Tema 4. Equilibrio Químico

- 1) El potencial químico
- 2) Condición general de equilibrio químico
- 3) La Constante de Equilibrio. Expresiones para la Constante de Equilibrio
- 4) Factores que afectan al equilibrio
- 5) Equilibrios en Sistemas Heterogéneos
- 6) Equilibrios Ácido-Base

1) El potencial químico

Supongamos un sistema formado por una mezcla de dos sustancias 1 y 2. La energía libre se puede expresar como:

$$G = \mu_1 n_1 + \mu_2 n_2$$

n_i es el número de moles de cada componente

 μ_i es el potencial químico del componente i en el sistema es una magnitud intensiva que indica el desplazamiento espontáneo de la materia (de μ_i altos a μ_i bajos)

Para una sustancia pura

$$G = \mu \cdot n$$

El potencial químico es entonces una <u>energía libre molar</u> μ = **G** / **n**

En general, el potencial químico de una mezcla se define como una <u>energía libre molar parcial</u>

$$\mu_i = \!\! \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{\!\!\! P,T,n_j}$$

El potencial químico de una sustancia se puede expresar como:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$$

 $\mu_{\scriptscriptstyle
m i}^{\scriptscriptstyle 0}$ es el potencial químico en condiciones estándar

a_i es la 'actividad' de la sustancia. Para sistemas ideales es la concentración relativa a las condiciones estándar

* Gases ideales

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \left(\frac{P_i}{P^0} \right)$$
 P⁰=1 bar~1atr

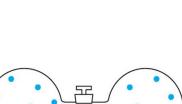
* Disoluciones ideales $\mu_{i} = \mu_{i}^{0} + RT ln \! \left(\frac{C_{i}}{C^{0}} \right)$ $C^{0} = 1 \ M$

$$\mu = \mu^{\circ} + RT \cdot ln(P/P^{\circ})$$

μ es menor cuando disminuye la presión:

La expansión es un proceso espontáneo





(b) After expansion into vacuum

$$\mu = \mu^{\circ} + RT \cdot ln(P/P^{\circ})$$

En una mezcla de gases ideales (Dalton: Pi=P·Xi)

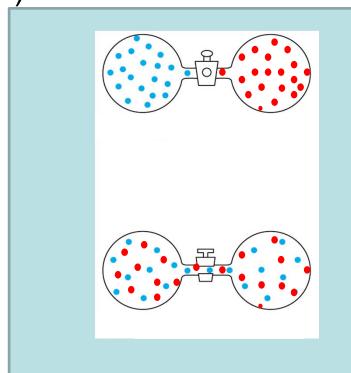
 $\mu_i = \mu_i^o + RT \cdot ln(P_i/P^o) = \mu_i^o + RT \cdot ln(P \cdot X_i/P^o) =$

$$= \mu_i^o + RT \cdot ln(P/P^o) + RT \cdot lnX_i =$$

=
$$\mu_i$$
(puro a P) + RTIn X_i

Como X_i (fracción molar) < 1 , μ_i en la mezcla es menor que en el gas puro

$$\mu_i = \mu^0_i + RT \cdot ln X_i < \mu^0_i$$



2) Condición general de equilibrio químico

A P y T constantes, la condición de equilibrio se puede expresar como:

$$dG=0$$

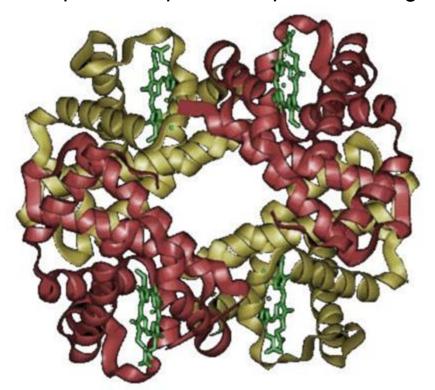
A P, T constantes la variación de energía libre se debe al cambio en el número de moles. Para una mezcla de dos sustancias

$$dG = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2$$

Supongamos una reacción química:

$$Hb + 4O_2 \leftrightarrow Hb(O_2)_4$$

La hemoglobina es una proteína que forma parte de los glóbulos rojos sanguíneos



Contiene 4 unidades o globinas (2 de tipo alfa y 2 de tipo beta)

