

EQUILIBRIO QUÍMICO

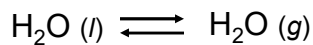
Cap.14 Chang

¿Qué es un equilibrio químico?

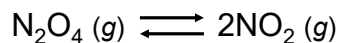
Equilibrio: es un estado en el cual no se observan cambios a medida que transcurre el tiempo.

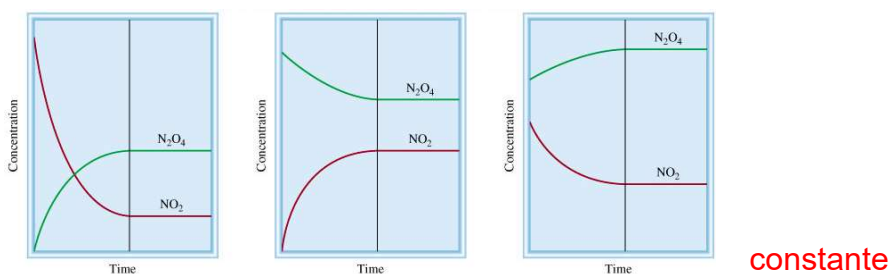
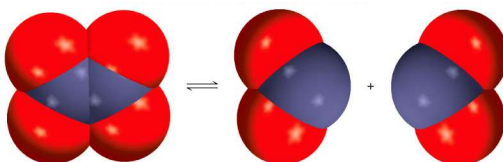
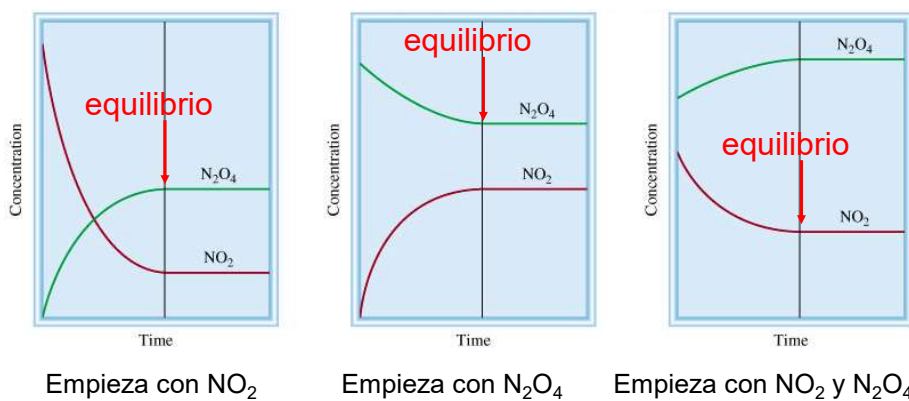
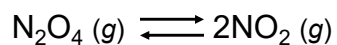
Equilibrio químico, se alcanza cuando:

- Los reactivos se transforman en productos con la misma velocidad que los productos vuelven a transformarse en reactivos.
- La concentración de los reactivos y productos permanecen constantes.



Equilibrio químico

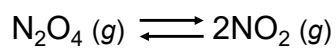




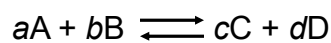
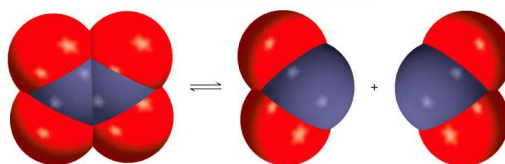
constante

TABLE 14.1 The NO_2 - N_2O_4 System at 25°C

Initial Concentrations (M)		Equilibrium Concentrations (M)		Ratio of Concentrations at Equilibrium	
$[\text{NO}_2]$	$[\text{N}_2\text{O}_4]$	$[\text{NO}_2]$	$[\text{N}_2\text{O}_4]$	$\frac{[\text{NO}_2]}{[\text{N}_2\text{O}_4]}$	$\frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]}$
0.000	0.670	0.0547	0.643	0.0851	4.65×10^{-3}
0.0500	0.446	0.0457	0.448	0.102	4.66×10^{-3}
0.0300	0.500	0.0475	0.491	0.0967	4.60×10^{-3}
0.0400	0.600	0.0523	0.594	0.0880	4.60×10^{-3}
0.200	0.000	0.0204	0.0898	0.227	4.63×10^{-3}



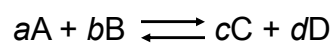
$$K = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} = 4.63 \times 10^{-3}$$



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

Ley de acción de masas

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



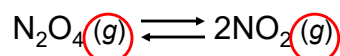
Podemos concluir:

Si $K \gg 1$ se favorece la formación de productos

Si $K \ll 1$ se favorece la formación de reactivos



Equilibrio homogéneo se aplica a las reacciones donde todas las especies reaccionantes se encuentran en la misma fase.



$$K_c = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]}$$

$$K_p = \frac{P_{\text{NO}_2}^2}{P_{\text{N}_2\text{O}_4}}$$

En la mayoría de los casos: $K_c \neq K_p$

$P_A V = n_A RT$ se obtiene:

$$P_A = \frac{n_A}{V} RT = [A] RT$$

$$K_p = \frac{[\text{NO}_2]^2 (RT)^2}{[\text{N}_2\text{O}_4] (RT)} = K_c \cdot (RT)^1$$

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$$

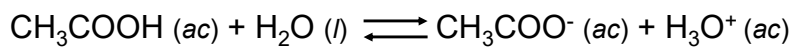


Δn = moles de productos gaseosos – moles de reactantes gaseosos

$$\Delta n = (c + d) - (a + b)$$

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

Equilibrio homogéneo



$$K'_c = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{H}_2\text{O}]} \quad [\text{H}_2\text{O}] = \text{constante}$$

$$K_c = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = K'_c [\text{H}_2\text{O}]$$

La constante de equilibrio es adimensional

Escriba las expresiones para Kc y Kp según sea el caso, para las siguientes reacciones

