a$  hablaremos de ácidos fuertes o débiles:
- Si  $K_a > 100 \Rightarrow$  El ácido es **fuerte** y estará disociado casi en su totalidad.
- Si  $K_a < 1 \Rightarrow$  El ácido es **débil** y estará sólo parcialmente disociado.
- Por ejemplo, el ácido acético ( $CH_3-COOH$ ) es un ácido débil ya que su  $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ M}$

# ÁCIDOS POLIPRÓTICOS

- Son aquellos que pueden ceder más de un  $H^+$ . Por ejemplo el  $H_2CO_3$  es diprótico.
- Por lo tanto existen , tantos equilibrios como  $H^+$  disocie:
- $H_2CO_3 + H_2O \leftrightarrow HCO_3^- + H_3O^+$
- $HCO_3^- + H_2O \leftrightarrow CO_3^{2-} + H_3O^+$
- $$K_{a1} = \frac{[HCO_3^-] [H_3O^+]}{[H_2CO_3]} \quad K_{a2} = \frac{[H_3O^+] [CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]}$$
- $K_{a1} = 4,2 \cdot 10^{-7} M \quad K_{a2} = 4,8 \cdot 10^{-11} M$
- **La constantes sucesivas siempre van disminuyendo.**

# FUERZA DE BASES

- En disoluciones acuosas diluidas ( $[H_2O] \approx \text{constante}$ ) la fuerza de una base BOH depende de la constante de equilibrio:



$$K_c = \frac{[OH^-] [BH^+]}{[B] [H_2O]} \Rightarrow K_c [H_2O] = \frac{[OH^-] [BH^+]}{[B]}$$

$$K_c \times [H_2O] = \frac{[BH^+] \times [OH^-]}{[B]} = K_b \Leftarrow (\text{K basicidad})$$

## Fuerza de ácidos y bases (pK)

- Al igual que el pH se denomina pK a:

$$pK_a = -\log K_a; \quad pK_b = -\log K_b$$

- Cuanto mayor es el valor de  $K_a$  o  $K_b$  mayor es la fuerza del ácido o de la base.
- Igualmente, cuanto mayor es el valor de  $pK_a$  o  $pK_b$  menor es la fuerza del ácido o de la base.

# RELACIÓN ENTRE $K_a$ y $K_b$ CONJUGADA

- Equilibrio de disociación de un ácido:
- $\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+$
- Reacción de la base conjugada con el agua:
- $\text{A}^- + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HA} + \text{OH}^-$
- $$K_a = \frac{[\text{A}^-] \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]} \quad ; \quad K_h = \frac{[\text{HA}] \times [\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]}$$
- $$K_a \times K_h = \frac{[\text{A}^-] \times [\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{HA}] \times [\text{OH}^-]}{[\text{HA}] \times [\text{A}^-]} = K_w$$

En la práctica, esta relación ( $K_a \times K_h = K_w$ ) significa que:

- ☛ Si un ácido es fuerte su base conjugada es débil.
- ☛ Si un ácido es débil su base conjugada es fuerte.
- ☛ A la constante del ácido o base conjugada en la reacción con el agua se le suele llamar **constante de hidrólisis** ( $K_h$ ).

# HIDRÓLISIS DE SALES

- Es la reacción de los iones de una sal con el agua.
- Sólo es apreciable cuando estos iones proceden de un ácido o una base débil:
- **Hidrólisis ácida (de un catión):**
- $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$
- **Hidrólisis básica (de un anión):**
- $\text{CH}_3\text{--COO}^- + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{--COOH} + \text{OH}^-$