Cada unidad de hemoglobina contiene 4 grupos hemo

Cada átomo de hierro puede unirse a una molécula de oxígeno

Reacción paso a paso:

$$\begin{array}{c} \operatorname{Hb} + \operatorname{O_2} \leftrightarrow \operatorname{HbO_2} \\ \operatorname{HbO_2} + \operatorname{O_2} \leftrightarrow \operatorname{Hb(O_2)_2} \\ \operatorname{Hb(O_2)_2} + \operatorname{O_2} \leftrightarrow \operatorname{Hb(O_2)_3} \\ \operatorname{Hb(O_2)_3} + \operatorname{O_2} \leftrightarrow \operatorname{Hb(O_2)_4} \end{array} \quad \text{Oxihemoglobina, color rojo vivo} \\ \text{Reacción total:} \\ \operatorname{Hb} + 4 \operatorname{O_2} \to \operatorname{Hb(O_2)_4} \end{array} \quad \text{Hemoglobina reducida, color rojo oscuro}$$

$$Hb + 4O_2 \leftrightarrow Hb(O_2)_4$$

Si la reacción avanza y reaccionan dn moles de Hb, reaccionarán 4dn moles de O_2 y se formarán dn moles de Hb(O_2)₄. El cambio de energía libre será

$$dG = -\mu_{Hb}dn - 4\mu_{O2}dn + \mu_{Hb(O2)4}dn$$

En una reacción general

$$aA + bB \leftrightarrow cC + dD$$

$$dG=-a \cdot \mu_a dn - b \cdot \mu_b dn + c \cdot \mu_c dn + d \cdot \mu_d dn$$

$$dG = \sum_i \mu_i \! \left(\nu_i dn \right)$$

$$dG = \sum_{i} \mu_{i} (\nu_{i} dn)$$

Definimos la <u>energía libre de reacción</u> como el cambio de energía libre con el avance de la reacción

$$\Delta G_R = \frac{dG}{dn} = \sum_i \nu_i \mu_i$$

Sustituyendo el potencial químico por su expresión:

$$\begin{split} \Delta G_{R} &= \sum_{i} \nu_{i} \mu_{i} = \sum_{i} \nu_{i} \mu_{i}^{0} + RT \sum_{i} \nu_{i} \ln a_{i} \\ \Delta G_{R} &= \sum_{i} \nu_{i} \mu_{i} = \sum_{i} \nu_{i} \mu_{i}^{0} + RT \sum_{i} \ln a_{i}^{\nu_{i}} \\ \Delta G_{R} &= \sum_{i} \nu_{i} \mu_{i} = \sum_{i} \nu_{i} \mu_{i}^{0} + RT \ln \prod_{i} a_{i}^{\nu_{i}} \end{split}$$

$$\Delta G_{R} = \sum_{i} \nu_{i} \mu_{i} = \sum_{i} \nu_{i} \mu_{i}^{0} + RT ln \prod_{i} a_{i}^{\nu_{i}}$$

En una reacción general

$$aA + bB \leftrightarrow cC + dD$$

$$\Delta G_{R} = c\mu_{C}^{0} + d\mu_{D}^{0} - a\mu_{A}^{0} - b\mu_{B}^{0} + RT \ln \frac{a_{C}^{c} a_{D}^{d}}{a_{A}^{a} a_{B}^{b}}$$

1)
$$c\mu_C^0 + d\mu_D^0 - a\mu_A^0 - b\mu_B^0 = \Delta G_R^0$$

Es la diferencia de potenciales químicos estándar (energías libres molares estándar) de productos y reactivos multiplicadas por los coeficientes estequiométricos.

Variación de energía libre asociada a la conversión de cantidades estequiométricas de reactivos en productos en condiciones estándar: es la energía libre de reacción estándar

$$\mathbf{Q} = \frac{\mathbf{a}_{\mathrm{C}}^{\mathrm{c}} \mathbf{a}_{\mathrm{D}}^{\mathrm{d}}}{\mathbf{a}_{\mathrm{A}}^{\mathrm{a}} \mathbf{a}_{\mathrm{B}}^{\mathrm{b}}}$$

Es el <u>cociente de reacción</u>: nos da la relación entre actividades (presiones, concentraciones) de productos y reactivos elevadas a sus coeficientes estequiométricos

Ej: Escribe el cociente de reacción para la siguiente reacción:

$$2SO_2(g) + O_2(g) \leftrightarrow 2SO_3(g)$$

$$Q = \frac{\left(a_{SO_3}\right)^2}{\left(a_{SO_2}\right)^2 \left(a_{O_2}\right)}$$

Utilizando la escala de presiones y teniendo en cuenta que el valor estándar es la unidad (en bar o atm)

$$Q = \frac{\left(\frac{P_{SO_3}}{P^0}\right)^2}{\left(\frac{P_{SO_2}}{P^0}\right)^2 \left(\frac{P_{O_2}}{P^0}\right)} = \frac{\left(P_{SO_3}\right)^2}{\left(P_{SO_2}\right)^2 \left(P_{O_2}\right)}$$

Condición de equilibrio

$$\Delta G_R = 0$$

$$\Delta G_{\text{R}} = \Delta G_{\text{R}}^{0} + \text{RTIn} \frac{a_{\text{C,eq}}^{\text{c}} a_{\text{D,eq}}^{\text{d}}}{a_{\text{A,eq}}^{\text{a}} a_{\text{B,eq}}^{\text{b}}} = 0$$

$$\Delta G_R^0 + RTInK_{eq} = 0$$

$$K_{eq} = e^{-\frac{\Delta G_R^0}{RT}}$$

Las reacciones químicas evolucionan hasta que se alcanza la condición de equilibrio, las concentraciones o presiones de productos y reactivos son tales que el cociente de reacción vale precisamente K_{eq}

Un ejemplo:
$$aA(g) + bB(g) \rightarrow cC(g) + dD(g)$$

$$K_P = \Pi(P_{i,eq}/P^o)^{V_i} \longrightarrow \begin{cases} P^o = 1 \ !! \\ v_i > 0 \text{ para productos} \\ v_i < 0 \text{ para reactivos} \end{cases}$$

$$K_{P} = \frac{(P_{C,eq})^{c} (P_{D,eq})^{d}}{(P_{A,eq})^{a} (P_{B,eq})^{b}}$$

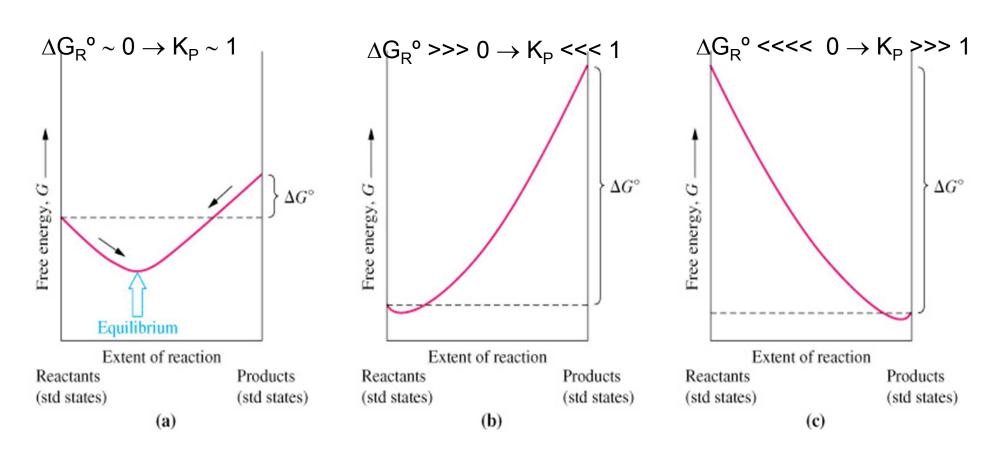
$$K_{P} = \exp(-\Delta G_{R}^{o}/RT)$$

$$K_P = \exp(-\Delta G_R^o/RT)$$

Dependiendo del signo de ΔG_R^0 (+ / -) tendremos un valor de K_P menor o mayor que la unidad

El equilibrio estará desplazado hacia los reactivos o hacia los productos

Tipos de Equilibrios



Energía libre de Reacción Estándar ΔG_R^o : Cambio de energía libre cuando los reactivos en estado estándar se convierten en productos en estado estándar

Se puede obtener de dos formas:

1) A partir de la entalpía y entropía de reacción

$$\Delta G_R^o = \Delta H_R^o - T \Delta S_R^o$$

2) A partir de las energías libre de formación

$$\Delta G_R^o = \sum v_p \Delta G_f^o (prod) - \sum v_r \Delta G_f^o (reactivos)$$

Conocida la energía libre de reacción estándar, podemos calcular la K_{eq} y a partir de ella la composición en el equilibrio

Calcular la constante de equilibrio a 25°C para la reacción: $N_2(g) + 3H_2(g) \leftrightarrow 2 \text{ NH}_3(g)$ sabiendo que $\Delta G_R^o=-32.90 \text{ kJ/mol}$

$$K_P = e^{-\frac{\Delta G_R^0}{RT}} = e^{-\frac{-32900}{8.31\cdot 298}} = e^{13.3} = 5.8 \cdot 10^5$$

Se tiene una mezcla inicial con presiones parciales de nitrógeno, hidrógeno y amoniaco igual a 1, 2 y 3 atm respectivamente ¿Hacia dónde evoluciona la reacción?

$$Q = \frac{3^2}{1^1 2^3} = 1.125 < K_P$$

Evoluciona hacia la formación de más productos hasta que se alcance el equilibrio

Supongamos una reacción del tipo:

$$A(g) \leftrightarrow B(g)$$

Si inicialmente se tiene una presión de A puro de 1 atm a 25°C calcular la presión de A y B cuando se alcance el equilibrio si a) $\Delta G_R^o = 0$ kJ/mol; b) $\Delta G_R^o = -5$ kJ/mol $\Delta G_R^o = +5$ kJ/mol

Supongamos una reacción del tipo:

$$A(g) \leftrightarrow B(g)$$

Si inicialmente se tiene una presión de A puro de 1 atm a 25°C calcular la presión de A y B cuando se alcance el equilibrio si a) $\Delta G_R^o = 0$ kJ/mol; b) $\Delta G_R^o = -5$ kJ/mol $\Delta G_R^o = +5$ kJ/mol

$$\begin{split} K_P &= e^{-\frac{\Delta G_R^0}{RT}} = e^{2.02} = 7.5 \\ &\qquad \qquad A(g) \leftrightarrow B(g) \\ &\qquad \qquad \text{inicial} \qquad \qquad 1 \qquad 0 \\ &\qquad \qquad \text{final} \qquad \qquad 1\text{--x} \qquad x \qquad \qquad \left\{ \begin{array}{l} P_{A,eq} = 1\text{-}0.88 = 0.12 \text{ atm} \\ \\ K_P &= 7.5 = \frac{x}{(1-x)} \text{ ; } x = 0.88 \end{array} \right. \end{split}$$

Supongamos una reacción del tipo:

$$A(g) \leftrightarrow B(g)$$

Si inicialmente se tiene una presión de A puro de 1 atm a 25°C calcular la presión de A y B cuando se alcance el equilibrio si a) $\Delta G_R^o = 0$ kJ/mol; b) $\Delta G_R^o = -5$ kJ/mol $\Delta G_R^o = 5$ kJ/mol

$$\begin{split} \text{C)} & \quad K_P = e^{-\frac{\Delta G_R^0}{RT}} e^{-2.02} = 0.13 \\ & \quad \qquad A(g) \leftrightarrow B(g) \\ & \quad \text{inicial} \quad \qquad 1 \quad \quad 0 \\ & \quad \text{final} \quad \qquad 1-x \quad \quad x \\ & \quad K_{eq} = 0.13 = \frac{x}{(1-x)}; \, x = 0.12 \end{split} \quad \begin{cases} P_{A,eq} = 1 - 0.12 = 0.88 \text{ atm} \\ P_{B,eq} = 0.12 \text{ atm} \end{cases} \end{split}$$

3) La constante de equilibrio. Expresiones

La constante de equilibrio recoge una relación entre las cantidades de productos y reactivos. Esta relación puede expresarse en formas diversas, ya que la cantidad de productos y/o reactivo puede expresarse de diferentes formas

En una reacción general: aA + bB ↔ cC + dD

$$P_{i} = \frac{n_{i}RT}{V} = C_{i}RT \qquad K_{P} = \frac{P_{C}^{c}P_{D}^{d}}{P_{A}^{a}P_{B}^{b}}$$

$$K_{P} = \frac{P_{C}^{c}P_{D}^{d}}{P_{A}^{a}P_{B}^{b}}$$

$$X_i = \frac{n_i}{\sum_{i} n_j}$$

$$X_i = \frac{n_i}{\sum_i n_j} \qquad \qquad K_X = \frac{X_C^c X_D^d}{X_A^a X_B^b}$$

$$C_i = \frac{n_i}{V}$$

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

Expresiones de la constante de equilibrio

En función de las fracciones molares, X_i:

In función de las fracciones molares,
$$X_i$$
:
$$P_i = P_T X_i$$

$$K_P = \prod_i (P_i)^{\nu_i} = \prod_i (P_T \cdot X_i)^{\nu_i} = \prod_i (P_T)^{\nu_i} \prod_i (X_i)^{\nu_i} = P_T^{\Delta \nu} \prod_i (X_i)^{\nu_i}$$

$$= P_T^{\Delta \nu} \cdot K_X$$

En función de las concentraciones molares, c_i:

$$\begin{aligned} \mathsf{F}_i = & c_i \mathsf{RT} \\ \mathsf{K}_\mathsf{P} = & \prod_i \left(\mathsf{P}_i \right)^{\mathsf{V}_i} = \prod_i \left(\mathsf{RT} \cdot c_i \right)^{\mathsf{V}_i} = \prod_i \left(\mathsf{RT} \right)^{\mathsf{V}_i} \prod_i \left(c_i \right)^{\mathsf{V}_i} = \mathsf{RT}^{\Delta \mathsf{V}} \prod_i \left(c_i \right)^{\mathsf{V}_i} \\ &= & \mathsf{RT}^{\Delta \mathsf{V}} \cdot \mathsf{K}_\mathsf{C} \end{aligned}$$

$$2 \operatorname{SO}_2(g) + \operatorname{O}_2(g) \leftrightarrows 2 \operatorname{SO}_3(g)$$

$$K_{c} = \frac{[SO_{3}]^{2}}{[SO_{2}]^{2}[O_{2}]} = \frac{\left(\frac{P_{SO_{3}}}{RT}\right)^{2}}{\left(\frac{P_{SO_{2}}}{RT}\right)^{2} \frac{P_{O_{2}}}{RT}} = \frac{P_{SO_{3}}^{2}}{P_{SO_{2}}^{2} P_{O_{2}}} RT$$

$$K_{\rm c} = K_{\rm p}(RT) \qquad K_{\rm P} = K_{\rm c}(RT)^{-1}$$

Se deja que una muestra de 0.024 mol de $N_2O_4(g)$ alcance el equilibrio con $NO_2(g)$ en un recipiente de 0.372 litros a 25° C. Calcule la cantidad de cada gas en el equilibrio si la constante vale $K_C=4.61\cdot10^{-3}$

$$\begin{array}{c} \text{N}_2\text{O}_4\left(g\right)\leftrightarrow 2\text{NO}_2\left(g\right)\\ \text{inicial} \qquad C_0 \qquad \dots\\ \text{equilibrio} \qquad C_0-x \qquad 2x\\ \\ C_0=0.024\ /\ 0.372=0.0645\ \text{M}\\ \qquad \qquad K_C=4.61\cdot 10^{-3}=\frac{\left(2x\right)^2}{\left(C_0-x\right)}\\ \\ 4x^2+4.61\cdot 10^{-3}x-3\cdot 10^{-4}=0 \\ \end{array}$$

$$\begin{array}{c} x=8\cdot 10^{-3}\\ x=-9.25\cdot 10^{-3}\\ \text{Moles NO}_2=(2x)\cdot \text{V}=5.9\cdot 10^{-3}\ \text{moles}\\ \\ \text{Moles N}_2\text{O}_4=(C_0-x)\cdot \text{V}=(0.0645-8\cdot 10^{-3})\cdot 0.372=0.021\ \text{moles} \end{array}$$

4) Factores que afectan el equilibrio

Supongamos una reacción en equilibrio

Reactivos (ac)
$$\leftrightarrow$$
 Productos (ac) $K_{eq} = \frac{[Prod]_{eq}}{[Reac]_{eq}}$

¿Qué ocurre si añadimos productos de forma que la concentración aumente en x?

$$Q = \frac{\left[\text{Prod} \right]_{\text{eq}} + x}{\left[\text{Reac} \right]_{\text{eq}}} > K_{\text{eq}} \qquad \text{La reacción se desplazará hacia la formación de más reactivos}$$

¿Qué ocurre si añadimos reactivos de forma que la concentración aumente en x?

$$Q = \frac{[Prod]_{eq}}{[Reac]_{eq} + x} < K_{eq}$$
 La reacción se desplazará hacia la formación de más productos

Variación de la constante de equilibrio con la temperatura

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T \Delta S^{\circ}$$

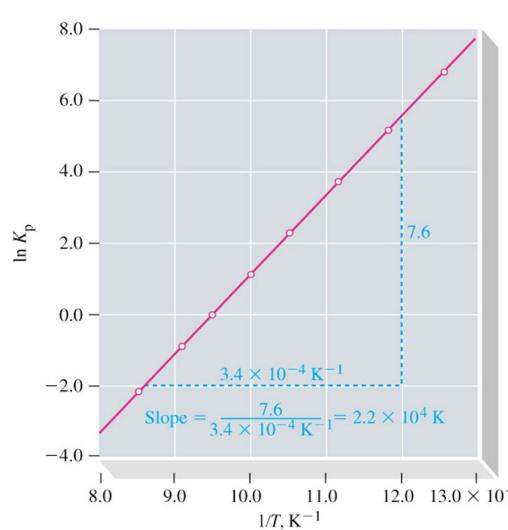
$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K_{\rm eq}$$

$$\ln K_{\rm eq} = \frac{-\Delta G^{\circ}}{RT} = \frac{-\Delta H^{\circ}}{RT} + \frac{T\Delta S^{\circ}}{RT}$$

$$\ln K_{\rm eq} = \frac{-\Delta H^{\circ}}{RT} + \frac{\Delta S^{\circ}}{R}$$

Suponiendo que ΔH^o y ΔS^o no cambien mucho con la temperatura ...

Variación de la constante de equilibrio con la temperatura



$$\ln K_{\rm eq} = \frac{-\Delta H^{\circ}}{RT} + \frac{\Delta S^{\circ}}{R}$$

$$Pend. = \frac{-\Delta H^{\circ}}{R}$$

 $\Delta H^{\circ} > 0 K_{eq}$ disminuye con 1/T

 ΔH° < 0 K_{eq} aumenta con 1/T

 $\Delta H^{\circ} > 0 K_{eq}$ aumenta con T

 $_{12.0}$ $_{13.0 \times 10^{-4}}\Delta H^{\circ} < 0 K_{eq}$ disminuye con T

Variación de la constante de equilibrio con la temperatura

$$\ln K_{\text{eq},1} = \frac{-\Delta H^{\circ}}{RT_{I}} + \frac{\Delta S^{\circ}}{R}$$

$$\ln K_{\text{eq},2} = \frac{-\Delta H^{\circ}}{RT_2} + \frac{\Delta S^{\circ}}{R}$$

$$\ln \frac{K_{\text{eq2}}}{K_{\text{eq1}}} = \left(\frac{-\Delta H^{\circ}}{RT_{2}} + \frac{\Delta S^{\circ}}{R}\right) - \left(\frac{-\Delta H^{\circ}}{RT_{1}} + \frac{\Delta S^{\circ}}{R}\right) = \frac{-\Delta H^{\circ}}{R} \left(\frac{1}{T_{2}} - \frac{1}{T_{1}}\right)$$

Principio de Le Chatelier: si en un sistema en equilibrio se modifica algún factor, el sistema evoluciona en el sentido que tienda a oponerse a dicha modificación

Reactivos (g) ↔ 2 Productos (g) + Q Reacción exotérmica, genera calor

* Si añadimos Producto



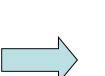
* Si añadimos Reactivo



* Si calentamos



* Si enfriamos



La evolución sería la opuesta en una reacción endotérmica

Principio de Le Chatelier: si en un sistema en equilibrio se modifica algún factor, el sistema evoluciona en el sentido que tienda a oponerse a dicha modificación

Reactivos (g) ↔ 2 Productos (g) + Q Reaccid

Reacción exotérmica, genera calor

•Si aumenta la presión o disminuye el volumen



•Si disminuye la presión o aumenta el volumen



Equilibrios en Sistemas Heterogéneos

5) Equilibrios en sistemas heterogéneos

En un equilibrio pueden aparecer especies en diferentes fases

Por ejemplo: $O_2(g) \leftrightarrow O_2 \text{ (ac)}$ $Hb \text{ (ac)} + 4O_2(g) \leftrightarrow Hb(O_2)_4 \text{ (ac)}$ $Hb \text{ (ac)} + 4O_2(ac) \leftrightarrow Hb(O_2)_4 \text{ (ac)}$

Sabiendo que en el pulmón (presión de oxígeno de 0.14 atm) la proporción de hemoglobina oxigenada es del 98%, calcula la constante del equilibrio anterior

$$\begin{split} K_{eq} &= \frac{ \left[Hb(O_2)_4 \right] }{ \left[Hb \right] P_{O_2}^4 } \quad \begin{cases} P_{O_2} = 0.14 \\ \frac{ \left[Hb(O_2)_4 \right] }{ \left[Hb(O_2)_4 \right] + \left[Hb \right] } = 0.98 \implies \frac{ \left[Hb(O_2)_4 \right] }{ \left[Hb \right] } = 49 \\ K_{eq} &= \frac{ \left[Hb(O_2)_4 \right] }{ \left[Hb \right] P_{O_2}^4 } = \frac{49}{ \left(0.14 \right)^4 } = 1.3 \cdot 10^5 \end{split}$$

Equilibrios en Sistemas Heterogéneos

5) Equilibrios en sistemas heterogéneos

Para los <u>sólidos o líquidos el estado estándar es la sustancia pura</u>. Así, para un líquido puro o un sólido puro su actividad siempre es la unidad y no aparece en la expresión

de la constante de equilibrio.

$$C(s) + H_2O(g) \leftrightarrows CO(g) + H_2(g)$$

$$K_{eq} = \frac{a_{CO} \cdot a_{H_2}}{a_{C} \cdot a_{H_2O}}$$

$$K_c = \frac{[CO][H_2]}{[H_2O]}$$
 $K_P = \frac{P_{CO}P_{H_2}}{P_{H_2O}}$

$$K_c = K_P \cdot (RT)^{-1}$$

CaCO₃(s)
$$\leftrightarrows$$
 CaO(s) + CO₂(g)

$$K_{eq} = \frac{a_{CO_2} \cdot a_{CaO}}{a_{CaOO_3}}$$

$$K_c = [CO_2] \quad K_p = P_{CO_2}$$

$$K_c = K_P \cdot (RT)^{-1}$$
(a)

Equilibrios en Sistemas Heterogéneos

Para los <u>sólidos o líquidos el estado estándar es la sustancia pura</u>. Así, para un líquido puro o un sólido puro su actividad siempre es la unidad y no aparece en la expresión de la constante de equilibrio.

$$NH_3(ac) + H_2O(I) \leftrightarrow NH_4^+(ac) + OH^-(ac)$$

$$K_{eq} = \frac{a_{NH_{4}^{+}}a_{OH^{-}}}{a_{NH_{3}}a_{H_{2}O}}$$

Disolución diluida (la concentración del agua es casi la del agua pura)

Si la disolución es diluida podemos suponer que las actividades son iguales a las concentraciones

$$K_{eq} = \frac{\left[NH_4^+\right]\left[OH^-\right]}{\left[NH_3\right]}$$

6) Equilibrios ácido base

Ácido: Sustancia capaz de ceder protones (H+)

Constante de acidez

$$AH + H_2O \leftrightarrow A^- + H_3O^+$$

$$K_{a} = \frac{\left[H_{3}O^{+}\right]A^{-}}{\left[AH\right]}$$

Base: Sustancia capaz de aceptar protones (H⁺)

Constante de basicidad

$$B + H_2O \leftrightarrow BH^+ + OH^-$$

$$K_{b} = \frac{\begin{bmatrix} BH^{+} \end{bmatrix} OH^{-} \end{bmatrix}}{\begin{bmatrix} B \end{bmatrix}}$$

La concentración de protones en disolución acuosa suele expresarse en forma de pH

$$pH = -log[H3O+] (si [H3O+]=10-4 M entonces pH=4)$$

$$pOH = -log[OH-]$$

En disoluciones acuosas el pH y pOH (cantidad de iones hidronio e hidroxilos) están relacionados por el equilibrio de autohidrólisis del agua

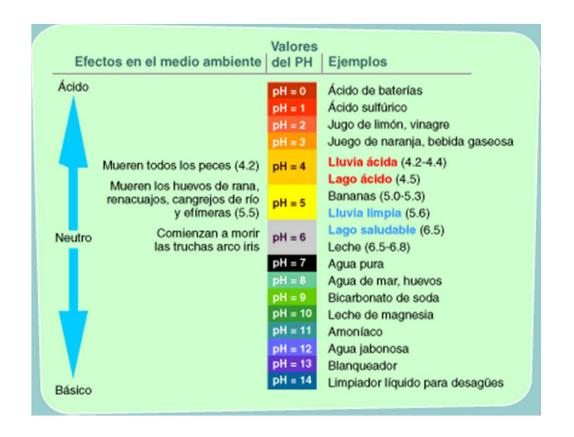
$$2 H2O \leftrightarrow OH^{-} + H3O^{+} \qquad \qquad K_{w} = \left[H_{3}O^{+}\right]OH^{-}$$

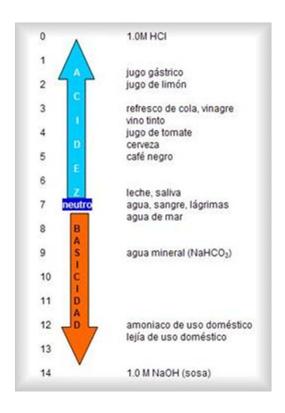
A 25°C K_W1.0·10⁻¹⁴, por lo que tomando logaritmos en la expresión anterior:

$$-\log K_{w} = -\log [H_{3}O^{+}] - \log [OH^{-}]$$

$$14 = pH + pOH$$

pH < 7
$$[H_3O^+] > 10^{-7}$$
 y $[OH^-] < 10^{-7}$ disolución ácida pH >7 $[H_3O^+] < 10^{-7}$ y $[OH_-] > 10^{-7}$ disolución básica pH=7 $[H_3O^+] = [OH_-] = 10^{-7}$ disolución neutra





El vinagre es una disolución aproximadamente 0.5 M de ácido acético, cuya constante de acidez es 5.6·10⁻⁵ a 25°C. Calcula el pH.

$$CH_3COOH(ac) + H_2O(I) \leftrightarrow CH_3COO^{-}(ac) + H_3O^{+}(ac)$$

Inicial equilibrio 0.5

0.5-x

$$5.6 \cdot 10^{-5} = \frac{x^2}{0.5 - x}$$

$$x = 0.0053 M$$

$$pH = -log (0.0053) = 2.3$$