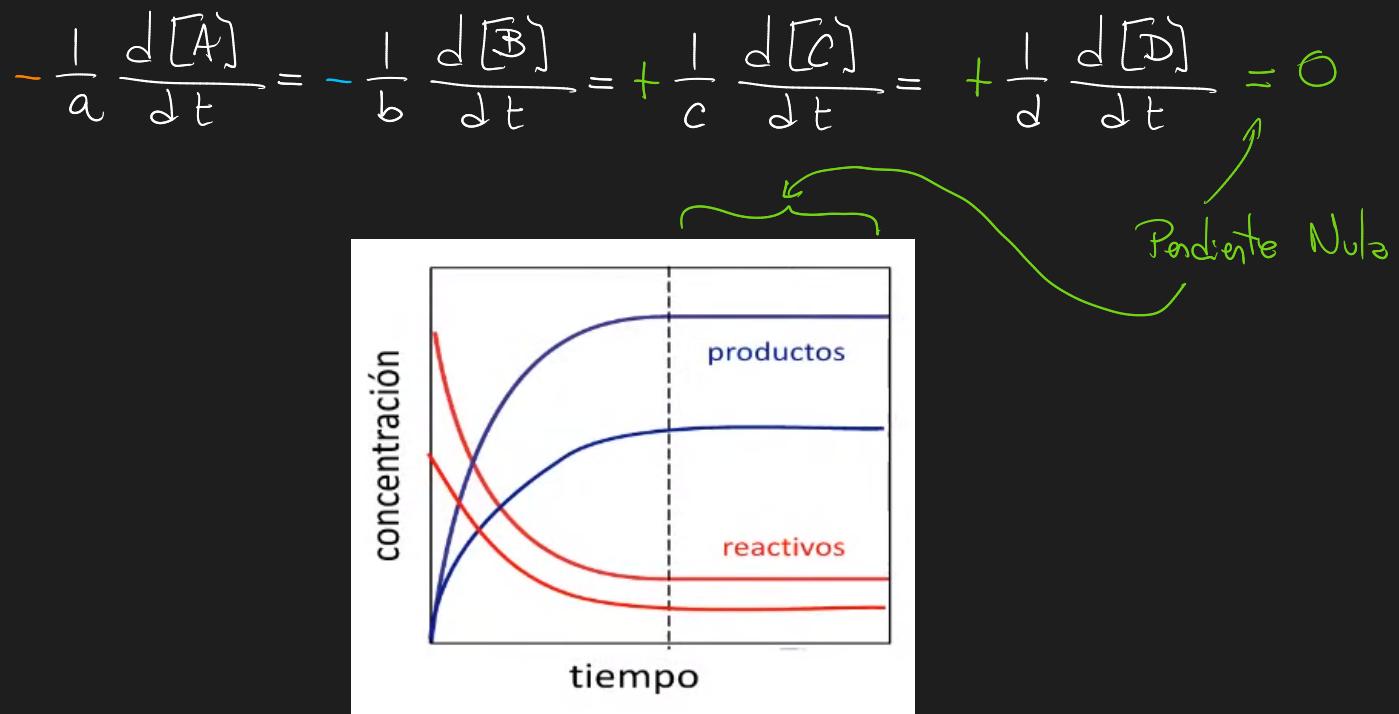


## Unidad 7 - Equilibrio Químico

Equilibrio químico de una reacción genérica



Constante de Equilibrio (a temperatura T)

$$K_{(T)} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

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

## Rección en Fase Gaseosa:

$$K_P = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b}$$

Puedo pasar de una a otra con

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow [A] = \frac{n_A}{V} = \frac{P_A}{R \cdot T}$$

Concentración de A      Presión Parcial  
 ↓                          ↓

$$\Rightarrow P_A = [A].R.T$$

$$\Rightarrow K_P = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} = \frac{[C]^c [D]^d (R.T)^{c+d}}{[A]^a [B]^b (R.T)^{a+b}}$$

$= K_C$  Se puede simplificar  
o no! dependiendo  
de cant. de reactivos  
y productos.

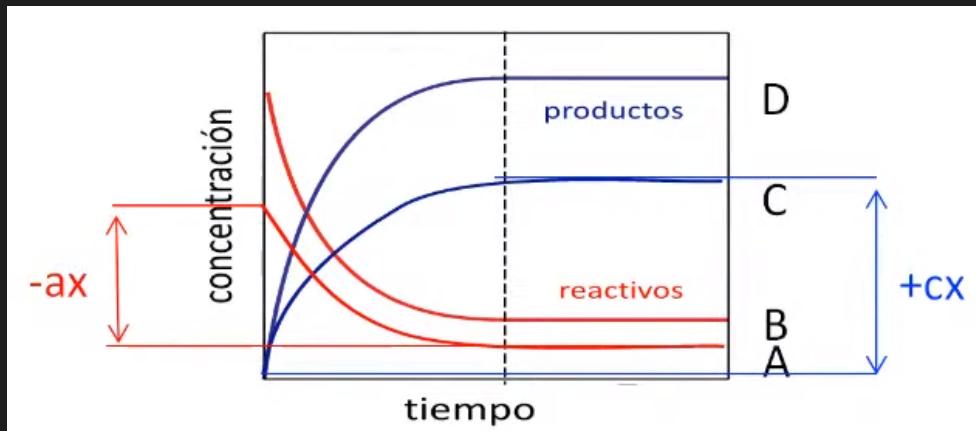
# Balance de Mass



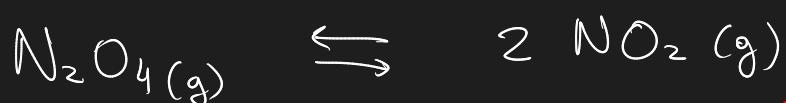
$$\text{Inicial} \quad [A]_0 \quad [B]_0 \quad [C]_0 \quad [D]_0$$

$$\text{Eq} \quad [A]_0 - ax \quad [B]_0 - bx \quad [C]_0 + cx \quad [D]_0 + dx$$

$$K_{eq} = \frac{([C]_0 + cx)^c ([D]_0 + dx)^d}{([A]_0 - ax)^a ([B]_0 - bx)^b}$$



Ejemplo



$$\text{Inicial} \quad 3 \quad 1,5$$

$$\text{Eq.} \quad 3 - 4x \quad 1,5 + 2x$$

Atent! !  
dato? ??

$$\Rightarrow K_{eq} = \frac{\underbrace{(P_{NO_2})^2}_{K_p}}{\underbrace{P_{N_2O_4}}_{\text{deberían ser dato}}} = \frac{\left(\frac{n_{NO_2} R T}{V}\right)^2}{\frac{n_{N_2O_4} R T}{V}} = \frac{4 R T}{V}$$

$$K_{eq} = \frac{(1.5 + 2x)^2}{3 - x} = \frac{4x^2 + 6x + \frac{9}{4}}{3 - x}$$

$$\Rightarrow 3 K_{eq} - x \cdot K_{eq} = 4x^2 + 6x + \frac{9}{4}$$

$$\Rightarrow 4x^2 + x(6 + K_{eq}) + \frac{9}{4} - 3 K_{eq} = 0$$

Obs: Si  $x$  es muy chico, se puede despreciar

Cociente de Reacción:

Como  $K$  ← Constante de Equilibrio,  
pero fuerza de equilibrio

$$Q = \frac{P_c^c \cdot P_d^d}{P_A^a \cdot P_B^b}$$

- Si el sistema está en equilibrio:  $Q = K_{eq}$

- Si  $Q < k \Rightarrow$  denominador de  $Q$  es mayor  
 $\Rightarrow$  se desplaza hacia productor
- Si  $Q > k \Rightarrow$  numerador de  $Q$  es mayor  
 $\Rightarrow$  se desplaza hacia reactivos

## Equilibrio químico desde la Termodinámica

Cuando el sistema va de no-equilibrio a equilibrio:

=> Disminuye la energía libre del sistema

$$\Delta G = \Delta G_r^\circ + \xrightarrow{\text{cond. estándar}} RT \cdot \ln Q_r$$

Pero si  $P_g$  V constantes:

$\Rightarrow$  La única forma de que  $\Delta G$  baje es que  
 se consuman moler de una sustancia y se  
 generen moler de otra sustancia.