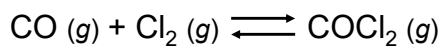
- a) $\text{HF}(ac) + \text{H}_2\text{O}(l) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(ac) + \text{F}^-(ac)$
 b) $2\text{NO}(g) + \text{O}_2(g) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(g)$
 c) $\text{CH}_3\text{COOH}(ac) + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(ac) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5(ac) + \text{H}_2\text{O}(l)$

a)
$$K_c = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{F}^-]}{[\text{HF}]}$$

b)
$$K_c = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{NO}]^2 [\text{O}_2]} \quad K_p = \frac{P_{\text{NO}_2}^2}{P_{\text{NO}}^2 P_{\text{O}_2}}$$

c)
$$K_c = \frac{[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]}$$

Las concentraciones de equilibrio de la reacción entre monóxido de carbono y cloro molecular para formar $\text{COCl}_2(g)$ (Fosgeno – Oxidocloruro de Carbono) a una temperatura de 74°C son: $[\text{CO}] = 0.012\text{ M}$, $[\text{Cl}_2] = 0.054\text{ M}$, y $[\text{COCl}_2] = 0.14\text{ M}$. Calcular las constantes de equilibrio Kc y Kp.



$$K_c = \frac{[\text{COCl}_2]}{[\text{CO}][\text{Cl}_2]} = \frac{0.14}{0.012 \times 0.054}$$

$$K_c = 216$$

$$K_p = K_c(RT)^{\Delta n}$$

$$\Delta n = 1 - 2 = -1 \quad R = 0.0821 \quad T = 273 + 74 = 347\text{ K}$$

$$K_p = 216 \times (0.0821 \times 347)^{-1}$$

$$K_p = 7,6$$

La constante de equilibrio K_p para la reacción



es 158 a una temperatura de 1000K. ¿Cuál es la presión de equilibrio del O_2 si la $P_{\text{NO}_2} = 0.400 \text{ atm}$ y la $P_{\text{NO}} = 0.270 \text{ atm}$?

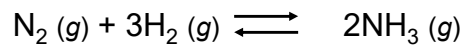
$$K_p = \frac{P_{\text{NO}}^2 P_{\text{O}_2}}{P_{\text{NO}_2}^2}$$

$$P_{\text{O}_2} = K_p \frac{P_{\text{NO}_2}^2}{P_{\text{NO}}^2}$$

$$P_{\text{O}_2} = 158 \times (0.400)^2 / (0.270)^2$$

$$P_{\text{O}_2} = 347 \text{ atm}$$

Para la siguiente reacción a 375°C el valor de $K_p = 4,3 \times 10^{-4}$. Calcule el valor de K_c .



$$K_p = K_c(RT)^{\Delta n}$$

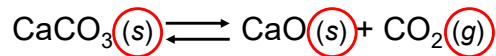
$$K_c = \frac{K_p}{(RT)^{\Delta n}}$$

$$\Delta n = 2 - 4 = -2 \quad R = 0.0821 \quad T = 273 + 375 = 648 \text{ K}$$

$$K_c = \frac{4,3 \times 10^{-4}}{(0.0821 \times 648)^{-2}}$$

$$K_c = 1,21$$

Equilibrio heterogéneo: se aplica a las reacciones donde los reactantes y los productos están en **diferentes fases**.



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

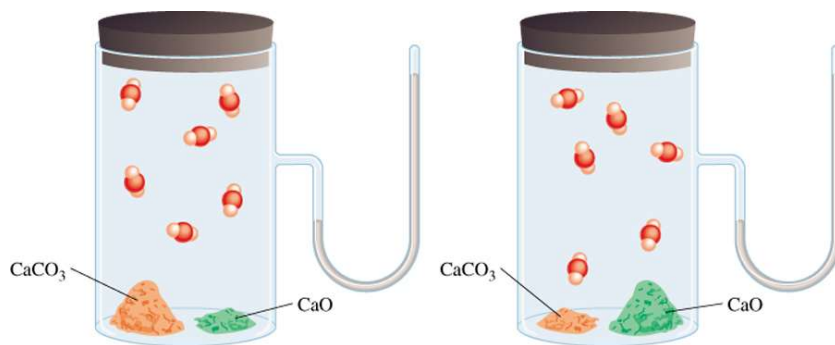
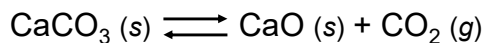
$[\text{CaCO}_3] = \text{constante}$
 $[\text{CaO}] = \text{constante}$

= 1

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

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

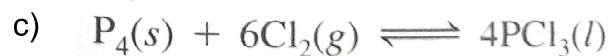
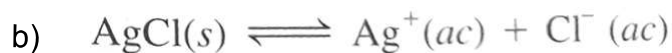
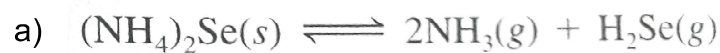
La concentración de sólidos y líquidos puros no se considera en la expresión para la constante de equilibrio.



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

P_{CO_2} no depende de la cantidad de: CaCO_3 o CaO

Escriba las expresiones de las constantes de equilibrio K_c y K_p para los sistemas heterogéneos:



a) $K_c = [\text{NH}_3]^2 [\text{H}_2\text{Se}] \quad K_p = P_{\text{NH}_3}^2 P_{\text{H}_2\text{Se}}$

b) $K_c = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$

c) $K_c = \frac{1}{[\text{Cl}_2]^6} \quad K_p = \frac{1}{P_{\text{Cl}_2}^6}$

Considerar el siguiente equilibrio a 295 K:



La presión parcial de cada gas es de 0.265 atm. Calcular K_p y K_c para la reacción.

$$K_p = P_{\text{NH}_3} P_{\text{H}_2\text{S}} = 0.265 \times 0.265$$

$$K_p = 0,0702$$

$$K_p = K_c(RT)^{\Delta n}$$

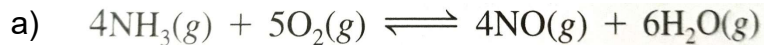
$$K_c = K_p(RT)^{-\Delta n}$$

$$\Delta n = 2 - 0 = 2 \quad T = 295 \text{ K}$$

$$K_c = 0.0702 \times (0.0821 \times 295)^{-2} = 1.20 \times 10^{-4}$$

$$K_c = 1.20 \times 10^{-4}$$

¿En cuál de las siguientes reacciones $K_c = K_p$?

