

## Unidad 6 - Equilibrio de Fases

Fase: Sistemas homogéneos

↳ mismas propiedades interiores.

Cambio de Fase a T y P constantes

$$\hookrightarrow \Delta G_{\text{sist}} = 0 \quad \begin{matrix} \text{Energía molar de Gibbs.} \\ \downarrow \end{matrix}$$

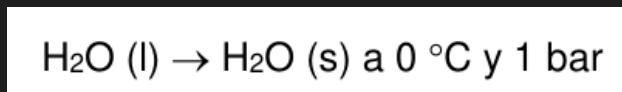
$$\Rightarrow G_{\text{H}_2\text{O}(s)} = G_{\text{H}_2\text{O}(l)}$$

$$\Rightarrow \Delta H_{\text{sist}} = T_s \cdot \Delta S_{\text{sist}}$$

Variación molar  
de entalpía

Temp. de  
solidificación

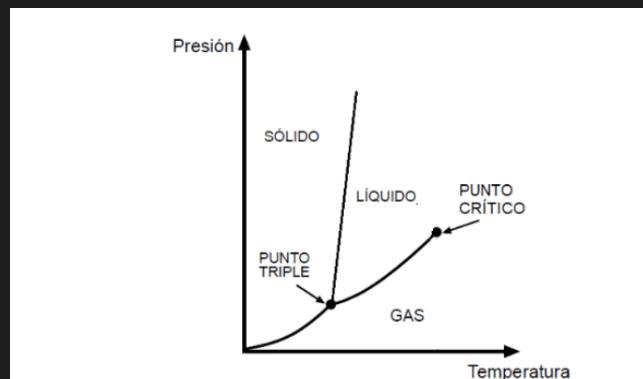
Variación molar  
de entropía



Temp. de transición de Fase

$$T_t = \frac{\Delta H_t}{\Delta S_t}$$

Diagrama de Fase



## Sistemas en Equilibrio de Fases

$$\Delta_{tr} G = 0$$

$$\Delta_{tr} H = T_{tr} \Delta_{tr} S$$

Regla de las fases (grado de libertad)

$$v = C - F + 2 - r$$

$$v = \text{Comp. Indpendientes} - \text{Nro. de Fases} + 2 - \text{restricciones}$$

(de cada Comp) En PC er 1:

$$\delta_{liq} = \delta_{vap}$$

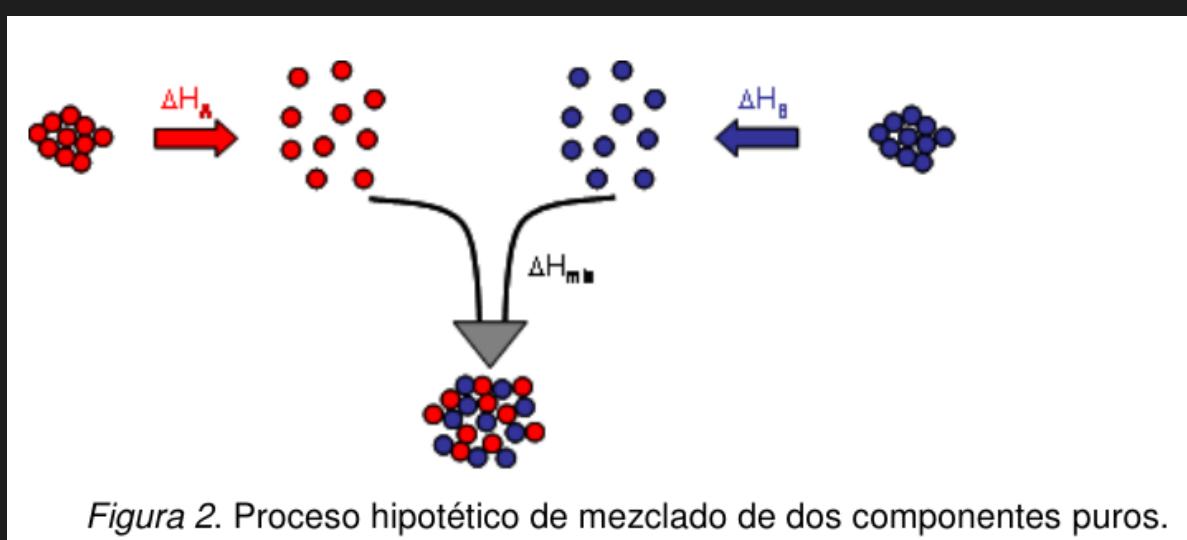
Sistemas de 2 componentes

Reacciones químicas  
er 1

Llevo componente A a fase vapor como gas ideal  
Llevo componente B a fase vapor como gas ideal

Se mezclan los dos vapores como mezcla gaseosa ideal

Se condensa la mezcla a P y T deseadas.



Con esto, la Entalpía de Disolución es:

$$\Delta H_{\text{disolución}} = \Delta H_{\text{vap}}^A + \Delta H_{\text{vap}}^B + \Delta H_{\text{cond}}(x_i, P, T)$$

Término cinético del proceso de mezcla:

$$\Delta G_{\text{disolución}} = \Delta H_{\text{disolución}} - T \cdot \Delta S_{\text{disolución}}$$

Si los componentes A y B tienen interacciones similares, tendremos  $\Delta H_{\text{disolución}} \approx 0$  y, por lo tanto,  $\Delta G_{\text{disolución}} = -T \Delta S_{\text{disolución}}$ . Este es el concepto de **solución ideal**.

está gobernado por  $\Delta H_{\text{disolución}}$ . En general los gases son poco solubles en agua (así como en la mayoría de los líquidos utilizados habitualmente como solventes) y la solubilidad depende de la presión parcial del gas (**ecuación de Henry**):

$$p_A = k_H x_A \quad (9)$$

Donde  $k_H$  es la constante de Henry que depende del solvente y de la temperatura, y  $x_A$  es la fracción molar.

En una solución ideal de dos componentes A y B, la presión de vapor de cada componente es proporcional a su fracción molar en la mezcla:

$$p_A = p_A^0 x_A, p_B = p_B^0 x_B \quad (10)$$

Estas relaciones son la expresión de la **ley de Raoult**. En combinación con la ley de Dalton, la presión de vapor total de la mezcla líquida es directamente la suma de las presiones de vapor de sus componentes (presiones parciales,  $p_i^0$ ) y cada uno contribuye en relación directa con su fracción molar:

$$p = p_A + p_B = x_A p_A^0 + x_B p_B^0 \quad (11)$$

El diagrama de fases en función de la **composición del líquido a una dada temperatura** es una simple función lineal (curva del líquido) de la composición de la mezcla:

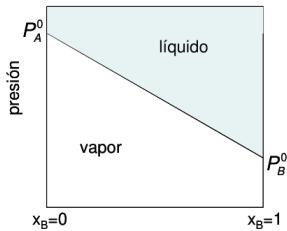


Figura 3. Diagrama de fases en función de la composición del líquido a  $T$  constante para una mezcla binaria ideal.

Considerando la ecuación de Dalton para la fase vapor, y utilizando la ley de Raoult podemos conocer la relación entre la presión total de vapor y su composición (fracciones molares en el vapor:  $y_A$  e  $y_B$  respectivamente):

$$p = \frac{p_A^0 p_B^0}{p_A^0 + (p_B^0 - p_A^0)y_A} \quad (12)$$

Notar que en el diagrama de fases de una mezcla binaria ideal a una dada temperatura la **presión total en función de la composición del vapor** (curva del vapor) no es una función lineal.

**Problema 9**

Empleando el diagrama de fases del agua (punto triple en 0,01°C y 4,58 Torr y punto crítico en 374°C y  $1,66 \times 10^5$  Torr) indique cómo será el signo de  $\Delta G$  para los siguientes procesos:

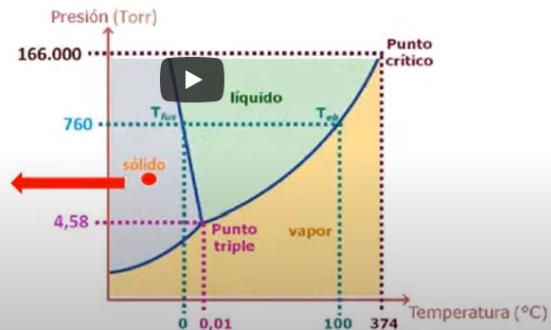
- a)
- i)  $H_2O(l) \rightarrow H_2O(s)$  a -10 °C y 200 Torr.
  - ii)  $H_2O(s) \rightarrow H_2O(l)$  a 0 °C y 4,0 Torr.
  - iii)  $H_2O(v) \rightarrow H_2O(l)$  a 100 °C y 760 Torr.
  - iv)  $H_2O(s) \rightarrow H_2O(v)$  a -10 °C y 4,45 Torr.

**La solidificación es espontánea**

$$\Delta G < 0$$

pues de l a s

Con eq: Sólido

**Problema 9**

Empleando el diagrama de fases del agua (punto triple en 0,01°C y 4,58 Torr y punto crítico en 374°C y  $1,66 \times 10^5$  Torr) indique cómo será el signo de  $\Delta G$  para los siguientes procesos:

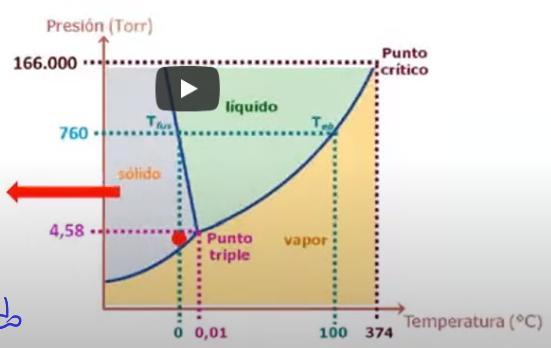
- a)
- i)  $H_2O(l) \rightarrow H_2O(s)$  a -10 °C y 200 Torr.
  - ii)  $H_2O(s) \rightarrow H_2O(l)$  a 0 °C y 4,0 Torr.
  - iii)  $H_2O(v) \rightarrow H_2O(l)$  a 100 °C y 760 Torr.
  - iv)  $H_2O(s) \rightarrow H_2O(v)$  a -10 °C y 4,45 Torr.

**La fusión no es espontánea**

$$\Delta G > 0$$

pues de s a l

Con eq: Sólido

**Problema 9**

Empleando el diagrama de fases del agua (punto triple en 0,01°C y 4,58 Torr y punto crítico en 374°C y  $1,66 \times 10^5$  Torr) indique cómo será el signo de  $\Delta G$  para los siguientes procesos:

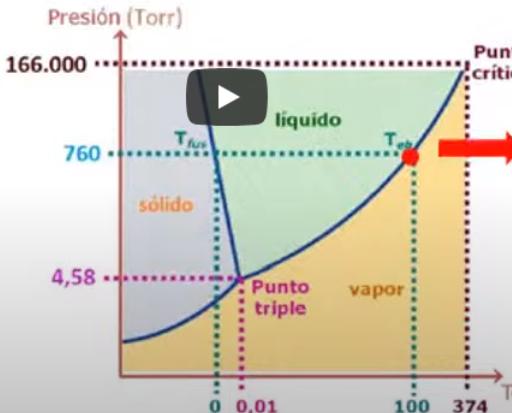
- a)
- i)  $H_2O(l) \rightarrow H_2O(s)$  a -10 °C y 200 Torr.
  - ii)  $H_2O(s) \rightarrow H_2O(l)$  a 0 °C y 4,0 Torr.
  - iii)  $H_2O(v) \rightarrow H_2O(l)$  a 100 °C y 760 Torr.
  - iv)  $H_2O(s) \rightarrow H_2O(v)$  a -10 °C y 4,45 Torr.

**Equilibrio entre líquido y vapor**

$$\Delta G = 0$$

pues de V a l

Con eq VL

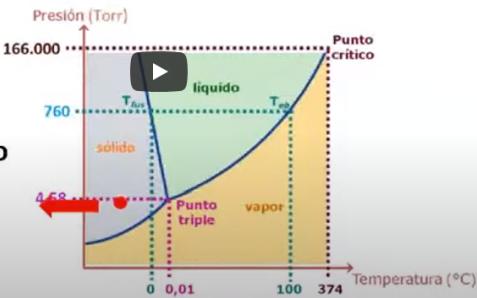
**Problema 9**

Empleando el diagrama de fases del agua (punto triple en 0,01°C y 4,58 Torr y punto crítico en 374°C y  $1,66 \times 10^5$  Torr) indique cómo será el signo de  $\Delta G$  para los siguientes procesos:

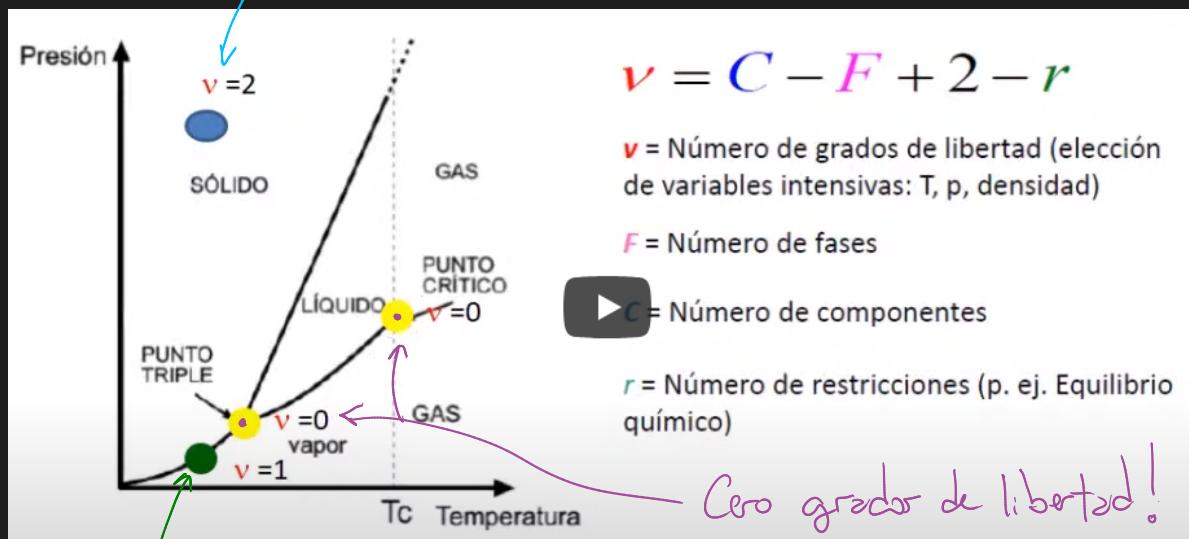
- a)
- i)  $H_2O(l) \rightarrow H_2O(s)$  a -10 °C y 200 Torr.
  - ii)  $H_2O(s) \rightarrow H_2O(l)$  a 0 °C y 4,0 Torr.
  - iii)  $H_2O(v) \rightarrow H_2O(l)$  a 100 °C y 760 Torr.
  - iv)  $H_2O(s) \rightarrow H_2O(v)$  a -10 °C y 4,45 Torr.

**La sublimación no es espontánea**

$$\Delta G > 0$$



Grados de libertad necesarios para determinar un punto en el espacio.



Grados de libertad necesarios para determinar un punto en el espacio.

## Equilibrio sólido - líquido

Analizaremos el diagrama de fases de temperatura vs. composición de dos componentes, Figura 6.I. Para esto describimos los cambios en el sistema que ocurren a partir del sistema completamente en estado líquido con composición  $a_1$ . Al pasar de  $a_1$  a  $a_2$  el sistema se enfriá y en  $a_2$  presenta dos fases, donde el sólido A comienza a precipitar. Este proceso se ve como un cambio en la pendiente de la curva de enfriamiento, Figura 6.II. De  $a_2$  a  $a_3$  el sólido A continúa precipitando, la composición del líquido se enriquece en el otro componente y su temperatura de fusión disminuye. La composición del líquido está dada por  $a'_3$ . Si se continúa enfriando el sistema hasta  $a_4$  se alcanza la *composición eutéctica*, el sistema se comporta como si se tratase de una sustancia pura y la temperatura permanece constante.

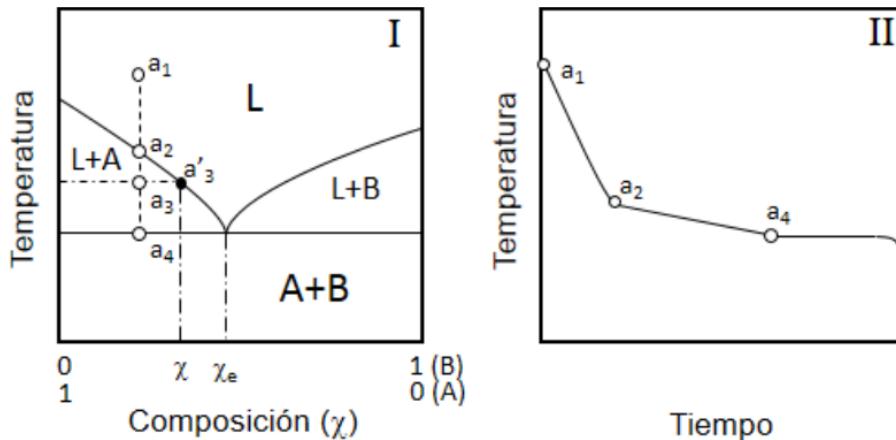


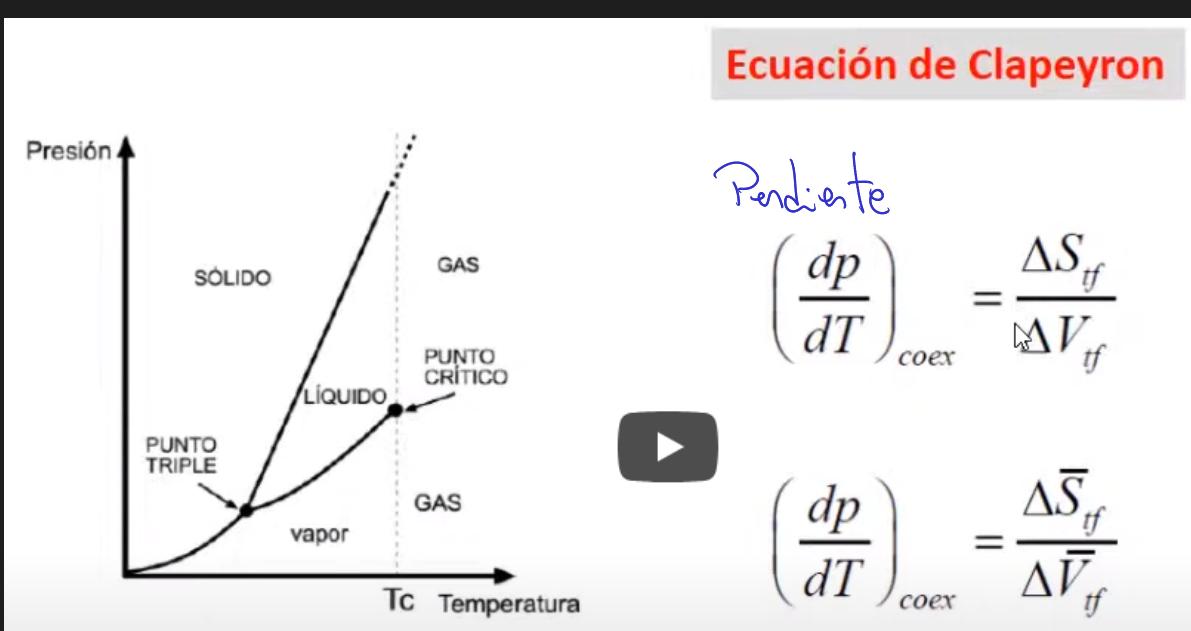
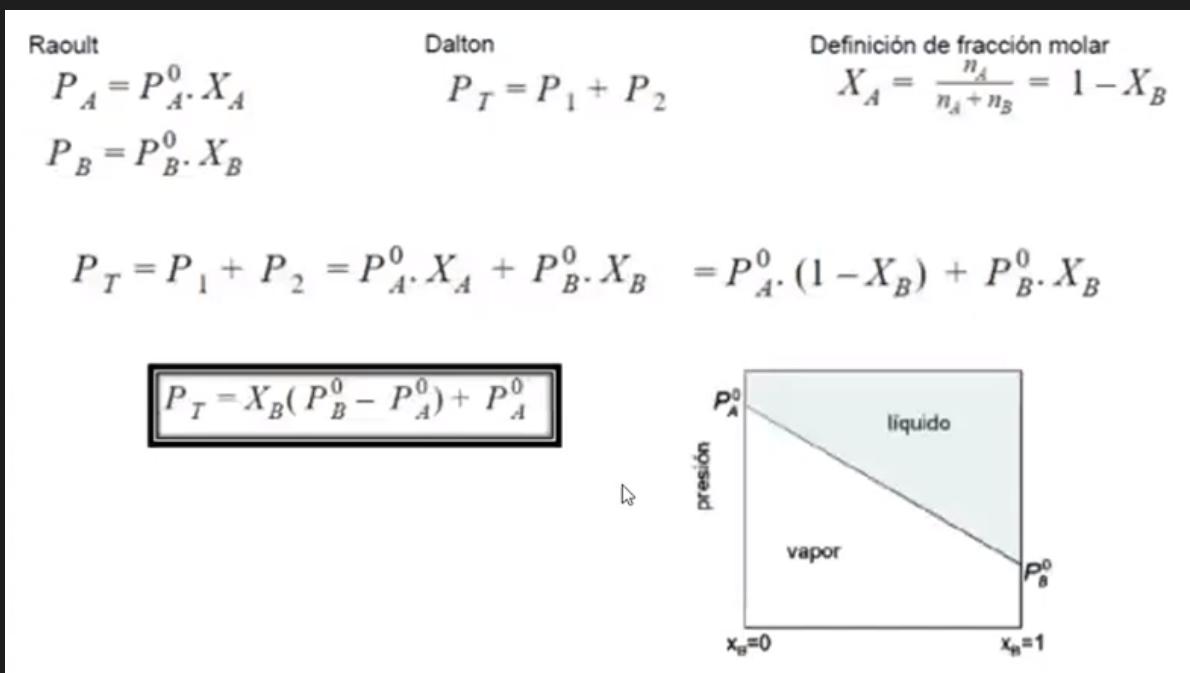
Figura 6. I. Diagrama de fases de temperatura vs. composición de un sistema de dos componentes, donde L corresponde a una solución formada por A y B en estado líquido, L+A corresponde a un sistema con A+B líquido y A sólido, L+B corresponde a un sistema con A+B líquido y B sólido y A+B corresponde a una mezcla de A y B en estado sólido. II. Curva de enfriamiento para el proceso de  $a_1$  hasta  $a_4$ .

## Ley de Dalton

Suma de presiones parciales es Presión Total

$$P_T = P_1 + P_2 + \dots + P_3$$

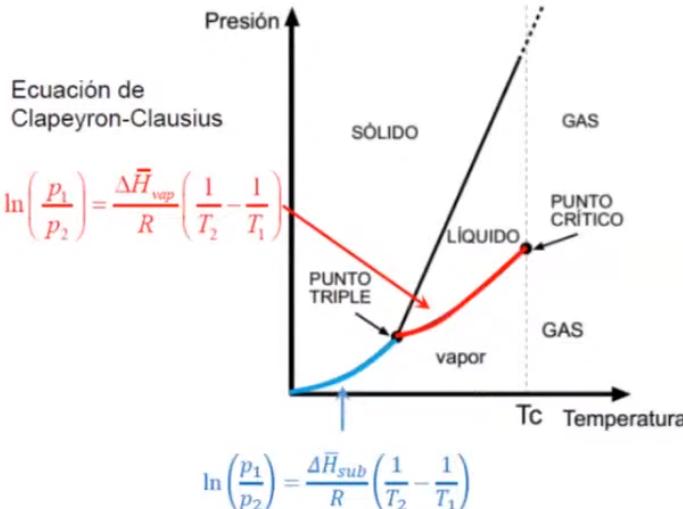
$$\text{Fracción molar} = \frac{P_i}{P_T} = \frac{\# \text{ moler de } i}{\# \text{ moler Totales}}$$



- $\Delta V_{tf} H_2O < 0$  más densa en fase líquida que sólida.
- $\Delta S_{tf}$  siempre  $> 0$

## Equilibrios líquido-vapor y sólido-vapor

Paula



En la ec. Clapeyron-Claussius desprecio el volumen de la fase condensada frente al volumen del vapor y utilice la ec. de gases ideales para describir el volumen del vapor.

## Sistemas de 2 componentes: EQUILIBRIO LÍQUIDO-VAPOR

Paula

### Soluciones ideales

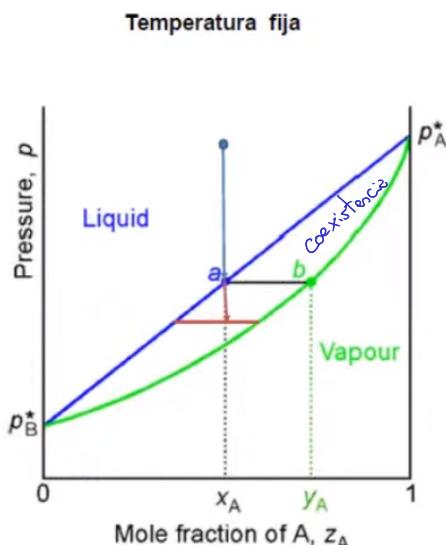
La mezcla de dos componentes líquidos resulta en  $\Delta S_{mezcla} > 0$ .

Cuando  $\Delta H_{mezcla} = 0$ , las soluciones que se forman se denominan **IDEALES**

Interacciones A-A , B-B iguales o similares a interacciones A-B

pv dada por la ecuación de Raoult.

### Regla de las fases



Variables del sistema:  $p$ ,  $T$ , y composición... pero  $T$  está fija

Por encima de la curva del líquido o por debajo del vapor: tengo una sola fase

$$V = 2-1+2 = 3$$

$$\text{Pero } T \text{ es fija} \quad V = 2$$

Las variables a determinar son  $p$  y  $x/y$

Variables del sistema:  $p$ ,  $T$ , y composición... pero  $T$  está fija

En la zona de coexistencia de fases:  $F = 2$

$$V = 2-2+2 = 1$$

$$\text{Pero } T \text{ es fija} \quad V = 1$$

Si fijo  $p$ ...  $x$  e  $y$  quedan determinadas

$$p_i = k_H x_i$$

$$x_i = \frac{p_i}{k_H} = k'_H p_i$$

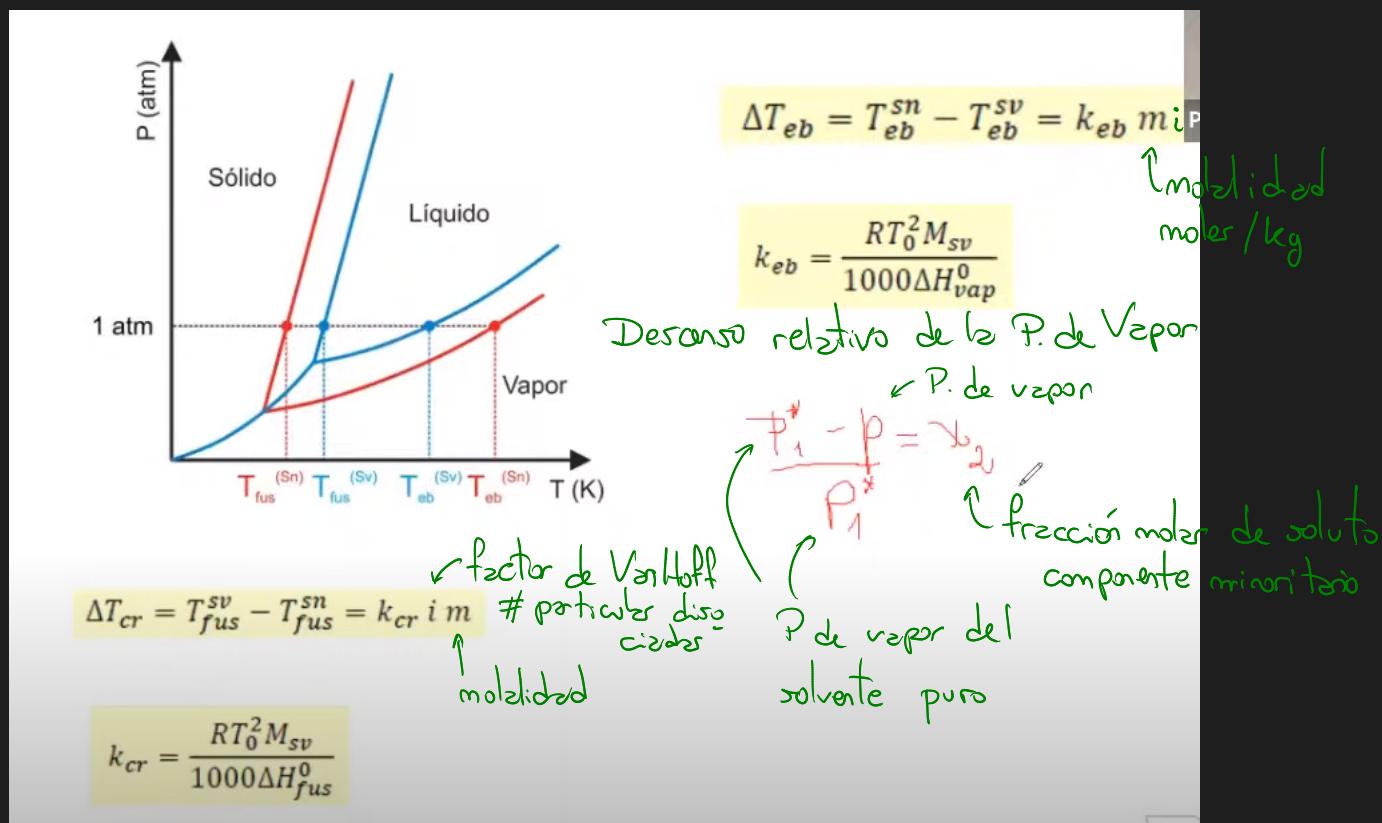
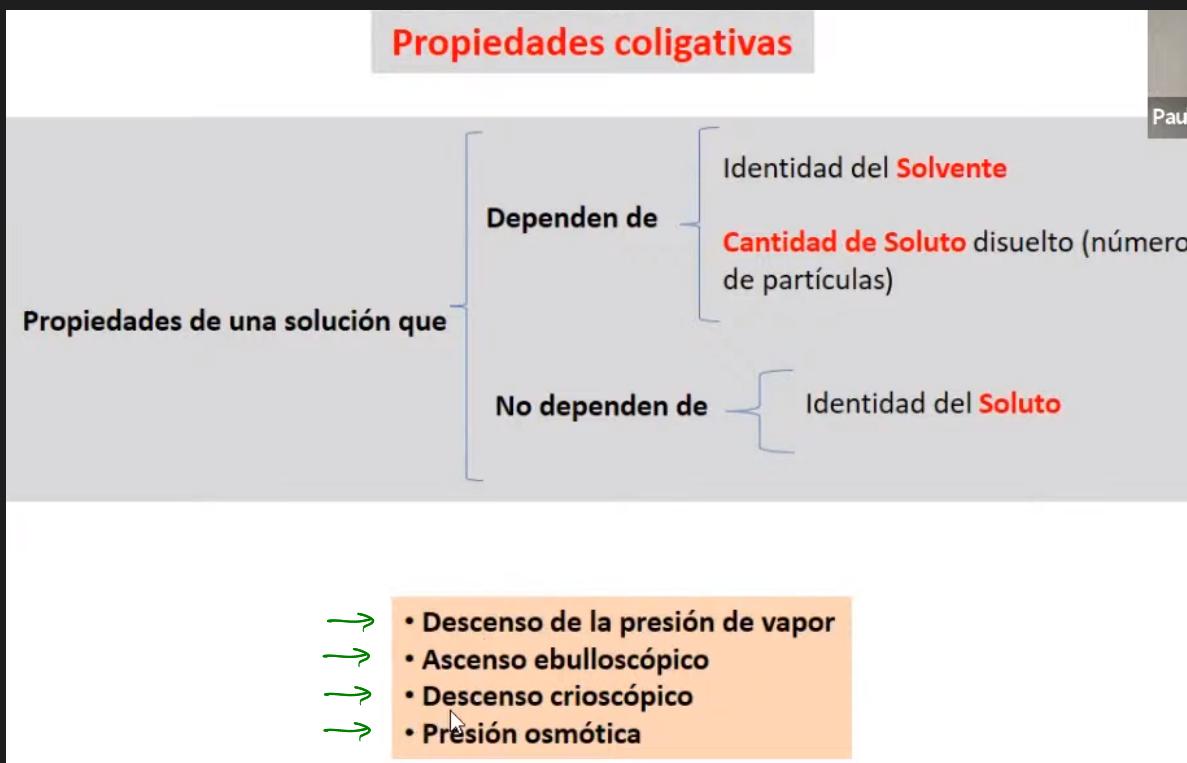
fracción  
molar

La solubilidad del gas aumenta al aumentar la presión parcial del mismo en equilibrio con la solución

# Propiedades Coligativas

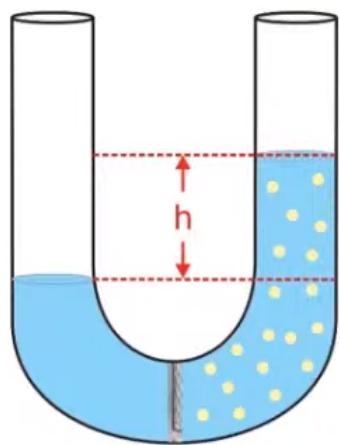
depender de:

- Naturaleza del solvente
- Nro de partículas disueltas



## PRESIÓN OSMÓTICA

El flujo se detiene en un momento cuando del lado derecho se alcanza una presión  $\pi = i \cdot c \cdot R \cdot T$



La presión ejercida por la columna ( $\pi$ ) se opone al flujo de Sv hacia la Sn alcanzándose el equilibrio.

Presión osmótica.

$$\pi = i \cdot c \cdot R \cdot T$$

Concentración del soluto  
Constante de Van't Hoff  
# partículas generadas por cada  
sólido disuelto.

# Unidad 7



## Ley de acción de Masser

$$K = \frac{k_+}{k_-} = \frac{[C]^p [D]^q}{[A]^m [B]^n}$$

### 7.1.2.2 Condición de equilibrio químico.

En cualquier proceso termodinámico la variación de  $G$  del sistema (o sea,  $\Delta G$ ) a  $p$  y  $T$  constantes determina si el proceso se produce en forma espontánea ( $\Delta G < 0$ ) o si el sistema está en equilibrio ( $\Delta G = 0$ ). En el caso de sistemas donde

a  $P$  y  $T$  fijos:

$$dG = G_A \cdot dn_A + G_B \cdot dn_B + G_C \cdot dn_C + G_D \cdot dn_D$$

donde

\*  $G_A$ ,  $G_B$ ,  $G_C$  y  $G_D$  son las energías molares de Gibbs de cada componente en la mezcla a esa dada composición.

\*  $dn_A$ ,  $dn_B$ ,  $dn_C$  y  $dn_D$  los cambios en el número de moles de cada componente.

$$\frac{dG}{d\alpha} = (cG_C + dG_D) - (aG_A + bG_B) = \Delta G \quad (4)$$

Como el segundo miembro de la igualdad coincide justamente con la definición de  $\Delta G$ , puede escribirse que:

$$\frac{dG}{d\alpha} = \Delta G$$

Al alcanzarse esa condición ( $\alpha = \alpha_{eq}$ ), la función  $G$  es un mínimo, y por lo tanto  $(dG/d\alpha)_{eq} = 0$ , y también  $\Delta G = 0$ . Gráficamente:

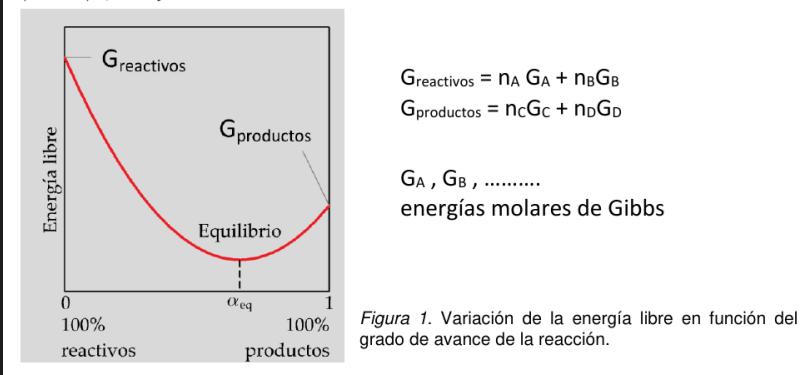


Figura 1. Variación de la energía libre en función del grado de avance de la reacción.

## Cociente de Reacción

$$Q = \frac{[C]^p [D]^q}{[A]^m [B]^n}$$

Para la reacción considerada:

$$\Delta G^0 = (cG_C^0 + dG_D^0) - (aG_A^0 + bG_B^0) \quad (7)$$

en el equilibrio:

$$\Delta G = 0 \quad (8)$$

y el cociente de reacción se transforma en la constante de equilibrio:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K \quad (9)$$

donde:

$$K = \frac{[C]_eq^c [D]_eq^d}{[A]_eq^a [B]_eq^b} \quad (10)$$

y  $\Delta G^0$  es la diferencia entre la suma de las energías molares de Gibbs de los productos y la suma de las energías molares de Gibbs de los reactivos, todos en su estado estándar. Esta expresión recupera, desde la termodinámica, la ley de acción de masas (ecuación 2) hallada en forma empírica.

### 7.1.2.5 Formas de expresar la constante de equilibrio

Si todos los reactivos y productos se encuentran en fases condensadas, y la reacción general es de la forma:



la constante de equilibrio puede expresarse en concentraciones molares:

$$K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad (11)$$

o en términos de fracciones molares:

$$K_x = \frac{(x_C)^c (x_D)^d}{(x_A)^a (x_B)^b} \quad (12)$$

Sin embargo, se tabulan los valores de  $K_p$  para las reacciones entre gases y no los de  $K_x$ . ¿Cambia alguna de estas constantes al agregar un gas inerte al sistema?

$$\text{En equilibrio : } Q_p = K_p$$

Las mismas expresiones pueden usarse para reacciones en fase gaseosa. Sin embargo, es habitual expresar en este último caso la constante de equilibrio en términos de las presiones parciales de cada especie, tomando como estado estándar presión parcial de 1 bar:

$$K_p = \frac{(p_C)^c(p_D)^d}{(p_A)^a(p_B)^b} \quad (13)$$

En el caso de intervenir tanto gases como especies en solución, se habla de una constante de equilibrio,  $K$ , que puede expresarse una como:

$$K = \frac{(p_C)^c[D]^d}{(p_A)^a[B]^b} \quad (14)$$

donde D y B son especies en solución y C y A se encuentran en estado gaseoso.

$$\Delta G = R \cdot T \cdot \ln \frac{Q}{K}$$

$$[ ] = \frac{n}{V}$$

### Problema 11

A 1000 K, el fosgeno,  $\text{COCl}_2$ , se descompone según la reacción:



rigido

Cuando se coloca 1 bar de fosgeno en un recipiente a 1000 K previamente evacuado se llega a una presión de equilibrio de 1,17 (presión estándar 1 bar).

a) Calcule las presiones parciales de cada una de las especies presentes en el equilibrio y el valor de  $K_p$  a 1000 K.

b) Cuando la presión de cada una de las especies que intervienen en la reacción es 1 bar, ¿hacia dónde se desplazará la reacción para llegar al equilibrio?

c) Indique si aumenta o disminuye la fracción de fosgeno descompuesta si el recipiente contiene inicialmente, además de fosgeno:

i) 0,5 bar de  $\text{Cl}_{2(g)}$ .

ii) 0,5 bar de  $\text{N}_{2(g)}$ .

d) sabiendo que para la reacción de formación de  $\text{CO}_{(g)}$   $K_p = 2,9 \cdot 10^{10}$  a 1000 K (presión estándar, 1 bar), calcule  $K_p$  para la reacción:



Ej: Dado:  $P_0 = 1 \text{ bar}$

a) Calcule las presiones parciales de cada una de las especies presentes en el equilibrio y el valor de  $K_p$  a 1000 K.



i)	$p_i$	-	-
eq)	$p_i - x$	$x$	$x$

$$P_T = P_{\text{CO}} + P_{\text{Cl}_2} + P_{\text{COCl}_2} = P_{\text{equilibrio}} = 1,17 \text{ bar}$$

$$P_T = p_i - x + x + x = p_i + x = 1,17 \text{ bar} \Rightarrow x = 0,17 \text{ bar} \quad \begin{cases} p_{\text{COCl}_2} = 0,83 \text{ bar} \\ p_{\text{CO}} = p_{\text{Cl}_2} = 0,17 \text{ bar} \end{cases}$$

Luego reemplazando en  $K_p$ :  $K_p = \frac{p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{Cl}_2}}{p_{\text{COCl}_2}} = 0,035$

b) Cuando la presión de cada una de las especies que intervienen en la reacción es 1 bar, ¿hacia dónde se desplazará la reacción para llegar al equilibrio?

De a) sabemos que  $K_p = 0,035 \text{ bar}$

¿Cómo será  $Q_p$  si todas las  $P$  son =1?

$$Q_p = 1$$

¿Cómo será  $Q_p$  comparada con  $K_p$ ?

$$Q_p = 1 > K_p$$

¿Hacia donde evolucionará la reacción para re establecer el eq?

$$Q_p > K_p \longrightarrow \frac{p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{Cl}_2}}{p_{\text{COCl}_2}} \uparrow$$



Hacia reactivos , debo consumir el CO y Cl<sub>2</sub>

c) Indique si aumenta o disminuye la fracción de fosgeno descompuesta si el recipiente contiene inicialmente, además de fosgeno:

i) 0,5 bar de  $\text{Cl}_{2(g)}$ .



i)	$p_{i\text{COCl}_2}$	-	$p_{i\text{Cl}_2}$
eq)	$p_{i\text{COCl}_2} - x$	$x$	$p_{i\text{Cl}_2} + x$

Como ahora tengo  $\text{Cl}_2$  inicialmente se va a descomponer menos  $\text{COCl}_2$ , en el denominador antes no había  $p_i \text{Cl}_2$ , o antes la  $x$  era =  $p_{\text{Cl}_2} = p_{\text{CO}}$ .

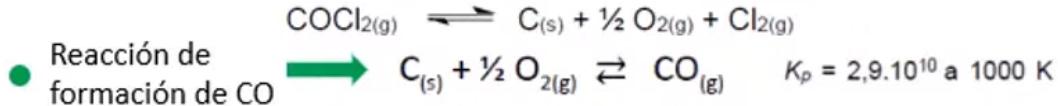
Analíticamente lo puedo resolver de la siguiente forma:

$$K_p = \frac{p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{Cl}_2}}{p_{\text{COCl}_2}} = \frac{x(p_{i\text{Cl}_2} + x)}{p_{i\text{COCl}_2} - x} \xrightarrow{\text{Resuelvo cuadrática}} x = 0,059 \text{ bar} < \text{a)} x=0,17 \text{ bar}$$

ii) 0,5 bar de  $\text{N}_{2(g)}$ .

$\text{N}_2$  no participa de la reacción por lo que las presiones parciales no van a cambiar!!!

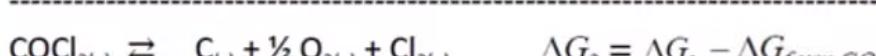
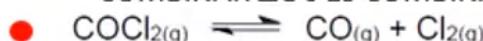
d) sabiendo que para la reacción de formación de  $\text{CO}_{(g)}$   $K_p = 2,9 \cdot 10^{10}$  a 1000 K (presión estándar, 1 bar), calcule  $K_p$  para la reacción:



$$\frac{\Delta G}{\Delta G^0} = \frac{\Delta G^0 + RT \ln Q}{-RT \ln K}$$

COMBINO REACCIONES PARA OBTENER LA QUE QUIERO

COMBINAR  $\Delta G$ 's ES COMBINAR  $K_p$ 's



→  $-RT \ln K_3 = -RT \ln K_1 + RT \ln K_2$

$\ln K_3 = \ln K_1 - \ln K_2 = \ln \frac{K_1}{K_2}$

$K_3 = \frac{K_1}{K_2} = \frac{0,035}{2,9 \cdot 10^{10}} = 1,21 \cdot 10^{-12}$

## Unidad 8 : Química en Sol. Acuosa.

## Titulación

Número de moles que uso de titulante es igual al número de moles que tengo del Titulado (el que quiero determinar).

**REACCIÓN** → EN ESTE CASO ÁCIDO-BASE

$$NaOH(s) + HCl(ac) \rightarrow NaCl(ac) + H_2O(l)$$

**EXACTAS**

Reacción completa .

Sabiendo cuanto "uso" de titulante HCl para que reaccione todo el NaOH

Como es mol a mol podría saber cuanto tengo de NaOH

Estequio →  $\frac{n \text{ moles de HCl}}{\text{utilizados}} = \frac{n \text{ moles de NaOH}}{\text{en } 0,300 \text{ g muestra}}$

$C_{HCl}(M) \times V_{HCl}(L) = n \text{ moles de NaOH en } 0,300 \text{ g muestra}$

$0,50 M \times 0,01430 L = 7,15 \times 10^{-3} \text{ mol}$

Paso a masa  $n = m/M_r$

 $M_r_{NaOH} = A_{R,Na} + A_{R,O} + A_{R,H} = (22,99 + 15,999 + 1,008) \text{ g/mol} = 39,997 \text{ g/mol}$ 
 $m_{NaOH} (0,300 \text{ g}) = n_{NaOH} (0,300 \text{ g}) \times M_r_{NaOH} = 7,15 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 39,997 \text{ g/mol} = 0,2860 \text{ g NaOH}$

V: 26/Octubre 2021

que es menor a los 0,3  
iniciar como operable.

Queda solamente saber el % m/m

**0,2860 g NaOH**



**en 0,300 g muestra**



**En 100 g**

O lo que es lo mismo.  
Utilizando la definición de %m/m

## Saturación y Precipitado

Si disuelvo un sólido en agua hasta que ya no se disuelve más obtengo la cantidad máxima de ese sólido que puede disolverse en agua en esas condiciones.

A ésto se le llama: CONDICIÓN DE SATURACIÓN.

Precipitado: Es un equilibrio dinámico y estable:

- Las partículas se disuelven y precipitan todo el tiempo.

### Números de oxidación (NO)

Dif de electro  
negatividad NO  
importante

- Electronegatividades de los elementos involucrados nos dirán si la unión es covalente o iónica. **Dif de electronegatividad muy importante**
- Elementos involucrados en uniones iónicas, que su estado de oxidación corresponderá al número de electrones que deberá aceptar (negativos) o liberar (positivos) para obtener la configuración electrónica del gas noble más cercano (estable).
- Elementos involucrados en uniones covalentes, su número de oxidación se obtendrá a partir de la cantidad de electrones implicados en las uniones, siendo estos positivos cuando estén unidos a un elemento más electronegativo que él o negativos cuando se unan a elementos menos electronegativos.
- Elementos unidos a sí mismos (moléculas diatómicas homonucleares, o los compuestos formados por un único tipo de átomo) el número de oxidación será 0 en todos los casos sin importar la cantidad de electrones involucrados en el enlace.

### (b) Indique cuáles de las siguientes reacciones son redox:

Reacción redox es el intercambio de electrones entre las sustancias involucradas,

Provoca cambios en los números de oxidación de los elementos al pasar de reactivos a productos.

Si no hay cambios en los números de oxidación no estamos en presencia de una reacción redox.

### Las reacciones redox se conforman de dos hemireacciones:

- Reducción (en donde una sustancia disminuye su número de oxidación, se "reduce")
- Oxidación (en donde una sustancia aumenta su número de oxidación, se "oxida").

Por lo tanto para saber si estamos en presencia de una reacción redox debemos mirar los números de oxidación de las sustancias que participan de la misma.

En la reacción de Acido-Base:

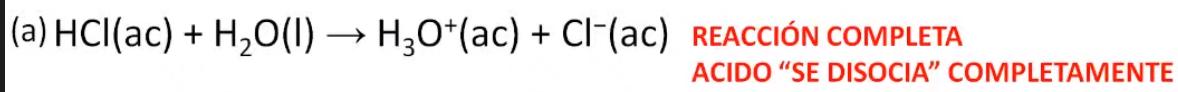
\* Protagonistas:

Reacción de neutralización de un ácido con oxídrilos de una base.

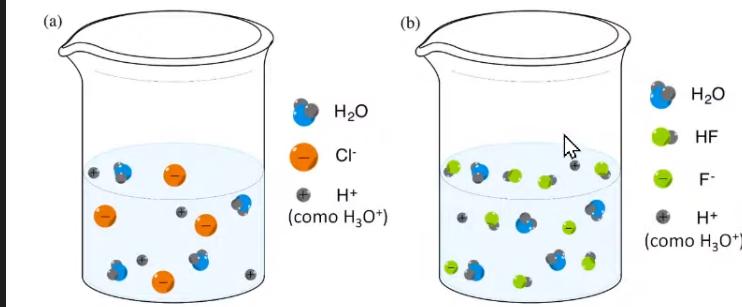
En las reacciones de Oxido de Reducción Redox:

\* Protagonistas: Electrones que se intercambian entre la especie que se reduce y la especie que se oxida

# Unidad 9



↳ No tiene constante de equilibrio  $K_a$   
↑  
acidez



$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{ac})}]_{\text{eq}} [\text{F}^-_{(\text{ac})}]_{\text{eq}}}{[\text{HF}_{(\text{ac})}]_{\text{eq}}}$$

zoom

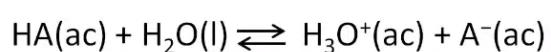
Sí tiene  $K_a$

Puedo reescribir

Ignorar el  
(ac) porque  
siempre es en  $\text{H}_2\text{O}$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \equiv [\text{H}^+]$$

## ÁCIDOS



$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} [\text{A}^-]_{\text{eq}}}{[\text{HA}]_{\text{eq}}}$$

Constante de acidez

## BASES



$$K_b = \frac{[\text{BxH}^+]_{\text{eq}} [\text{OH}^-]_{\text{eq}}}{[\text{Bx}]_{\text{eq}}}$$

Constante de basicidad

Como consecuencia de estas reacciones con agua, las soluciones acuosas de sustancias covalentes moleculares como algunos ácidos o bases generan iones en la solución, por lo que también actúan como electrolitos.

Esto de arriba solo vale para ácidos y bases DÉBILES!

OBS: El EQUILIBRIO solo existe cuando el ácido o la base es DEBIL

## Clasificación de ácidos y bases en débiles o fuertes



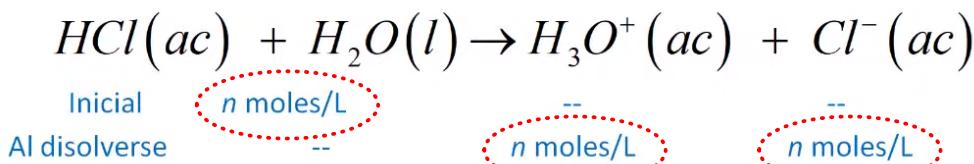
$> 10^{-2}$

Los ácidos para los que  $K_a$  presenta valores altos, se denominan "ácidos fuertes", aquellos para los que  $K_a$  presenta valores "pequeños", se denominan "débiles".

$< 10^{-2}$

En forma análoga, las bases pueden clasificarse en "fuertes" y "débiles".

- En los casos de un **ácido fuerte**, como HCl, una solución de **n moles/L** de ácido HCl generará **2n moles/litro** de iones.



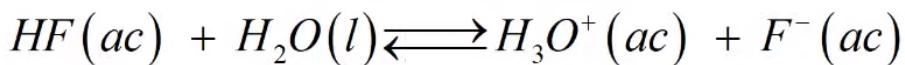
En los casos de un **ácido fuerte**, como HCl, una solución de **n moles/L** de ácido HCl generará **2n moles/litro** de iones.

Si la solución es muy muy muy diluida en agua ( $< 10^{-6}$ )

- \* ésto NO se respeta para el  $\text{H}_3\text{O}^+$  (porque existe en el  $\text{H}_2\text{O}$  donde se disuelve)
- \* SÍ se respeta para el  $\text{Cl}^-$  (porque no existe en el  $\text{H}_2\text{O}$  donde se disuelve)

Nota: En el  $\text{H}_2\text{O}$  hay iones hidronio siempre (en muy baja concentración)

Si se tratara de un **ácido débil** como HF, o de una **base débil** como NH<sub>3</sub>, una solución de **n moles/L** de esa sustancia generará bastante **menos de 2n moles/L** de iones.



Inicial	<i>n</i> moles/L	--	--
Al disolverse	<i>n</i> moles/L ≠ 0	< <i>n</i> moles/L	< <i>n</i> moles/L

En resumen

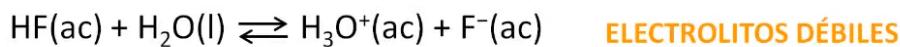
Como consecuencia de estas reacciones con agua, las soluciones acuosas de sustancias covalentes moleculares como algunos ácidos o bases **generan iones en la solución**, por lo que también actúan como **electrolitos**.

- En los casos de un **ácido fuerte**, como HCl, una solución de ***n* moles/L** de ácido HCl generará **2*n* moles/litro** de iones.



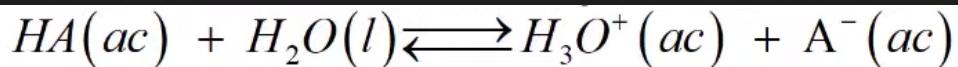
Conduce mejor la electricidad

- Si se tratara de un **ácido débil** como HF, o de una **base débil** como NH<sub>3</sub>, una solución de ***n* moles/L** de esa sustancia generará bastante **menos de 2*n* moles/L** de iones.



No conduce tan bien la electricidad

"Litio" = rompe

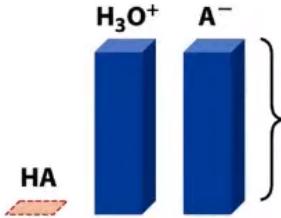


ACIDO FUERTE

Concentración de HA antes de la disociación  
[HA]<sub>0</sub>



~100% disociación

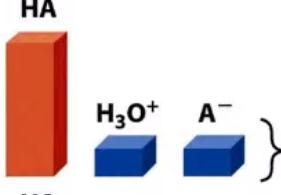


Concentraciones en el equilibrio  
[HA]<sub>eq</sub> [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>]<sub>eq</sub> [A<sup>-</sup>]<sub>eq</sub>

Para ACIDOS FUERTES, el grado de disociación es cercano al 100%

ACIDO DÉBIL

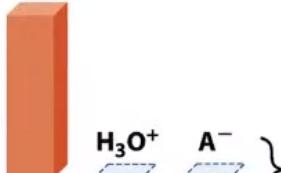
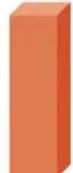
disociación parcial



Para ACIDOS DÉBILES, el grado de disociación es menor al 100%

ACIDO MUY DÉBIL

~0% disociación



Para ACIDOS MUY DÉBILES, el grado de disociación es cercano al 0%

## Concentración Analítica

$$C_0 = [A^-(ac)]_{eq.} + [HA(ac)]_{eq.}$$

↑  
Ácido Disociado      ↑  
Ácido no Disociado

Grado de disociación

$$\alpha_{A^-} = \frac{[A^-(ac)]_{eq.}}{C_0} \leftarrow$$

Disociado sobre el total.

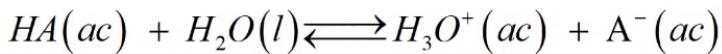
$$= \frac{[A^-(ac)]_{eq.}}{[A^-(ac)]_{eq.} + [HA(ac)]_{eq.}}$$

Para ácidos débiles

$$\alpha_{A^-} < 1 \quad (\text{se disocia menos que el total})$$

Para ácidos fuertes

$$\alpha_{A^-} = 1$$



$C_0$

$C_0(1-\alpha)$

$C_0 \cdot \alpha$

$C_0 \cdot \alpha$

$$C_0 = [A^-(ac)][AH]$$

$$Ka = \frac{[A^-(ac)][H_3O^+(ac)]}{[HA(ac)]} = \frac{(C_0 \cdot \alpha) \cdot (C_0 \cdot \alpha)}{C_0(1-\alpha)} = \frac{C_0^2 \cdot \alpha^2}{C_0(1-\alpha)}$$

$$Ka = \frac{C_0 \cdot \alpha^2}{(1-\alpha)}$$

$$Ka - \alpha Ka = C_0 \cdot \alpha^2 \Rightarrow C_0 \cdot \alpha^2 + \alpha Ka - Ka = 0$$

$$\alpha = \frac{-Ka \pm \sqrt{Ka + 4Ka \cdot C_0}}{2C_0}$$

$$Ka \approx \frac{C_0 \cdot \alpha^2}{1}$$

(si  $\alpha \ll 1$ )

$$\alpha \approx \sqrt{\frac{Ka}{C_0}}$$

A medida que diluyo el ácido se disocia más

Si diluyo una gota de un ácido muy débil (que se diluye poco) en una pileta olímpica llena de agua, entonces  $C_0$  tiende a cero, entonces alfa tiende a 1 (pues es su valor máximo) lo que nos dice que este ácido débil SÍ se disocia completamente.

Moraleja: Si diluyo el ácido débil en MUCHA agua, entonces éste se disocia completamente.

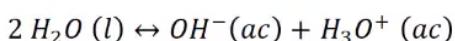
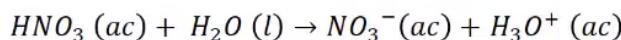
2 de Noviembre

### Problema 2

Calcule el pH de una solución de  $HNO_3$  0,1 M y de una solución de  $Ca(OH)_2$  0,01 M.

Cálculo de pH de una solución de  $HNO_3$  0,1 M

→ **ÁCIDO FUERTE**



$$pH = -\log [H_3O^+]$$

Balance de masa:  $C_a = 0,1 \text{ M} = [NO_3^-]$

Balance de carga:  $[H_3O^+] = [NO_3^-] + [OH^-]$

**Problema 2**

Calcule el pH de una solución de  $\text{HNO}_3$  0,1 M y de una solución de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  0,01 M.

Balance de masa:  $C_a = 0,1 \text{ M} = [\text{NO}_3^-]$

Balance de carga:  $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{NO}_3^-] + [\text{OH}^-]$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,1 \text{ M}$$

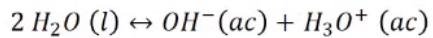
$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 0,1$$

$$\boxed{\text{pH} = 1,0}$$

*Concentración de Ácido*  
Puedo despreciar  $[\text{OH}^-]$

$$[\text{OH}^-] \ll [\text{NO}_3^-], [\text{H}_3\text{O}^+]$$

**VERIFICO EL DESPRECIO**



$$K_w(25^\circ\text{C}) = [\text{H}_3\text{O}^+].[\text{OH}^-] = 1,0 \cdot 10^{-14}$$

$$[\text{OH}^-] = 1,0 \cdot 10^{-14} / 0,1 = 1,0 \cdot 10^{-13} \text{ M}$$

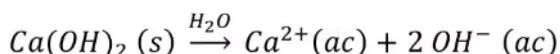
$$[\text{OH}^-] = 1,0 \cdot 10^{-13} \text{ M} \ll [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{NO}_3^-] = 0,1 \text{ M}$$

**Problema 2**

Calcule el pH de una solución de  $\text{HNO}_3$  0,1 M y de una solución de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  0,01 M.

Cálculo de pH de una solución de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  0,01 M

*BASE FUERTE*



Balance de masa:  $C_b = 0,01 \text{ M} = [\text{Ca}^{2+}]$

Balance de carga:  $[\text{H}_3\text{O}^+] + 2[\text{Ca}^{2+}] = [\text{OH}^-]$

$$2[\text{Ca}^{2+}] = [\text{OH}^-]$$

*Concentración de Base*  
es por el  $2^+$  del  $\text{Ca}^{2+}$

Reemplazamos  $[\text{Ca}^{2+}] = 0,01 \text{ M}$  y queda  $[\text{OH}^-] = 0,02 \text{ M}$

**VERIFICO DESPRECIO**

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log 0,02 = 1,7$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-12,3} \text{ M}$$

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

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 5,0 \cdot 10^{-13} \text{ M} \ll [\text{Ca}^{2+}] = 0,01 \text{ M}$$

$$\text{pH} = 14,0 - \text{pOH}$$

$$\boxed{\text{pH} = 12,3}$$

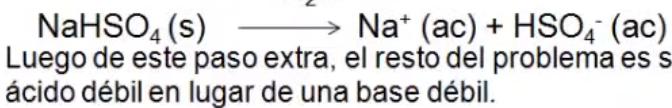
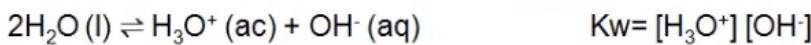
$$\ll [\text{OH}^-] = 0,02 \text{ M}$$

A mayor  $pK_a$   $\Rightarrow$  menor Constante  $K_a$

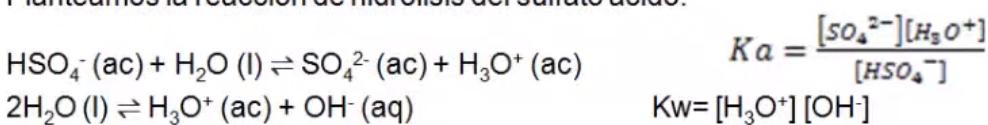
A mayor  $pK_b$   $\Rightarrow$  menor Constante  $K_b$

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]}$$
$$K_w = [H_3O^+][OH^-]$$

No podemos plantear un equilibrio para este compuesto, aunque seguirá presente el de autoproteólisis del agua:



Planteamos la reacción de hidrólisis del sulfato ácido:



## Resumen de reacciones de neutralización

Los casos más importantes



QI Aula 04

La **neutralización entre un ácido fuerte y una base fuerte** es completa ( $K_{eq}=10^{14}$ )

La solución resultante es **neutra**:  $pH=7$ ,  $[H^+]=[OH^-]$  (no hay hidrólisis)

La neutralización entre un **ácido débil y una base fuerte** es prácticamente completa si el ácido débil tiene una constante  $K_a$  mayor que  $\sim 10^{-8}$  ( $K_{eq}>10^6$ )

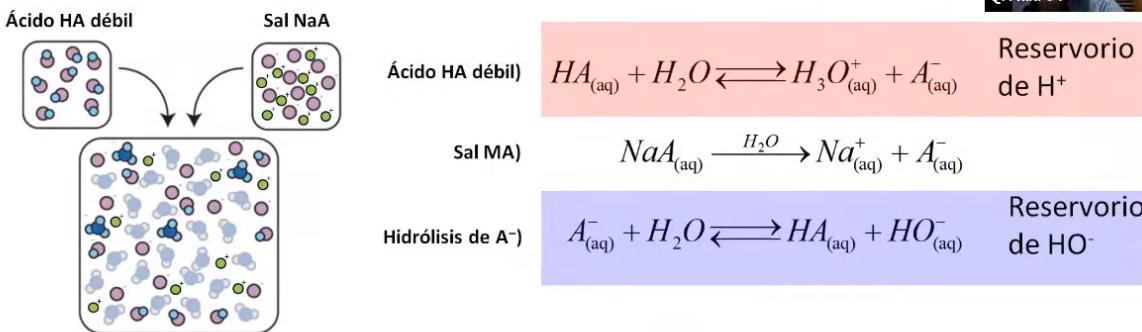
La solución resultante es **débilmente básica** por hidrólisis de la sal del ácido débil:  
 $pH>7$ ,  $[H^+] < [OH^-]$

La neutralización entre una **base débil y un ácido fuerte** es prácticamente completa si la base débil tiene una constante  $K_b$  mayor que  $\sim 10^{-8}$  ( $K_{eq}>10^6$ )

La solución resultante es **débilmente ácida** por hidrólisis de la sal de la base débil:  
 $pH<7$ ,  $[H^+] > [OH^-]$

# Buffers

Situación 2: mezclamos HA débil + sal NaA (sal de sodio en este ejemplo)



Ejemplo 1. Solución de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (ácido acético) +  $\text{NaCH}_3\text{COO}$  (acetato de sodio)

**ÁCIDO DÉBIL**

**SAL BASE CONJUGADA**

Ejemplo 2. Solución de  $\text{NH}_3$  (amoníaco) +  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (cloruro de amonio)

**BASE DÉBIL**

**SAL ACIDO CONJUGADO**

**SOLUCIONES  
REGULADORAS  
(BUFFERS)**

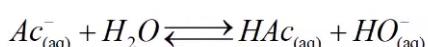
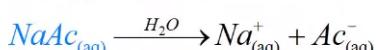
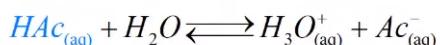


¿Cuál es el pH de una solución reguladora?

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

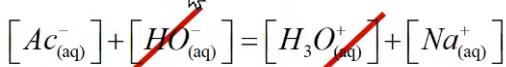


Los equilibrios que tenemos son:



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

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



Hidroxilo      Hidrógeno  
(Protón)

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

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**



pH de regulación

$$pH = pK_a + \log \frac{C_s}{C_a}$$

**Ecuación de  
Henderson-Hasselbach**

$$\text{si } C_a = C_s \Rightarrow pH = pK_a$$

Permite calcular el pH de un buffer si conocemos las concentraciones de sal y de ácido  
El pH del Buffer es el pH de regulación del mismo. En particular si  $C_s = C_a$   $pH = pK_a$



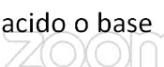
Validez: cuando es cierto que  $[\text{HO}^-] \ll C_a + C_s$  y que  $[\text{H}^+] \ll C_a + C_s$

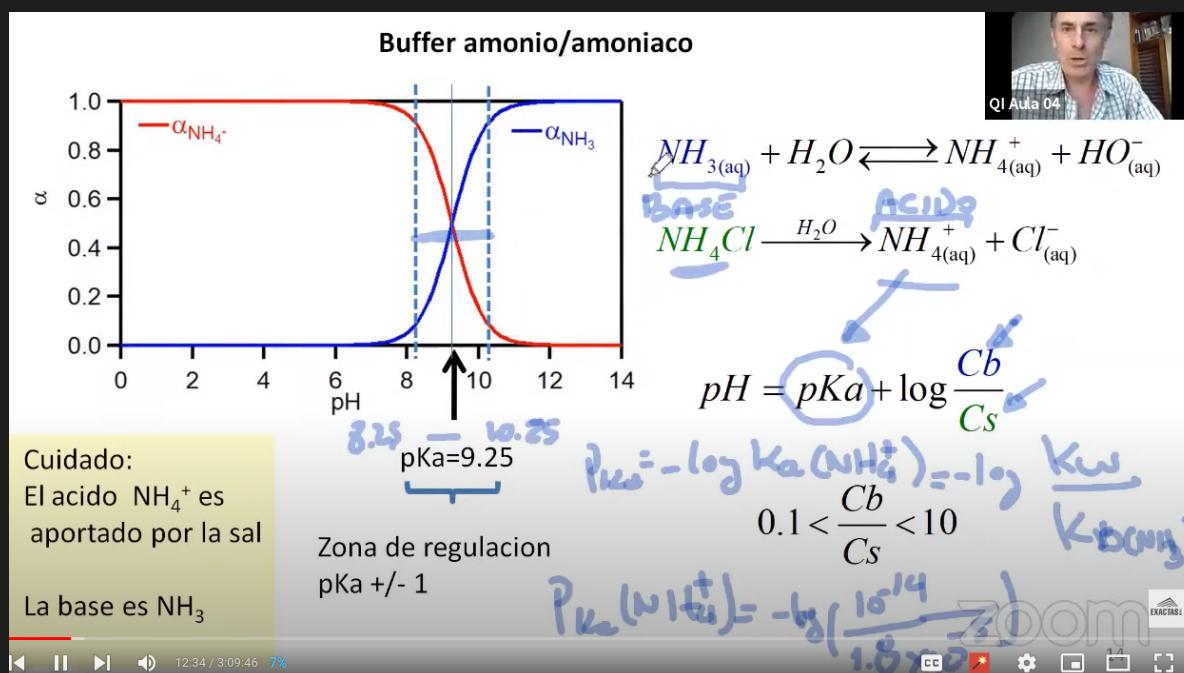
Esto deja de ser cierto si el ácido débil no es tan débil o si la base débil no es tan débil  
Buffers que regulan a pH muy bajo o muy alto.

La capacidad reguladora aumenta con la concentración del buffer

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

La capacidad reguladora desaparece cuando se agregan concentraciones de ácido o base fuerte similares a la concentración del buffer





**Soluciones reguladoras. ¿Cómo se preparan?**

- **Cantidades similares de la base débil y de la sal de su ácido conjugado**  
Ej.:  $\text{NH}_3$  (amoníaco) y  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (cloruro de amonio)

$\text{base} + \text{Sal (Ac. fuerte)} \rightarrow \text{Buffer}$  ||  $\left. \begin{array}{l} \text{NH}_{3(\text{aq})} + \text{HCl}_{(\text{aq})} \\ 0.2\text{M} \end{array} \right\} 100\text{ mL}$

- **Cantidades similares del ácido débil y de la sal de su base conjugada**  
Ej.:  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (ácido acético = HAc) y  $\text{NaCH}_3\text{COO}$  (acetato de sodio, NaAc)

$\text{Acido} + \text{Sal} \rightarrow \text{Buffer}$        $\left. \begin{array}{l} \text{HAc(ac)} + \text{H}_2\text{O(l)} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(\text{ac}) + \text{Ac}^-(\text{ac})$

**Ejemplo**  $\text{HAc(ac)} + \text{H}_2\text{O(l)} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(\text{ac}) + \text{Ac}^-(\text{ac})$

$\text{Ac}^-(\text{ac}) + \text{H}_2\text{O(l)} \rightleftharpoons \text{HAc(ac)} + \text{OH}^-(\text{ac})$

**+ HCl**       $\text{Acido} + \text{NaOH} \rightarrow \text{Buffer}$

$\text{HCl}(\text{ac}) + \text{H}_2\text{O(l)} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+(\text{ac}) + \text{Cl}^-(\text{ac})$

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

**+ NaOH**

$\text{NaOH}(\text{ac}) + \text{H}_2\text{O(l)} \rightarrow \text{Na}^+(\text{ac}) + \text{OH}^-(\text{ac})$

$\text{HAc(ac)} + \text{OH}^-(\text{ac}) \rightleftharpoons \text{Ac}^-(\text{ac}) + \text{H}_2\text{O(l)}$

\*Puedo partir de la sal y agregar ácido fuerte o parte del ácido débil y neutralizo la mitad con base fuerte.  
\*Puedo partir de la base débil amoniaco y agregar ácido fuerte (HCl) etc.

zoom 15 EXACTIS

Como la cantidad de NaOH es menor al Ácido, solo se neutraliza una cuarta parte del Ácido

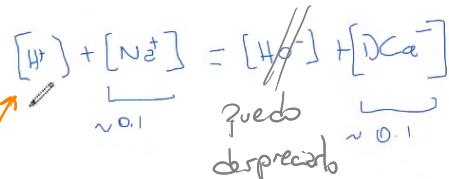
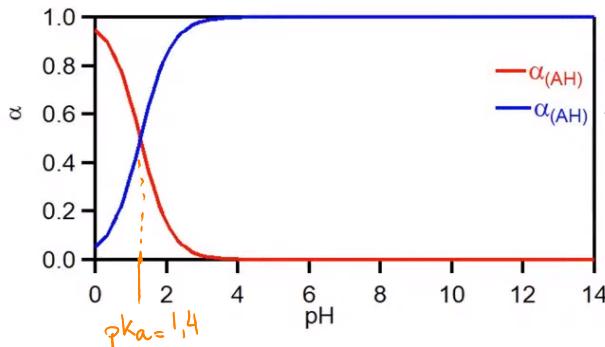
Cuando NO se neutraliza todo, tenemos que el  $\text{pH} = pK_a$

Cuando se neutraliza todo, sí tenemos que  $\text{pH} = pK_a$

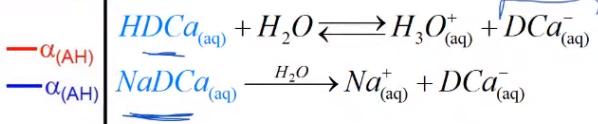
## ¿Cuándo no es valida esta aproximación?



Buffer ac. Dicloro-acetico/dicloro-acetato

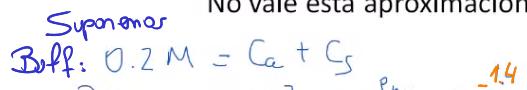


No lo puedo despreciar!



$$pH = pK_a + \log \frac{Cs}{Ca}$$

No vale esta aproximación



$$pH = pK_a + \log \frac{Cs}{Ca} = 1.4 - 1.4 = 0.039$$



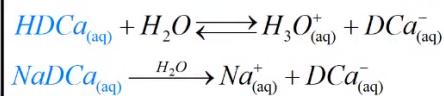
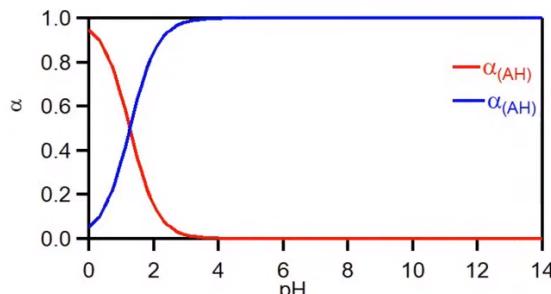
Zoom 16  
No es mucho más chico que 0,1 ó 0,2 M

Lo mismo pasa si el pKa está bien corrido a la derecha

## ¿Cuándo no es valida esta aproximación?



Buffer ac. Dicloro-acetico/dicloro-acetato



$$pH = pK_a + \log \frac{Cs}{Ca}$$

$$Ca + Cs = [\text{DCa}_{(\text{aq})}^-] + [\text{HDCa}_{(\text{aq})}]$$

$$Cs = [\text{Na}_{(\text{aq})}^+]$$

$$[\text{DCa}_{(\text{aq})}^-] + [\text{HO}_{(\text{aq})}^-] = [\text{H}_3\text{O}_{(\text{aq})}^+] + [\text{Na}_{(\text{aq})}^+] \quad [\text{DCa}_{(\text{aq})}^-] \approx [\text{H}_3\text{O}_{(\text{aq})}^+] + [\text{Na}_{(\text{aq})}^+] \quad \text{Zoom 17}$$

## ¿Cuándo no es valida esta aproximación?



$$Ca + Cs = [\text{DCa}_{(\text{aq})}^-] + [\text{HDCa}_{(\text{aq})}] \approx Cs + [\text{H}_3\text{O}_{(\text{aq})}^+] + [\text{HDCa}_{(\text{aq})}]$$

$$[\text{HDCa}_{(\text{aq})}] \approx Ca - [\text{H}_3\text{O}_{(\text{aq})}^+]$$

$$[\text{H}_3\text{O}_{(\text{aq})}^+] = Ka \frac{[\text{HDCa}_{(\text{aq})}]}{[\text{DCa}_{(\text{aq})}^-]} = Ka \frac{Ca - [\text{H}_3\text{O}_{(\text{aq})}^+]}{Cs + [\text{H}_3\text{O}_{(\text{aq})}^+]}$$

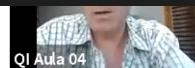
$$[\text{H}_3\text{O}_{(\text{aq})}^+] (Cs + [\text{H}_3\text{O}_{(\text{aq})}^+]) = Ka(Ca - [\text{H}_3\text{O}_{(\text{aq})}^+])$$

$$[\text{H}_3\text{O}_{(\text{aq})}^+]^2 + (Ka + Cs)[\text{H}_3\text{O}_{(\text{aq})}^+] - KaCa = 0$$

Hay que resolver la cuadrática



## Capacidad reguladora



- ✓ Se refiere a la **cantidad máxima de ácido o de base**, que se puede agregar antes de que la solución reguladora pierda su capacidad para resistir a cambios de pH.
- ✓ La **solución reguladora se “agota”**, cuando la mayor parte de la base débil ( $A^-$ ) se ha convertido en ácido conjugado ( $HA$ ), o cuando la mayor parte del ácido débil ( $HA$ ) se ha convertido en su base conjugada ( $A^-$ ).
- ✓ **Depende de las concentraciones analíticas:** relación  $\frac{[C_{\text{ácido}}]}{[C_{\text{base}}]}$  y de  $[C_{\text{base}}]$  y  $[C_{\text{ácido}}]$
- ✓ **Se observa que para una buena capacidad reguladora:**  $0,1 \leq \frac{[C_{\text{ácido}}]}{[C_{\text{base}}]} \leq 10$  (relación del 10%)

### Problema 10

a) Calcular el pH de una solución 0,169 M en  $\text{NH}_3$  y 0,183 M en  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . ¿Cuál es el ácido y cual la base?

b) Calcular el pH resultante de agregar 10 mL de HCl 0,1 M a 80 mL de la solución del punto anterior. ¿Está lo suficientemente concentrado?

Dato:  $K_b(\text{NH}_3) = 1,8 \times 10^{-5}$ .

$$0.1 < \frac{C_b}{C_s} < 10 \quad 0.9$$

a) **ECUACION DE HENDERSON-HASSELBACH**  $\rightarrow$   $\text{pH} = \text{pKa} + \log(C_b/C_a)$  o ANALOGAMENTE:

$$\text{Ka} = \text{Kw}/\text{Kb} = 10^{-14} / (1,8 \cdot 10^{-5}) = 5,56 \cdot 10^{-10}$$

$$\text{pOH: } \text{pOH} = \text{pKb} + \log(C_a/C_b)$$

$$\text{pKa} = -\log(5,56 \cdot 10^{-10}) = 9,25$$

*Corroborar el desprecio:*  
 $[\text{HO}^-] \ll \text{Ca} + \text{Cb}$  y que  $[\text{H}^+] \ll \text{Ca} + \text{Cb}$

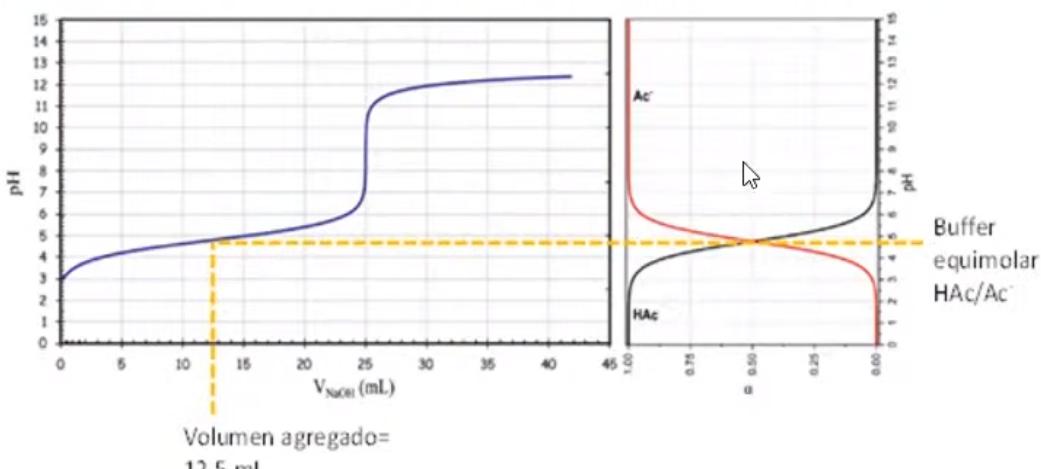
$$\text{pH} = 9,25 + \log(0,169\text{M}/0,183\text{M}) = 9,17$$

$$\text{Cb} + \text{Cs} = 0,169 \text{ M} + 0,183 \text{ M}$$

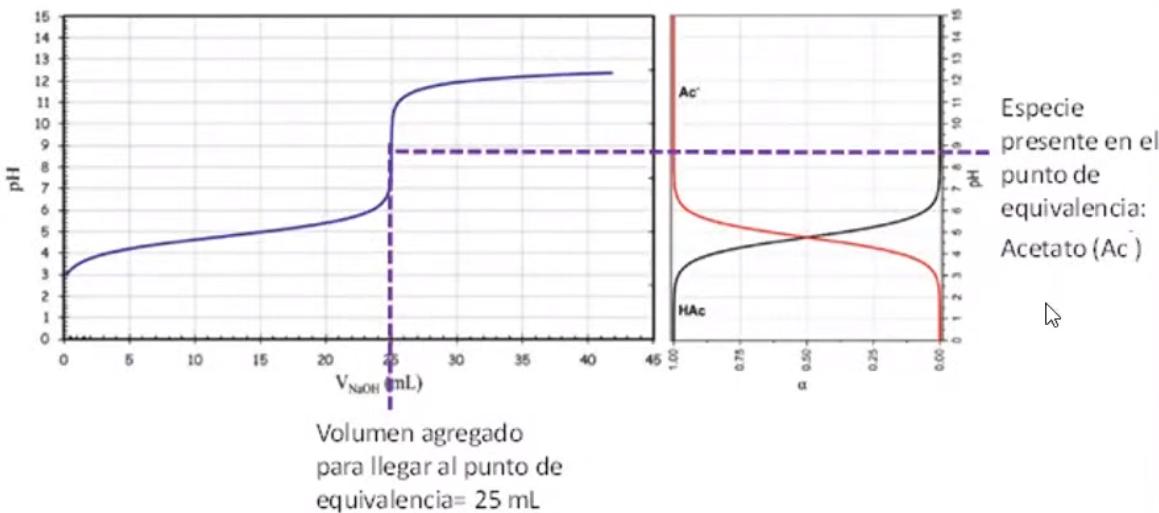
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 6,76083\text{E}-10$$

$$[\text{HO}^-] = 1,47911\text{E}-05$$

- a) Haciendo uso del diagrama de especiación del ácido acético, el cual se presenta de forma tal que las escalas de pH de ambos gráficos coincidan. ¿Cuáles son las especies predominantes del ácido acético en la curva de titulación para un  $V_{\text{NaOH}} = 12,5\text{mL}$ ? ¿Por qué la curva de titulación no presenta cambios significativos de pH en torno a dicho volumen?



- b) Calcule el volumen de NaOH necesario para alcanzar el punto de equivalencia de la titulación. ¿En qué zona de la curva de titulación se ubica dicho valor?



QGI 1 - Clase 9 de Noviembre 2021

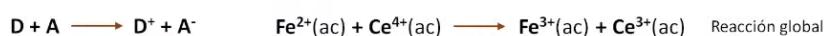
### ¿Qué es una reacción redox?



Reacción química que (al menos formalmente) involucra una paso de **transferencia electrónica** desde un **agente reductor** hacia una especie aceptora, pero no necesariamente rupturas o formación de enlaces:



La reacción global se puede ver en dos partes:



Hemireacción de oxidación: (pérdida de e<sup>-</sup>)



Hemireacción de oxidación (pérdida de e<sup>-</sup>) (un par redox)

Hemireacción de reducción: (ganancia de e<sup>-</sup>)



Hemireacción de reducción (ganancia de e<sup>-</sup>) (otro par redox)

✓ **Oxidación:** aumento del número de oxidación (pérdida de e<sup>-</sup>)

✓ **Reducción:** disminución del número de oxidación (ganancia de e<sup>-</sup>)



# Número de oxidación



## ¿Qué información proporciona?

Es una medida de cuán oxidado (o reducido) está un elemento en un compuesto

## ¿Qué es?

El número de oxidación en una especie coordinada es la carga que tendría si se removieran todos los ligandos así como los pares de electrones compartidos con el átomo central

(operación imaginaria: *exagera desplazamiento electrónico en enlaces covalentes polares como si fueran iónicos*)

## ¿Cómo se calcula?

Mediante una serie de reglas simples:

1. Para cualquier átomo en su estado elemental  $\text{Nº}_{\text{ox}} = 0$
2. Flúor en todos sus compuestos  $\text{Nº}_{\text{ox}} = -1$
3. Metales alcalinos en todos sus compuestos  $\text{Nº}_{\text{ox}} = +1$
4. Metales alcalino-térreos en todos sus compuestos  $\text{Nº}_{\text{ox}} = +2$
5. Elementos de grupo 13 o IIIA (excepto B) en todos sus compuestos  $\text{Nº}_{\text{ox}} = +3$
6. Oxígeno tiene en Gral.  $\text{Nº}_{\text{ox}} = -2$ ; excepto en peróxidos ( $\text{Nº}_{\text{ox}} = -1$ ), superóxidos ( $\text{Nº}_{\text{ox}} = -0.5$ ) o unido a F ( $\text{Nº}_{\text{ox}} = +2$ )
7. Hidrógeno  $\text{Nº}_{\text{ox}} = +1$ ; excepto en hidruros metálicos ( $\text{Nº}_{\text{ox}} = -1$ )
8. Halógenos en compuestos binarios tienen en gral.  $\text{Nº}_{\text{ox}} = -1$ ; en anhídridos (con O)  $\text{Nº}_{\text{ox}} = +1, +3, +5, +7$
9. En compuestos covalentes se asigna  $\text{Nº}_{\text{ox}} < 0$  al átomo más electronegativo y todos los demás son positivos
10. En un compuesto la suma de los  $\text{Nº}_{\text{ox}}$  de los elementos (multiplicados por su atomicidad) es igual a la carga neta

Ejemplo:



$$2 \times \text{Nº}_{\text{ox}}(\text{Li}) + 4 \times \text{Nº}_{\text{ox}}(\text{O}) + \text{Nº}_{\text{ox}}(\text{S}) = 0$$
$$\text{Nº}_{\text{ox}}(\text{S}) = +6$$

zoom  
EXACTAS

Clave: Tener la ecuación química BIEN BALANCEADA

## Igualación de reacciones redox

Método del ión-electrón: útil para balancear reacciones redox en solución



✓ Disociar todo lo disociable



✓ Asignar números de oxidación

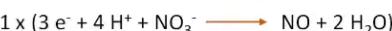


✓ Identificar oxidante y reductor

oxidación



✓ Escribir ambas hemireacciones



✓ Balancear los átomos ≠ H, O



Medio ácido



✓ Balancear O sumando  $\text{H}_2\text{O}$



✓ Balancear H sumando  $\text{H}^+$  (el doble que  $\text{H}_2\text{O}$ )

✓ Balancear cargas sumando  $\text{e}^-$

Pregunta: Cuantos moles de electrones se intercambian en la reacción?

zoom  
EXACTAS

## Método del ión-electrón



✓ Disociar todo lo disociable

✓ Asignar números de oxidación

✓ Identificar oxidante y reductor

✓ Escribir ambas hemireacciones

✓ Balancear los átomos ≠ H, O

Medio ácido

✓ Balancear O sumando  $\text{H}_2\text{O}$

✓ Balancear H sumando  $\text{H}^+$  (el doble que  $\text{H}_2\text{O}$ )

Medio alcalino

✓ Sumo n moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  por cada n átomos de O en exceso

✓ Sumo n iones  $\text{OH}^-$  del ambos lados

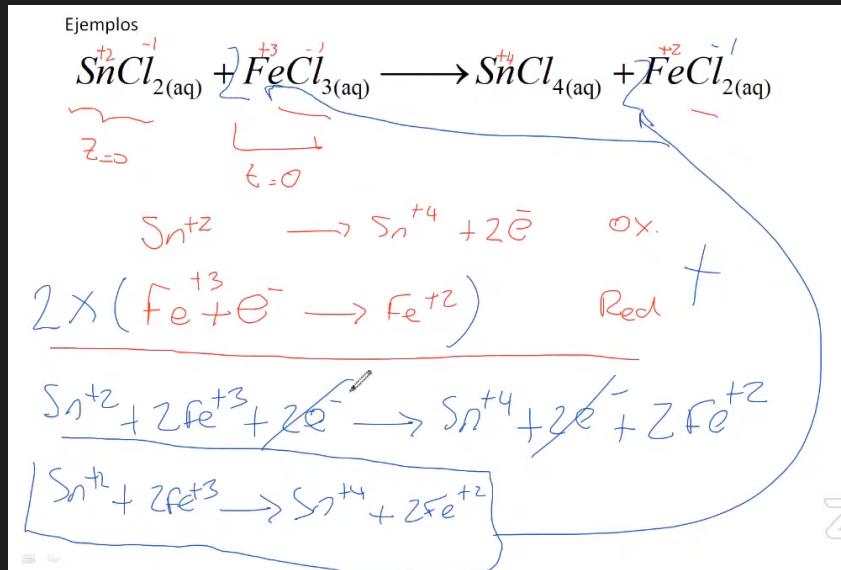
✓ Balancear cargas sumando  $\text{e}^-$

✓ Balancear  $\text{e}^-$  intercambiados

✓ Sumar hemireacciones

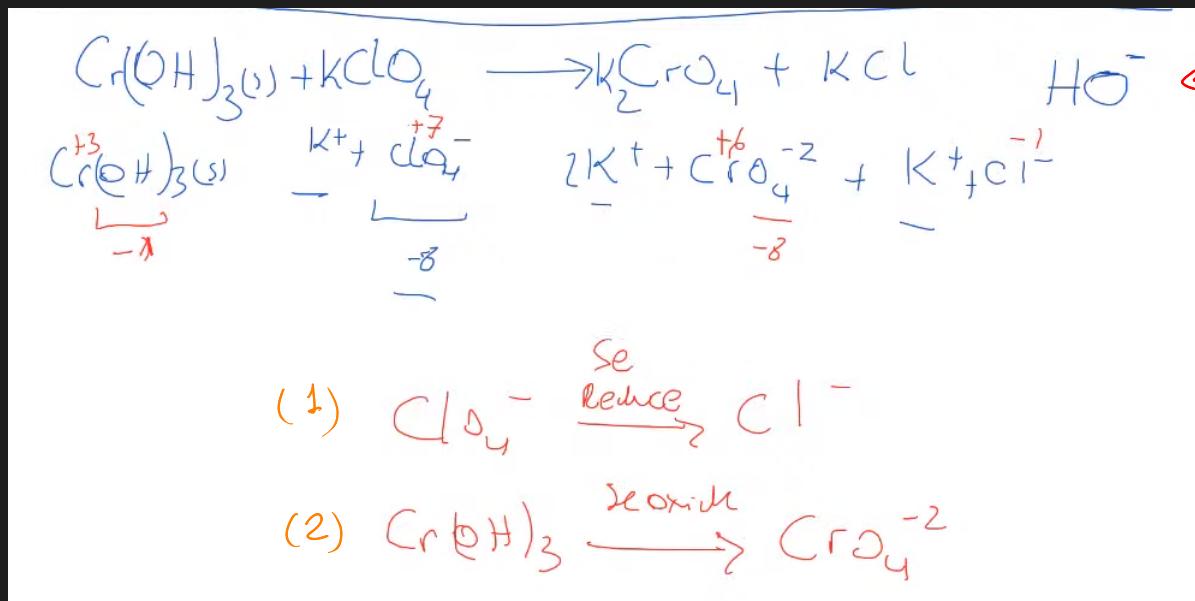
✓ Sumar contraíones

zoom  
EXACTAS



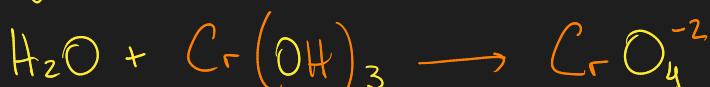
$\hookrightarrow n = 2 e^-$  intercambiador.

en medio Básico!

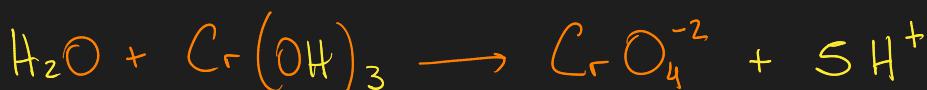


Balanceso (2)

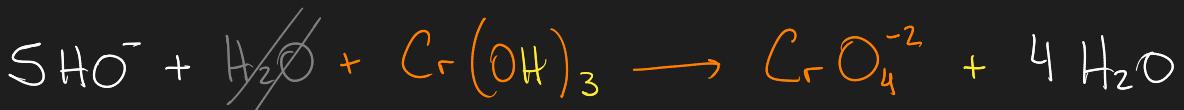
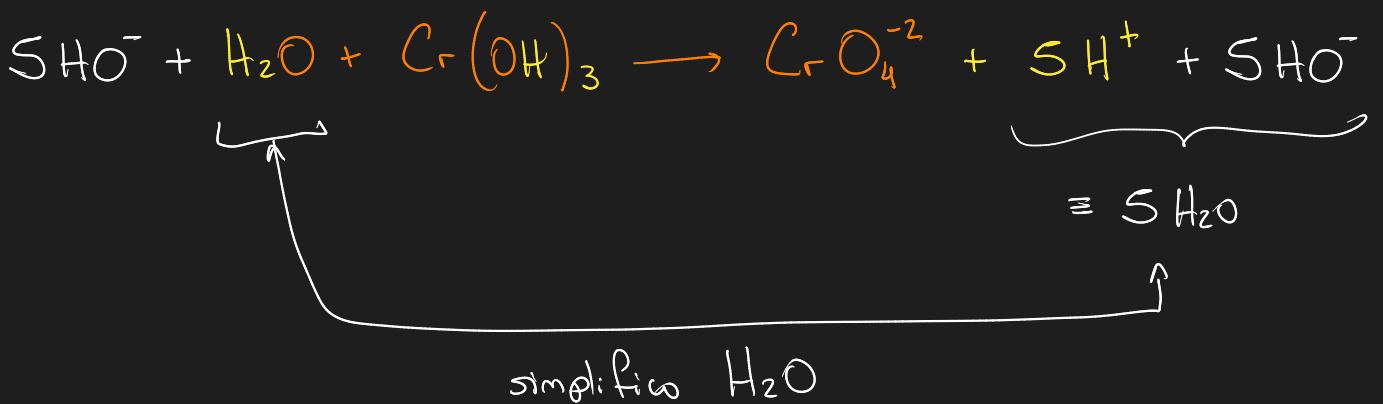
agregó  
•) Primero los Oxígenos



•) Pero ahora agregué Hidrógenos de un lado

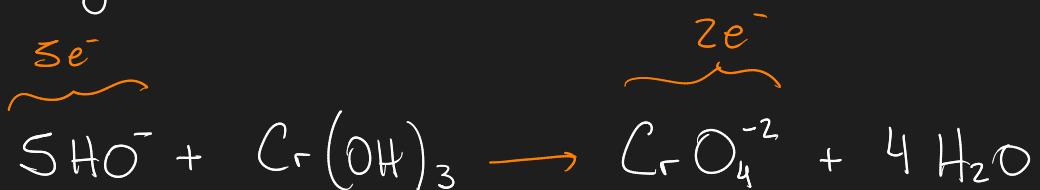


•) Pero estaba en medio básico! ( $OH^-$ )



• Elementos Balanceados? ✓

• Cargas Balanceadas? No

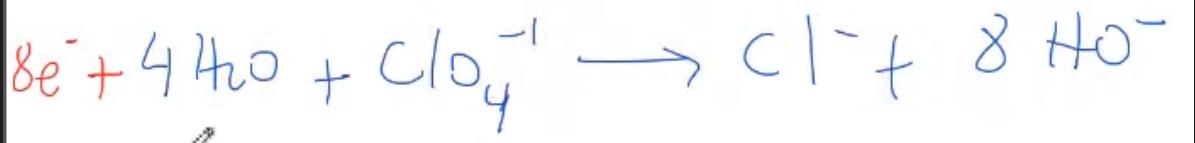
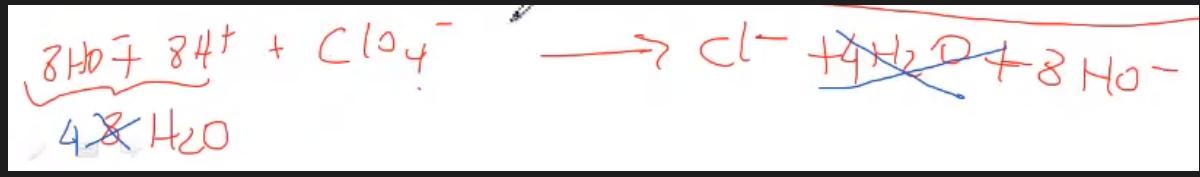


Balances:

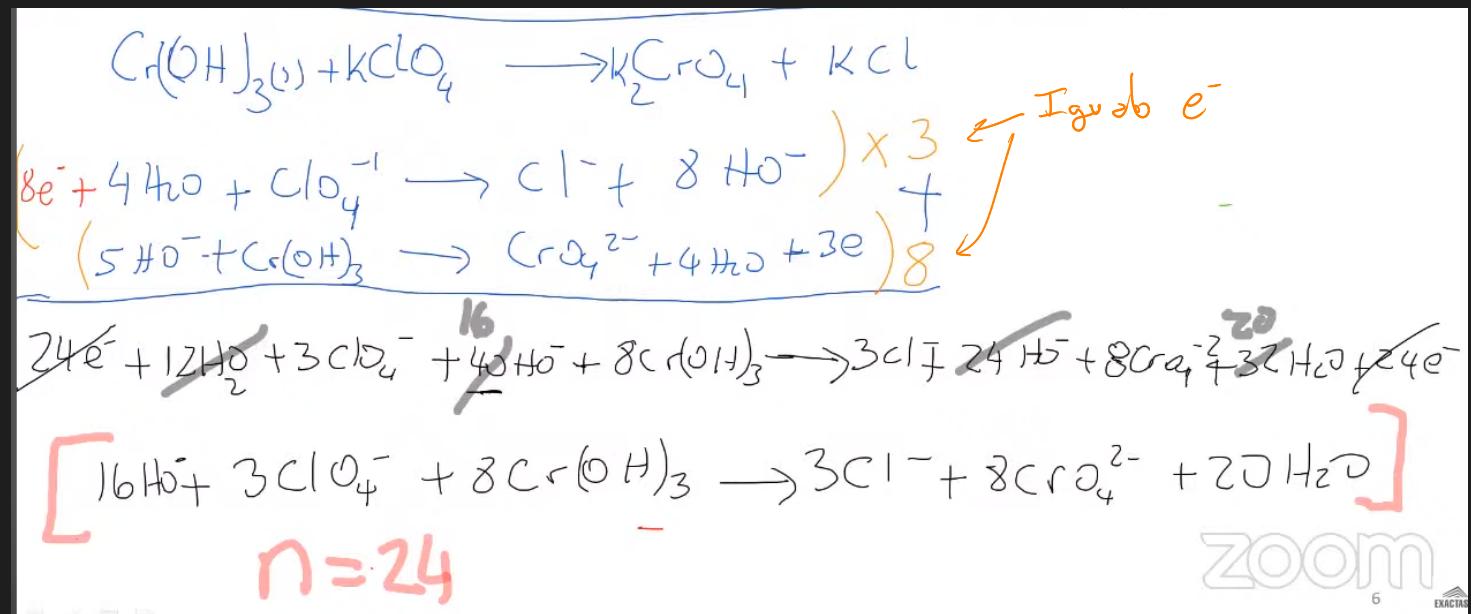


• Cargas Balanceadas? ✓

Balances (1) de la misma forma.

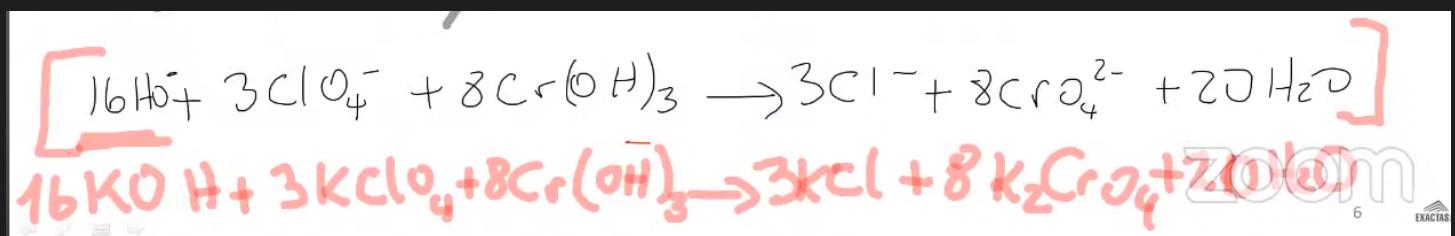


Luego de este lado por se reduce



Lado del  $8\text{e}^-$ . 3 o del  $3\text{e}^-$ . 8 el igualar.

Como esto fue en un medio básico (alcalino), en realidad ésto queda:

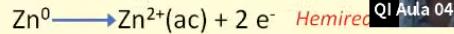


Si estuviéramos en un medio ACIDO no tendríamos que sumar  $\text{H}^-$  de los dos lados

## Spontaneidad de las reacciones redox

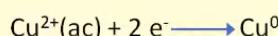


Reacción global



Hemired

QI Aula 04



Hemireacción de reducción

$$\Delta G = G_{\text{Productos}} - G_{\text{Reactivos}} < 0 \leftarrow \text{Reacción Espontánea}$$

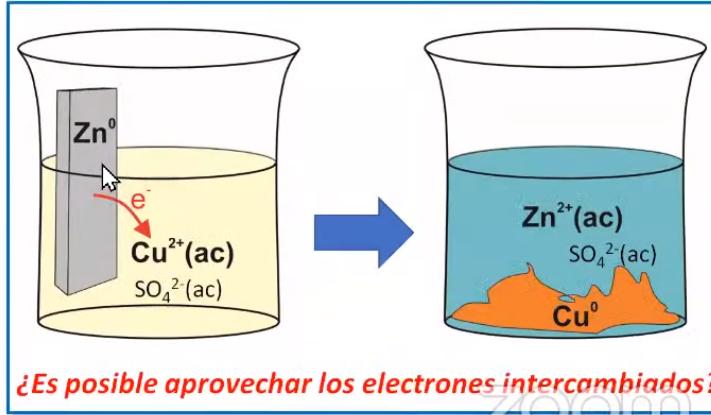
$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q < 0$$

Gases: 1 bar  
Soluciones: 1M  
Sólidos/Liq. Puros: ellos mismos

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} < 0$$

Elección de las especies químicas

Elección de las concentraciones



$\Delta G < 0$  : Reacción Espontánea

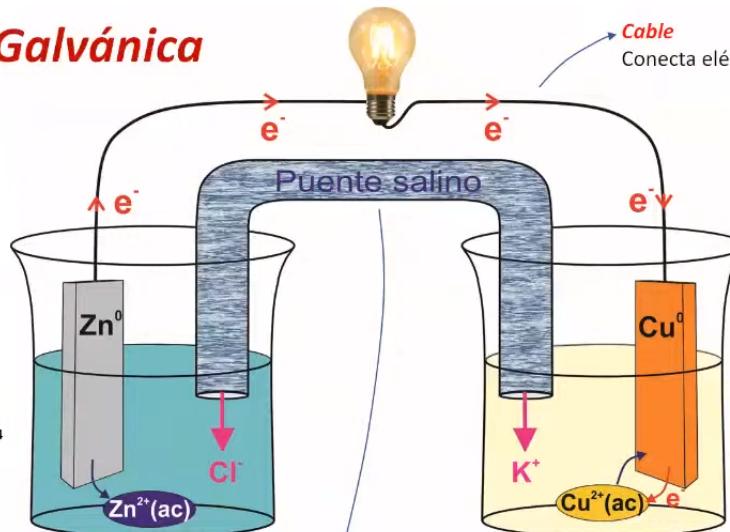
¿Es posible aprovechar los electrones intercambiados?



### Pila o Celda Galvánica

(pila de Daniell, 1836)

**Hemicelda 1**  
Solución acuosa de  $\text{ZnSO}_4$   
+  
Chapa de  $\text{Zn}^0$



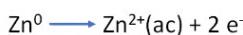
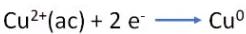
Cable  
Conecta eléctricamente ambas hemiceldas

**Hemicelda 2**  
Solución acuosa de  $\text{CuSO}_4$   
+  
Chapa de  $\text{Cu}^0$

**Puente salino**  
Hidrocoloide (gelatina) con alta concentración de electrolito (p.ej. KCl)



## Pilas o Celdas galvánicas



Recordar esto

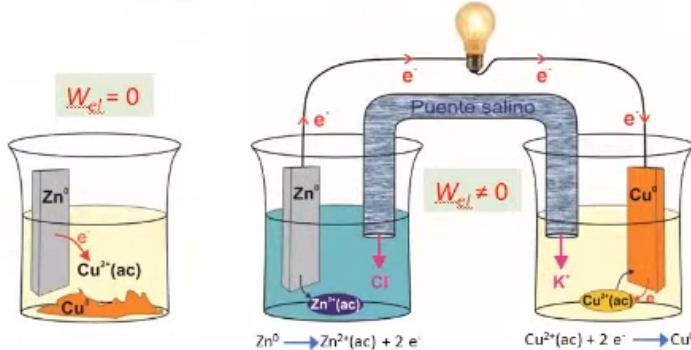
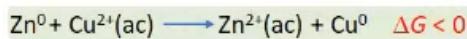
Derecha  
Cátodo  
Positivo  
Reducción

**zoom**  
10  
EXACSI

El trabajo NO es función de estado (depende de la forma en que sucede el proceso)

Delta G SI es función de estado

## Pila o Celda galvánica



Dispositivo que permite aprovechar los electrones intercambiados en una reacción redox **espontánea** para realizar **trabajo eléctrico**

¿Cuánto **trabajo eléctrico** puede entregar la pila?

Trabajo eléctrico entregado

$$W_{\text{electr}} = -q \Delta E$$

Cantidad de carga que circuló

Diferencia de potencial eléctrico entre dos puntos del circuito

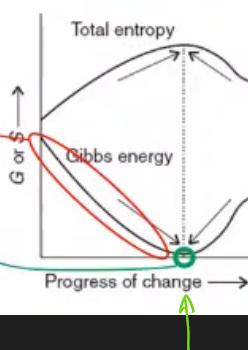
$$q = nF$$

Moles de e<sup>-</sup> intercambiados por mol de reacción

Cte. de Faraday: carga de 1 mol de e<sup>-</sup> ( $F = 96500 \text{ C/mol}^{-1}$ )

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

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



$$q = K : \text{pila ego fede}$$

obs: Si abro el circuito, esta reacción se detiene!

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

P y T constantes



QI Aula 04

$$\Delta G = \Delta U + \Delta(PV) - T\Delta S$$

$$\Delta U = q + W$$

$$\Delta G = q + W_{\text{exp-comp}} + W_{\text{electrico}} + P\Delta V + V\Delta P - T\Delta S$$

A P=constante... Y equilibrio mecanico (Pext=P)

$$\Delta G = q - P\Delta V + W_{\text{electrico}} + P\Delta V - T\Delta S$$

$$\Delta S = \frac{q_{\text{rev}}}{T}$$

$$\Delta G = q + W_{\text{electrico}} - T\Delta S$$

Y en condiciones reversibles...

$$\Delta G = q^{\text{rev}} + W_{\text{electrico}}^{\text{rev}} - T\Delta S$$

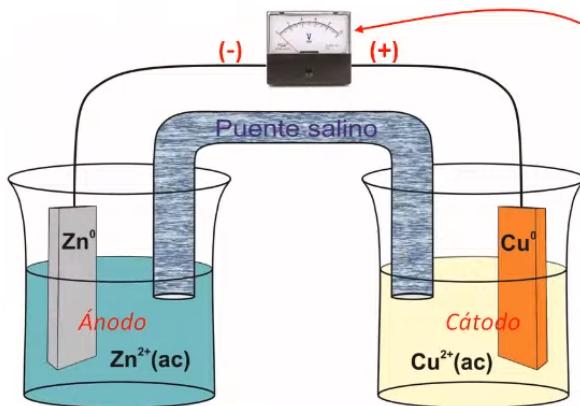
$$\Delta G = W_{\text{electrico}}^{\text{rev}}$$



P y T constantes, proceso reversible

Para reacciones ReDox tengo OTRO criterio de ESPONTANEIDAD más fácil de medir que Delta G

### Pilas o Celdas galvánicas



Conecto los electrodos a un voltímetro ideal (resistencia infinita)



✓ Obtengo una lectura directa de la diferencia de potencial (fuerza electromotriz) de la pila:

$$\Delta E = E_{\text{Catodo}} - E_{\text{Anodo}}$$

✓ La resistencia infinita me garantiza proceso reversible, de modo que:

$$W_{\text{electrico}}^{\text{reversible}} = -q\Delta E = -nF\Delta E$$

Moles de e⁻ intercambiados por mol de reacción

Cte. de Faraday: carga de 1 mol de e⁻ (F = 96500 C mol⁻¹)

Importante: la máxima cantidad de trabajo eléctrico que puede entregar la pila corresponde al  $\Delta G$  del proceso reversible

$$\Delta G = W_{el}^{\text{rev.}} = -q\Delta E = -nF\Delta E$$

$$\Delta G < 0 \Leftrightarrow \Delta E > 0$$

Proceso espontáneo

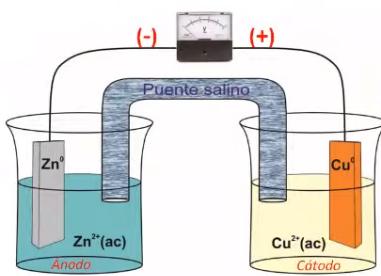


Para reacciones ReDox tengo OTRO criterio de ESPONTANEIDAD más fácil de medir que Delta G

$$\begin{array}{l} \Delta G^\circ \\ \Delta E^\circ \end{array} \leftarrow \text{Condiciones estándar}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} P = 1 \text{ bar} \\ C^\circ = 1 M \text{ soluto} \end{array} \right.$$

## Pilas o Celdas galvánicas



Trabajo eléctrico reversible

En general

$$\Delta G = W_{el}^{rev.} \rightarrow \Delta G = -nF\Delta E$$

donde  $\Delta E = E_{Catodo} - E_{Anodo}$

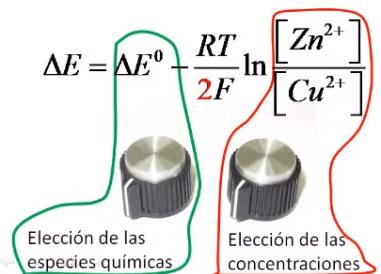
En condiciones estándar  
( $p = 1$  bar o  $C = 1M$ , según corresponda)

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

y  $\Delta E^0 = E_{Catodo}^0 - E_{Anodo}^0$



Además  $\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q \rightarrow -nF\Delta E = -nF\Delta E^0 + RT \ln Q$



Para  $T = 298 K$  se puede reescribir:

$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{0.059}{n} \log_{10} Q$$

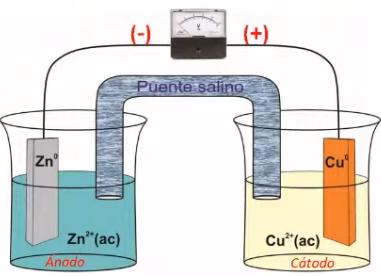
reordenando

**Ecuación de Nernst:**

14

EXACSI

## Pilas o Celdas galvánicas



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

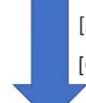
$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{RT}{2F} \ln \left[ \frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]} \right]$$

$$\Delta G < 0 \rightarrow \Delta E > 0$$

$$\Delta E^0 > \frac{RT}{2F} \ln \left[ \frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]} \right]$$

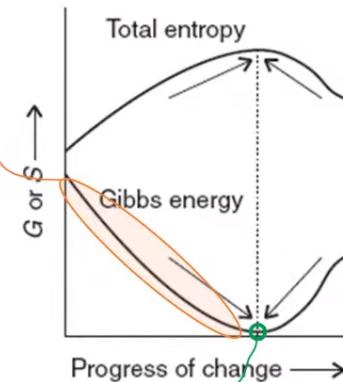
- ✓ Proceso espontáneo
- ✓ La pila funciona



$$\Delta G = 0 \rightarrow \Delta E = 0$$

$$\Delta E^0 = \frac{RT}{2F} \ln \left[ \frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]} \right]_{eq.}$$

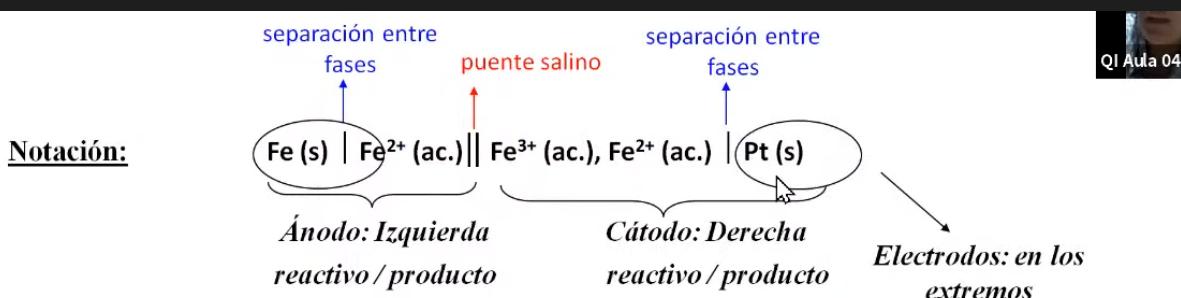
- ✓ Equilibrio
- ✓ La pila NO funciona (agotada)



**zoom**

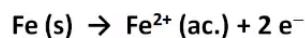
15

EXACSI



### Hemirreacciones:

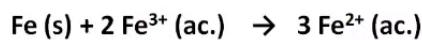
**Ánodo: Oxidación**



**Cátodo: Reducción**



### Reacción Global:



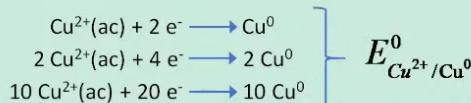
## Potenciales de reducción



Es una medida de la **tendencia termodinámica de una especie a reducirse**  $\Delta G^0 = -nF\Delta E^0$

Cuanto más positivo sea  $E_{M^{z+}/M^{(z-n)+}}^0$  mayor será la tendencia de  $M^{z+}$  a reducirse (es decir que será mejor oxidante)

Es una **magnitud intensiva**: mide la variación de energía libre por unidad de carga intercambiada:



- ✓ Conceptualmente similar a la EUE, excepto que las condiciones son diferentes

- ✓ Para relacionar ambas magnitudes se requiere un ciclo termodinámico

En algunos casos simples se puede establecer una relación mas o menos directa:

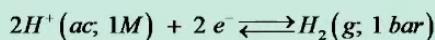
P./Ej. para iones metálicos en Sn. Acuosa una mayor electropositividad (y mayor EUE) corresponde a menor  $E_{\text{red}}$

## Escala de potenciales estándar de reducción



No puedo medir el valor absoluto de  $E_{\text{red}}^0$

Elijo una "par" redox como cero arbitrario:



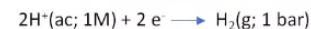
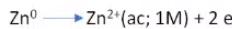
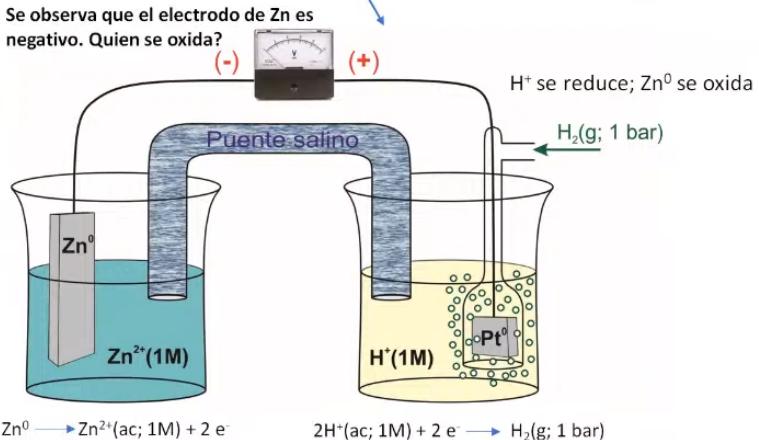
$$E_{H^+/H_2}^0 = 0,000V$$

Comparo todas las posibles "pares" redox contra el Cero arbitrario para construir una escala (tabla)

Conecto el ENH al polo (+)

Si  $\Delta E > 0 \rightarrow$  la reacción es espontánea

Se observa que el electrodo de Zn es negativo. Quién se oxida?



Electrodo normal de hidrógeno

$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{RT}{nF} \ln Q = \Delta E^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{Zn}^{2+}] p_{H_2}}{[\text{H}^+]^2} = \Delta E^0 = E_{H^+/H_2}^0 - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0}^0$$

**zoom**  
EXACTAS  
19

$Q = 1$   
(estado estándar)

$Q = 1$   
(estado estándar)

Electrodo normal de hidrógeno

$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{RT}{nF} \ln Q = \Delta E^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{Zn}^{2+}] p_{H_2}}{[\text{H}^+]^2} = \Delta E^0 = E_{H^+/H_2}^0 - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0}^0$$

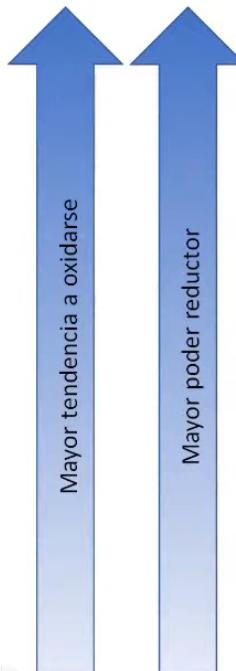
Cero arbitrario

**zoom**  
EXACTAS  
19

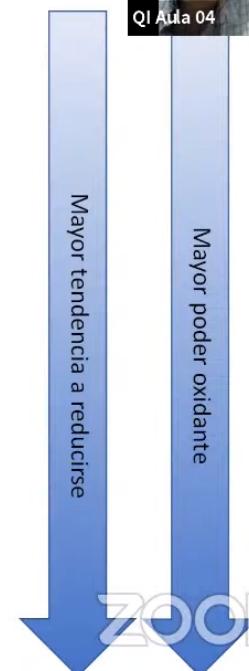
## Escala de potenciales estándar de reducción



QI Aula 04



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 <i>equilibrio</i>
$\text{S (s)} + 2\text{H}^+ (\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{S (s)}$	+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
$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^- (\text{aq})$	+1,36



## Pilas

$$\Delta G \leq W_{EL}$$

### Condiciones reversibles

El voltímetro tiene una resistencia infinita  $\Rightarrow$  la corriente que circula es despreciable

$$\Delta G = W_{el}^{rev.} = -nF \Delta E$$

$$\Delta E = -\frac{\Delta G}{nF}$$

### Condiciones irreversibles

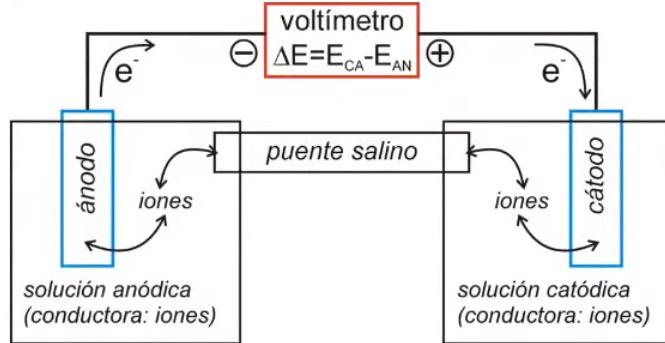
El motor toma una corriente importante  $\Rightarrow$  circula una corriente no despreciable

$$\Delta G \cancel{W}_{EL} = -nF \Delta E$$

$$\Delta E < -\frac{\Delta G}{nF}$$

Obtengo una FEM menor, dependiendo de cuán irreversible es el proceso.

## Resumen

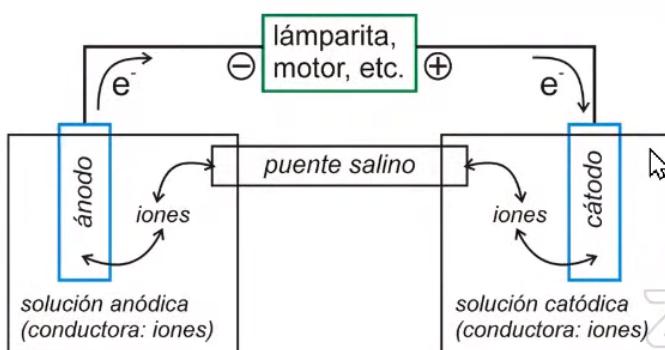


$$\Delta E = i \cdot R$$

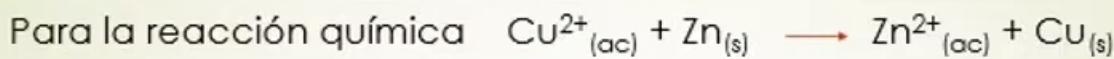
$$\frac{\Delta E}{R} = i$$

$$R \rightarrow \infty$$

$$i \rightarrow 0$$



zoom  
23



a) Calcule la relación de concentraciones  $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{Zn}^{2+}]$  que se obtiene cuando se alcanza el equilibrio de la reacción a 25 °C.

Recordar !  $\hookrightarrow$  Equilibrio significa que

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta G = 0 \\ \Delta E = 0 \\ Q = K \end{array} \right.$$

Ecación de Nernst

$$\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{RT}{zF} \cdot \ln Q$$

(en Voltz)

$$Q = \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

$$\Rightarrow \Delta E = \Delta E^\circ - \frac{RT}{zF} \cdot \ln \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

↑ se puede llamar  $n$ : n° de e<sup>-</sup> intercambiados

Busca relaciones de concentración.

Despejo

$$\ln \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} = \Delta E^\circ \cdot \frac{zF}{RT}$$

$$\frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} = e^{\Delta E^\circ \cdot \frac{zF}{RT}}$$

Quiero  $\text{Cu}^{2+}$  en el numerador

$$\frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}]} = e^{-\Delta E^\circ \cdot \frac{zF}{RT}}$$

Busco  $\Delta E^\circ$  y  $z$   
 C  $e^-$  intercambiables.

Para ver los hemi-reacciones



Para  $\Delta E^\circ$  busco en una tabla  $\Delta E_{\text{red}}^\circ$  de celdas:

$$\Delta E^\circ = \underbrace{\Delta E_{\text{red}}^\circ(\text{Reduc})}_{\text{Cu}} - \underbrace{\Delta E_{\text{red}}^\circ(\text{Oxida})}_{\text{Zn}} \quad \begin{matrix} \curvearrowleft \\ \text{Pierde } e^- : \text{Aumenta nro} \\ \text{de oxidación.} \end{matrix}$$

Volumen, calculo

$$\frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}]} = e^{-\Delta E^\circ \cdot \frac{zF}{RT}} \approx 4,38 \cdot 10^{-38}$$

Obs:

$$K = \frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]} \approx 2,28 \cdot 10^{37}$$

↑ es enorme!

⇒ la reacción es casi  
completa.

b) ¿Cuánto vale  $\Delta G^\circ$  para esta reacción a 25 °C?

$$\Delta G = -zF \cdot \Delta E$$

Como ya tengo  $\Delta E^\circ \Rightarrow$  Tengo  $\Delta E$  puer ser igual  
por cond. estándar.

Otras formas

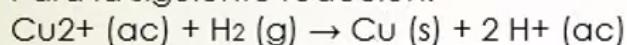
$$\Delta G^\circ = -RT \cdot \ln K$$

Con  $K = \frac{[Zn^{2+}]_{eq}}{[Cu^{2+}]_{eq}}$

### Problema 7

Asumo 25°C

Para la siguiente reacción:



a) Calcule  $\Delta E$  para pH = 1, 3 y 5 si  $[\text{Cu}^{2+}] = 1 \text{ M}$  y  $P(\text{H}_2) = 1 \text{ bar}$

b) Describa cualitativamente la tendencia hallada.

c) ¿Podría haber predicho la tendencia sin hacer uso de la ecuación de Nernst? ¿Qué explicación propondría?

a) Nernst

$$\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{RT}{nF} \cdot \ln \left( \frac{[H^+]^2}{[\text{Cu}^{2+}](P_{\text{H}_2})} \right)$$

! Recuerda 2 H<sup>+</sup>  
ó z mejor de fijar

Tabla

$$\Delta E^\circ = \Delta E^\circ_{\text{red Red}} - \Delta E^\circ_{\text{red Oxid}} = 0,34$$

$\text{Cu}$   $\text{H}$

$$n \Rightarrow \begin{array}{l} \text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu} \\ \text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2e^- \end{array} \} \Rightarrow n = 2$$

Atenti!

$$\text{Si } \text{pH} = 1 \Rightarrow \text{como } \text{pH} = -\log [H^+] \Rightarrow 1 = -\log [H^+]$$

log base 10!

$$\Rightarrow -1 = \log x$$

$$10^{-1} = x$$

• Si  $pH = 3 \Rightarrow$  como  $pH = -\log [H^+] \Rightarrow 3 = -\log [H^+]$   
 $10^{-3} = [H^+]$

• Si  $pH = 5 \Rightarrow$  como  $pH = -\log [H^+] \Rightarrow 5 = -\log [H^+]$   
 $10^{-5} = [H^+]$

Solo basta reemplazar ecá →

$$\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{RT}{nF} \cdot \ln \left( \frac{[H^+]^2}{[Cu^{2+}] (pH)} \right)$$

Diferencia de Potencial (o f.e.m)

1  $\Rightarrow \Delta E = 0,399 \checkmark$

3  $\Rightarrow \Delta E = 0,517 \checkmark$

5  $\Rightarrow \Delta E = 0,635 \checkmark$

Recordar  $\ddot{\phi}$ :

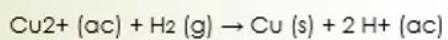
$$\uparrow pH \Rightarrow \downarrow [H^+] \Rightarrow \uparrow \Delta E \Rightarrow \downarrow \Delta G$$

Se favorece la reducción (gana electrones) del Cu

c) ¿Podría haber predicho la tendencia sin hacer uso de la ecuación de Nernst? ¿Qué explicación propondría?

## **USO ESPONTANEAIDAD , K Y Q.**

Para predecir la tendencia observada sin emplear la ecuación de Nernst  
 $1: \Delta E^\circ = 0,34 \text{ V. } ([\text{Cu}^{2+}] = 1 \text{ M, } p(\text{H}_2) = 1 \text{ bar y } [\text{H}^+] = 1 \text{ M})$  reducción de  $\text{Cu}^{2+}$  = espontánea.  
 $Q = 1,$   
 La reacción directa es espontánea  $K_{\text{eq}} > 1.$



$$Q = \frac{|H^+|^2}{|Cu^{2+}|}$$

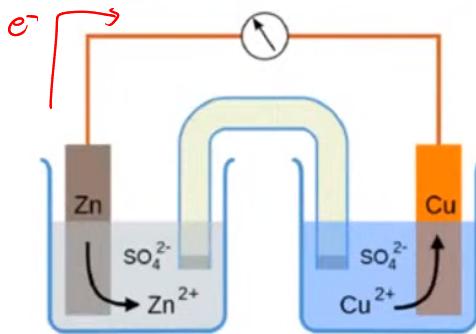
\*< concentración de H<sup>+</sup> ( $>$  pH) respecto del caso estándar

$Q$  cada vez es más pequeño:  $Q (\text{pH} = 5) < Q (\text{pH} = 3) < Q (\text{pH} = 1) < 1$

Aumento el pH el valor de Q se alejará del valor de la constante de equilibrio y la reacción de reducción de  $\text{Cu}^{2+}$  será más favorable ( $\text{L}'\text{CH}$ ) ("ΔE más positivo" y "ΔG más negativo").

### Problema 8

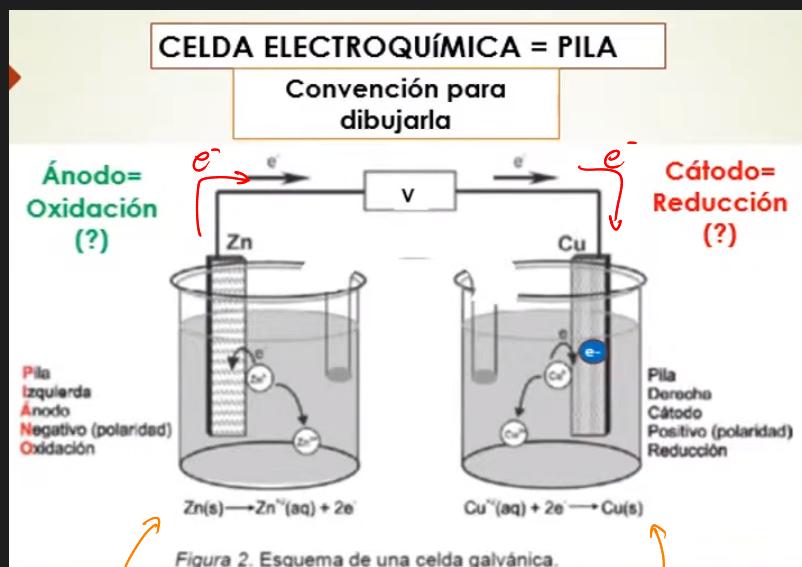
Dada la siguiente celda galvánica, comúnmente conocida como la pila de Daniell:



- a) Escriba las hemirreacciones de oxidación y reducción.

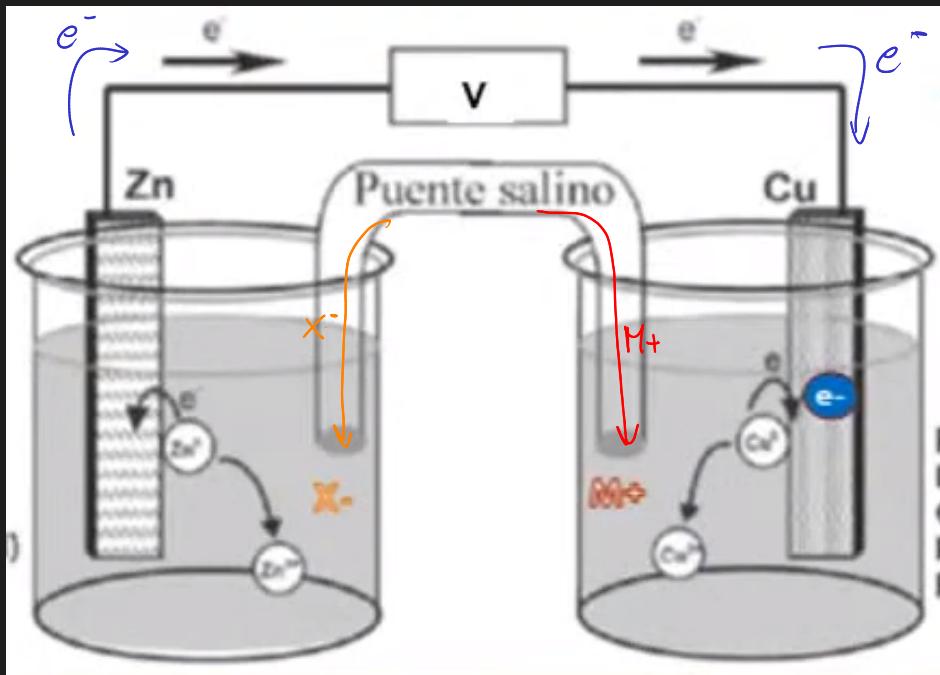
b) Escriba la reacción global y determine el  $\Delta E^\circ$ .

c) Indique la dirección del flujo de electrones, el sentido de circulación de iones en el puente salino e identifique cuál de las celdas corresponde al cátodo y cuál al ánodo.



## Convención

Pila  
Inversión  
Anodo  
Negativo  
Óxido



OBS: Sin puente salino no funciona!

Las cargas del puente salino (ej: cloruro de potasio) neutralizan la carga que queda en la solución del recipiente.

No aporta reactivos ni productos, solo aporta cargas.

Trabajo eléctrico.

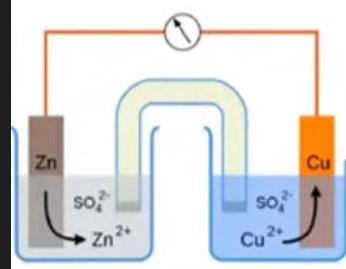
Es igual en ambos casos =reacción . Pero en pila hay wel por mov de Q y en reacción se disipa como calor

d) El valor hallado para  $\Delta E^0$ , ¿es válido solamente para la reacción que tiene lugar en la celda galvánica (pila), o también vale para la reacción química que tiene lugar al agregar granillas de zinc a una solución de sulfato de cobre? En este último caso, ¿se realiza trabajo eléctrico?

acá no hay trabajo .

e) Si el circuito de la pila es cerrado, circula corriente a través de la misma. Para estudiar lo que ocurre con el voltaje y la concentración de los iones en las fases acuosas, la pila descripta anteriormente es conectada y se deja evolucionar. En distintos intervalos de tiempo, se detiene el paso de corriente, se deja equilibrar el sistema (temperatura y concentraciones) y se determina el cociente de concentración de los iones involucrados. Complete la siguiente tabla con los potenciales que tendrá la pila para las distintas relaciones de concentración. Realice un gráfico de  $\Delta E$  vs  $[Zn^{2+}]/[Cu^{2+}]$  ¿Cuánto valdrá  $\Delta E$  cuando se agote la pila?

$[Zn^{2+}]/[Cu^{2+}]$	$\Delta E / V$
1	1,105
$1 \times 10^{10}$	0,809
$1 \times 10^{20}$	0,513
$1 \times 10^{27}$	0,306
$1 \times 10^{37}$	0,011



$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]}$$

$[Zn^{2+}] \gg [Cu^{2+}]$

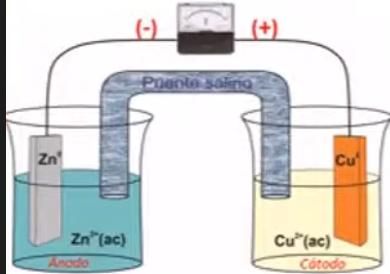
+ avanza la reacción  
Cu<sup>2+</sup> se consume y  
Zn<sup>2+</sup> se produce

Cuando  $\Delta E=0$  agota la pila calcular  $[Zn^{2+}]/[Cu^{2+}]$

No se agotan los reactivos  
solo la pila .

## Pilas o Celdas galvánicas

yanin



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

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

$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{RT}{2F} \ln \left[ \frac{\text{Zn}^{2+}}{\text{Cu}^{2+}} \right]$$

$$\Delta G < 0 \rightarrow \Delta E > 0$$

$$\Delta E^0 > \frac{RT}{2F} \ln \left[ \frac{\text{Zn}^{2+}}{\text{Cu}^{2+}} \right]$$

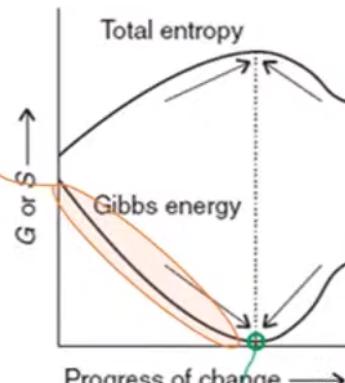
- ✓ Proceso espontáneo
- ✓ La pila funciona



$$\Delta G = 0 \rightarrow \Delta E = 0$$

$$\Delta E^0 = \frac{RT}{2F} \ln \left[ \frac{\text{Zn}^{2+}}{\text{Cu}^{2+}} \right]_{eq.}$$

- ✓ Equilibrio
- ✓ La pila NO funciona (agotada)

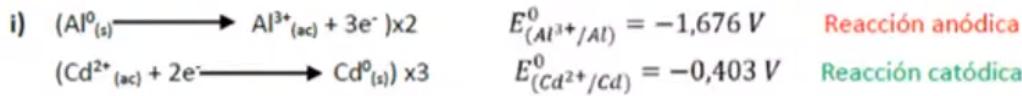


15

### Problema 10

Para cada una de las siguientes celdas escritas simbólicamente:

- i) Al | AlCl<sub>3</sub> (ac) // CdSO<sub>4</sub> (ac) | Cd
- ii) Pb | Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (ac) // FeCl<sub>3</sub> (ac), FeCl<sub>2</sub> (ac) | Pt
- a) Escriba las ecuaciones de los procesos anódicos y catódicos correspondientes.
- b) Escriba la ecuación química balanceada total del proceso.
- c) Utilizando tablas de potenciales de reducción estándar a 25°C, calcule la f.e.m. estándar y el ΔG° correspondiente.
- d) Calcule el trabajo eléctrico máximo (a intensidad de corriente nula) que puede



$$\Delta E^0 = E_{(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd})}^0 - E_{(\text{Al}^{3+}/\text{Al})}^0 = 1,273 V = \text{f.e.m.}$$

$$\Delta G^0 = -n \cdot F \cdot \Delta E^0 = -6 \cdot 96484,6 \frac{C}{mol} \cdot 1,273 V = -736,9 \frac{kJ}{mol}$$

Conversión  
C.V = J

$\Delta E^0 > 0 \Rightarrow \Delta G^0 < 0 \Rightarrow \text{Espontánea.}$

- Calcule el trabajo eléctrico máximo (a intensidad de corriente nula)

$$\Delta G = W_{el}^{rev} = -q\Delta E = -zF\Delta E = \Delta G^0 + RT \ln Q$$

$$\Delta E = -\frac{W_{el}}{q}$$

Maximo trabajo electrico para transportar una carga

# Unidad 11 - Equilibrio de solubilidad

Los procesos de disolución y precipitación resultan de un balance de fuerzas de interacción en el sólido y en la solución y del cambio de entropía en dichos procesos.

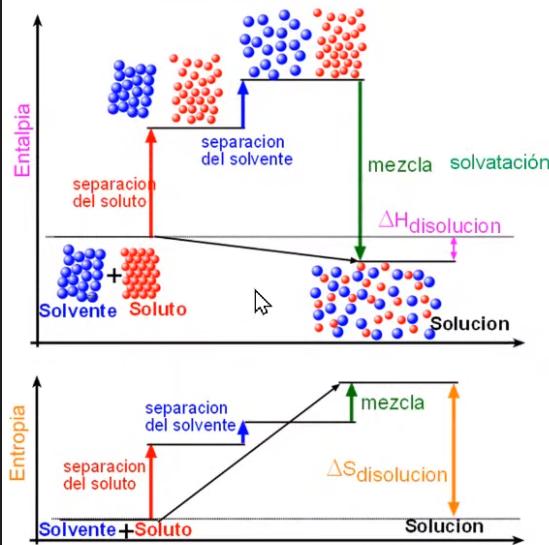
Las fuerzas de interacción que intervienen varían con la naturaleza del sólido y del solvente y por lo tanto la solubilidad depende marcadamente del sistema. En general se observa que:

- I - Las atracciones débiles soluto-soluto favorecen la solubilidad
- II- Las atracciones débiles solvente-solvente favorecen la solubilidad
- III- Fuertes atracciones solvente-sóluto favorecen la solubilidad

## Termodinámica del Equilibrio de solubilidad



QI Aula 04



Ejemplo disolución de un compuesto iónico

Ruptura de la red: Muy Endotérmico

Solvatación, de los iones muy exotérmico

Solvatación: los momentos dipolares de las moléculas de solvente se orientan alrededor de los iones del sóluto

La disolución del sólido causa un gran aumento de entropía



Cuan grande es la solubilidad depende de que tan negativo es el delta G

$$\Delta G_{disolucion}^0 = \Delta G_{reticular}^0 + \Delta G_{solvatacion}^0$$

$$= \Delta H_{reticular}^0 - T \Delta S_{reticular}^0 + \Delta H_{solvatacion}^0 - T \Delta S_{solvatacion}^0$$

$$= \underbrace{\Delta H_{reticular}^0}_{\substack{>>0 \\ Endotermico}} + \underbrace{\Delta H_{solvatacion}^0}_{\substack{<<0 \\ Exotermico}} - T \underbrace{(\Delta S_{reticular}^0 + \Delta S_{solvatacion}^0)}_{\substack{>>0 \\ \Delta S_{disolucion}^0}}$$

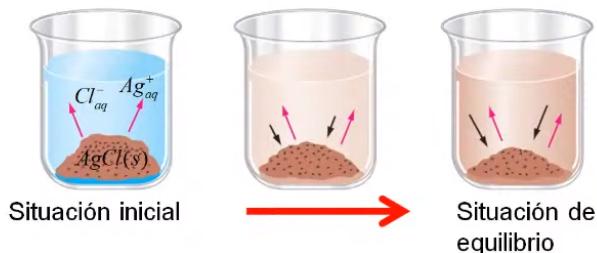


Notar que  $\Delta H_{disolucion}^0$  puede ser >0 o <0 según predomine la energía reticular o la de solvatación.

Para la gran mayoría de las sales  $|\Delta H_{reticular}^0| > |\Delta H_{solvatacion}^0|$  y por lo tanto es más común encontrar que  $\Delta H_{disolucion}^0 > 0$



# Equilibrio de solubilidad de sales en agua

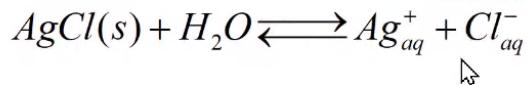


En el equilibrio (solución saturada):

$$K_{\text{solubilidad}} = \frac{[\text{Ag}_{\text{aq}}^+] [\text{Cl}_{\text{aq}}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}$$

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

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

$$\underbrace{K_{\text{solubilidad}} [\text{H}_2\text{O}]}_{\substack{\text{Kps} \\ \text{"constante del} \\ \text{"producto de solubilidad" }}} = \underbrace{[\text{Ag}_{\text{aq}}^+] [\text{Cl}_{\text{aq}}^-]}_{\text{Producto de solubilidad}}$$

$$K_{\text{ps}} = [\text{Ag}_{\text{aq}}^+] [\text{Cl}_{\text{aq}}^-]$$

26.2021

## solubilidad y su dependencia de la temp

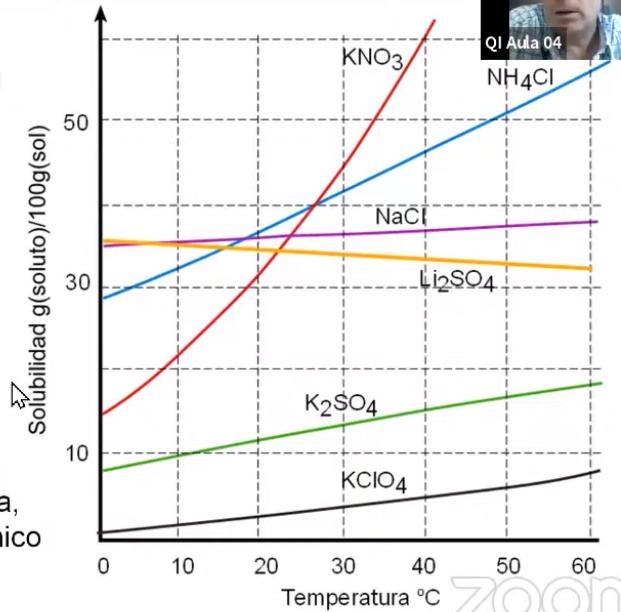


Recordemos que cuando tenemos un equilibrio, la constante de equilibrio K depende de T según la ecuación de Van't Hoff:

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

Notar que la solubilidad del Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en agua disminuye con el aumento de la temperatura, ya que su disolución es un proceso exotérmico

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

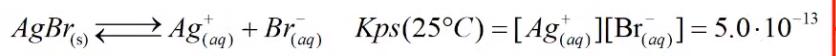
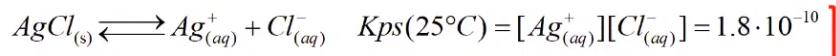


26.2021

Como TODAS las constantes de equilibrio, cuanto más grande sea Kps, más desplazado estará hacia PRODUCTOS.

Por lo tanto: Mayor Kps implica que es más SOLUBLE

## Producto de solubilidad y estequiométria de



Sal 1:1 o  
estequiométria 1:1  
("1 a 1")

Cuanto menor sea la constante Kps, menor será la concentración de iones en equilibrio, y por lo tanto la solubilidad va a ser menor.

La solubilidad también depende de la estequiométria de la sal porque la suma de las concentraciones de iones depende de cuantos moles de iones produce cada mol de sal que se solubiliza.

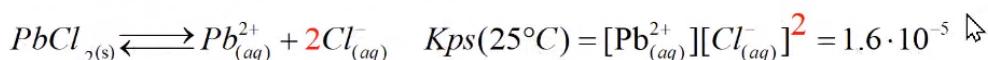


Solubilidad tambien depende de Sal 1:1 o 1:2 o n:m

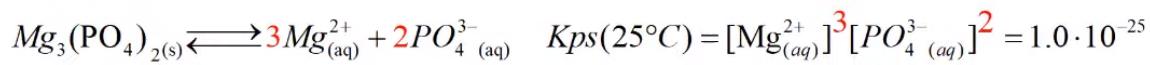
## Producto de solubilidad y estequiométria de



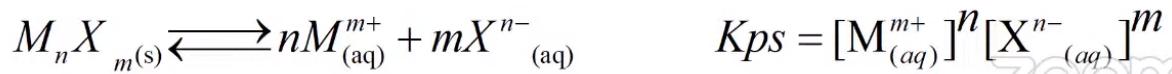
Sal 1:2 o estequiometría 1:2



Sal 3:2



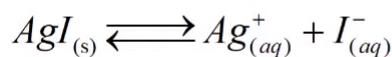
En general, para una sal n:m estequiometría n:m



# Relación entre Producto de solubilidad y solubilidad en agua pura



Consideremos la sal 1:1



$$Kps(25^\circ C) = [Ag_{(aq)}^+][I_{(aq)}^-] = 8.5 \cdot 10^{-17}$$

- Inicial :  $\begin{matrix} 0 & 0 \end{matrix}$
- Equilibrio:  $\begin{matrix} s & s \text{ moles/l} \end{matrix}$

Balance de masa  $\rightleftharpoons$

$$s = [Ag_{(aq)}^+]$$

Reemplazando en Kps:

$$s = [I_{(aq)}^-]$$

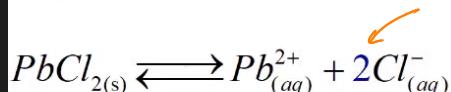
$$Kps(25^\circ C) = [Ag_{(aq)}^+][I_{(aq)}^-] = s \cdot s = s^2$$

Despejando la solubilidad:

$$\Rightarrow s = \sqrt[2]{Kps} \quad s = \sqrt[2]{8.5 \cdot 10^{-17}} = 9.22 \cdot 10^{-9} M$$

Ahora 1:2

Consideremos la sal 1:2



$$Kps(25^\circ C) = [Pb_{(aq)}^{2+}][Cl_{(aq)}^-]^2 = 1.6 \cdot 10^{-5}$$

Inicial	0	0
Equilibrio	s	2s moles/l

$$s \cdot (2s)^2$$

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

$$2s = [Cl^-]$$

Reemplazando en Kps:

$$Kps(25^\circ C) = [Pb_{(aq)}^{2+}][Cl_{(aq)}^-]^2 = s \cdot (2s)^2 = 4s^3$$

Despejando la solubilidad:

$$\Rightarrow s = \sqrt[3]{\frac{Kps}{4}} \quad s = \sqrt[3]{1.6 \cdot 10^{-5}} = 2.52 \cdot 10^{-2} M$$

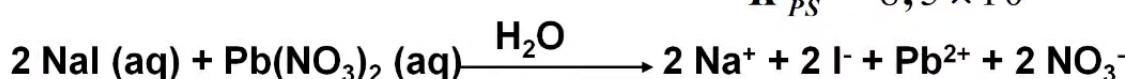
El Kps solo vale cuando los iones ESTAN EN EQUILIBRIO con el sólido

Equilibrios heterogéneos, deben estar ambos iones en solución coexistiendo en sólido:



$$K_{PS} = [Pb^{2+}][I^-]^2$$

$$K_{PS} = 8,5 \times 10^{-9}$$



# $Q_{PS}$ : uso concentraciones INICIALES

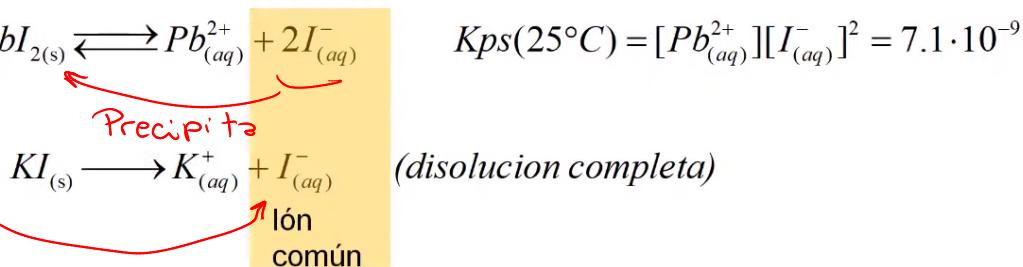
Mezclo dos sales solubles	Precipita o no?	$Q_{PS} = [Pb^{2+}][I^-]^2$
$Q_{PS} > K_{PS}$	Precipita: reduce $Q_{PS}$ bajando la concentración de iones y llego al equilibrio: $Q_{PS} = K_{PS}$	$PbI_2(s) \downarrow$
$Q_{PS} < K_{PS}$	NO Precipita: la solución aun no esta saturada en $PbI_2$ Puedo disolver más $PbI_2$ o agregar mas sales (NaI & Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )	2C 2021 16 EXAMEN

## Efecto de otras especies solubilidad en presencia de un ion común



Se desfavorece  
la solubilidad  
de esta sal  
por causa de

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 17 EXAMEN

## Efecto de ion común

Para calcular la solubilidad de  $PbI_2$  (poco soluble) en presencia del ion comúne ejemplo en presencia de C moles/litro de KI (completamente disuelto) se tiene:

$$PbI_{2(s)} \rightleftharpoons Pb_{(aq)}^{2+} + 2I_{(aq)}^- \quad Kps(25^\circ C) = [Pb_{(aq)}^{2+}][I_{(aq)}^-]^2 = 7.1 \cdot 10^{-9}$$

~~$KI_{(s)} \rightarrow K_{(aq)}^+ + I_{(aq)}^-$~~ 

$$\text{C moles/litro de ion } I^- \quad [Pb^{2+}] = S = \sqrt[3]{\frac{7.1 \times 10^{-9}}{4}}$$

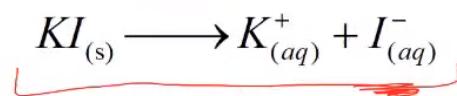
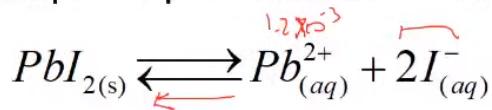
$$\text{Solubilidad } S = [Pb^{2+}] = 1,21 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$\text{Como } [I^-] = 2S$$

$$\Rightarrow [I^-] = 2,42 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

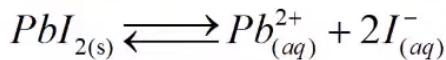


Pero ahora agregamos una segunda sal con ion en común



$$Kps(25^\circ C) = [Pb_{(aq)}^{2+}][I_{(aq)}^-]^2 = 7.1 \cdot 10^{-9}$$

C moles/l de ion  $I^-$



Cond. Inicial	0	<u>C</u>	(proveniente del KI)
Equilibrio	s	<u>C+2s</u>	

$$Kps(25^\circ C) = [Pb_{(aq)}^{2+}][I_{(aq)}^-]^2 = s \cdot (C + 2s)^2 = 7.1 \cdot 10^{-9}$$

Notar que ahora s va a ser menor que en el caso en el que no hay agregado de KI, según el principio de Le Chatelier. Entonces podemos suponer que  $2s \ll C$

Si  $C$  es muy grande, como  $s$  es "chiquito"

$$\Rightarrow C + 2s \approx C$$

$$\Rightarrow Kps = s \cdot (C + 2s)^2 = s \cdot C^2$$

$$\Rightarrow s = \frac{Kps}{C^2}$$

## Efecto de ion común

Haciendo esta aproximación tendremos



$$Kps(25^\circ C) = [Pb_{(aq)}^{2+}][I_{(aq)}^-]^2 \approx s \cdot (C)^2 = 7.1 \cdot 10^{-9}$$

$$s \approx \frac{Kps(25^\circ C)}{C^2} = \frac{7.1 \cdot 10^{-9}}{C^2}$$

ejemplo

Por ejemplo supongamos que  $C = [KI] = 0.1 \text{ mol/l}$ , entonces

$$s_{(PbI_2)} \approx \frac{Kps(25^\circ C)}{C^2} = \frac{7.1 \cdot 10^{-9}}{(0.1)^2} = 7.1 \cdot 10^{-7} \text{ - Solubilidad del PbI}_2 \text{ en presencia de } 0.1 \text{ M KI}$$

Fue correcto suponer que  $2s \ll C$ ??

Siendo  $C = 0.1 \text{ M}$  vemos que  $2s = 1.42 \times 10^{-6} \text{ M}$ , es 70000 veces menor.

LA APROXIMACION QUE HICIMOS ES ACEPTABLE

En general decimos que una variable es despreciable frente a otra si es al menos 100 veces menor que la otra

2C 2021

En resumen:

Teniendo que:  $K_{ps} = [Pb^{2+}] [I^-]^2$

Ya sea que agregue  $Pb^{2+}$  o  $I^-$

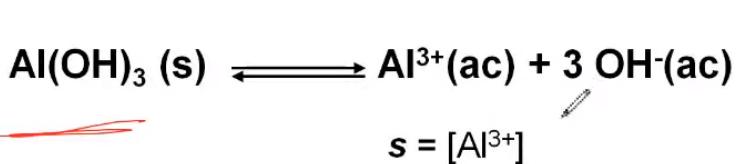
voy a estar reduciendo la solubilidad del sólido  $PbI_2(s)$

Si  $C$  NO ES mucho mayor que  $s$ , entonces resuelvo la cuadrática y listo.

## Equilibrios Combinados

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

El efecto es directo en el caso de los hidróxidos.



$$K_w = [\text{H}^+] [\text{OH}^-]$$
$$[\text{H}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]}$$

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

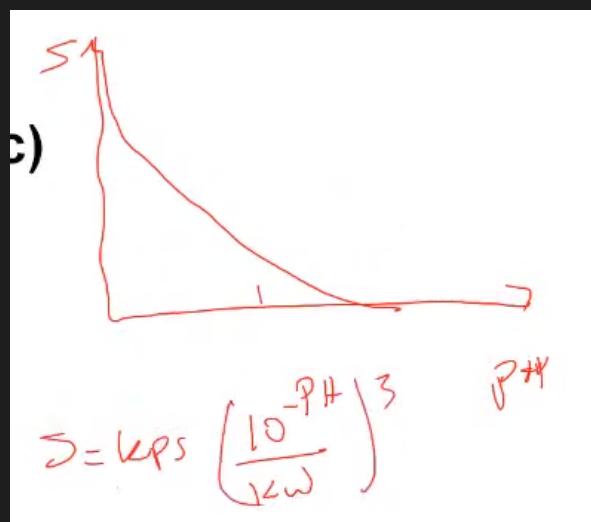
$$\frac{1}{[\text{H}^-]} \approx \frac{[\text{H}^+]}{K_w}$$

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

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

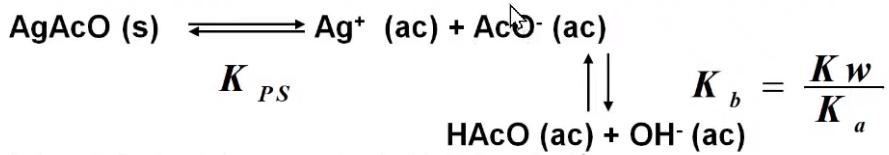
$$\text{a pH} = 7 \Rightarrow s = 1,3 \cdot 10^{-12}$$

zoom



## 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 AgAcO.

Solubilidad a un pH determinado (fijo  $[OH^-]$ ,  $[H^+]$ ):

$$\text{BM}) \quad [Ag^+] = s \quad [HAcO^-] + [AcO^-] = s$$

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

$$\text{BC) } [AcO^-] + [OH^-] = [H^+] + [Ag^+]$$

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

1) Reemplazo  $K_a$  en el BM:

$$[AcO^-] \left( 1 + \frac{[H^+]}{K_a} \right) = s$$

2) Reemplazo ambos BM en el  $K_{PS}$ :

$$K_{PS} = \frac{s^2}{\left(1 + \frac{H^+}{K_a}\right)}$$

2C 2021

$$\Rightarrow s = \sqrt{K} \left( 1 + \frac{H}{\dots} \right)$$