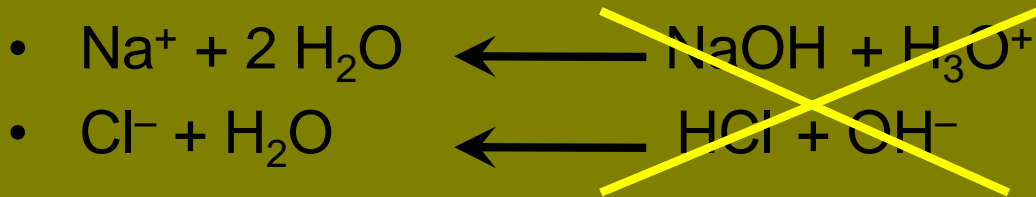
## TIPOS DE HIDRÓLISIS

- **Sales procedentes de ácido fuerte y base fuerte. (NaCl)**
- **Sales procedentes de ácido débil y base fuerte. (NaCN)**
- **Sales procedentes de ácido fuerte y base débil. (NH<sub>4</sub>Cl)**
- **Sales procedentes de ácido débil y base débil. (NH<sub>4</sub>CN)**

# SALES PROCEDENTES DE ÁCIDO FUERTE Y BASE FUERTE.

Ejemplo: NaCl

☛ **NO SE PRODUCE HIDRÓLISIS** ya que tanto el **Na<sup>+</sup>** que es un ácido muy débil como el **Cl<sup>-</sup>** que es una base muy débil apenas reaccionan con agua. Es decir los equilibrios:



- están muy desplazado hacia la izquierda.
- Dichas disoluciones son neutras.

# SALES PROCEDENTES DE ÁCIDO DÉBIL Y BASE FUERTE.

Ejemplo:  $\text{NaCH}_3\text{COO}$

**SE PRODUCE HIDRÓLISIS BÁSICA** ya que el  $\text{Na}^+$  es un ácido muy débil y apenas reacciona con agua, pero el  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  es una base fuerte y si reacciona con ésta de forma significativa:

- $\text{CH}_3\text{COONa}_{(s)} \rightarrow \text{Na}^+_{(ac)} + \text{CH}_3\text{COO}^-_{(ac)}$
- $\text{CH}_3\text{COO}^-_{(ac)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{—COOH} + \text{OH}^-$
- lo que provoca que el  $\text{pH} > 7$  (disolución básica).

$$K_h = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] [\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = 5.6 \times 10^{-10} = \frac{K_w}{K_a}$$

$$\begin{aligned} \% \text{ de hidrólisis} &= \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{hidrol}}}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{inicial}}} \times 100 \% \\ &= \frac{[\text{OH}^-]_{\text{equil}}}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{inicial}}} \times 100 \% \end{aligned}$$



# SALES PROCEDENTES DE ÁCIDO FUERTE Y BASE DÉBIL.

## Ejemplo: $\text{NH}_4\text{Cl}$

- **SE PRODUCE HIDRÓLISIS ÁCIDA** ya que el  $\text{NH}_4^+$  es un ácido relativamente fuerte y reacciona con agua mientras que el  $\text{Cl}^-$  es una base débil y no lo hace de forma significativa:
- $\text{NH}_4\text{Cl}_{(s)} \rightarrow \text{NH}_4^+_{(ac)} + \text{Cl}^-_{(ac)}$
- $\text{NH}_4^+_{(ac)} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{NH}_{3(ac)} + \text{H}_3\text{O}^+_{(ac)}$
- $\text{NH}_4^+_{(ac)} \leftrightarrow \text{NH}_{3(ac)} + \text{H}^+_{(ac)}$
- lo que provoca que el  $\text{pH} < 7$  (disoluciones ácida).

$$K_h = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{K_w}{K_b} = \frac{1.0 \cdot 10^{-14}}{1.8 \cdot 10^{-5}} = 5.6 \times 10^{-10}$$

# SALES PROCEDENTES DE ÁCIDO DÉBIL Y BASE DÉBIL.

## Ejemplo: $\text{NH}_4\text{CN}$

- En este caso tanto el catión  $\text{NH}_4^+$  como el anión  $\text{CN}^-$  se hidrolizan y la disolución será ácida o básica según qué ion se hidrolice en mayor grado.
- $K_b(\text{CN}^-) = 2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$     y     $K_a(\text{NH}_4^+) = 5,6 \cdot 10^{-10} \text{ M}$
- en este caso, la disolución es básica ya que  $K_b(\text{CN}^-)$  es mayor que  $K_a(\text{NH}_4^+)$