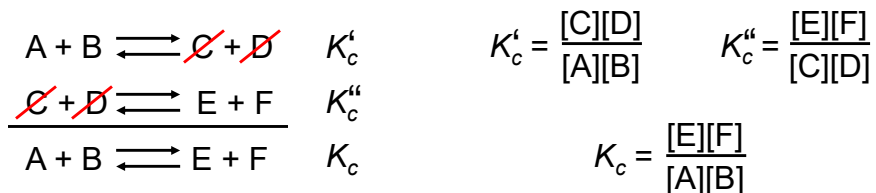


a) $\Delta n = (6 + 4) - (4 + 5) = 1$

b) $\Delta n = (1) - (2) = -1$

c) $\Delta n = (3 + 1) - (1 + 3) = 0$

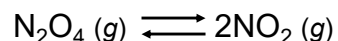
EQUILIBRIOS MÚLTIPLES



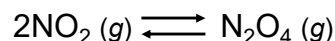
$$K_c = K'_c \times K''_c$$

Si una reacción puede ser expresada como la suma de dos o mas reacciones, la constante de equilibrio de toda la reacción está dada por el producto de las constantes de equilibrio de cada reacción.

Representación de K y la ecuación de equilibrio

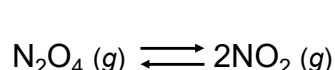


$$K_c = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} = 4.63 \times 10^{-3}$$

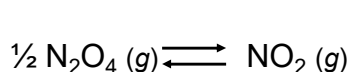


$$K_c' = \frac{[\text{N}_2\text{O}_4]}{[\text{NO}_2]^2} = \frac{1}{K_c} = 216$$

Cuando la ecuación de una reacción reversible está escrita en dirección opuesta, la constante de equilibrio se convierte en el recíproco de la constante de equilibrio original.



$$K_c = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} = 4.63 \times 10^{-3}$$



$$K_c' = \frac{[\text{NO}_2]}{[\text{N}_2\text{O}_4]^{1/2}} = 0,0680$$

$$K_c' = (K_c)^{1/2}$$

El valor de K depende de cómo esté balanceada la ecuación del equilibrio.

Expresiones de constante de equilibrio

1. Las concentraciones de las especies en reacción en la fase condensada se expresan en *M*. En la fase gaseosa, las concentraciones pueden ser expresadas en *M* o en atm.
2. Las concentraciones de los sólidos puros, líquidos puros y solventes no aparecen en las expresiones de constante de equilibrio.
3. La constante de equilibrio es una cantidad sin dimensiones.
4. Al calcular el valor de la constante de equilibrio, se debe especificar la ecuación balanceada y la temperatura.
5. Si una reacción puede ser expresada como la suma de dos o más reacciones, la constante de equilibrio para reacción global está determinada por el producto de las constantes de equilibrio de cada una de las reacciones.

COCIENTE DE REACCIÓN (Q)

El **cociente de una reacción (Q_c)** se calcula sustituyendo las concentraciones iniciales de los reactantes y productos en la expresión de la constante de equilibrio (K_c)

Si $Q_c = K_c$ el sistema se encuentra en equilibrio.

Si $Q_c < K_c$ el sistema evolucionará hacia la derecha, es decir, aumentarán las concentraciones de los productos y disminuirán las de los reactivos hasta que Q se iguale con K_c .

Si $Q_c > K_c$ el sistema evolucionará hacia la izquierda, es decir, aumentarán las concentraciones de los reactivos y disminuirán las de los productos hasta que Q se iguale con K_c .



La constante de equilibrio (K_c) para la reacción



es de $6,5 \times 10^{-4}$ a 35°C . Si en un recipiente de 2L se mezclan 2×10^{-2} moles de NO, $8,3 \times 10^{-3}$ moles de Cl_2 y 6,8 moles de NOCl (Cloruro de nitrosilo). ¿El sistema está en equilibrio? Si no es así, ¿En qué dirección el sistema alcanzará el equilibrio?

$$[\text{NO}]_0 = \frac{2 \times 10^{-2} \text{ moles}}{2 \text{ L}} = 1 \times 10^{-2} \text{ M}$$

$$[\text{Cl}_2]_0 = \frac{8,3 \times 10^{-3} \text{ moles}}{2 \text{ L}} = 4,15 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{NOCl}]_0 = \frac{6,8 \times 10^{-3} \text{ moles}}{2 \text{ L}} = 3,4 \times 10^{-3} \text{ M}$$

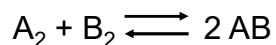
$$Q_c = \frac{[\text{NOCl}]_0^2}{[\text{NO}]_0^2 [\text{Cl}_2]_0}$$

$$Q_c = \frac{[3,4 \times 10^{-3}]^2}{[1 \times 10^{-2}]^2 [4,15 \times 10^{-3}]}$$

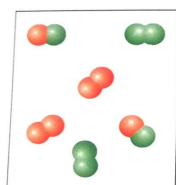
$$Q_c = 27,85 > K_c$$

El sistema evoluciona de derecha a izquierda hacia los reactivos, disminuyendo la cantidad de producto hasta alcanzar el equilibrio.

La cte. de equilibrio de la siguiente reacción es $K = 3$ a cierta temperatura.

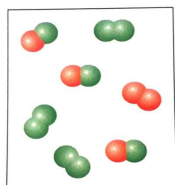


¿Cual de los siguientes diagramas corresponde a la reacción en el equilibrio? ¿El movimiento de la reacción neta será hacia la derecha o inversa para alcanzar el equilibrio?



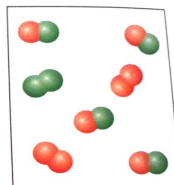
a)

$$Q_c = 1$$



b)

$$Q_c = 3$$



c)

$$Q_c = 8$$

$$K_c = \frac{[AB]^2}{[A_2][B_2]}$$

Cálculo de concentraciones de equilibrio

1. Expresar las concentraciones de equilibrio de todas las especies en términos de las concentraciones iniciales y como una incógnita x , que representa el cambio de concentración.
2. Escribir la expresión de la constante de equilibrio en términos de las concentraciones de equilibrio. Sabiendo el valor de la constante de equilibrio, despejar x .
3. Teniendo el valor de x , calcular las concentraciones de equilibrio de todas las especies.



