Bolilla 3 – EQUILIBRIO QUÍMICO EN SISTEMAS HOMOGÉNEOS

Un sistema homogéneo está integrado por una sola fase y en cada porción de él tendrá las mismas propiedades intensivas. Ej: una solución. Esto se aplica a los medios naturales donde gran número de reacciones se desarrollan en una solución acuosa. El solvente principal es el agua por su abundancia y sus propiedades fisicoquímicas.

El agua

El agua es un agente de cambios geológicos muy sutil. Es abundante en la superficie de la tierra y está presente en grietas y poros de las rocas de la corteza superior. Tiene una gran influencia en la meteorización, diagénesis, metamorfismo, magmatismo y deformación de rocas. Actúa como agente de transporte durante la erosión y sedimentación y en los poros de los sedimentos y rocas, transporta materiales y energía térmica. Es el medio en el cual ocurren reacciones químicas y es un componente fundamental de los seres vivos.

Características y propiedades del agua

* La molécula de agua está formada por 2 átomos de hidrógeno y uno de oxígeno que se unen a través de enlaces covalentes simples. En la TP el Hidrógeno tienen una electronegatividad de 2,1 y el Oxigeno de 3,5. Esta diferencia de electronegatividades de 1,4 hace que la molécula tenga un carácter covalente.
* Los átomos de hidrogeno se unen al Oxigeno compartiendo electrones y completando la ultima orbita, con 8 electrones para el oxigeno y 2 para los 2 hidrógenos. En el oxigeno quedan 2 pares de electrones libres y esto da a la molécula una distribución asimétrica de sus cargas positivas y negativas convirtiéndola en un dipolo. Estas moléculas son polares.
* Para medir el valor del dipolo, se usa el momento dipolar que es el producto de la distancia que separa 2 cargas de igual magnitud pero de signo opuesto por la magnitud de dicha carga. Cuanto mayor sea la diferencia de electronegatividad, mayor será la separación de cargas positivas y negativas y mayor será el momento dipolar.
* Esta estructura dipolar favorece que las moléculas se atraigan entre sí. La atracción mínima se da en el estado vapor a altas T y bajas, porque las moléculas están más dispersas. A medida que baja T o asciende P, empiezan a influir las fuerzas de Van Der Waals, a las que se suman las de atracción de los dipolos.
* En el estado sólido, las moléculas están dispuestas en un retículo cristalino. Cada molécula de agua está unida a otras 4 por puentes hidrogeno. Esta estructura deja grandes espacios vacios por lo que el hielo es menos denso que el agua líquida. Ej: 1 gr de hielo se puede compactar a la mitad de su volumen. Esta diferencia de densidad es la responsable de que el hielo flote en agua líquida. La presencia de hielo posibilita la reflexión de los rayos solares, haciendo que la T promedio del planeta no aumente.
* El agua es líquida a T ambiente por los PF y PE altos. Cuando el hielo comienza a fundir, la densidad decrece por la agitación térmica de las moléculas, pero los puentes de hidrógeno se mantienen a los 100 °C. Esto explica los PF y PE anormalmente altos del agua.
* Los PE del agua difieren de los PE de otros líquidos de composición y PM semejantes. Comparada con el HF o el amoníaco, tiene PF y PE muy altos.
* El calor de vaporización del agua también es muy alto. Es la energía que se necesita para evaporar 1 gramo de agua en su punto de ebullición a 1 atm. Esto es la razón por la que el agua es un excelente regulador térmico (no deja disipar la energía calórica) y la razón por la cual en las regiones húmedas no hay grandes cambios de T entre el día y la noche.
* El calor específico es alto. Es la cantidad de calor necesaria para elevar en 1 °C la T de 1 gr de agua.
* El agua es un excelente solvente. La ley de Coulomb dice que la fuerza de atracción entre dos partículas de carga opuesta es directamente proporcional al producto de esas cargas e inversamente proporcional al cuadrado de la distancia que las separa y a la constante dieléctrica del medio.

F= Fuerzas de atracción/repulsión  
D= Constante. Dieléctrica (Agua=80%; aire=1%; vacío=1%)  
q= Cargas  
d= distancia que separa las cargas

* Por lo tanto, cuanto mayor sean las cargas de los iones y más cerca estén los iones entre sí, mas fuerte resultara el enlace iónico.