O sea, cambia:

$$\ln Q_r$$

Cuando se llega a equilibrio:

$$Q_r = K_{eq} \quad \text{Pues es en equilibrio!}$$

y

$$\Delta G = 0$$

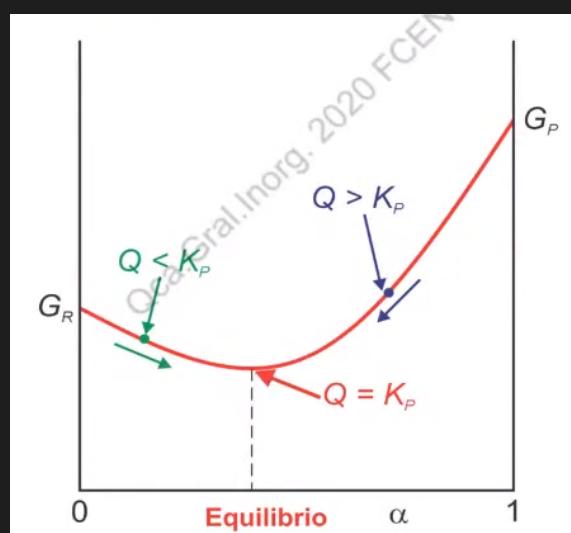
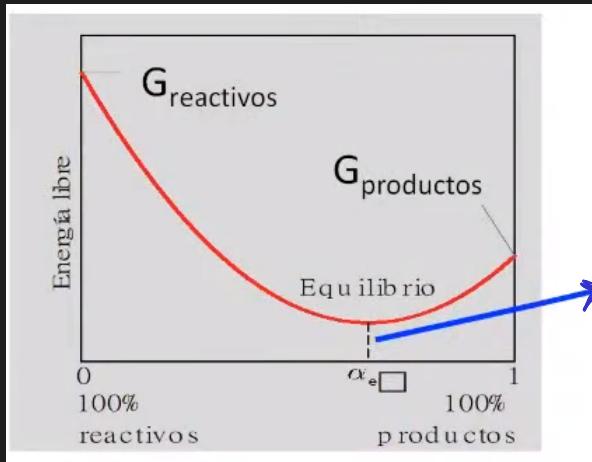
$$\Rightarrow \underbrace{\Delta G}_{0} = \Delta G_r^\circ + RT \cdot \ln Q_r$$

$$0 = \Delta G_r^\circ + RT \cdot \ln K_{eq}$$

$$\Delta G_r^\circ = -RT \cdot \ln K_{eq}$$

$$\ln K_{eq} = - \frac{\Delta G_r^\circ}{RT}$$

$$K_{eq} = e^{-\frac{\Delta G_r^\circ}{RT}}$$



Proceso Espontáneo  $\Rightarrow$  Tiende a "moverse" (no equilibrio)

## Cambios en el Volumen y Presión



- Si disminuyo el Volumen:
  - ⇒ Ambas  $P_i$  aumentan por igual PERO como
  - $$Q = \frac{P_B^2}{P_A} \leftarrow P_B^2 \text{ aumenta } \underline{\text{más}} \text{ que } P_A$$
$$\Rightarrow Q \text{ crece}$$
  - ⇒ se desplaza hacia reactivos

### Nota:

El sistema SIEMPRE evoluciona para disminuir el número total de moles (gaseosos), contrarrestando el aumento en la P

- Si agrego Gas Inerte a VOLUMEN Constante

Inicialmente:  $P_t = P_A + P_B$

Si agrego  $P_{\text{inerte}}$ , como  $V$  constante

$$\Rightarrow P_t = P_A + P_B + P_{\text{inerte}}$$

$\uparrow$        $\underbrace{\quad}_{\text{siguen siendo las mismas}}$        $\curvearrowright$  se agrega

$$\Rightarrow K_p \text{ sigue siendo } K_p = \frac{P_B}{P_A}$$

◦ Si agrego Gas Inerte a PRESIÓN Constante

$\Rightarrow$  El Volumen aumenta

$$P_t = P_A + P_B + P_{\text{interference}}$$

↑      ⌈      ⌋  
 er konstante      dominieren

$$\Rightarrow Q = \frac{P_B}{P_A} \quad \begin{matrix} \leftarrow \\ \text{disminuye más que } P_A \end{matrix} \quad \Rightarrow Q < k_p$$

$\Rightarrow$  se desplaza hacia productor

## Cambios en la Temperatura



Considero el color como una especie

• Endo:  $\Delta H_r > 0$



• Exo :  $\Delta H_r < 0$

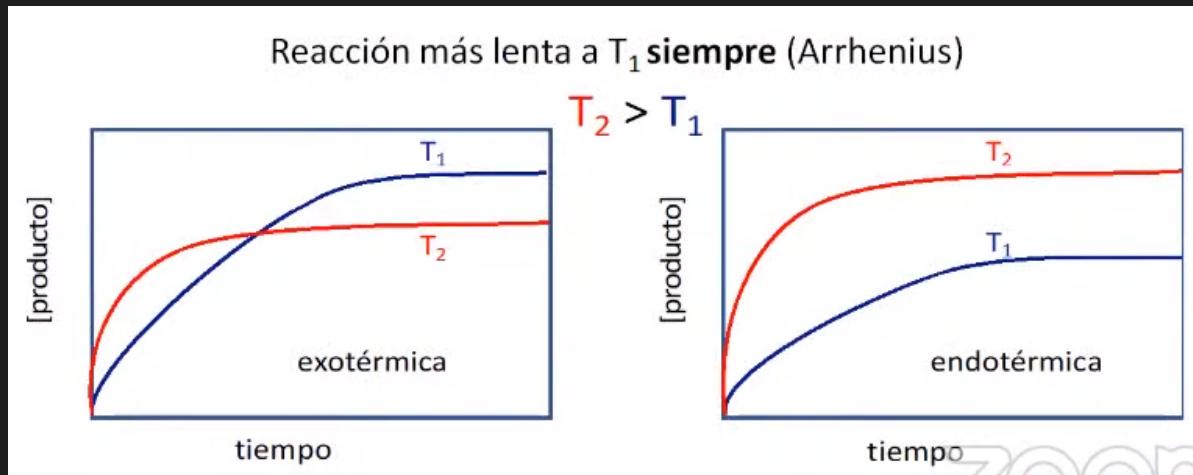


Como  $k$  depende de  $T$  pero  $G$  depende de  $T$

$$\left. \begin{aligned} \Delta G^\circ &= \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ \\ &= -RT \cdot \ln K \end{aligned} \right\}$$

$$\ln \left( \frac{K(T_2)}{K(T_1)} \right) = - \frac{\Delta H^\circ}{R} \cdot \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\ln K(T_2) - \ln K(T_1) =$$



Nota: TODAS las reacciones se aceleran cuando aumenta la temperatura

Si no tengo  $K$  puedo calcular  $\Delta G^\circ$  con:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ$$

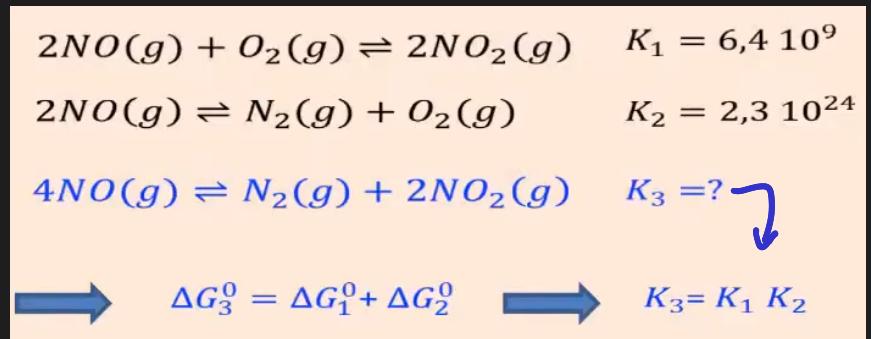
Cef. estag.

donde  $\Delta H^\circ = \sum b_i \cdot \Delta H_{f,\text{prod}}^\circ - \sum a_i \cdot \Delta H_{f,\text{react}}^\circ$

lo mismo con

$$\Delta S^\circ = \sum b_i \Delta S_{\text{prod}}^\circ - \sum a_i \Delta S_{\text{react}}^\circ$$

## Suma de reacciones



Suma de  $\Delta G^\circ$ :      Producto de  $K$ :

## Constante de equilibrio del agua



$$K_w = [H_3O^+][OH^-] = 1.0 \times 10^{-14}$$

## Ácidos Fuertes y Débiles



constante de disociación

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[AH]} = \frac{[H^+][A^-]}{[AH] \cdot [H_2O]}$$

no se pone

es lo mismo  
 $H_3O^+ \equiv H^+$

0

El balance de masa vincula la concentración del ácido sin disociar y su base conjugada

$$[AH] + [A^-] = C_0 \quad \begin{matrix} \leftarrow \text{Concentración total del ácido} \\ \uparrow \text{sin disociar} \quad \curvearrowright \text{disociado} \end{matrix}$$

FracCIÓN de Ácido sin disociar  $\left( \text{si } \alpha \text{ fuerte es } \approx 0 \right)$

$$\alpha_{AH} = \frac{[AH]}{C_0}$$

FracCIÓN de Ácido disociado  $\left( \text{si } \alpha \text{ fuerte es } \approx 1 \right)$

$$\alpha_{A^-} = \frac{[A^-]}{C_0}$$

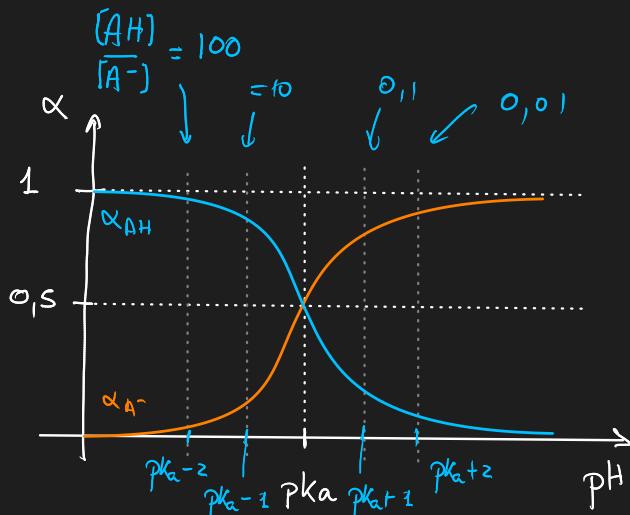
Notar que

$$\alpha_{AH} + \alpha_{A^-} = \underbrace{\frac{[AH]}{C_0}}_{=C_0} + \underbrace{\frac{[A^-]}{C_0}}_{=C_0} = 1$$