# CONCLUSIONES

Tipo de sal	Ejemplos	Iones que hidrolizan	pH de la disolución
-Cation base fuerte, anion acido fuerte	ClNa, IK, KNO <sub>3</sub> , RbBr, BaCl <sub>2</sub>	Ninguno	$\cong 7$
-Cation base fuerte, anion acido debil	CH <sub>3</sub> COONa, KNO <sub>2</sub>	Anion	$> 7$
- Cation base debil, anion acido fuerte	NH <sub>4</sub> Cl, NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	Cation	$< 7$
- Cation base debil, anion acido debil	NH <sub>4</sub> NO <sub>2</sub> , NH <sub>4</sub> CN CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub>	Cation-Anion	$\left\{ \begin{array}{l} < 7 \text{ } K_b < K_a \\ \cong 7 \text{ } K_b = K_a \\ > 7 \text{ } K_b > K_a \end{array} \right.$

Ejemplo: Sabiendo que  $K_a(\text{HCN}) = 4,0 \cdot 10^{-10} \text{ M}$ , calcular el pH y el grado de hidrólisis de una disolución acuosa de NaCN 0,15 M.

		$\text{CN}^- + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HCN} + \text{OH}^-$	
i	(M)	0,15	0
c	(M)	-x	x
eq.	(M)	(0,15-x)	x

$$2,5 \cdot 10^{-5} \text{ M} = \frac{[\text{HCN}] \times [\text{OH}^-]}{[\text{CN}^-]} = \frac{x^2}{(0,15 - x)}$$

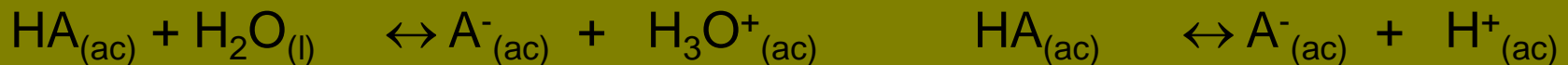
- Despreciando x frente a 0,15 se obtiene que  $x = 1.94 \times 10^{-3}$   
 $[\text{OH}^-] = 1.94 \times 10^{-3}$
- $[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{1.94 \times 10^{-3}} = 5,15 \times 10^{-12}$
- $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 5,15 \times 10^{-12} = \mathbf{11,28}$

# EFECTO DEL ION COMÚN

... es el desplazamiento del equilibrio causado por la adición de un compuesto que tiene un ion común con la sustancia disuelta



Dichas disoluciones son menos ácidas que de las disoluciones que proviene (Ac. Acético)



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

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

Aplicando log y resolviendo

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{base conjugada}]}{[\text{ácido}]}$$

# DISOLUCIONES AMORTIGUADORAS (tampón)

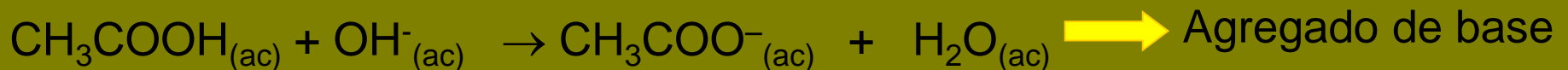
- Son capaces de mantener el pH después de añadir pequeñas cantidades tanto de ácido como de base. Están formadas por:

Disoluciones de ácido débil + sal de dicho ácido débil con catión neutro:

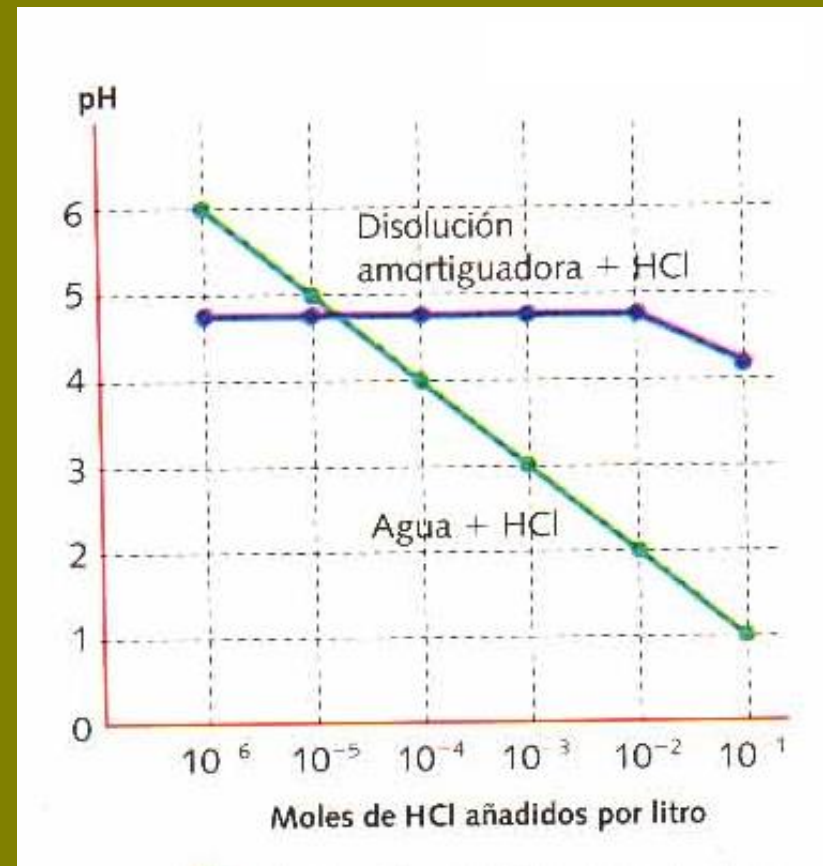
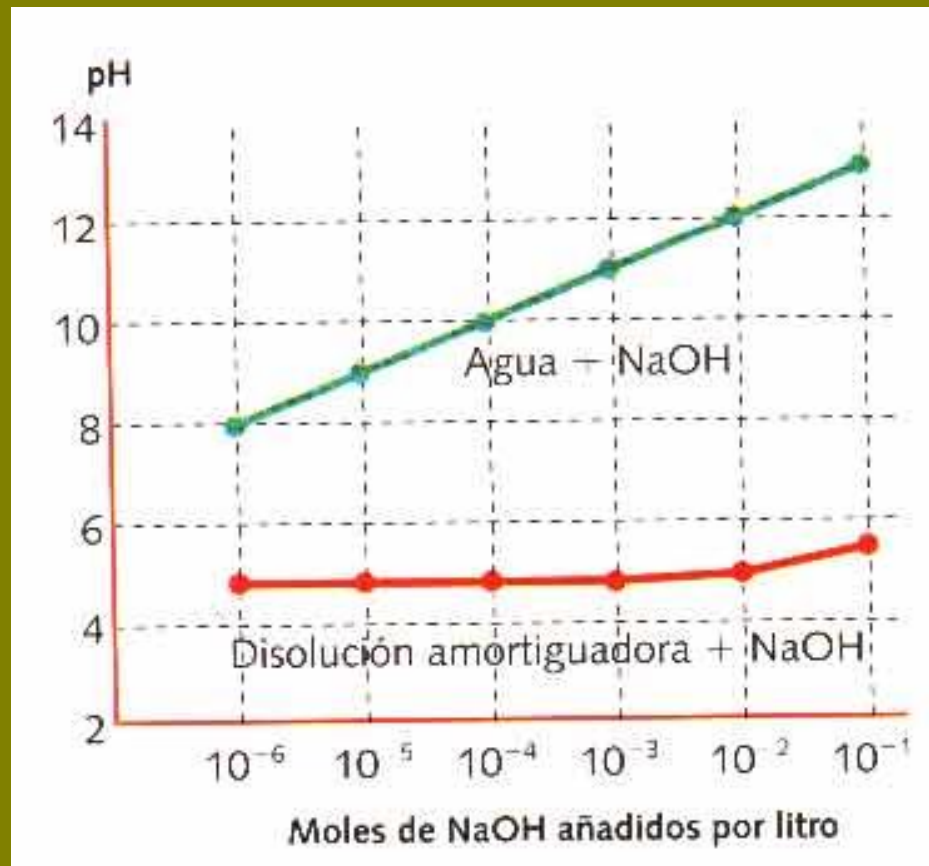
- Ejemplo: ácido acético + acetato de sodio.