Ejercicio: A 1280°C la constante de equilibrio (K_c) para la reacción



es de 1.1×10^{-3} . Si las concentraciones iniciales son $[\text{Br}_2] = 0.063 \text{ M}$ y $[\text{Br}] = 0.012 \text{ M}$, calcular las concentraciones de estas especies en equilibrio.

$$Q_c = \frac{[0,012]_0^2}{[0,063]_0}$$

$$Q_c > K_c$$

$$Q_c = 2,2 \times 10^{-3}$$

El sistema se desplaza hacia los reactivos

Dejamos a "x" como el cambio en la concentración de Br_2

	$\text{Br}_2 (g)$	\rightleftharpoons	$2\text{Br} (g)$
Inicial (M)	0.063		0.012
Cambio (M)	x		-2x
Equilibrio (M)	0.063 + x		0.012 - 2x

$$K_c = \frac{(0.012 - 2x)^2}{0.063 + x} = 1.1 \times 10^{-3}$$

$$4x^2 - 0.048x + 0.000144 = 0.0000693 + 0.0011x$$

$$4x^2 - 0.0491x + 0.0000747 = 0$$

$$ax^2 + bx + c = 0$$

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

$$x_1 = 0.0105$$

$$x_2 = 0.00178$$

$$\text{En equilibrio, } [\text{Br}] = 0.012 - 2x = -0.009 \text{ M}$$

$$0.00844 \text{ M}$$

$$\text{En equilibrio, } [\text{Br}_2] = 0.063 + x = 0,0735 \text{ M}$$

$$0.0648 \text{ M}$$

Ejercicio: Una mezcla de 0,5 moles de H_2 y 0,5 moles de I_2 se colocan en un recipiente de 1L a 430 °C. La constante de equilibrio (K_c) para la reacción:



es 54,3. calcular las concentraciones de estas especies en equilibrio.

	$H_2 (g) + I_2 (g) \rightleftharpoons 2HI (g)$		
Inicial (M)	0.5	0.5	0
Cambio (M)	-x	-x	+2x
Equilibrio (M)	$(0.5 - x)$	$(0.5 - x)$	2x

$$K_c = \frac{(2x)^2}{(0.5 - x)(0.5 - x)} = 54,3$$

$$7,37 = \frac{(2x)}{(0.5 - x)}$$

$$x = 0,393 \text{ M}$$

$$[H_2] = (0.5 - x) = (0.5 - 0,393) \text{ M} = \mathbf{0,107 \text{ M}}$$

$$[I_2] = (0.5 - x) = (0.5 - 0,393) \text{ M} = \mathbf{0,107 \text{ M}}$$

$$[HI] = (2x) = (2 \times 0,393) \text{ M} = \mathbf{0,786 \text{ M}}$$

PRINCIPIO DE LE CHATELIER

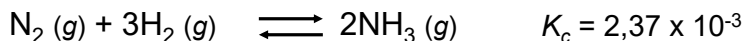
“Si un sistema en equilibrio se somete a un cambio de temperatura, presión o concentración de uno de los componentes, el sistema desplazará su posición de equilibrio de modo que se contrarreste el efecto de la modificación”.

Modificaciones de un sistema en equilibrio:

- Cambio en la concentración de alguno de los reactivos o productos.
- Cambio en la presión (o volumen)
- Cambio en la temperatura
- Agregado de un gas inerte
- Agregado de un catalizador

CAMBIO EN LA CONCENTRACIÓN**El valor de K_c no varía**

- ♣ Si una vez establecido un equilibrio se varía la concentración de algún reactivo o producto el equilibrio desaparece, la reacción evoluciona hacia un nuevo equilibrio. El valor de K_c no varía.



$$Q_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3}$$

$$[\text{N}_2]_{\text{eq}} = 0,683 \text{ M}$$

$$[\text{H}_2]_{\text{eq}} = 8,8 \text{ M}$$

$$[\text{NH}_3]_{\text{eq}} = 1,05$$

$$Q_c = \frac{[3,65]^2}{[0,683][8,8]^3}$$

Si se aumenta la $[\text{NH}_3] = 3,65$

$$Q_c = 2,86 \times 10^{-2} > K_c = 2,37 \times 10^{-3}$$

Se consume NH_3 para generar N_2 e H_2 , la reacción se desplaza hacia la izquierda

CAMBIO EN LA PRESIÓN (O VOLUMEN)**El valor de K_c no varía**

En un equilibrio químico en el cual el número de moles gaseosos entre reactivos y productos no son iguales:



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

$$Q_c = \frac{[\text{Br}]^2}{[\text{Br}_2]}$$

Al aumentar la presión o **disminuir el volumen**, la concentración aumenta y en este caso el numerador incrementa en mayor proporción que denominador $Q > K$ el sistema se desplaza hacia los reactivos. Se favorece el Menor nº de moles gaseosos.

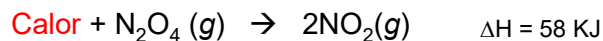
Al disminuir la presión o **aumentar el volumen**, $Q < K$ el sistema se desplaza hacia los productos. Se favorece el Mayor nº de moles gaseoso

♣ Si el número de moles gaseosos de reactivos es igual al de productos, un cambio de presión o volumen no afecta al equilibrio ni la expresión de K_c .

CAMBIO EN LA TEMPERATURA.

Modifica el valor de K_c

Reacción Endotérmica

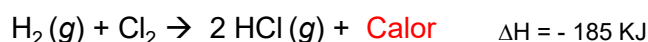


$$K_c = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]}$$

Si $\Delta H > 0$ Endotérmico $\uparrow T \quad K_c \uparrow \quad \downarrow T \quad K_c \downarrow$

En una reacción Endotérmica al aumentar la T el sistema se desplaza hacia los Productos y K_c Aumenta, se busca consumir el calor agregado en los reactivos. Si se Disminuye la T el sistema se desplaza hacia los Reactivos y K_c Disminuye.

Reacción Exotérmica



$$K_c = \frac{[\text{HCl}]^2}{[\text{H}_2][\text{Cl}_2]}$$

Si $\Delta H < 0$ Exotérmico $\uparrow T \quad K_c \downarrow \quad \downarrow T \quad K_c \uparrow$

En una reacción Exotérmica al aumentar la T el sistema se desplaza hacia los reactivos y K_c Disminuye. Se busca disminuir el aumento de calor en los productos. Si se Disminuye la T el sistema se desplaza hacia los productos y K_c Aumenta.