Si la constante dieléctrica para el vacio es 1, para el aire es aprox. 1 y para el agua es aprox. 80, en el agua la fuerza entre cargas es unas 80 veces menor que en el aire. El agua tiene la capacidad de mantener alejados a los iones disueltos en ella. Esto explica su capacidad como solvente y es tan grande que no hay agua de lluvia pura o agua pura.

* El agua de lluvia contiene pequeñas cantidades de material disuelto y su pH es 5,6 debido al CO2 disuelto y no 7 como debería ser si fuera pura. El agua que ha estado en contacto con rocas y suelos, tiene un amplio rango de composición.
* El momento dipolar mide la fortaleza de los enlaces de una molécula. El del agua es 1,80 y por este momento dipolar, las moléculas polares disueltas tiendan a unirse a las del agua. Esto es la solvatación lo que la convierte en un solvente muy importante para sustancias de carácter iónico. Los puentes de Hidrógeno unen una gran cantidad de moléculas de agua, lo que produce un momento dipolar total mucho mayor al de una sola molécula y esto genera un valor alto de la constante dieléctrica.

Velocidad de reacción

Está dada por el cambio de cc por unidad de tiempo. Las reacciones pueden ser instantáneas o lentas. Los factores que afectan la velocidad de reacción son: catalizadores, T, cc de productos y reactivos y la naturaleza de los reactivos. Estos factores afectan las velocidades de las moléculas y por ende el número de choques efectivos posible.

Ley de acción de masas

La velocidad de una reacción química es directamente proporcional a las cc de las masas de los reactivos, elevadas a una potencia que es el mismo número que el coeficiente que afecta a la especie en la ecuación química. . Cuando V1 y V2 son iguales, se genera una igualdad entre productos y reactivos y se generala constante de equilibrio de la reacción. V1 = V2, 🡺 K1 /K2 = Ke

Ley de equilibrio químico (Consecuencia de la ley de acción de masas aplicada a una reacción en equilibrio)

Para una reacción química reversible en equilibrio, la Ke es la cc de los productos elevados a su coeficiente sobre la cc de los reactivos elevados a su coeficiente, cuando T es constante.

ÁCIDOS Y BASES

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Teoría | Arrhenius | Bronsted-Lowry | Lewis |
| Acido | Cede H+ | Cede H+ | Acepta un par de e- |
| Base | Cede OH- | Acepta H+ | Cede un par de e- |
| Reacción | Formación de agua | Transferencia de H+ | Formación de un enlace covalente coordinado |
| Ecuación | H+ + OH- = H2O | HA + B = A + BH | A + B = AB |

Lewis - ejemplo: El dióxido de silicio puede incorporar una molécula de agua a través de 2 pares de electrones libres del oxigeno y formar el acido silícico o ácido orto-silícico con 2 moléculas de agua, por eso se dice que es un oxido acido. SiO2 + H+ + OH- <==> SiO3H- + H+ ==> H2SiO3

Óxidos básicos: Metales alcalinos y alcalinotérreos.  
Óxidos anfóteros: Al, Ga, In, H, Be, Ge, Sn, Pb, As, Sb, Bi.   
Óxidos ácidos: Halógenos, (F, Cl, Br, I), C, N2, Si, O, P, S, Se, Te.

Actividad y fugacidad

En las expresiones de las Ke se suele usar Pp para gases y Cc molar para sustancias solubles. Esto es una aproximación. Los valores que se deben usar son fugacidad para gases y actividad para soluciones.

La fugacidad de un gas es su Pp corregida por la desviación del comportamiento ideal.   
A 1 atm, la diferencia entre Pp y fugacidad es prácticamente nula, por lo que para cálculos geoquímicos en medios supergénicos se pueden usar los valores de Pp, pero no en procesos endógenos (ígneos o metamórficos), donde la P es una variable fundamental y ahí debe usarse fugacidad. La fugacidad se usa también en sólidos o líquidos cuando se hace referencia a su presión de vapor.

Las concentraciones corregidas de sólidos y líquidos se expresan como actividad. Esta corresponde a la actividad química de una sustancia en su cc molar. a = f/f° (fugacidad estándar a 1 atm y T definida). En el caso de los gases, a= f y a bajas presiones, a= Pp.