- Si constante de disociación  $\underbrace{K_a}_{< 10^{-2}}$  : es Débil
- Si constante de disociación  $> 10^{-2}$  : es Fuerte

Para un ácido monoprótico puede ser útil hacer el gráfico si tengo  $pK_a$ :

- Marca líneas en  $y = 1$
- Marca líneas en  $y = 0,5$
- Marca líneas en  $x = pK_a$



$\frac{[AH]}{[A^-]}$	$[H_3O^+]$	$pH$
100	$100K_a$	$pK_a - 2$
10	$10K_a$	$pK_a - 1$
1	$K_a$	$pK_a$
0.1	$0.1K_a$	$pK_a + 1$
0.01	$0.01K_a$	$pK_a + 2$

$$pK_a = -\log K_a$$

Como

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

Puedo despejar

$$[H^+] = K_a \cdot \frac{[AH]}{[A^-]} \quad \text{y uso que } pH = -\log[H^+]$$

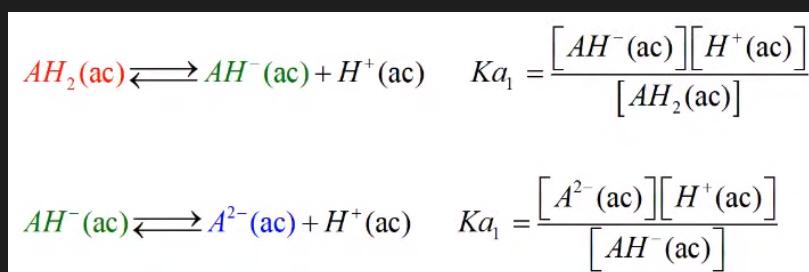
$$pH = -\log \left( K_a \cdot \frac{[AH]}{[A^-]} \right)$$

$$pH = -\log K_a - \log \frac{[AH]}{[A^-]}$$

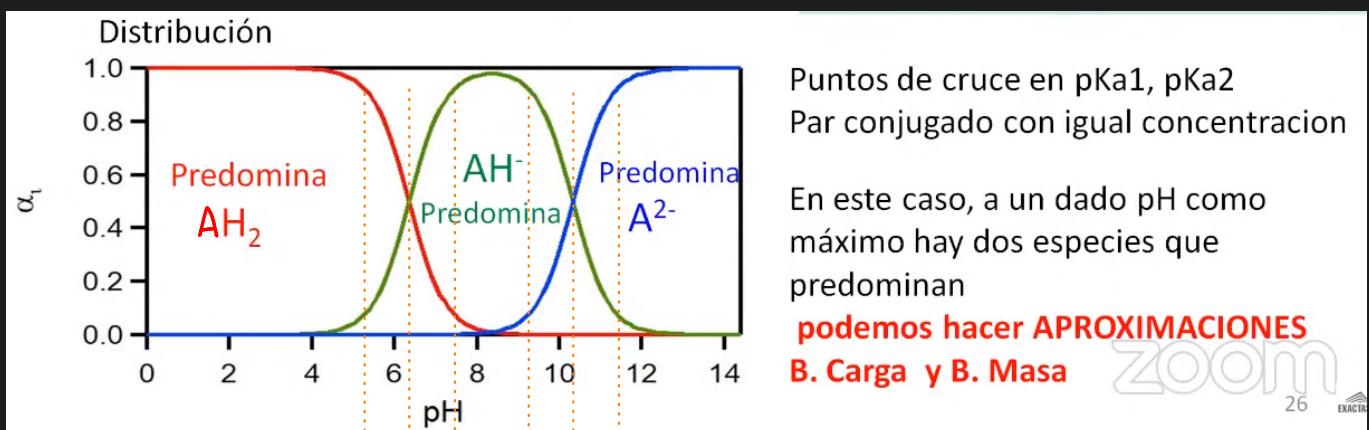
$$pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[AH]} \xrightarrow{\sim -1}$$

Notar que si estoy 2 unidades por encima del  $pK_a$  o 2 unidades por abajo,  
 $\Rightarrow$  puedo despreciar la especie dominante

## Ácidos Diproticos



$$C_o = [AH_2] + [AH^-] + [A^{2-}]$$



$pK_{a1}$ : Zona Buffer  
 $pK_{a2}$ : Zona Buffer

En un balance de masas, siempre hay 2 relevantes y el resto DESPRECIAZABLES:

$$C_o = [AH_2] + [AH^-] + [A^{2-}]$$

Se desprecia alguno a cualquier pH dado.

Con un Ácido de TRES Protones para igual

dissocia 1 protón

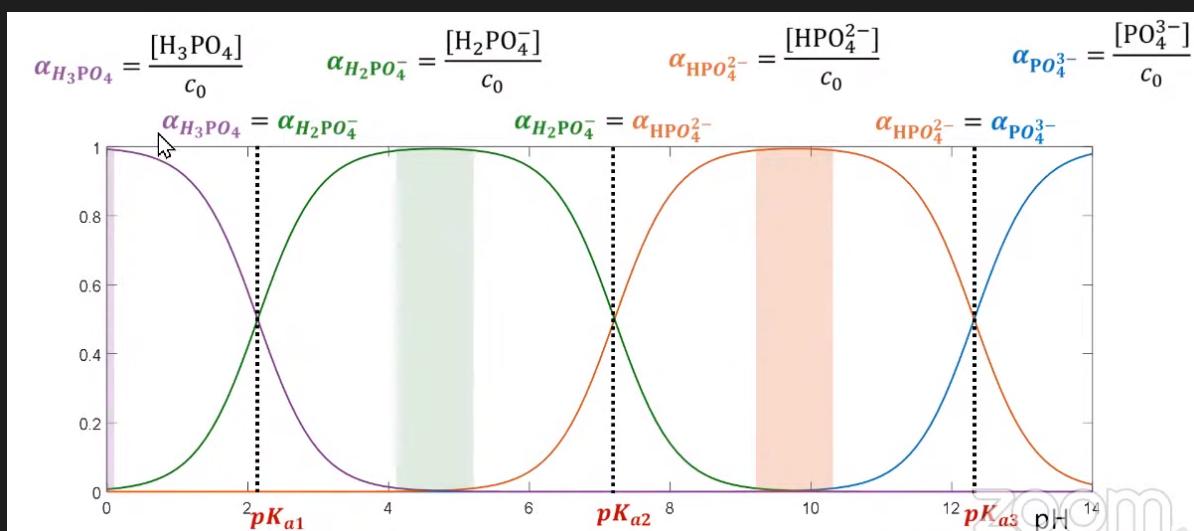
dissocia 3 protones

dissocia 2 protones

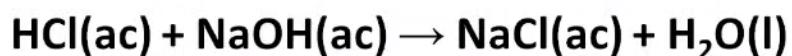
$$K_{a1} = [H_3O^+] \frac{[H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]}$$

$$K_{a3} = [H_3O^+] \frac{[PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]}$$

$$K_{a2} = [H_3O^+] \frac{[HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]}$$



### Reacción de neutralización de un ácido fuerte con una base

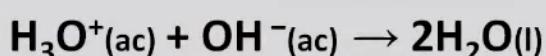


ACIDO

BASE

SAL

AGUA



Acá el  $H^+$   
reacciona

con el  $OH^-$

Inverso de la auto protonación del agua !

$$\Rightarrow (K_w)^{-1} = (1 \cdot 10^{-14})^{-1}$$

$$= 1 \cdot 10^{14} \leftarrow \text{Enorme!}$$

Se consume

TODO!

Me sirve para determinar la concentración desconocida  
 del ácido o de la base  
 a partir de ir agregando base o ácido respectivamente  
 (que ya conozco)

### ¿Cuánto vale el pH de la solución resultante?

$$(1) \quad [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-14}$$

$$(2) \quad [\text{Na}^+] = C_b \quad (4) \quad C_a = C_b$$

$$(3) \quad [\text{Cl}^-] = C_a \quad (5) \quad [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{Na}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{Cl}^-]$$

$$\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_w} \rightarrow \boxed{\text{pH} = 7}$$

(4) Punto de equivalencia :  $C_a = C_b$

Constante de Hidrólisis

$$K_h = \frac{K_w}{K_a} \leftarrow \begin{array}{l} \text{Constante de Equilibrio del Agua} = 1.10^{-14} \\ \leftarrow \text{Constante de Acidez} \end{array}$$

Constante de Neutralización

$$K_N = \frac{1}{K_h} = \frac{K_a}{K_w}$$

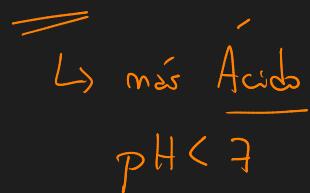
## RECORDEMOS QUE:

En una solución de una **base (débil)** se espera que  $[\text{OH}^-] > 10^{-7}\text{M}$  y por lo tanto  $[\text{H}_3\text{O}^+] < 10^{-7}\text{M}$ .  
Aceptemos que la **solución es suficientemente alcalina de manera que**  $[\text{H}_3\text{O}^+] \ll [\text{OH}^-]$

- Cuando neutralizo un ÁCIDO DÉBIL con una BASE FUERTE en el PUNTO DE EQUIVALENCIA el pH NO ES 7, es MAYOR que 7



- Cuando neutralizo un ÁCIDO FUERTE con una BASE DÉBIL en el PUNTO DE EQUIVALENCIA el pH NO ES 7, es MENOR que 7



$$\text{pH} = -\log(\text{H}^+) \Rightarrow \text{A } \underbrace{\text{mayor pH}}_{\text{más bálico}} \text{ es menor } [\text{H}^+]$$

Solución Ácida : mayor  $[\text{H}^+]$

Recordar !  
(re peta pero recordalo igual)

Solución Reguladora

Relación entre 1:10 y 10:1 es buffer.