Agregado de un gas Inerte

$$P_T = P_A + P_B + P_{\text{inerte}}$$

La presión Total Aumenta

$$X_A = n_A / (n_A + n_B + n_{\text{inerte}})$$

Las fracciones molares Disminuyen

$$P_A = X_A P_T \quad \text{La presiones parciales no Cambian} \rightarrow K_p \text{ No cambia}$$

$$C_A = n_A / V \quad \text{Las concentraciones no Cambian} \rightarrow K_c \text{ No cambia}$$

Para un sistema de volumen fijo y en estado de equilibrio, el agregado de un gas inerte produce el aumento de la presión total del sistema y la disminución de las fracciones molares de los gases. La concentración no cambia y las presiones parciales tampoco. Por lo tanto no modifica el equilibrio.

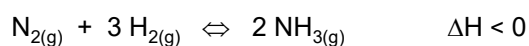
Agregado de un catalizador

Un catalizador aumenta la velocidad de reacción disminuyendo la energía de activación. Se aumenta la velocidad directa e inversa. No modifica la K_c ni desplaza la posición de equilibrio.

IMPORTANCIA EN PROCESOS INDUSTRIALES.

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

♣ En la síntesis de Haber en la formación de amoníaco



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

ÁCIDOS y BASES

Capítulo 15 Chang

Ácidos: Tienen un sabor agrio. El vinagre le debe su sabor al ácido acético. Las frutas cítricas contienen ácido cítrico.



Reaccionan con algunos metales para producir hidrógeno gaseoso.

Reaccionan con carbonatos y bicarbonatos para producir dióxido de carbono gaseoso.

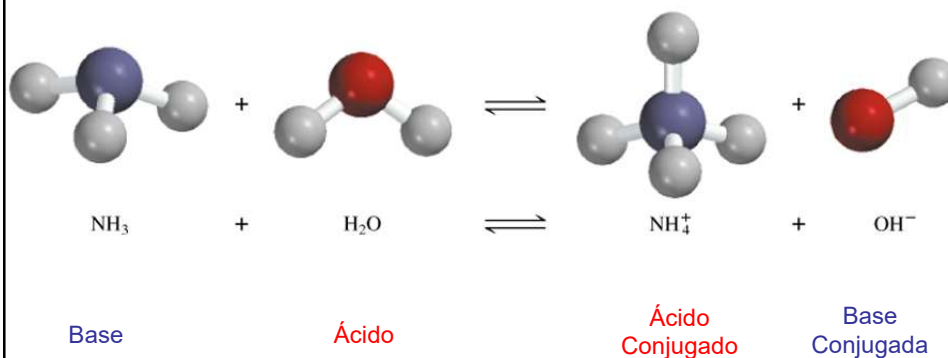
Bases: Tienen un sabor amargo.



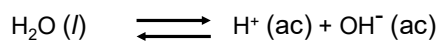
Se sienten resbalosos. Muchos jabones contienen bases.

Un **ácido** de Brønsted es una sustancia que puede donar un protón.

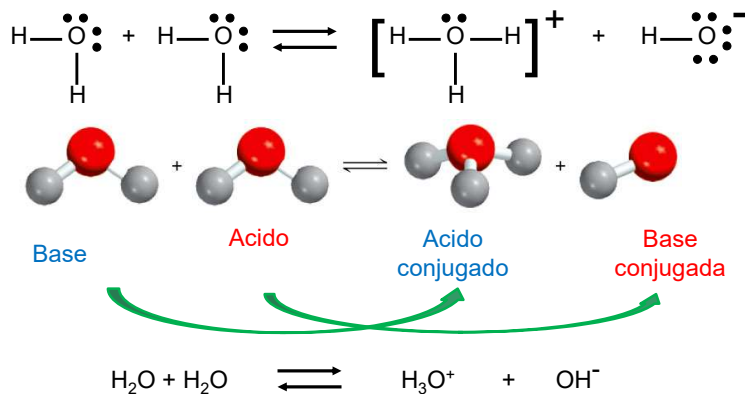
Una **base** de Brønsted es una sustancia que puede aceptar un protón.



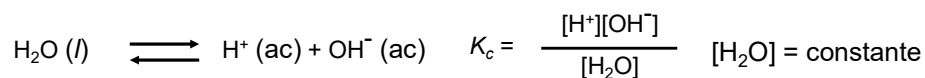
Propiedades ácido-base del agua



Autoionización del agua



El producto iónico del agua



$$K_c[\text{H}_2\text{O}] = K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$$

La constante del producto iónico (K_w) es el producto de la concentración molar de los iones H^+ y OH^- **a una temperatura en particular.**

En el agua pura a 25°C la $[\text{H}^+] = 1.0 \times 10^{-7} \text{ M}$ y $[\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-7} \text{ M}$

$$K_w = [1.0 \times 10^{-7}][1.0 \times 10^{-7}] = 1.0 \times 10^{-14}$$

Independientemente de que se trate de agua pura o de una solución acuosa, la siguiente expresión Siempre se cumple a 25°C .

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

El pH: Medida de la acidez

Debido a que las concentraciones de $[\text{H}^+]$ y $[\text{OH}^-]$ son números muy pequeños, se propuso el pH como medida más práctica. El pH es el logaritmo negativo de la concentración de $[\text{H}^+]$ en Mol/L. El signo negativo da un valor positivo de pH.

$$K_w = 10^{-14} = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$$

Aplicando la función $p = -\log$:

$$pK_w = p[\text{H}^+] + p[\text{OH}^-]$$

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

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

$$-\log [1.0 \times 10^{-14}] = \text{pH} + \text{pOH}$$

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

$$[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}}$$

$$[\text{OH}^-] = 10^{-\text{pOH}}$$

Si la concentración de $[\text{H}^+]$ aumenta (disociación de un ácido), entonces la concentración de $[\text{OH}^-]$ debe disminuir para que el producto de ambas concentraciones continúe siendo 10^{-14} .