Disoluciones de base débil + sal de dicha base débil con anión neutro:

- Ejemplo: amoníaco y cloruro de amonio.



# VARIACIÓN DEL pH AL AÑADIR PEQUEÑAS CANTIDADES DE NaOH O HCl



# REACCIONES DE PRECIPITACIÓN.

- ☛ Son reacciones de equilibrio heterogéneo sólido-líquido.
- ☛ La fase sólida contiene una sustancia poco soluble (normalmente una sal)
- ☛ La fase líquida contiene los iones producidos en la disociación de la sustancia sólida.
- ☛ Normalmente el disolvente suele tratarse de agua.

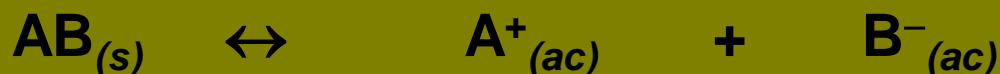


# SOLUBILIDAD (S).

- ☛ Es la máxima concentración molar de soluto en un determinado disolvente, es decir, la molaridad de la disolución saturada de dicho soluto.
- ☛ Depende de:
  - **La temperatura.** Normalmente es mayor a mayor temperatura debido a la mayor energía del cristal para romper uniones entre iones.
  - **Energía reticular.** Si la energía de solvatación es mayor que la reticular se favorece la disolución.
  - **La entropía.** Al diluirse una sal se produce un sistema más desordenado por lo que aunque energéticamente no esté favorecida la disolución ésta puede llegar a producirse.

# PRODUCTO DE SOLUBILIDAD ( $K_{ps}$ ) EN ELECTROLITOS DE TIPO AB.

- En un electrolito de tipo AB el equilibrio de solubilidad viene determinado por:



Conc. inic. (mol/L):      c                      0                      0

Conc. eq. (mol/L):        c                      s                      s

La concentración del sólido permanece constante.

- Y la constante de equilibrio tiene la expresión:

$$K_{ps} = s \times s = s^2$$

$\Rightarrow$

$$s = \sqrt{K_s}$$

- Ejemplo:  $AgCl_{(s)} \leftrightarrow Ag^+_{(ac)} + Cl^-_{(ac)}$
- $K_{ps} = [Ag^+] \times [Cl^-] = s^2$
- “s” es la solubilidad de la sal.

**Ejemplo:** Deduce si se formará precipitado de AgCl ( $K_{ps} = 1,7 \times 10^{-10}$ ) a 25°C al añadir a 250 cm<sup>3</sup> de NaCl 0,02 M con 50 cm<sup>3</sup> de AgNO<sub>3</sub> 0,5 M.

- $\text{AgCl}_{(s)} \leftrightarrow \text{Ag}^+_{(ac)} + \text{Cl}^-_{(ac)}$
- $K_{ps} = [\text{Ag}^+] \times [\text{Cl}^-] = s^2$
- $n(\text{Cl}^-) = 0,25 \text{ L} \times 0,02 \text{ mol/L} = 0,005 \text{ mol}$

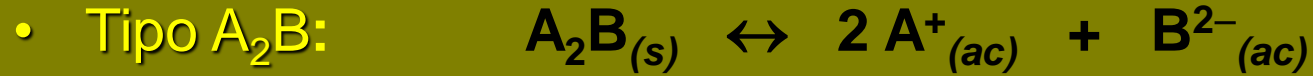
$$[\text{Cl}^-] = \frac{0,005 \text{ mol}}{0,25 \text{ L} + 0,05 \text{ L}} = 0,0167 \text{ M}$$