Ácido libre + Anión del Ácido ( $\text{A}^-$ )

De la  $K_a$  de equilibrio y aplicar lo que llego a

$$pH \approx pK_a + \log \frac{C_s}{C_a} \leftarrow \text{sd}$$

Con  $pK_a \in [3, 11]$

de acá sale que el Buffer  
está en  $pK_a \pm 1$

Recordar

**EJEMPLO. Cálculo del pH de una solución reguladora 0,15 M en  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ( $\text{HAc}$ ) y 0,16 M en  $\text{NaCH}_3$**

Los equilibrios que tenemos son:

$$\text{HAc}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}_{(\text{aq})}^+ + \text{Ac}_{(\text{aq})}^-$$

$$\text{NaAc}_{(\text{aq})} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{Na}_{(\text{aq})}^+ + \text{Ac}_{(\text{aq})}^-$$

$$\text{Ac}_{(\text{aq})}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HAc}_{(\text{aq})} + \text{HO}_{(\text{aq})}^-$$

$$C_a + C_s = [\text{Ac}_{(\text{aq})}^-] + [\text{HAc}_{(\text{aq})}] = 0,15\text{M} + 0,16\text{M}$$

$$C_s = [\text{Na}_{(\text{aq})}^+] = 0,16\text{M}$$

$$[\text{Ac}_{(\text{aq})}^-] + [\text{HO}_{(\text{aq})}^-] = [\text{H}_3\text{O}_{(\text{aq})}^+] + [\text{Na}_{(\text{aq})}^+]$$

$$[\text{Ac}_{(\text{aq})}^-] \approx [\text{Na}_{(\text{aq})}^+] = C_s$$

$$C_a \approx [\text{HAc}_{(\text{aq})}]$$

Constante de equilibrio

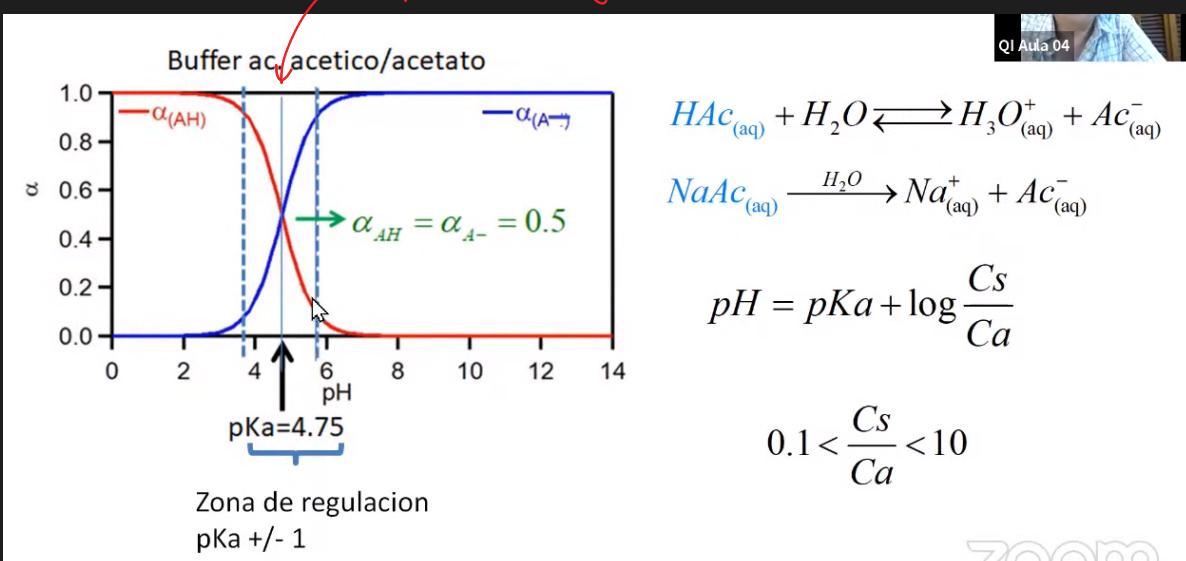
$$K_a = \frac{[\text{Ac}_{(\text{aq})}^-][\text{H}_3\text{O}_{(\text{aq})}^+]}{[\text{HAc}_{(\text{aq})}]} \rightarrow [\text{H}_3\text{O}_{(\text{aq})}^+] = K_a \frac{[\text{HAc}_{(\text{aq})}]}{[\text{Ac}_{(\text{aq})}^-]}$$

$$pH = pK_a - \log \left( \frac{[\text{HAc}_{(\text{aq})}]}{[\text{Ac}_{(\text{aq})}^-]} \right)$$

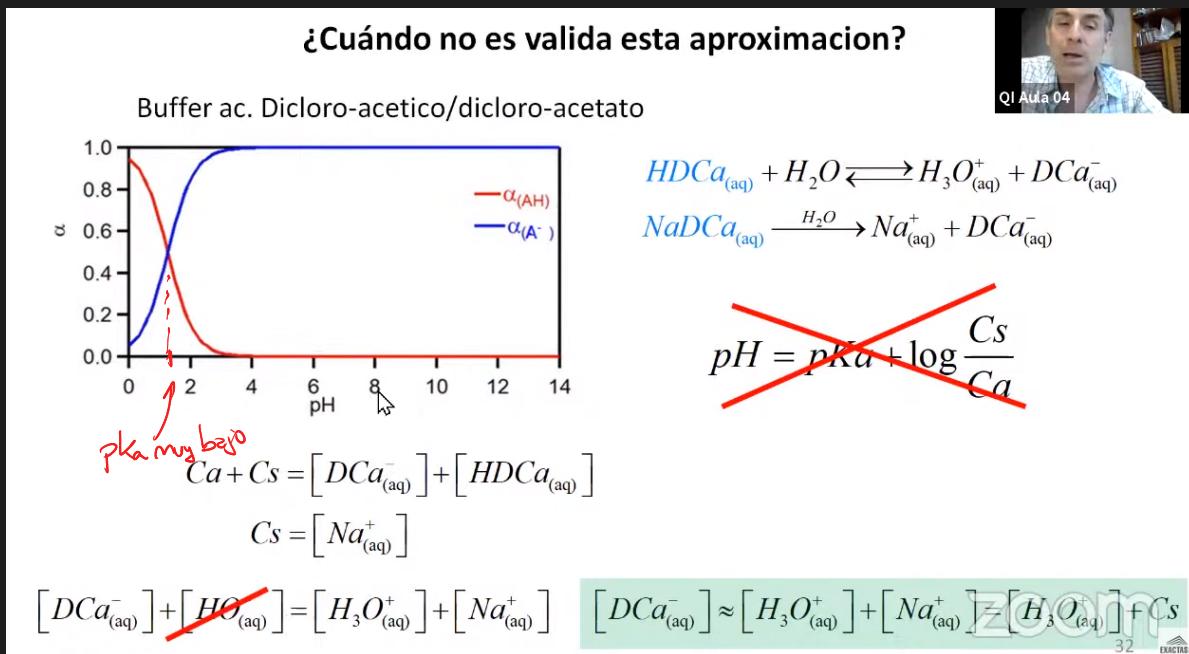
$pH \approx pK_a + \log \frac{C_s}{C_a}$   
**Ecuación de Henderson-Hasselbach**

acá la aproximación,

Capacidad reguladora máxima.



En los puntos no vale Henderson!