Variación de las concentraciones de H^+ y OH^- a 25°C

Las concentraciones de iones hidrógeno $[H^+]$ e hidróxidos $[OH^-]$ cambian manteniendo el valor de K_w constante a una temperatura dada.

$$14 = pH + pOH$$

pH > 7 Solución básica

↑ $[H^+]$

pH = 7 Solución neutra

pH < 7 Solución ácida

$[H^+]$	pH = -Log $[H^+]$	$[OH^-]$	pOH = -Log $[OH^-]$
1×10^{-14}	14	1×10^0	0
1×10^{-13}	13	1×10^{-1}	1
1×10^{-12}	12	1×10^{-2}	2
1×10^{-11}	11	1×10^{-3}	3
1×10^{-10}	10	1×10^{-4}	4
1×10^{-9}	9	1×10^{-5}	5
1×10^{-8}	8	1×10^{-6}	6
1×10^{-7}	7	1×10^{-7}	7
1×10^{-6}	6	1×10^{-8}	8
1×10^{-5}	5	1×10^{-9}	9
1×10^{-4}	4	1×10^{-10}	10
1×10^{-3}	3	1×10^{-11}	11
1×10^{-2}	2	1×10^{-12}	12
1×10^{-1}	1	1×10^{-13}	13
1×10^0	0	1×10^{-14}	14

A 25°C una solución acuosa se identifica por su valor de pH

$$[H^+] > 1 \times 10^{-7}$$

pH < 7 Ácida

$$[H^+] = 1 \times 10^{-7}$$

pH = 7 Neutra

$$[H^+] < 1 \times 10^{-7}$$

pH > 7 Básica

pH ↑ $[H^+] ↓$

Ejercicio: La concentración de iones OH^- en una solución limpiadora a base de NH_3 es 0,0025 M. Calcule la concentración de iones H^+ .

$$K_w = [H^+][OH^-] = 1.0 \times 10^{-14} \quad [OH^-] = 0.0025 \text{ M}$$

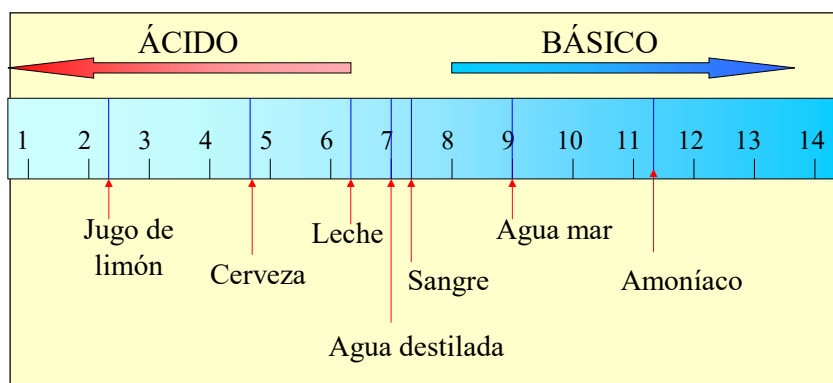
$$[H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} = \frac{1 \times 10^{-14}}{0.0025} = 4 \times 10^{-12} \text{ M}$$

$[H^+] < [OH^-]$ Solución básica

TABLE 15.1**The pHs of Some Common Fluids**

Sample	pH Value
Gastric juice in the stomach	1.0–2.0
Lemon juice	2.4
Vinegar	3.0
Grapefruit juice	3.2
Orange juice	3.5
Urine	4.8–7.5
Water exposed to air*	5.5
Saliva	6.4–6.9
Milk	6.5
Pure water	7.0
Blood	7.35–7.45
Tears	7.4
Milk of magnesia	10.6
Household ammonia	11.5

*Water exposed to air for a long period of time absorbs atmospheric CO_2 to form carbonic acid, H_2CO_3 .

**GRÁFICA DE pH EN SUSTANCIAS COMUNES**

El pH del agua de lluvia recolectada en una región del noreste de los Estados Unidos en un día normal es de 4,82. ¿Cuál es la concentración del ion H^+ del agua de lluvia?

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

$$[H^+] = 10^{-pH} = 10^{-4,82} = 1,5 \times 10^{-5} M$$

La concentración del ion OH^- de una muestra de sangre es de $2,5 \times 10^{-7} M$. ¿Cuál es el pH de la sangre?

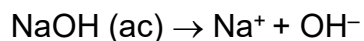
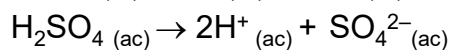
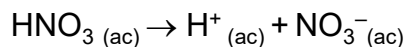
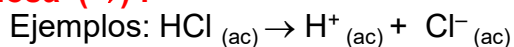
$$pH + pOH = 14$$

$$pOH = -\log [OH^-] = -\log (2,5 \times 10^{-7}) = 6,60$$

$$pH = 14 - pOH = 14 - 6,60 = 7,40$$

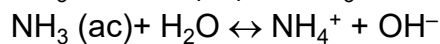
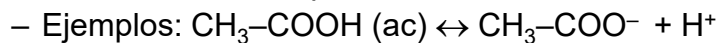
ELECTROLITOS FUERTES Y DÉBILES

- **Electrolitos fuertes: se ionizan completamente en solución acuosa (\rightarrow) :**



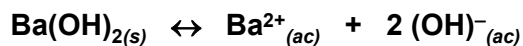
- **Electrolitos débiles: se ionizan en forma limitada en solución acuosa (\leftrightarrow)**

Están disociados parcialmente



Cálculo de pH en electrolitos fuertes

Calcule el pH de una solución de Ba(OH)_2 0,02 M



Conc. inic. (M):	0,02	0	0
Cambio (M)	- 0,02	0,02	2 (0,02)
Conc. Final (M):	0	0,02	0,04

$$[\text{OH}^-] = 0,04 \text{ M}$$

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

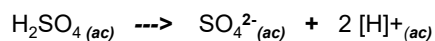
$$\text{pOH} = 1,4$$

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

$$\text{pH} = 14 - 1,4$$

$$\text{pH} = 12,6 > 7 \text{ Solución básica}$$

Para una solución de H_2SO_4 de concentración 0,035 M, calcule la concentración de $[\text{H}^+]$, $[\text{SO}_4^{2-}]$, $[\text{OH}^-]$, PH y pOH.