La actividad (a) es igual al producto del coeficiente de actividad por la cc analítica expresada en molalidad.

ϒ = coeficiente de actividad  
m= molalidad (mol/Kg)

Cuando una solución es diluida, la actividad tiende a ser igual a la cc analítica. O si el coeficiente de actividad es igual a 1, la actividad será igual a la molalidad.   
Soluciones diluidas: ϒ = 1 🡺 a = m  
Soluciones concentradas: ϒ < 1 🡺 a ≠ m o a < m  
La diferencia entre actividad y cc analítica es una medida de la desviación respecto del comportamiento ideal de la solución. La expresión de la constante de equilibrio se puede reemplazar con los valores de actividad por los de molalidad de los productos y reactivos de la reacción:

* Cc corregidas de líquidos o solución: a = f/ f°
* Solventes (ej: agua): a = f H2O / f° H2O. A P moderadas, f H2O = f° H2O, entonces a = P H2O / P° H2O.
* Electrolitos disueltos: a = f valor del electrolito / f° valor del electrolito

Fuerza iónica

El coeficiente de actividad está relacionado a la fuerza iónica de una solución. .   
La fuerza iónica I es una función de la concentración de una solución o disolución y es igual a un medio de la sumatoria de los productos de la concentración de un ion por el cuadrado de su carga eléctrica.

Cuanto mayor sea la diversidad y cc de iones mayor será el valor de la fuerza iónica. Comparando el agua de mar con el agua de rio, la mayor I la tendrá el agua de mar.   
Cuando el agua está poblada de iones, disminuye la probabilidad de tener un precipitado de CaCO3 porque disminuyen los choques efectivos entre iones. Las aguas con mucha cc de iones tienen menos actividad y se van alejando de la cc analítica.

El cálculo de ϒ depende del valor I. Una vez que se calcula I y de ϒ se puede saber el valor de a de un ion particular. El gráfico muestra la variación de ϒ en función de I. A valores bajos de I, el ϒ es 1. Este es al caso de soluciones diluidas donde la a puede considerarse igual a la cc analítica.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| I < 0,005 mol/Kg | I < 0,1 mol/Kg | I > 0,1 mol/Kg |
|  |  |  |

Si la T del sistema de estudio fuera mayor a 26 °C, se deben calcular A y B

d= densidad para T entre 0 ° y 100 °C.   
ϵ= constante dieléctrica para T entre 0 ° y 100 °C.  
Tc= Temperatura en °C.  
Tk= Temperatura en K.

Principio de Le Chatelier

Cuando se aplica un esfuerzo sobre un sistema en equilibrio, la reacción se desplazará en el sentido de anular ese esfuerzo, tratando de volver al eq. En una reacción química, el eq. se modifica por 3 factores:

* Presión: La reacción se desplaza al menor V, donde haya menos moles gaseosos o menor densidad.
* Temperatura  
  - Endotérmica A + B = C + ϴ. Si T sube, la reacción se desplaza a la izquierda (donde no hay ϴ).   
  - Exotérmica A + B + ϴ = C. Si T sube, la reacción se desplaza a la derecha (donde no hay ϴ).
* Concentración: La reacción se desplazará hacia la menor cc.

pH: Se usa para trabajar con número pequeños en un amplio rango de concentraciones ya que las están expresadas en números con base 10 con potencia negativa.

Ácidas: < 7  
Básicas: > 7  
Neutras: 7.

Los sistemas homogéneos están formados por una sola fase que será acuosa compuesta por Disolvente (agua) + iones. Estos iones disueltos tienen carga eléctrica por lo tanto las disoluciones tendrán carga eléctrica. Según su comportamiento en solución, los electrolitos pueden ser débiles o fuertes.

* Electrolitos fuertes: Totalmente disociados. Son las sales verdaderas y los ácidos y bases fuertes. NaCl, KCl, HCl, HNO3, H2SO4, MgSO4, HClO4, NaOH, KOH, BaOH2.
* Electrolitos débiles: Poco disociados. Son los ácidos y bases débiles. HAc, HCN, HF, H4SiO4, NH4OH, H2CO3.

1. Disociación de ácidos monopróticos débiles (HAc)

HAc + H2O == H3O+ + Ac-Ka = [H3O+][Ac-] / [HAc] == [H3O+]2 / [HAc]

1. Disociación de bases débiles (NH3)

NH3 + H2O == NH4+ + OH-Kb = [NH4+][ OH-] / [NH3] = [ OH-]2 / [NH3]

1. Disociación de ácidos polipróticos débiles (H4SiO4, H2CO3, H2S, H3BO3)

H2CO3 + H2O == HCO3- + H3O+  
HCO3- + H2O == CO3- + H3O+

K1 =[HCO3-][ H3O+] / [H2CO3]  
K2 =[CO3-][ H3O+] / [HCO3-]

o

H2CO3 + 2 H2O == CO3- + 2 H3O+Kt = [CO3-][ H3O+]2 / [H2CO3] = K1 . K2

Ionización del agua

El agua es un electrolito débil porque aún siendo pura, conduce la electricidad y es un anfótero porque actúa como ácido y como base. H2O + H2O == H3O+ + OH-. A partir de esto se establece la Kw.

Kw = [H3O+][OH-] / [H2O]2 = 10-14  🡺 pH = 7 y m= 55,5.

El producto iónico del agua es constante a T cte. e independiente de la presencia de un acido, una base o una sal siempre que la solución sea diluida.

Grado de ionización α

Es la relación que existe entre la parte disociada y la parte sin disociar. α = cd / ct 🡺 α = √ Ka /ct

Hidrólisis: Es la reacción del agua frente a los iones producidos al disolverse una sal. Estos iones pueden reaccionar con las moléculas de agua dando soluciones con pH ácido (acidez de hidrolisis), básico (basicidad de hidrolisis) o mantener la neutralidad.

1. Sales cuyos iones son apróticos (NaCl, KCl, KNO3, Na2SO4). No hay reacción de hidrólisis, el pH es 7.
2. Sales cuyos aniones son bases (receptores de H3O+). Vienen de un acido débil y una base fuerte y son las que se producen en la meteorización o hidrólisis de minerales. NaAc, KCN, NaF.

Casos donde la sal proviene de ácidos polipróticos débiles: Minerales como Forsterita, Ortosa y Albita que provienen de un ácido débil como el ácido orto-silícico y una base fuerte como el hidróxido de M, K o Na.

1. Hidrólisis congruente. Responde a las reacciones típicas de hidrólisis. Es el caso de la meteorización de la Forsterita donde se obtiene el catión soluble, el acido débil y el medio se torna alcalino por la liberación de oxidrilos.

* Mg2SiO4 + 4 H2O <==> 2 Mg+2 + H4SiO4 + 4 OH-  
  Forsterita

1. Hidrólisis incongruente. Se produce en caso de hidrometamorfismo y se obtiene el catión soluble, el ácido débil, un nuevo mineral y el medio se torna alcalino.
   * + - Mg2SiO4 + 10 H2O <==> 4 Mg+2 + H4SiO4 + 8 OH- + Mg6(Si4O10)(OH)8  
         Forsterita Serpentina
       - KAlSi3O8 + 22 H2O <==> 4 K+ + 8 H4SiO4 + 4 OH- + Al4(Si4O10)(OH-)8  
          Ortosa Caolinita  
         Este tipo de hidrólisis comienza en la superficie terrestre por la acción del agua con ácidos húmicos que provienen de la descomposición de la MO. Con agua pura, la hidrólisis incongruente no tiene lugar. Un ejemplo Argentino es en el dique Ameghino en Chubut donde las Riolitas están alteradas a Caolinita.
2. Sales cuyos cationes son ácidos (receptores de H3O+). Son las que provienen de iones hidratados. NH4Cl
3. Sales cuyo anión es una base y su catión es un ácido. NH4Ac

Grado de hidrólisis β

Es la relación entre la cc de una de las especies formadas como producto de la hidrolisis respecto de la cc de la especie sin disociar. Β = ch / ct

Sistemas reguladores o Buffers

Son soluciones que se oponen al cambio de pH cuando se agregan cantidades limitadas de un ácido o una base a dicha solución. Son importantes en los sistemas naturales como el agua de mar.

De acuerdo a su composición hay diferentes tipos:

1. Buffer de acido débil y una sal de ese acido débil y una base fuerte

HAc <==> H+ + Ac-  
NaAc ==> Na+ + Ac-

Ka = [H3O+][Ac-] / [HAc]  
[H3O+] = Ka . Ca /Cs

1. Buffer de base débil y una sal de esa base débil y un ácido fuerte

NH4OH <==> NH4+ + OH-  
NH4Cl ==> NH4+ + + Cl-

Kb = [NH4+][OH-] / [NH4OH]  
[OH-] = Kb Cb / Cs

1. Buffer de una sal monosustituída y una sal disustituida del mismo ácido poliprótico débil y la misma base fuerte

Agua de mar

El agua de mar es una solución diluida con un promedio de sales disueltas de 3500 ppm o 3500 mg/L. Este número es muy bajo comparado con el que podría aceptar en solución. Si se compara con la cc de sales de las aguas subterráneas o los ríos, el agua de mar es una solución concentrada.   
El agua de mar es un sistema buffer muy complejo. Su pH varía entre 8,1 y 8,4 en aguas superficiales y es levemente menor en aguas profundas.   
El CaCO3 y el CO2 atmosférico han estado en contacto con los océanos por lo menos desde el comienzo del paleozoico y es probable que el pH no haya variado enormemente.

Ejemplo: Se tienen 2 recipientes, uno con 1 L de agua destilada con pH 7 y otro con 1 L de agua de mar con pH 8,1-8,4. A los 2 se agregan gotas de HCl, se mide el pH en ambas soluciones. El recipiente con agua destilada tendrá un pH entre 2 y 3. El recipiente con agua de mar tendrá un pH 8. Esto se debe a la existencia de varios sistemas buffer como:

* + H2CO3 - NaHCO3 (Ácido carbónico y bicarbonato de Sodio)
  + CaCO3 – Ca(HCO3)2 (Carbonato de calcio y bicarbonato doble de Calcio)
  + H3BO3 – NaH2BO3 (Ácido bórico y borato diácido de Sodio)
  + Coloides, MO, argilominerales (Illita y Glauconita), óxidos hidratados.

H2CO3 - NaHCO3 (Ácido carbónico y bicarbonato de Sodio)

* CO2(g) + H2O <==> H2CO3 (Como H2CO3 es un ácido débil se disociará poco en carbonato y protones)
* H2CO3 <==> H+ + HCO3-
* CO2(g) + H2O <==> H2CO3 <==> H+ + HCO3-
* NaHCO3 ==> Na+ + HCO3-

Si se agregan H+: Si ocurre una efusión submarina, habrá un aporte de gases como cloruro de hidrogeno o CO2 que se disolverán en el agua y luego se disociaran, aumentando la cc de protones. Esto va a afectar la reacción de disociación del ácido porque la cc de protones aumenta y esto genera que se disocie menos acido carbónico. El equilibrio se desplazará hacia la izquierda. Esto cambia la relación del acido carbónico al bicarbonato. El pH no se ve muy afectado porque el sistema para restituir el equilibrio reacciona desplazando el equilibrio de la reacción del bicarbonato de sodio hacia la derecha aumentando la cc del anión bicarbonato en el sistema.

Si se agregan OH-: Si ocurre hidrolisis incongruente de silicatos, aumentara la cc de oxidrilos y estos reaccionaran con los protones de la disociación del ácido y formaran agua. La relación de ácido y bicarbonato cambia pero el pH no se altera, porque al descender la cc de ácido carbónico, el dióxido de carbono se disolverá en el agua regenerando el ácido.

CaCO3 – Ca(HCO3)2 (Carbonato de calcio y bicarbonato doble de Calcio)

* Ca(HCO3)2 <==> Ca+2 + 2 HCO3-
* CaCO3 <==> Ca+2 + CO3-2

Si se agregan H+: Si hubiera un aporte ácido, por ejemplo de HS, que se disuelve en agua y luego se disocia, esos protones reaccionan con el carbonato de calcio y producirán la disolución del carbonato.

Si se agregan OH-: Si hay aporte de oxidrilos, favorecerá la precipitación del carbonato.

El control final de todo el equilibrio está dado por el dióxido de carbono atmosférico que se disuelve en el agua de mar y por el carbonato de Calcio que se deposita en el fondo marino.