## Titulación

Características:

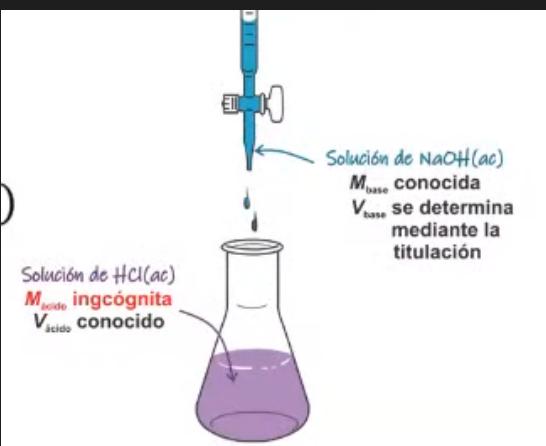
- \* Reacción completa
- \* Constante de neutralización MUY alta
- \* Ácido FUERTE con Base FUERTE o viceversa

- ✓ La concentración de la solución titulante ( $M_{base}$ ) debe conocerse de manera precisa
- ✓ El cambio de color del indicador, el cual indica el VOLUMEN del PUNTO FINAL, debe estar lo más cercano posible al VOLUMEN del PUNTO DE EQUIVALENCIA

$$n_{\text{ácido}} = n_{\text{base}}$$

$$V_{\text{ácido}} \times M_{\text{ácido}} = V_{\text{base}} \times M_{\text{base}}$$

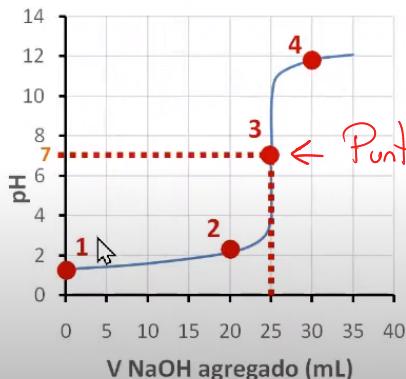
$$M_{\text{ácido}} = \frac{V_{\text{base}} \times M_{\text{base}}}{V_{\text{ácido}}}$$



## Curva de titulación ácido fuerte – base fuerte // base fuerte

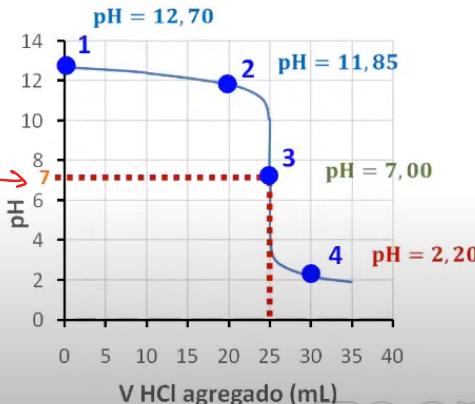


→ Titulación de 50,00 mL ( $V_a^0$ ) de una solución de HCl(ac) 0,050 M ( $C_a^0$ ) con NaOH(ac) 0,100 M ( $C_b^0$ ). Volumen de NaOH que se va agregando =  $V_b$



Burete : base

→ Titulación de 50,00 mL ( $V_b^0$ ) de una solución de NaOH(ac) 0,050 M ( $C_b^0$ ) con HCl(ac) 0,100 M ( $C_a^0$ ). Volumen de HCl que se va agregando =  $V_a$



Burete : Ácido,

Obs : Como es Fuerte con Fuerte

⇒ No hay Buffer

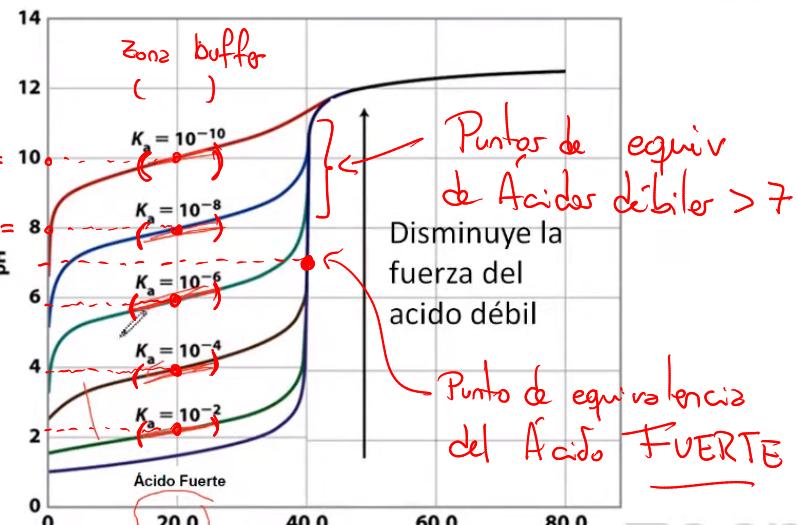
Buffer: Ácid DÉBIL + Base conjugada

Base DÉBIL + Ácid conjugada

## Curva de titulación ácido débil – base fuerte: efecto de la $K_a$



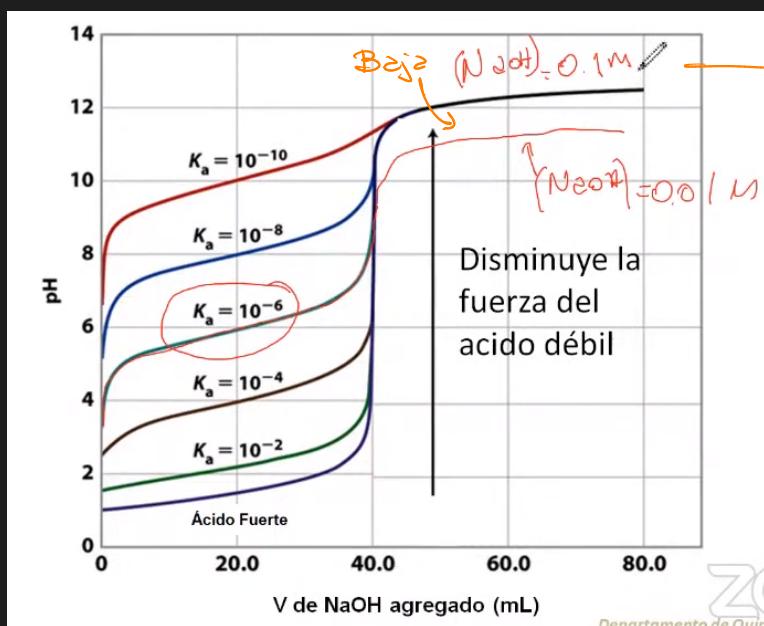
→ Titulación HA(ac) débil con NaOH(ac) HA de diferentes  $K_a$



Vol de NaOH (base) agregada

El punto de equivalencia de un ácido débil está por encima de 7 pues al consumirse completamente, o sea, cuando lo neutralicé completamente, solo queda su SAL, y la sal de un ácido débil se hidroliza, que genera un poquito de ácido y iones hidroxilo

Si uso una base 10 veces más diluida:



$$pH = 14 - pOH$$

$$pOH = -\log 0,1 = 1$$

$$\Rightarrow pH = 13$$

$$pOH = -\log 0,01 = 2$$

$$\Rightarrow pH = 12$$

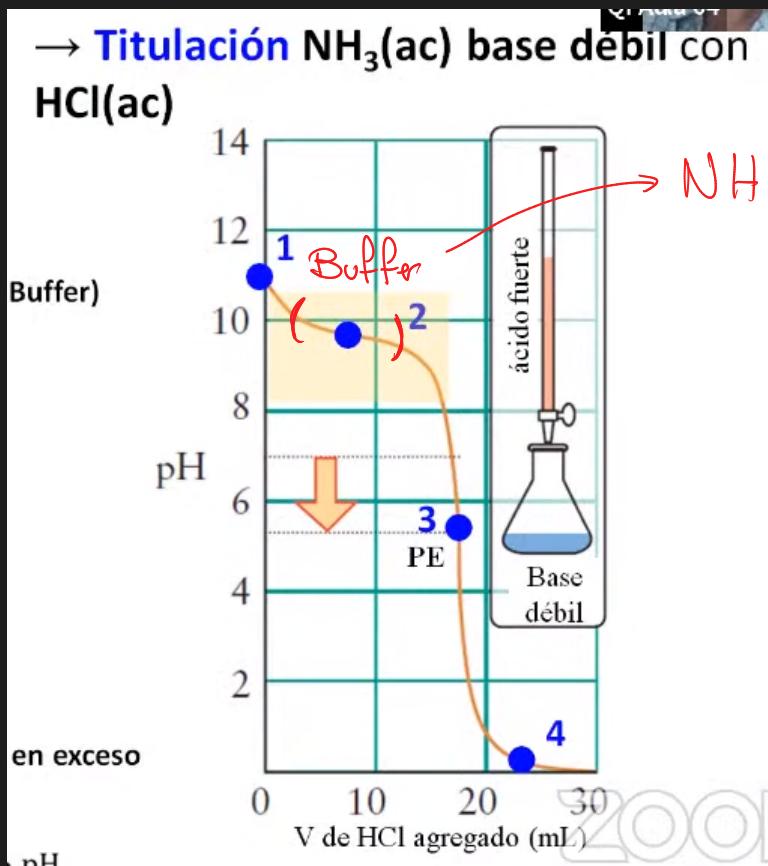
Los valores del gráfico son ligeramente menores pues se diluyen en el proceso de titulación.