Conc. inic. (M):	0,035	0	0
Cambio (M)	-0,035	0,035	2 (0,035)
Conc. Final (M):	0	0,035	0,070

$$[\text{H}^+] = 0,070 \text{ M}$$

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-14}$$

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

$$\text{pH} = 1,15 < 7 \text{ Solución ácida}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{[\text{H}^+]}$$

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

$$[\text{OH}^-] = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{0,07 \text{ M}}$$

$$\text{pH} = 14 - 1,15$$

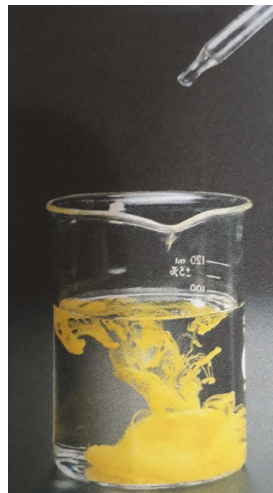
$$[\text{OH}^-] = 1.4 \times 10^{-13} \text{ M}$$

$$\text{pOH} = 12,85$$

EQUILIBRIO DE SOLUBILIDAD Capítulo 16.6 Chang

El equilibrio se da entre un sólido poco soluble y sus iones en solución

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



Producto de Solubilidad (Kps)



$$K_{ps} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] \quad K_{ps} \text{ es la } \textbf{constante del producto de solubilidad}.$$

$[\text{Ag}^+]$ = Concentración Molar de Ag^+ en la solución

$[\text{Cl}^-]$ = Concentración Molar de Cl^- en la solución



$$K_{ps} = [\text{Mg}^{2+}][\text{F}^-]^2$$



$$K_{ps} = [\text{Ag}^+]^2[\text{CO}_3^{2-}]$$



$$K_{ps} = [\text{Ca}^{2+}]^3[\text{PO}_4^{3-}]^2$$

TABLE 16.2 Solubility Products of Some Slightly Soluble Ionic Compounds at 25°C

Compound	K_{sp}	Compound	K_{sp}
Aluminum hydroxide $[\text{Al}(\text{OH})_3]$	1.8×10^{-33}	Lead(II) chromate (PbCrO_4)	2.0×10^{-14}
Barium carbonate (BaCO_3)	8.1×10^{-9}	Lead(II) fluoride (PbF_2)	4.1×10^{-8}
Barium fluoride (BaF_2)	1.7×10^{-6}	Lead(II) iodide (PbI_2)	1.4×10^{-8}
Barium sulfate (BaSO_4)	1.1×10^{-10}	Lead(II) sulfide (PbS)	3.4×10^{-28}
Bismuth sulfide (Bi_2S_3)	1.6×10^{-72}	Magnesium carbonate (MgCO_3)	4.0×10^{-5}
Cadmium sulfide (CdS)	8.0×10^{-28}	Magnesium hydroxide $[\text{Mg}(\text{OH})_2]$	1.2×10^{-11}
Calcium carbonate (CaCO_3)	8.7×10^{-9}	Manganese(II) sulfide (MnS)	3.0×10^{-14}
Calcium fluoride (CaF_2)	4.0×10^{-11}	Mercury(I) chloride (Hg_2Cl_2)	3.5×10^{-18}
Calcium hydroxide $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$	8.0×10^{-6}	Mercury(II) sulfide (HgS)	4.0×10^{-54}
Calcium phosphate $[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2]$	1.2×10^{-26}	Nickel(II) sulfide (NiS)	1.4×10^{-24}
Chromium(III) hydroxide $[\text{Cr}(\text{OH})_3]$	3.0×10^{-29}	Silver bromide (AgBr)	7.7×10^{-13}
Cobalt(II) sulfide (CoS)	4.0×10^{-21}	Silver carbonate (Ag_2CO_3)	8.1×10^{-12}
Copper(I) bromide (CuBr)	4.2×10^{-8}	Silver chloride (AgCl)	1.6×10^{-10}
Copper(I) iodide (CuI)	5.1×10^{-12}	Silver iodide (AgI)	8.3×10^{-17}
Copper(II) hydroxide $[\text{Cu}(\text{OH})_2]$	2.2×10^{-20}	Silver sulfate (Ag_2SO_4)	1.4×10^{-5}
Copper(II) sulfide (CuS)	6.0×10^{-37}	Silver sulfide (Ag_2S)	6.0×10^{-51}
Iron(II) hydroxide $[\text{Fe}(\text{OH})_2]$	1.6×10^{-14}	Strontium carbonate (SrCO_3)	1.6×10^{-9}
Iron(III) hydroxide $[\text{Fe}(\text{OH})_3]$	1.1×10^{-36}	Strontium sulfate (SrSO_4)	3.8×10^{-7}
Iron(II) sulfide (FeS)	6.0×10^{-19}	Tin(II) sulfide (SnS)	1.0×10^{-26}
Lead(II) carbonate (PbCO_3)	3.3×10^{-14}	Zinc hydroxide $[\text{Zn}(\text{OH})_2]$	1.8×10^{-14}
Lead(II) chloride (PbCl_2)	2.4×10^{-4}	Zinc sulfide (ZnS)	3.0×10^{-23}

Disolución de un sólido iónico en una solución acuosa:

Q = Producto iónico, tiene la misma expresión que K_{ps} con concentraciones que no son las de equilibrio.

$Q < K_{ps}$	Solución no saturada	No hay precipitado
$Q = K_{ps}$	Solución saturada	
$Q > K_{ps}$	Solución sobresaturada	Se formará precipitado

SOLUBILIDAD (S)

Solubilidad molar (mol/L) es el número de moles de soluto disueltos en 1 L de una solución saturada.

Solubilidad (g/L) es el número de gramos de soluto disueltos en 1L de solución saturada.

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

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

	$\text{AgCl}_{(s)}$	\leftrightarrow	$\text{Ag}^+_{(ac)}$	+	$\text{Cl}^-_{(ac)}$
Conc. inic. (mol/L):			0		0
Cambio	-s		+s		+s
Conc. eq. (mol/L):			+s		+s

La concentración del sólido permanece constante.

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

$$K_{ps} = [s][s]$$

$$K_{ps} = [s]^2$$

$$s = \sqrt{K_{ps}}$$

PRODUCTO DE SOLUBILIDAD EN OTRO TIPO DE ELECTROLITO.

- Tipo A_2B :** $\text{Ag}_2\text{CO}_3 (s) \rightleftharpoons 2\text{Ag}^+ (ac) + \text{CO}_3^{2-} (ac)$

Conc. inic. (mol/L):		0	0
Cambio	-s	2s	s
Conc. eq. (mol/L):		2s	s

Y la constante de equilibrio tiene la expresión:

$$K_{ps} = [\text{Ag}^+]^2[\text{CO}_3^{2-}]$$

$$K_{ps} = [2s]^2[s]$$

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



Conc. inic. (mol/L):	0	0
Cambio	-s	3s 2s
Conc. eq. (mol/L):	3s	2s

$$K_{ps} = [\text{Ca}^{2+}]^3 [\text{PO}_4^{3-}]^2$$

$$K_{ps} = [3s]^3 [2s]^2$$

$$K_{ps} = 27s^3 4s^2$$

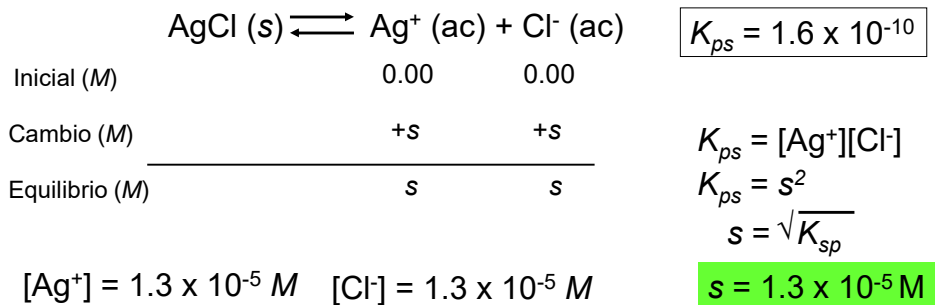
$$K_{ps} = 108s^5$$

$$s = \sqrt[5]{\frac{K_{ps}}{108}}$$

RELACIÓN ENTRE K_{ps} y SOLUBILIDAD MOLAR

Compuesto	K_{ps}	Catión	Anión	Relación
AgCl	$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$	s	s	$K_{ps} = s^2$; $s = (K_{ps})^{1/2}$
BaSO ₄	$[\text{Ba}^{+2}][\text{SO}_4^{=}]$	s	s	$K_{ps} = s^2$; $s = (K_{ps})^{1/2}$
Ag ₂ CO ₃	$[\text{Ag}^+]^2[\text{CO}_3^{=}]$	2s	s	$K_{ps} = 4s^3$; $s = (K_{ps}/4)^{1/3}$
PbF ₂	$[\text{Pb}^{+2}][\text{F}^-]^2$	s	2s	$K_{ps} = 4s^3$; $s = (K_{ps}/4)^{1/3}$
Al(OH) ₃	$[\text{Al}^{+3}][\text{OH}^-]^3$	s	3s	$K_{ps} = 27s^4$; $s = (K_{ps}/27)^{1/4}$
Ca ₃ (PO ₄) ₂	$[\text{Ca}^{+2}]^3[\text{PO}_4^{3-}]^2$	3s	2s	$K_{ps} = 108s^5$; $s = (K_{ps}/108)^{1/5}$

¿Cuál es la solubilidad del cloruro de plata en g/L ?



$$\text{Solubilidad de AgCl g/L} = \frac{1.3 \times 10^{-5} \text{ mol AgCl}}{1 \text{ L}} \times \frac{143.35 \text{ g AgCl}}{1 \text{ mol AgCl}} = 1.9 \times 10^{-3} \text{ g/L}$$

Predicción de Reacciones de Precipitación

¿Si 0,05L de NaOH 0.03 M son agregados a 1L de CaCl_2 0.01M, se formará un precipitado?

Los iones presentes en la solución son: Na^+ , OH^- , Ca^{2+} , Cl^- .

El único precipitado posible es Ca(OH)_2 ya que el NaCl es muy soluble.



Cálculo de las concentraciones de los iones en el volumen final de mezcla 1,05 L

$$[\text{OH}^-]_0 = (0.03 \text{ molL}^{-1} \times 0,05\text{L}) / 1,05\text{L} = 1,43 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{Ca}^{2+}]_0 = (0.01 \text{ molL}^{-1} \times 1\text{L}) / 1,05\text{L} = 9,52 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$Q = [\text{Ca}^{2+}]_0 [\text{OH}^-]_0^2 = (9,52 \times 10^{-3}) \times (1,43 \times 10^{-3})^2 = 1,9 \times 10^{-8}$$

$$K_{ps} = [\text{Ca}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 8.0 \times 10^{-6} \quad \text{Dato de Tabla}$$

$$Q < K_{ps} \quad \text{No se forma precipitado}$$

Deduzca si se formará precipitado de AgCl ($K_{ps} = 1,7 \times 10^{-10}$) a 25 °C al añadir a 250 cm³ de NaCl 0,02 M a 50 cm³ de AgNO₃ 0,5 M.



$$K_{ps} = [\text{Ag}^+].[\text{Cl}^-] = s^2$$

$$n(\text{Cl}^-) = 0,25 \text{ L} \cdot 0,02 \text{ mol/L} = 0,005 \text{ mol}$$

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

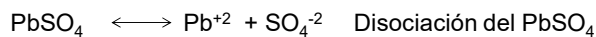
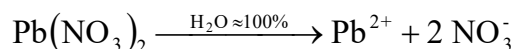
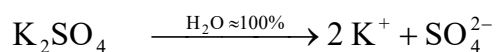
$$\text{Igualmente: } n(\text{Ag}^+) = 0,05 \text{ L} \cdot 0,5 \text{ mol/L} = 0,025 \text{ mol}$$

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

$$Q_{ps} = [\text{Ag}^+].[\text{Cl}^-] = (0,0167).(0,0833) = 1,39 \times 10^{-3}$$

Como $Q_{ps} > K_{ps}$ entonces **precipitará**.

Se mezcla 100 mL 0.010 M de K₂SO₄, y 100 mL 0.10 M de Pb(NO₃)₂. Se formará un precipitado de PbSO₄ ?



$$M_{\text{Pb}^{2+}} = \frac{100 \text{ mL} \times 0.10 \text{ M}}{200 \text{ mL}} = 0.050 \text{ M Pb}^{2+}$$

$$M_{\text{SO}_4^{2-}} = \frac{100 \text{ mL} \times 0.010 \text{ M}}{200 \text{ mL}} = 0.0050 \text{ M SO}_4^{2-}$$

$$Q = [\text{Pb}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$$

$$Q = [0,05][0,005]$$

$$Q = 2,5 \times 10^{-4} \quad K_{ps} = 1,8 \times 10^{-8} \quad \text{Para PbSO}_4 \quad \text{Dato de tabla}$$

$Q > K_{ps}$ el PbSO₄ Precipitará