- Igualmente:  $n(\text{Ag}^+) = 0,05 \text{ L} \times 0,5 \text{ mol/L} = 0,025 \text{ mol}$

$$[\text{Ag}^+] = \frac{0,025 \text{ mol}}{0,25 \text{ L} + 0,05 \text{ L}} = 0,0833 \text{ M}$$

- $[\text{Ag}^+] \times [\text{Cl}^-] = 0,0167 \text{ M} \times 0,0833 \text{ M} = 1,39 \times 10^{-3} \text{ M}^2$
- Como  $[\text{Ag}^+] \times [\text{Cl}^-] > K_{ps}$  entonces **precipitará.**

# PRODUCTO DE SOLUBILIDAD EN OTRO TIPO DE ELECTROLITO.



Conc. inic. (mol/L):     $c$                        $0$                        $0$

Conc. eq. (mol/L):      $c$                        $2s$                        $s$

Y la constante de equilibrio tiene la expresión:

$$K_{ps} = (2s)^2 \times s = 4s^3$$

$\Rightarrow$

$$s = \sqrt[3]{\frac{K_{ps}}{4}}$$

# RELACIÓN ENTRE Q Y $K_{ps}$

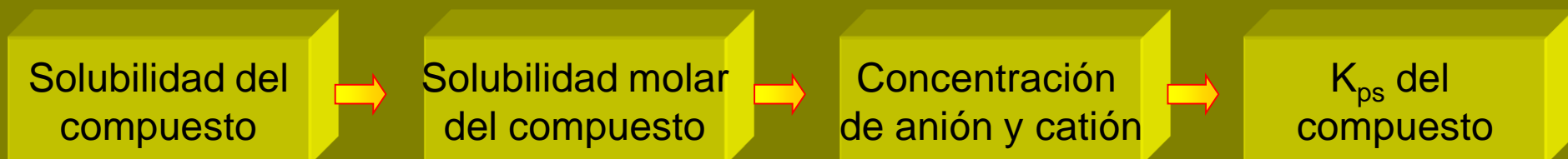
$$Q = [A^-]_{in} [B^+]_{in}$$

$Q < K_{ps}$  disolución no saturada (sin precipitación)

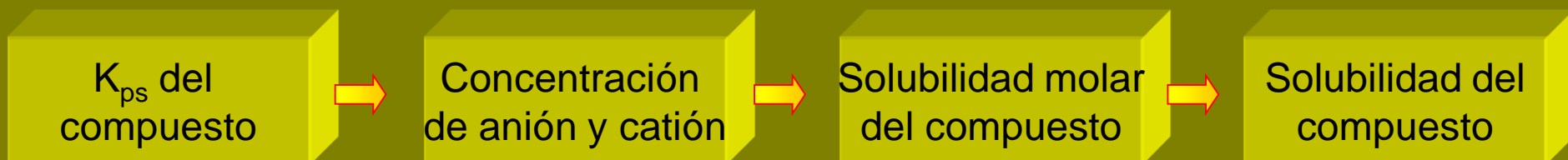
$Q = K_{ps}$  disolución saturada (sin precipitación)

$Q > K_{ps}$  disolución sobresaturada (precipitará hasta que el producto de las concentraciones sea  $= K_{ps}$ )

## Secuencia para calcular $K_{ps}$ a partir de la solubilidad



## Secuencia para calcular solubilidad a partir de $K_{ps}$



# RELACIÓN ENTRE $K_{ps}$ y SOLUBILIDAD MOLAR

Compuesto	$K_{ps}$	Catión	Anión	Relación
AgCl	$[Ag^+][Cl^-]$	s	s	$K_{ps} = s^2; \quad s = (K_{ps})^{1/2}$
BaSO <sub>4</sub>	$[Ba^{+2}][SO_4^{=}]$	s	s	$K_{ps} = s^2; \quad s = (K_{ps})^{1/2}$
Ag <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	$[Ag^+]^2[CO_3^{=}]$	2s	s	$K_{ps} = 4 s^3;$ $s = (K_{ps}/4)^{1/3}$
PbF <sub>2</sub>	$[Pb^{+2}][F^-]^2$	s	2s	$K_{ps} = 4 s^3;$ $s = (K_{ps}/4)^{1/3}$
Al(OH) <sub>3</sub>	$[Al^{+3}][OH^-]^3$	s	3s	$K_{ps} = 27 s^4;$ $s = (K_{ps}/27)^{1/4}$
Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	$[Ca^{+2}]^3[PO_4^{-3}]^2$	3s	2s	$K_{ps} = 108 s^5;$ $s = (K_{ps}/108)^{1/5}$