Recordar!

$$pH + pOH = 14$$

En el límite de diluir tanto base como ácido, alcanzo el pH del agua de forma constante, que es 7

# Titulación Base DEBIL con Ácido FUERTE



## Redox

1ero: Igualo reacción con método Ión-Electrón

- > A partir de ver números de oxidación de las especies
- > Sumo hemirreacciones equilibrando cargas

## Potenciales de Reducción

← Cambio de Potencial Redox

$$\Delta G = -n \cdot F \cdot \underbrace{\Delta E}_{\text{Nern}}$$

Recordar → nro de  
Electrones

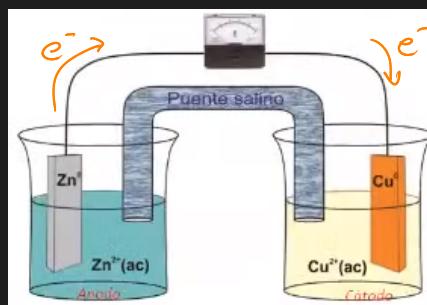
$$\Delta E = \underbrace{\Delta E^\circ}_{\text{ }} - \frac{RT}{nF} \cdot \ln Q$$

$$\Delta E^\circ = E_{\text{cátodo}}^\circ - E_{\text{ánodo}}^\circ$$

A medida que la energía libre  $\Delta G$  disminuye hacia el equilibrio,

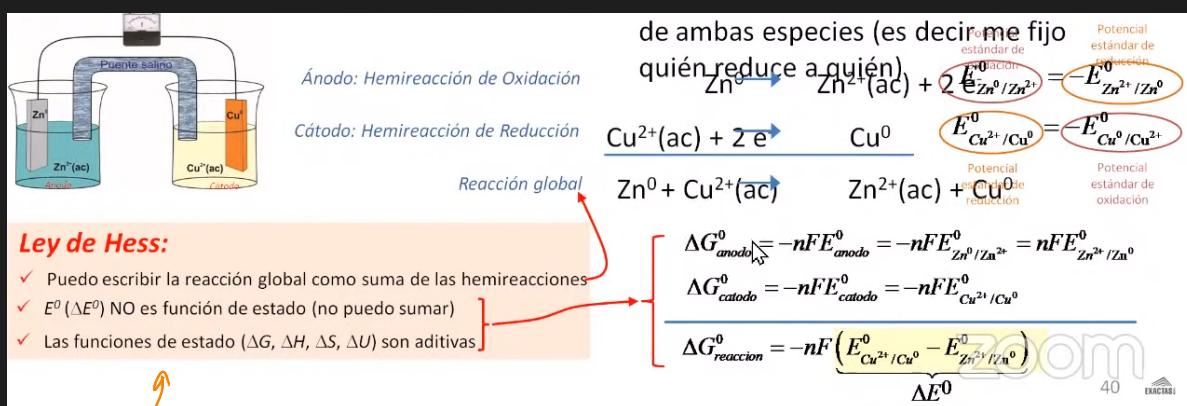
$\Delta E$  reduce de forma pro por cional

Pila  
Izquierda  
Anodo  
Negativo  
Oxidación



Anodo: Hemireacción de Oxidación

Cátodo: Hemireacción de Reducción



$E^\circ$  no es función de Estado PERO  $n \cdot E^\circ$  sí

- $\Delta E < 0 \Rightarrow$  es fácil oxidarse (perder  $e^-$ )
- $\Delta E > 0 \Rightarrow$  es fácil reducirse (ganar  $e^-$ )

## Escala de potenciales estándar de reducción

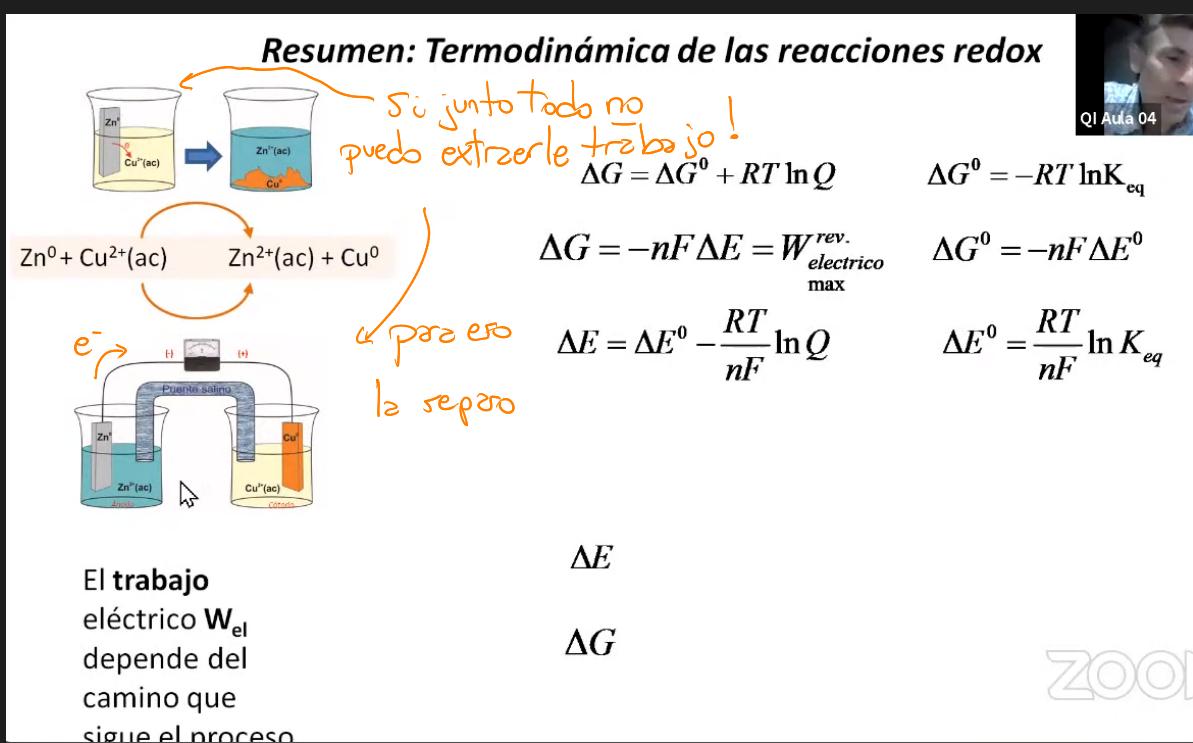


Hemireacción	$E^\circ / V$ $E^\circ = \Delta E^\circ$ (medido contra ENH)
$\text{Li}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Li (s)}$	-3,05
$\text{K}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{K (s)}$	-2,92
$\text{Ca}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ca (s)}$	-2,76
$\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Na (s)}$	-2,71
$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mg (s)}$	-2,36
$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Al (s)}$	-1,68
$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{OH}^- (\text{aq})$	-0,83
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn (s)}$	-0,73
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe (s)}$	-0,44
$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sn (s)}$	-0,14
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb (s)}$	-0,13
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g})$	0,00
$\text{S (s)} + 2\text{H}^+ (\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{S (s)}$	+0,14
$\text{Cu}^{2+} (\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^+(\text{aq})$	+0,15
$\text{Sn}^{4+} (\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sn}^{2+}(\text{aq})$	+0,15
$\text{Cu}^{2+} (\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu (s)}$	+0,34
$\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^- (\text{aq})$	+0,40
$\text{Cu}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu (s)}$	+0,52
$\text{I}_2(\text{s}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{I}^-(\text{aq})$	+0,54
$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	+0,77
$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$	+0,80
$\text{Br}_2(\text{l}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Br}^-(\text{aq})$	+1,08
$\text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+ (\text{aq}) + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1,23

- $\Delta E^\circ < 0 :$  Mayor tendencia a OXIDARSE: Pierden e- fácilmente  
Mayor poder REDUCTOR: Ceden e- fácilmente

- $\Delta E^\circ > 0 :$  Mayor tendencia a REDUCIRSE: GANAN e- fácilmente  
Mayor poder OXIDANTE: ACEPTAN e- fácilmente

Intuitivamente, el signo me habla sobre la dirección favorecida



## Termodinámica de las reacciones redox



QI Aula 04

### Fuera del equilibrio

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q$$

$$\Delta G = -nF\Delta E = W_{\text{electrico max}}^{\text{rev.}}$$

$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

### En el equilibrio

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_{\text{eq}}$$

$$\Delta G^0 = -nF\Delta E^0$$

$$\Delta E^0 = \frac{RT}{nF} \ln K_{\text{eq}}$$

- $\Delta E$  {  
- No es función de estado  
- Magnitud intensiva}
- $\Delta G$  {  
- Es función de estado  
- Magnitud extensiva}

Ideamente todo se convierte en  $W$  pero en general se pierde una parte como calor.

zoom

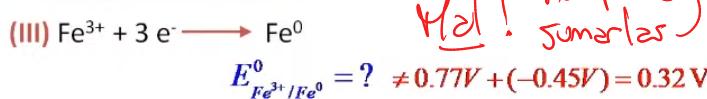
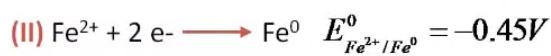
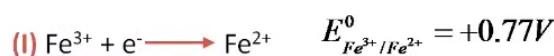
Para variar el potencial puedo

- Variar  $Q$ : Concentración en cada lado
- Variar  $\Delta E^0$ : Elementos de Ánodo / Cátodo

## Resumen: Termodinámica de las reacciones redox



QI Aula 04



Pero puedo

$$\Delta G_I^0 = -F \cdot E_I^0 = -0.77V \cdot F$$

$$\Delta G_{II}^0 = -2F \cdot E_{II}^0 = 2 \cdot 0.45V \cdot F$$

$$\Delta G_{III}^0 = -3F \cdot E_{III}^0$$

Aquí sí puedo sumarlas

$$\Delta G_{III}^0 = \Delta G_I^0 + \Delta G_{II}^0 = (-0.77 + 2 \cdot 0.45)V = -3 \cdot F \cdot E_{III}^0$$

- $\Delta E$  {  
- No es función de estado  
- Magnitud intensiva}

- $\Delta G$  {  
- Es función de estado  
- Magnitud extensiva}

Recordar !

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^0}^0 = \frac{-0.13V}{3} = -0.043V$$

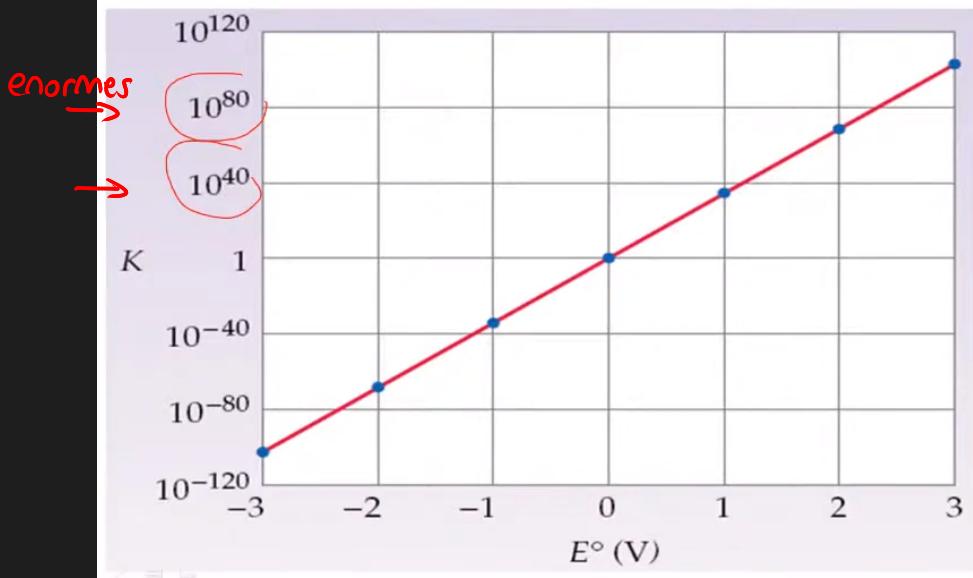
zoom

## Resumen

Potenciales de electrodo y constante de equilibrio:

En general las reacciones redox son "muy espontáneas", es decir que los equilibrios están muy desplazados hacia productos ( $K_{eq} > 1$ ) o reactivos ( $K_{eq} < 1$ ), excepto cuando  $\Delta E^0 \approx 0$ .

QI Aula 04



$$\ln K = \frac{nF}{RT} \Delta E^0$$

$$K = e^{\frac{nF}{RT} \Delta E^0}$$

$\xrightarrow{-\frac{\Delta G^\circ}{RT}}$

$K = e^{\frac{-\Delta G^\circ}{RT}}$

zoom 44 EXACTA

## Electrólisis :

Ahora el trabajo lo hago yo :  $\Delta G > 0$  (en contra de la reacción)  
 gasto batería      no espontánea

Resumen Electrólisis

$\Delta G = W_{electrico}^{rev}$

Si la celda galvánica pila, reacción hace trabajo.

Si yo hago trabajo sobre la celda galvánica, entonces invierto el sentido de la reacción

Recordemos que la corriente eléctrica es

$$I = \frac{dq}{dt} \quad \text{Ampere=Coulomb/s}$$

Integrando:  $q = \int_0^t Idt$

Electrólisis de sal fundida

QI Aula 04

zoom 45 EXACTA

# Ley de Faraday

## Electrolysis, Leyes de Faraday

### Leyes de Faraday:

1- La cantidad de reacción química (consumo de reactivos, formación de productos) producida durante la电解sis es proporcional a la carga eléctrica que circula por los electrodos.

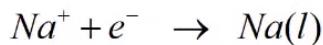
2- La carga eléctrica requerida para depositar o liberar una masa  $m$  de un ion es proporcional a su carga  $z$  y a la masa  $m$  y es inversamente proporcional a su masa iónica relativa  $Mr$

$$q = z \cdot F \frac{m}{Mr}$$

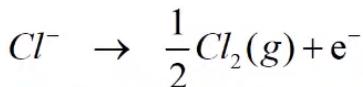
gr de Sodio  
Carga de ion  
masa  
QI Aula 04  
masa molar

$$m = \frac{q \cdot Mr}{z \cdot F} = \frac{I \cdot t \cdot Mr}{z \cdot F}$$

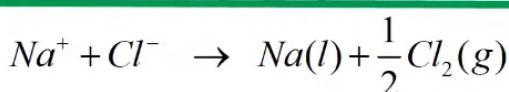
Reacción en el Cátodo



Reacción en el Ánodo



Reacción global



Si uso una fuente de corriente constante de 1 Ampere, durante 100 segundos,  $q=100$  Coulomb que equivale a

$$n = \frac{q}{F} = \frac{100C}{96500C/mol} \approx 0.001 \text{ moles}$$

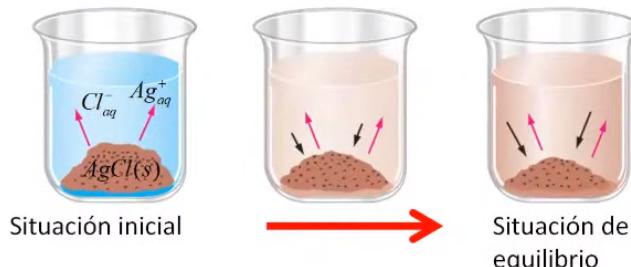
De acuerdo a la estequiométría eso equivale a la formación de: 0.001 mol de Na y 0.0005 moles de  $Cl_2(g)$



46 EXACTAS

## Equilibrio de Precipitación = Equilibrio de Solubilidad

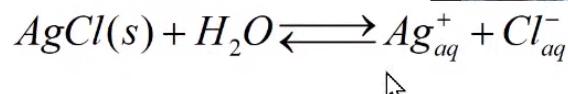
### Equilibrio de solubilidad de sales en agua pura



En el equilibrio (solución saturada):

$$K_{solubilidad} = \frac{[Ag_{aq}^+][Cl_{aq}^-]}{[H_2O]}$$

La concentración de AgCl en el sólido es constante  
La concentración de agua es prácticamente constante 55.5 mol/l



NOTAR QUE en el equilibrio coexisten el sólido y la solución

$$\Delta G^0_{disolucion} = RT \ln K$$

$$K_{solubilidad}[H_2O] = \underbrace{\left[Ag_{aq}^+\right]\left[Cl_{aq}^-\right]}_{\substack{K_{ps} \\ \text{"constante del producto de solubilidad"}}} \underbrace{\left[Ag_{aq}^+\right]\left[Cl_{aq}^-\right]}_{\text{Producto de solubilidad}}$$

$$K_{ps} = [Ag_{aq}^+][Cl_{aq}^-]$$



47 EXACTAS

El  $K_{ps}$  depende de la TEMPERATURA como cualquier otra constante de equilibrio.

# solubilidad y su dependencia de la temperatura



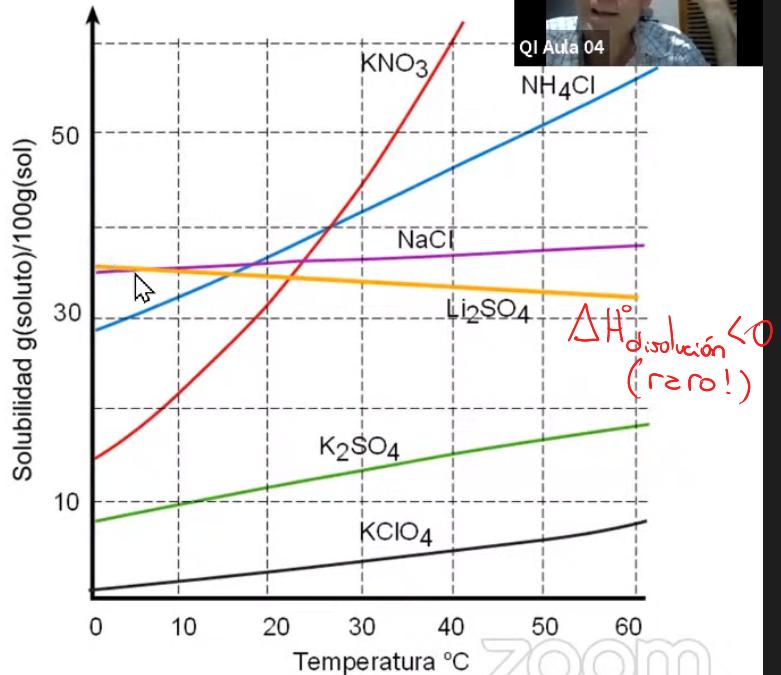
Recordemos que cuando tenemos un equilibrio, la constante de equilibrio K depende de T según la ecuación de Van't Hoff:

$$\ln \frac{K_{ps(T_2)}}{K_{ps(T_1)}} = -\frac{\Delta H^0_{disolucion}}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Notar que la solubilidad del  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  en agua disminuye con el aumento de la temperatura, ya que su disolución es un proceso exotérmico

$$\Delta H^0_{disolucion}(\text{Li}_2\text{SO}_4) < 0$$

«*erto er Raro, en general todo er mer soluble con mayor temp.*



## Relación entre

## Producto de Solubilidad y Solubilidad en Agua

Considernar la sd 1:2



Inical 0

0 ← no se disolvió nada

Equilibrio s

2s

Atent! !

$$K_{ps}(T) = [\text{Pb}^{2+}] [\text{Cl}^{-}]^2$$

Balancé de Mass

$$[\text{Pb}^{2+}] = s$$

$$[\text{Cl}^{-}] = 2s$$

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

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

# Precipita o no precipita?

Mezclo dos especies diluidas y veo Kps y Qps

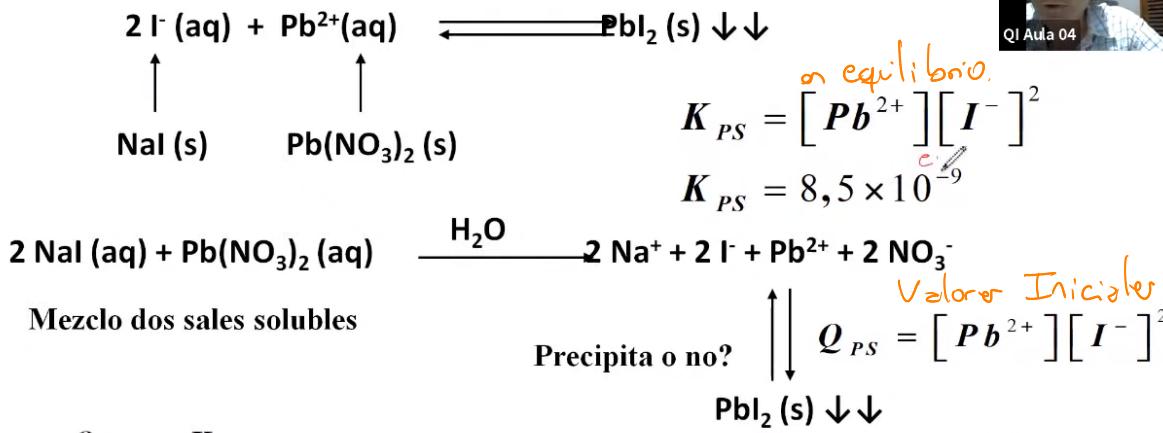
Si Qps > Kps : Precipita

Si Qps < Kps : No precipita, o sea, no está saturada

Inicial

Equilibrio

Equilibrios heterogéneos, deben estar ambos iones en solución coexistiendo con el sólido



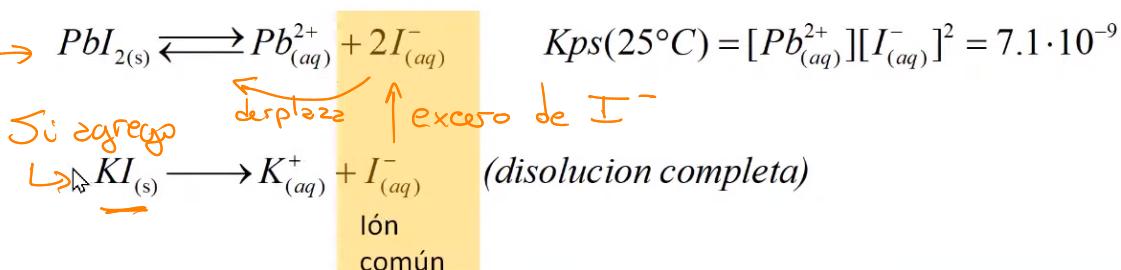
- $Q_{PS} > K_{PS}$  Precipita: reduce  $Q_{PS}$  bajando la concentración de iones y llego al equilibrio:  $Q_{PS} = K_{PS}$

- $Q_{PS} < K_{PS}$  NO Precipita: la solución aun no esta saturada en  $PbI_2$

Puedo disolver más  $PbI_2$  o agregar mas sales ( $NaI$  &  $Pb(NO_3)_2$ )

## Efecto de otras especies solubilidad en presencia ion común

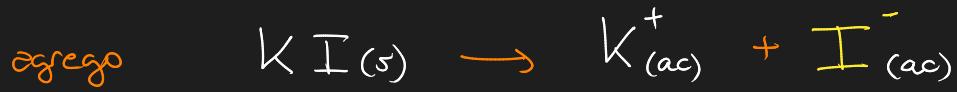
Que ocurre si además de la sal poco soluble, tenemos otra sal disuelta que aporta algún ion en común? Por ejemplo,  $PbI_2$  (poco soluble) y C moles/litro de  $KI$  (muy soluble)



El principio de Le Chatelier nos dice que el equilibrio de solubilidad del  $PbI_2$  se vera desplazado hacia la izquierda para compensar el exceso de  $I^-$  que provee la otra sal ( $KI$ ). La solubilidad del  $PbI_2$  disminuye por efecto del ion común  $I^-$ .

2C 2021

Si se desplaza hacia  $PbI$ : se desfavorece la solubilidad.



Supongo que agregué  
c molar de  $\text{I}^-$



Inicial

0

c

Equilibrio

s

$c + 2s$

$$K_{ps}(T) = [\text{Pb}^{2+}] [\text{I}^-]^2$$

$$= s \cdot (c + 2s)^2$$

Resuelvo y despejo s (Teniendo  $K_{ps}$ ) y

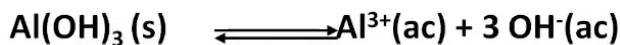
Despreciando el 2s puer  $c \gg 2s$

$$\Rightarrow K_{ps} = s \cdot c^2$$

## Efecto del pH (equilibrios combinados: precipitación & ácido/base)



El efecto es directo en el caso de los hidróxidos.



$$s = [\text{Al}^{3+}]$$

$$K_{PS} = [\text{Al}^{3+}][\text{OH}^-]^3 = 1,3 \times 10^{-33}$$

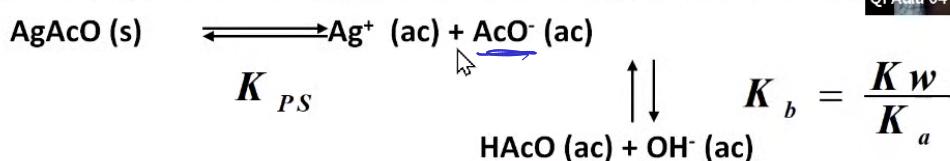
pH

$$s = [\text{Al}^{3+}] = \frac{kps}{[\text{HO}^-]^3} = kps \left( \frac{[\text{H}^+]}{K_w} \right)^3$$

a pH = 7  $\Rightarrow s = 1,3 \cdot 10^{-12}$

## pH (equilibrios combinados: precipitación & ácido/base)

Si el catión o el anión son ácidos o bases. Ej. el anión  $\text{AcO}^-$ , base conjugada del ácido débil  $\text{HAcO}$



- La disolución del acetato de plata aumenta el pH de la solución.
- Al bajar el pH por agregado externo de un ácido, aumenta la solubilidad del  $\text{AgAcO}$ .

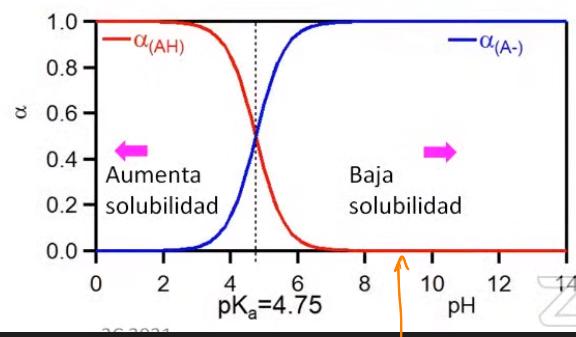
$$K_{PS} = [\text{Ag}^+][\text{AcO}^-]$$

*especie*

$$K_a = \frac{[\text{AcO}^-][\text{H}^+]}{[\text{HAcO}]}$$

*conjunto*

$$\Rightarrow s = \sqrt{K_{PS} \left( 1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_a} \right)}$$



• Si el pH es muy alto  
 $\Rightarrow [\text{H}^+]$  es muy bajo

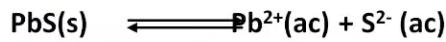
$$\Rightarrow s = \sqrt{K_{PS}}$$

*solubilidad*

# Doble

## pH (equilibrios combinados: precipitación & ácido/base)

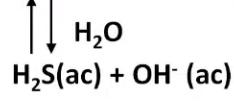
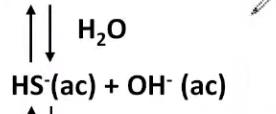
Sales poco solubles de ácidos débiles poliproticos Ej. el anión  $S^{2-}$ , base conjugada del ácido débil



$$K_{ps} = [Pb^{2+}][S^{2-}]$$

$$BM) [Pb^{2+}] = s$$

$$[H_2S] + [HS^-] + [S^{2-}] = s$$



$$K_{a1} = \frac{[HS^-][H^+]}{[H_2S_{(aq)}]} = 3 \cdot 10^{-13}$$

$$K_{a2} = \frac{[S^{2-}][H^+]}{[HS^-]} = 10^{-7}$$

$$\left( \frac{[H_2S]}{[S^{2-}]} + \frac{[HS^-]}{[S^{2-}]} + 1 \right) [S^{2-}] = s$$

$$\frac{[H^+]^2}{K_{a1} K_{a2}} \quad \frac{[H^+]}{K_{a2}}$$

$$\left( \frac{[H^+]^2}{K_{a1} K_{a2}} + \frac{[H^+]}{K_{a2}} + 1 \right) [S^{2-}] = s$$

$$K_{ps} = s[S^{2-}] = \frac{s^2}{\left( \frac{[H^+]^2}{K_{a1} K_{a2}} + \frac{[H^+]}{K_{a2}} + 1 \right)}$$

2C 2021

No es general

$$s = \sqrt{K_{ps} \left( \frac{[H^+]^2}{K_{a1} K_{a2}} + \frac{[H^+]}{K_{a2}} + 1 \right)}$$

56