# FACTORES QUE AFECTAN A LA SOLUBILIDAD

- Además de la **temperatura**, existen otros factores que influyen en la solubilidad por afectar a la concentración de uno de los iones de un electrolito poco soluble.
- **Estos son:**
  - Efecto ion común.
    - Formación de un ácido débil.
    - Formación de una base débil.
  - pH.
  - Formación de complejos estables.
  - Reacciones redox.

## EFFECTO ION COMÚN.

- Si a una disolución saturada de un electrolito poco soluble añadimos otra sustancia que aporta uno de los iones, la concentración de éste aumentará.
- Lógicamente, la concentración del otro ion deberá disminuir para que el producto de las concentraciones de ambos permanezca constante.
- Como el equilibrio se desplaza a la izquierda la solubilidad, que mide la máxima concentración de soluto disuelto, disminuirá en consecuencia.



**Ejemplo:** ¿Cuál será la solubilidad del AgCl si añadimos AgNO<sub>3</sub> hasta una concentración final 0,002 M?

- $\text{AgCl}_{(s)} \leftrightarrow \text{Ag}^+_{(ac)} + \text{Cl}^-_{(ac)}$
- $K_{ps} = 1,7 \times 10^{-10} = [\text{Ag}^+] \times [\text{Cl}^-] = s^2$

$$s = [\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = \sqrt{K_{ps}} = \sqrt{1.7 \times 10^{-10}} = 1.3 \times 10^{-5}$$

- Al añadir el AgNO<sub>3</sub>, la [Ag<sup>+</sup>] sube hasta  $2 \times 10^{-3}$  M, pues se puede despreciar la concentración que había antes.
- En consecuencia, el equilibrio se desplaza a la izquierda y la [Cl<sup>-</sup>], es decir, la nueva solubilidad, debe disminuir.

# INFLUENCIA DEL PH POR FORMACIÓN DE UN ÁCIDO DÉBIL.

- Equilibrio solubilidad:  $AB_{(s)} \leftrightarrow A^{-}_{(ac)} + B^{+}_{(ac)}$
- Equilibrio acidez:  $HA_{(ac)} \leftrightarrow A^{-}_{(ac)} + H^{+}_{(ac)}$
- Si el anión  $A^{-}$  en que se disocia un electrolito poco soluble forma un ácido débil HA, al aumentar la acidez o  $[H^{+}]$  el equilibrio de disociación del ácido se desplazará hacia la izquierda.
- En consecuencia, disminuirá  $[A^{-}]$ , con lo que se solubilizará más electrolito AB.
- Ejemplo: al añadir un ácido fuerte sobre el  $ZnCO_3$ , se formará  $H_2CO_3$ , ácido débil, y al disminuir  $[CO_3^{2-}]$ , se disolverá más  $ZnCO_3$ , pudiéndose llegar a disolver por completo.

# CAMBIO EN LA SOLUBILIDAD POR FORMACIÓN DE UNA BASE DÉBIL.

- Suele producirse a partir de sales solubles que contienen el catión  $\text{NH}_4^+$ .



- Los  $\text{NH}_4^+$  reaccionan con los  $\text{OH}^-$  formándose  $\text{NH}_4\text{OH}$  al desplazar el equilibrio de la base hacia la izquierda.



- Es el método usual de disolver hidróxidos poco solubles tales como el  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ .



- En consecuencia, disminuirá  $[\text{OH}^-]$ , con lo que se solubilizará más  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ .