**CAPÍTULO 6. EQUILIBRIO QUÍMICO.**

***6 . 1 . Introducción.***

Se desarrollaron conceptos básicos de los fenómenos químicos en 3.2: **clasificación de los fenómenos químicos, hay dos clases:** fenómenos químicos clásicos **fenQC** (electrónicos) y fenómenos químicos nucleares **fenQN** (en el núcleo del átomo) (Ver 1.7).

**El equilibrio químico es un tema fundamental para los fenómenos químicos clásicos. No se debe omitir** que todos los fenómenos químicos clásicos fenQC son reversibles químicamente:**R ↔ P.** Todos los fenómenos tienen un único sentido en el tiempo, hacia el futuro, el intervalo de tiempo **∆t = tF – tI** *es siempre positivo (****∆t*** *> 0)*, pero las sustancias reactivos **R** y productos **P**, según la representación convencional **R ↔ P**y el estado inicial **EI** *del sistema*, pueden combinarse químicamente en uno de los dos sentidos, directo u opuesto, por lo tanto, **las cantidades varían con el tiempo.** Se alcanza (en tiempos variables) en un sistema cerrado o aislado (m = cte.) *un estado de equilibrio químico (que depende de la T),* **las cantidades de las sustancias R y P no cambian con el tiempo.**

Si las sustancias **P** forman sustancias **R** en cantidades muy pequeñas (pero detectables), el fenQC es “irreversible másicamente”: **R → P (P → masas de R <<<)**

Las representaciones anteriores indican un fenQC posible que **no siempre se produce espontáneamente,** el sistema puede estar en un equilibrio metaestable que depende de diversas condiciones, por ejemplo, temperatura T, estados de los cuerpos.

En 6.3 se describe una forma de evaluar el sentido posible de un fenómeno químico clásico fenQC para un EI cualquiera *pero no si el fenQC se produce “espontáneamente”.* En el cap. 9 también se aborda el sentido posible de un fenQC.

Si el fenQC reversible se produce en un sistema cerrado o aislado, después de un tiempo muy variable (Cinética Química: cap. 7), se establece un **estado final EF de equilibrio químico** en el cual las cantidades de las sustancias **R y P** no varían, *se cumple una relación numérica adimensional fija entre cantidades de P y R, se llama* **constante de equilibrio K,** *el valor numérico de* **K** *depende de la T y de la ecuación química (Ver 6.3)***.**

***6 . 2 . Sistemas ideales (SId).***

**No se debe omitir** *el concepto de sistema*: se define sistema como la parte del Universo que se elige para estudiar y analizar, el resto del Universo es el medio ambiente (MA).

En los sistemas se cumplen leyes naturales, *una ley natural es una relación matemática entre magnitudes (propiedades medidas).* Cualquier aseveración, modelo, ley, teoría se debe verificar aplicando el método científico y es válido mientras ninguna la refute (K.Popper 1902 – 1994). Ciencia es análisis crítico. Los modelos son parciales y transitorios. Un modelo no es válido sin verificación experimental ni aplicación del método científico, no tiene significado ni sentido, es únicamente una suposición, especulación, hipótesis, propuesta.

Se llaman **sistemas ideales SId** *a los que cumplen en determinadas condiciones, en general, con leyes naturales matemáticamente simples.* Según el sistema y el fenómeno, las leyes pueden ser matemáticamente simples o complejas, un ejemplo de un sistema que cumple con leyes simples es el gas ideal GId: modelo cinético – molecular de los GId: ver 4.7 y 4.8.

Se llama **estudio objetivo** al estudio a través del tiempo con mediciones experimentales, el tiempo es un escalar que tiene un solo sentido (hacia el futuro), las magnitudes (propiedades medidas), en general, tienen un valor para cada estado del sistema (propiedades de estado: 4.5.1; 9.2). En las experiencias cuantitativas se obtienen valores numéricos de las magnitudes, estos valores tienen siempre incertidumbre o desconfianza conocidas que es imprescindible indicar.

Se menciona que hay magnitudes con valor, dirección y sentido, se llaman vectores, por ejemplo el peso (fuerza). En Química no hay vectores, las magnitudes son escalares, en Física varias magnitudes fundamentales son vectoriales.

Las magnitudes que no cambian con el tiempo están en **equilibrio,** pero hay *estados estacionarios*, sistemas que no están en equilibrio pero que algunas magnitudes no varían con el tiempo, las magnitudes que cambian con el tiempo *no están en equilibrio.*

**No se deben omitir** *los conceptos de sistema ideal SId y sistema no ideal**SNoId.*

Un ejemplo importante para comprender los conceptos de SId y SNoId es el sistema o cuerpo gas (g), (Ver 4.8). Para un sistema gas ideal GId obtiene una ley matemáticamente simple (Ver 4.5.6): **PV = nRT**. Los (g) que cumplen experimentalmente con la ley anterior (ley de los GId) en determinadas condiciones (P, T) tienen comportamiento ideal **GId,** si no cumple con la ley anterior se llama “gas real” o mejor gas no ideal **GNoId** (Ver 4.7.1).

Para 1 mol de moléculas de distintos (g) (1 mol de moléculas = **NA** número de Avogadro de moléculas ≈ 6,022 . 1023 moléculas) en condiciones normales de P y T (CNPT: 101325 Pa = 1 atm, 273,15 K = 0 oC.), el V molar ideal **Vo ≈ 22,414 L/mol** (Ver 4.5.7). *En general, un sistema (g) tiene comportamiento ideal (“es un GId”) si la* **T >> Tcrítica** (Ver 4.3). Según el modelo cinético-molecular de los gases, la estructura de un GId es simple (Ver 4.7).

Otro caso son los sistemas líquidos (l) formados por cuerpos (s), (l), (g) solubles **(solutos)** en un cuerpo (l) **disolvente***, en general en mayor proporción*, estos sistemas (l) se llaman **disoluciones.** Las disoluciones pueden ser **mezclas** *(sin fenQC)* o se pueden producir **combinaciones** *(con fenQC)* entre el disolvente y soluto, *por lo tanto no son mezclas:* 5.3.

Un concepto importante es la **solubilidad** (Ver 5.3)**:** cantidad máxima de un soluto que se disuelve en una cantidad de disolvente a una T determinada (disolución saturada). Las disoluciones pueden ser saturadas o no saturadas. Se llaman **concentradas o diluidas**según las cantidades relativas *solubilidad / disolvente:* las disoluciones concentradas tienen relación alta y diluidas bajas. Un sistema común y muy importante es cuando el disolvente es agua líquida (l): **disoluciones acuosas (ac)** (Ver 5.3). Una característica de estos sistemas (l) se llaman *propiedades coligativas* (Ver 5.5) porque dependen del número o cantidad de partículas en disolución y no de su naturaleza, por ejemplo, el descenso relativo de la **presión de vapor (Pv) po** del disolvente puro. Según la ley de Raoult:

**po – p / po  = xSOLUTO**

 **p = po . xDISOLVENTE**

**Un ejemplo de SId** es un sistema formado por dos líquidos de distintas sustancias totalmente miscibles, en que ambos (l) cumplen la ley de Raoult (Ver 5.5) en todas las proporciones.

**En las disoluciones acuosas (ac)** en muchos casos el soluto (s) forma iones (Ver 5.3) y hay un **equilibrio químico iónico** con una constante de ionización **Ki** (Ver 6.4.1).

**No se debe omitir** que las **actividades a** *son concentraciones relativas adimensionales* que expresan los valores de las sustancias que intervienen en el fenómeno químico clásico fenQC según las condiciones del sistema. Hay distintas formas de calcular las **actividades a**.

Si en el sistema (ac) hay más de un fenQC reversible, cada fenQC reversible tiene una constante de equilibrio químico K adimensional (relación de actividades **a:** 6.3) que depende de la temperatura T y de la estequiometria: **equilibrio múltiple** (Ver 6.6).

*Si se supone o justifica SId*, las actividades **a = M (molaridad)** (Ver 5.4) **sin unidades.**

El valor numérico de **K** adimensional se calcula con **M = 1** para los (s) y (l) = 1, y **M** para los (g) y (ac) sin unidades. Por ejemplo, se supone SId si se calcula el pH de una (ac) con la M sin unidades del **H3O+ (ac)** (Ver 6.6).

**Las (ac) son** **SNoId por algunas causas,** por ejemplo, interacciones entre (l), formación de compuestos, concentraciones y/o fuerza iónica (cantidad de iones) elevadas.

En general, *los sistemas (l) tienden a sistema ideal SId cuando:*

\* los (l) son químicamente semejantes (no hay interacciones: por ejemplo benceno - tolueno).

Si es SNoI, hay mezclas que el vapor (v) en equilibrio con el líquido (l) tienen igual composición: **azeótropo** (Ver 5.6.3).

\* las M y/o fuerza iónica en la (ac) son pequeñas: disoluciones diluídas: concentración de iones < 0,01 M.

Los cálculos correctos en un sistema se deben realizar considerando SNoId o justificando SId, pero para abordar inicialmente algunos temas, se puede suponer o adoptar SId.

***6 . 3 . Equilibrio químico. Constante de equilibrio K.***

**Un fenómeno químico clásico fenQC simple opuesto o reversible** se representa con una reacción química:  **A + B ↔ C + D**

*Según la representación arbitraria anterior,* las sustancias A y B son las llamadas *reactivos* **R** y las sustancias C y D son los *productos* **P**, pero también se puede representar la reacción química reversible a la inversa: **C + D ↔ A + B**

Ahora C y D son sustancias **reactivos R,** A y B sustancias **productos** **P**.

**La representación anterior es cualitativa**, *no se cumple el principio de conservación de los átomos*, cuando se cumple este principio (“balancear” la reacción química), se obtiene **una****ecuación química, que es una representación cuantitativa del fenQC:**

 **aA + bB ↔ cC + dD**

Se llaman *coeficientes estequiométricos* a los **números enteros** **a, b, c, d** con los cuales se cumple el principio de conservación de los átomos. Los coeficientes estequiométricos **a, b, c y d** son números enteros porque en los fenQC intervienen **especies**, *partículas que se pueden contar (desde 1).*

La anterior es la **representación microscópica**de un fenQC: moléculas mono o poliatómicas, átomos, iones, no se indican los estados macroscópicos de los cuerpos **( ).**

En la**representación macroscópica** *se indica el**estado de la sustancia* **(s), (l), (g-v), (ac):**

 **aA ( ) + bB ( ) ↔ cC ( ) + dD ( )**

**aA ( )** significa **a** moles de “moléculas” de A ( ), **bB ( ) b** moles de “moléculas” de B, etc.

**No se debe omitir**que se indica**“moléculas”** porque el cuerpo puede ser iónico o atómico (sin moléculas), en este caso es un mol de la fórmula unidad de la sustancia.

**No se debe omitir** *que se llama* **ecuación química mínima** a la ecuación química con los coeficientes estequiométricos desde 1 (o con valores enteros mínimos). Todos los múltiplos (y submúltiplos) de la ecuación química mínima son ecuaciones químicas.

La ecuación química anterior es la **representación cuantitativa** de un fenQC opuesto o reversible (↔), *en el estado final* ***EF*** *de equilibrio químico en un sistema cerrado o aislado contiene todas las sustancias R y P.*

La *constante de equilibrio* **K**para la ecuación química reversible anterior es:

 **K = Cc ( ) . Dd ( ) / Aa ( ) . Bb ( )**

**No se debe omitir**que la constante de equilibrio *K tiene un valor numérico único adimensional para cada T y cada ecuación estequiométrica.* Si no se explicita la ecuación química, se acepta que el valor de K corresponde a la **ecuación química mínima**(con los coeficientes estequiométricos enteros mínimos).

**A, B, C y D** son valores de **actividades** **a (M si es SId)** adimensionales en el equilibrio químico, *los valores de* **a o M** *pueden ser cualquiera* pero la relación siempre es el valor numérico **K adimensional para cada T y ecuación química explicitada.** Por ejemplo en el caso anterior hay 5 magnitudes, luego **4** *pueden tener cualquier valor pero el valor de la 5ta. magnitud está determinado, es único.*

*Si se supone sistema ideal* **SId***,* las **actividades a = molaridades M** (Ver 5.4) **sin unidades:**

**\*** **M** de (s) y (l) = 1.

\* **a** de (g) y (ac) son **concentraciones molares[M] sin unidades.**

**\***la constante de equilibrio se indica**Kc.**

Se supone SId, pero se reitera que se debería justificar si se aplica SId.

**No se deben omitir conceptos fundamentales:**

\* se debe explicitar la ecuación química elegida o usada del fenQC para obtener K.

\* las **M son propiedades intensivas**, son datos o se calculan con *una ecuación química cualquiera aplicando* *estado inicial* **EI***, estado medio* **EM (∆t)***, estado final* **EF** (Ver 6.4), luego para calcular **Kc** se elevan a los coeficientes estequiométricos de la ecuación química usada. Ver ejemplos de cálculos: **Ki** (Ver 6.4);**N2O4 (g) ↔ 2 NO2 (g)** (Ver 6.6).

\* la constante de equilibrio **Kc** depende de la ecuación química, las **a o M intensivas**  de cada sustancia está elevada al coeficiente estequiométrico de la sustancia en la ecuación química usada.

\* en la representación **R ↔ P** **no confundir las sustancias R con estado inicial EI**, R no significa que disminuyen las cantidades de las sustancias R ni P no significa que las sustancias P aparecen o aumentan sus cantidades. El **EI** *puede ser cualquiera*, *el sentido posible del fenQC reversible* se evalúa con el **cociente de reacción Q,** *desde un estado inicial* **EI** *cualquiera arbitrario expresado por* **Q = Cc ( ) Dd ( ) / Aa ( ) Bb ( )**

(**Q** = cociente de reacción: **A; B; C; D** son valores cualquiera de **M** del EI de no equilibrio), las sustancias pueden reaccionar (según la estequiometria de la ecuación química explicitada) hasta el EF de equilibrio químico en el cual se cumple **Kc** (Le Chatelier: 6.7). También se evalúa el sentido posible aplicando Termodinámica (energía libre: 9.5.1.).

\* si **Q > Kc, P → R**

**\*** si **Q < Kc, R → P**

**Se analiza** un ejemplo de un fenómeno químico clásico fenQC simple opuesto o reversible, la ecuación química mínima es: **2 A ( ) ↔ B ( )**

Este fenQC tiene una constante de equilibrio **Kc**, valor numérico adimensional que depende de la ecuación estequiométrica y de la T, **A y B** son las molaridades **M** en el equilibrio:

 **Kc = [B] ( ) / [A]2 ( )**

Se señala que este fenQC reversible se puede indicar: **B ( ) ↔ 2 A ( )** y la **Kc** es la inversa de la anterior.

*El estado inicial* **EI** *puede ser cualquiera*, únicamente **A o B o A y B**. Para un EI arbitrario, **el sentido posible** del fenQC reversible R ↔ P se determina con el cociente de reacción Q:

\* si las **M de A y B** cumplen con el valor de **Kc** **(Q = K)**, el sistema está en equilibrio químico y no hay fenQC.

\* si **Q ≠ K**, puede haber fenQC en alguno de los dos sentidos.

Si la ecuación estequiométrica usada para el ejemplo anterior esel doble:

 **4 A ( ) ↔ 2 B ( )**

Las **M de A y B** son iguales, **es una magnitud intensiva**, pero la **Kc** es distinta.

Se muestra un ejemplo numérico: **M (SId)** en el equilibrio químico: **A = 4 , B = 8**

 **2 A ↔ B : KcI = 8/42  = 0,5**

 **4 A ↔ 2 B: KcII= (8)2/44 = 0,25 [KcII = (KcI)2]**

**No se debe omitir** para cada **Kc** la ecuación estequiométrica y la temperatura T.

**En las reacciones químicas entre gases,** suponiendo **SId**, la constante **Kc** se puede expresar con las **Mi = ni/V** de cada gas **i** o con las **presiones parciales** **Pi** en atm. de cada gas **i:** **Kp**. *Suponiendo* **GId,** *para cada gas***: Mi = ni / V = Pi / RT** (Ver 4.6.1)

Reemplazando en **Kc** las concentraciones molares **Mi** de cada gas por **Mi = ni / V = Pi / RT**, se deduce **Kp** para la T y ecuación química explicitada:

  **Kp = Kc (RT)Δn  (Δn** = moles de gas de **P** – moles de gas de **R**)

***6 . 4 . Disoluciones acuosas. Equilibrio iónico. Grado de disociación (α).***

Un sistema se llama **disolución** cuando un soluto **X (s) o (l) o (g-v)** es disuelto por un disolvente. Si el cuerpo no se disuelve (insoluble), el sistema es una mezcla (sin fenQC) (Ver 5.3). *Cuando un cuerpo (s), (l) (g-v) se disuelve (soluto) en agua (l) (disolvente) se forma un sistema muy común e importante llamado* **disolución acuosa (ac). Las (ac) son sistemas homogéneos y se llaman disoluciones verdaderas** (Ver 5.3). Se menciona que hay otros disolventes y que los sistemas formados tienen propiedades distintas.

Si el cuerpo se disuelve (soluble), en general el agua (l) (disolvente) disuelve una cantidad máxima de soluto **X (s), (l), (g - v)** que depende de la sustancia y la T (y de P para g – v).

Se llama **solubilidad** a la máxima masa de soluto para una masa (o V) determinada de agua (l), por ejemplo, **g soluto / 100 g agua.**Para cada soluto, varía con la T, puede aumentar o disminuir (curvas de solubilidad: figura 5.1)*.* Si una (ac) contiene la cantidad máxima de soluto, la disolución está **saturada (acsat).**

Se puede representar, en general, la disolución acuosa de un soluto **AB**:

**AB ( )** **↔ solubilidad ↔ AB (ac) ↔ ionización ↔ A- (ac) + B+ (ac)**

Si el soluto **AB es (s),** puede ser un cuerpo (s) no iónico **(AB)** o iónico **(A-B+)** (Ver 5.3):

**\* si es iónico**, se pueden **disociar** (separar) *los iones que ya existían en el cuerpo,* se forman los iones **A- (ac) y B+ (ac)*,*** el fenómeno se llama **disociación iónica.**

**\* si no es iónico**, A y B se pueden separar y **formar los iones A- (ac) y B+ (ac) que no existían,** el fenómeno se llama **ionización.**

**No se debe omitir** que en muchos casos, el soluto y/o los iones formados *se combinan con el agua líquida (l)*, el fenómeno químico clásico fenQC se llama **hidrólisis,** para cada fenQC hay una constante de equilibrio,**constante de hidrólisis****Kh** (Ver 6.6).

**Hay sólidos (s) poco solubles (“insolubles”)**, se forman iones (ac) y la solubilidad **s** se puede expresar con el**producto de solubilidad** **Kps** (Ver 5.3; 6.4)**.**

Se indican las constantes de equilibrio **Kc** en algunos casos:

\* **A-B+ (ac) ↔ A- (ac) + B+ (ac)** **:** ***disociación iónica: Ki***

\* **AB (ac) ↔ A- (ac) + B+ (ac)** **:** ***ionización: Ki***

\* **AH (ac) + H2O (l) ↔ H3O+ (ac) + A- (ac)** **:*****hidrólisis: Kh.***

\* **A- (ac) + H2O (l) ↔ AH (ac) + OH- (ac)** **:*****hidrólisis: Kh***

\* **B (ac) + H2O (l) ↔ BH+ (ac) + OH- (ac)** **:*****hidrólisis: Kh***

\* **BH+ (ac) + H2O (l) ↔ B (ac) + H3O+ (ac)** **:*****hidrólisis: Kh***

\* **AB (s) o A-B+ (s) ↔ A- (ac) + B+ (ac):** ***sólido poco soluble: Kps***

Se analiza el ejemplo de un soluto **AaBb (ac)** que forma **iones An- (ac) y Bm+ (ac)** (átomos o grupo de átomos con carga eléctrica)**.** Entre las “moléculas” *(que existen o no)* **AaBb (ac)** sin disociar y los iones (ac) se establece, un **equilibrio químico iónico:**

 **AaBb (ac) ↔ a An- (ac) + b Bm+(ac) a . n- = b . m+**

En la ecuación química anterior se cumple la conservación de átomos y de cargas eléctricas.

**Para cada T y ecuación química,** hay una relación constante en el equilibrio químico entre las concentraciones **M** **(SId)** intensivas de los iones (ac) y las “moléculas” (ac) sin disociar: *constante de equilibrio iónico o constante de ionización* **Ki:**

**Ki = [a An- (ac)]a . [b Bm+ (ac)]b / [Aa Bb (ac)]**

Se define ***grado de ionización* α** a la relación en el equilibrio químico entre la cantidad de “moléculas” ionizadas y las “moléculas” totales (para cada T). Por definición, **α** *es la fracción de “moléculas” ionizadas****,*** luego su valor varía entre **0** [todas las “moléculas” (ac) sin disociar] y **1** [todas las “moléculas” (ac) ionizadas].

Se expresa la **Ki** de la ecuación química anterior con el **grado de ionización α**, siendo en el estado inicial **EI,** la **M** inicial **MI (SId) de** **AaBb** **(ac) =** **C,** [(**An- (ac) y Bm+** **(ac) = 0)],** **α** el grado de ionización (a T constante), **EF** el estado final de equilibrio químico.

Las **M** intensivas de cada sustancia se obtienen:

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| **EI** |  **C** |  **0** |  **0** |
| **EM (∆t)**  | **- Cα**  | **+ a Cα**  | **+ b Cα** |
| **EF** | **C – Cα** | **a Cα**  | **b Cα** |

En el equilibrio:  **[C (1 - α)] (ac) ↔ [a Cα (ac)] + [b Cα (ac)]**

Luego:  **Ki = [a Cα (ac)]a . [b Cα (ac)]b / [C (1 - α) (ac)]**

Si la ecuación química anterior se multiplica por **k**, **las M intensivas C (1 - α) (ac), a Cα (ac) y b Cα (ac) no varían, *pero la* Ki *correspondiente a esta ecuación química es (*Ki)k*.***

El equilibrio químico de un sólido (s) poco soluble (“insoluble”) se expresa con el **producto de solubilidad****Kps** (adimensional): **AaBb (s) ↔ a An- (ac) + b Bm+ (ac) a . n- = b . m+**

 **Kps = [a An- (ac)]a . [b Bm+ (ac)]b / [Aa Bb (s)]**

Siendo **s** la cantidad disuelta *(solubilidad)* del sólido (s) en **moles/L:**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| **EI** | **1**  | **0** | **0** |
| **EM** | **- s** | **+ a.s** | **+ b.s** |
| **EF** | **1 – s** |  **a.s**  | **b.s** |

 **a.s = MF de A; b.s = MF de B**

En estos casos, las concentraciones de **a An- (ac) y b Bm+ (ac)** son muy pequeñas, luego se expresan en **M (SId),** *el denominador es siempre* **1** *porque la* ***M (****y la actividad***a*)*** *de un (s) puro es* **1** *y no hay fenQC entre los iones y el agua (l): sin hidrólisis:*

 **Kps = [a . s]a . [b . s]b**

***6 .4. 1 . Equilibrio iónico en el agua líquida (Kw). pH y pOH.***

*Un* *equilibrio iónico* *muy importante se presenta en el* ***agua líquida (l):***

**H2O (l) ↔ H+ (ac) + OH- (ac)**

El **H+**se llama *ión hidrógeno*, el **OH-** *ión oxhidrilo o hidroxilo.*

Este fenQC reversible tiene un estado de equilibrio químico iónico para cada T.

**A** **25 oC** *el valor de la Ki para la ecuación química mínima es pequeño y se indica Kw*(el valor varía poco con la T)**: Kw = 10-14 = [H+] . [OH-]**

La representación[ ] indica la *actividad* **a,** si se supone o adopta **SId, [H+ (ac)] y [OH- (ac)] = M.** Para el agua (l)la actividad **a = M** es **1.**

**El valor Kw = 10-14 (a 25 oC)** *(también se llama producto iónico del agua) es muy importante porque permite calcular en (ac),* **[H+] con [OH-] o viceversa*,*** *el producto***[H+] . [OH-] = 10-14** *es constante a* ***25 oC.***

En el agua líquida, las **[H+] y [OH-]** son iguales, luego:

 **Kw = 10-14  = [H+] . [OH-] = 10-7 . 10-7**

 **[H+] = [OH-] = 10-7 M (moles/L)**

*Es conveniente aplicar el modelo ácido - base de Brönsted (Br) (6.5),* luego la ionización del agua líquida (l) es:

**H2O (l) + H2O (l) ↔ H3O+ (ac) + OH- (ac) Kw = 10-14**

El **H3O+ (ac)** se llama *ión hidronio, la* **[H3O+(ac)] = [H+(ac)],** luego: **Kw = 10-14**

Como ejemplo que **K** depende de la ecuación química, si la ecuación de disociación del agua (l) es **2 H2O (l) + 2 H2O (l) ↔ 2 H3O+ (ac) + 2 OH- (ac), Kw = [10-7]2. [10-7]2 = 10-28**

Las características **ácidas o básicas** **de las (ac)** *se describen por algunas propiedades subjetivas,* por ejemplo, **las características ácidas** por el sabor agrio (vinagre, cítricos), atacar algunos metales con formación de gas; **las básicas** por el sabor amargo, no atacar metales, disolver las grasas. Los “ácidos” se combinan con las “bases” y pueden desaparecer las propiedades ácidas y básicas (se neutralizan).

**La *actividad* a (**o la **M SId) del H3O+ (ac)** *determina la acidez (y basicidad) de las (ac):*

*\* si* **[H3O+ (ac)] y [OH-] = 10-7***, las* **M** *son iguales, la (ac) no es ni ácida ni básica (neutra).*

\* *si* **M de H3O+ (ac) *es distinto que* 10-7,** la (ac) es ácida o básica.

\* si **M es > 10-7**, la (ac) es ácida, si **M < 10-7** es básica.

**No se debe omitir** que siempre **[H3O+ (ac)] . [OH- (ac)] = 10-14** (a 25oC).

La molaridad **M (SId)** del **H3O+ (ac) (y OH-)** determina una propiedad importante de las (ac), **el pH.** Para facilitar el lenguaje y significado de ácido o básico en (ac) se define el **pH:**

 **pH = - log [H3O+ (ac)]**

[**H3O+ (ac)**] representa la actividad **a,** suponiendo SId (**a = M),M sin unidades.**

El agua líquida (l) a 25 oC tiene un **pH = 7**, las [H3O+ (ac)] y.[OH-] son iguales, es un sistema neutro ácido-base. Si por cualquier causa, la **[H3O+ (ac)]** aumenta, el **pH < 7, (ac) es ácida*,*** la **[OH- (ac)]** disminuye para que **[H+] . [OH-] = 10-14.** Viceversa, si la [OH-] aumenta, **el pH > 7 y la (ac) es básica (o “alcalina”).**

Se señala que el **pH** es una magnitud que mide **[H3O+ (ac)],** la (ac) es ácida o básica**independiente de los modelos ácido – base (6.5).**

Análogamente se define el **pOH:** **pOH = - log [OH- (ac)].**

Para el agua (l) a 25 oC., siempre se cumple: **pH + pOH = 14.** Los valores de pH y pOH pueden ser cualquiera (positivos, cero o negativos), pero **la suma es siempre igual a 14.**

En 6.6.2. se desarrolla el cálculo de **pH** para un sistema HA (ac).

**Para medir el pH** hay ***indicadores*,** son sistemas (l) que al agregar pocas gotas a una (ac), tienen distinto color según el pH, por ejemplo, ***fenolftaleína*:** pH < 7 incolora, > 9 fucsia; ***heliantina (anaranjado de metilo)*:** pH < 3 rosado, > 5 amarillo.

Los ***papeles tornasol*** tienen distinto color: rosa –ácido, azul – básico o alcalino*.*

Los ***papeles indicadores universales*** son tiras de papel que se impregnan con la (ac) [o un (l)] y toman colores que al comparar con un patrón de colores permite medir el pH entre 0 y 14 con una incertidumbre o desconfianza de +/- 1 unidad.

Las mediciones de pH menos desconfiables se realizan con aparatos digitales **(peachímetros)** que tienen una barra sólida como sensor que al sumergir en el sistema indica el pH con uno o dos decimales.

***6 . 5 . Fenómenos químicos clásicos ácido-base: modelos.***

Los ***fenómenos químicos clásicos* fenQC ácido – base** son importantes.

*Sistemas comunes donde se presentan propiedades y comportamientos químicos ácido - base son las disoluciones acuosas (ac),* sistemas formados por un cuerpo (s), (l), (g-v) que se disuelve. El agua (l) interviene físicamente, hay fenómenos físicos (mezcla) entre el agua (l) y el soluto, pero, en general, también químicamente (combinación), hay fenQC entre el agua (l) y el soluto que se llaman **hidrólisis** (Ver 6.6): **las disoluciones acuosas (ac), en general, no son mezclas** (Ver 5.3).

**No se debe omitir** que la clasificación de propiedades químicas ácido-base se realiza según comportamientos en fenQC, **una sustancia no es ácido ni base***, sino que tiene comportamiento ácido o base en un fenQC según algún modelo.*

Cualquier clasificación se realiza según alguna propiedad o característica la cual se debe explicitar, *todas las clasificaciones deben indicar la propiedad del sistema que se elige para realizarla.*

Debido a que los fenQC son, en general, complejos, *la clasificación de comportamientos o propiedades ácido - base no es simple*, se pueden presentar en distintos fenQC (Ver 3.2).

Algunas sustancias que tienen ambos comportamientos (según algún modelo), en general en distintos fenQC, se llaman **anfóteros.**

**Los** **modelos ácido - base de Arrhenius (Arr) y de Bronsted (Br)** se aplican a disoluciones acuosas (ac).

**El modelo ácido - base de Lewis (Lw)**se aplica encualquier sistema, por ejemplo, (ac), líquidos (l), sólidos (s).

**- Modelo de Arrhenius (Arr)**: se aplica a sustancias que tienen **H y OH.**

\* un ácido de Arr es una sustancia que forma protones o da **H+ (ac).**

\* una base de Arr es una sustancia que forma oxhidrilos o da **OH- (ac).**

Ejemplos:Ácido de Arr: **HCl (ac) ↔ H+ (ac) + Cl- (ac)**

Base de Arr: **NaOH (ac) ↔ Na+ (ac) + OH- (ac)**

Base de Arr: **Zn(OH)2 (ac) ↔ Zn2+ (ac) + 2 OH- (ac)**

 Ácido de Arr: **H2SO4 (ac) ↔ H+ (ac) + HSO4- (ac)**

**Algunas bases de Arr**(hidratos de óxidos EOH: hidróxidos u oxhidruros de E), se combinan con otra base de Arr y forman ***hidroxocomplejos,*** por ejemplo:

 **Zn(OH)2 (s) + NaOH (ac) ↔ Na+ (ac) + [Zn(OH)3]- (ac)**

Estos EOH se llaman **anfóteros de Arr,** se combinan con una base de Arr *pero no dan H+ (ac)* y también son bases de Arr porque forman **OH- (ac).**

Un caso importante de anfótero de Arr es el **HNO3** (Ver 3.2).

El **H2O (l)** es un anfótero de Arr porqué forma **H+ (ac) y OH- (ac)** (Ver 6.4.1).

 **H2O (l) ↔ H+ (ac) + OH- (ac)**

Una sustancia que no contiene **H y OH** no puede tener comportamiento de ácido ni de base de Arr, por ejemplo, **los óxidos EO no pueden ser ni ácidos ni bases de Arr ni de Br (si de Lw)**.

**- Modelo de Brönsted (Br):** se aplica a sustancias que tienen **H**

\* una sustancia es ácida de Br si da protones **H+ (ac).**

\* una sustancia es básica de Br si acepta **H+ (ac).**

**El modelo exige que intervengan ambas sustancias**, para que una sustancia ceda H+ (ac) (ácido de Br) inevitablemente otra sustancia lo acepta (base de Br).

*Un par ácido - base de Br* con la diferencia de un **H** *se llama* **par conjugado.** En un fenQC ácido - base de Br hay 2 pares conjugados: **(acido - base)1 y (ácido - base)2**

El modelo de **Br** es importante para las (ac).

Ejemplos: **H2O (l) + H2O (1) ↔ H3O+ (ac) + OH- (ac)**

 **HCl (ac) + H2O (l) ↔ H3O+ (ac) + Cl- (ac)**

 **NH3 (ac) + H2O (l) ↔ NH4+ (ac) + OH- (ac)**

 **HAc (ac) + H2O (l) ↔ H3O+ (ac) + Ac- (ac)**

El agua líquida es un anfótero de Br porque acepta y da **H+ (ac).**

**- Modelo de Lewis (Lw):** es de aplicación general.

\* una sustancia básica de Lw tiene un ***átomo dador* (AtD) *de* *electrones.***

\* una sustancia ácida de Lw tiene un ***átomo aceptor* (AtAp) *de* *electrones*.**

En 3.4.2. se ha desarrollado el modelo de Lewis de unión entre átomos UA y el protocolo de la confección de la fórmula de Lw (FLw). Con las FLw de las sustancias se identifican el átomo dador **(AtD)** y el átomo aceptor **(AtAp)**, los átomos unidos comparten el par de electrones: *UA covalente dativa o coordinada* según modelo de Lw de átomos unidos (AtU):

 **AtD →2e→ AtAp ; AtD ---UA--- AtAp**

**El modelo exige que intervengan ambos sistemas***,* para que un sistema **ceda e- (base de Lw)** inevitablemente otro sistema los acepta **(ácido de Lw)**: *cada par ácido - base de Lw (AtD y AtAp) están presentes en el fenQC y quedan unidos.*

**Cualquier sistema es ácido o base de Lw si acepta o cede electrones**, por ejemplo, un sólido puede tener sitios ácidos de Lw que aceptan electrones de una base de Lw y/o sitios básicos de Lw que dan electrones a un ácido de Lw.

Se indican algunos ejemplos, las bases de Lw tienen un **AtD** (par de electrones solitario **ps**) y los ácidos de Lw un **AtAp**.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Base** | **Ácido** | **Sustancia** |
| **H2O** | **H+**  | **H3O+** |
| **NH3**  | **H+**  | **NH4+** |
| **H2O**  | **Cu2+**  | **[Cu(OH2)4]2+** |
| **Cl-** | **SnCl4** | **SnCl62-** |
| **CO** | **Fe** | **Fe(CO)4** |
| **NH3**  | **BF3** | **H3NBF3** |
| **BeCl2**  | **BeCl2** | **BeCl2 (s)** |
| **HO-**  | **Zn(OH)2** | **[Zn(OH)3]-** |

El**AtAp y el AtD** *en la FQ se indican juntos****,*** por ejemplo, **[Cu(OH2)4]2+ (ac) , Fe(CO)4**

Una sustancia puede tener comportamiento ácido o base según uno o más modelos, por ejemplo, el amoníaco **NH3** no es base de Arr, si de Br y Lw; el agua **H2O** tiene comportamiento ácido – base según los tres modelos: Arr, Br y Lw.

**No se debe omitir** que los fenQC ácido-base no son redox (Ver 8.2) y viceversa.

***6 . 6 . Equilibrios químicos simples o múltiples.***

Un concepto importante en los fenómenos químicos clásicos (fenQC) es la **constante de equilibrio** **K** porque define una propiedad fundamental de los fenQC reversibles simples a T constante (Ver 6.3).

Si no se explicita una ecuación química del fenQC, *se acepta que es la* ***ecuación química mínima****: coeficientes estequiométricos mínimos desde* **1.** Por ejemplo, para la ecuación química: **a A ( ) + b B ( ) ↔ c C ( ) + d D ( )**

**La constante de equilibrio K se define: K = Cc . Dd / Aa . Bb**

**A, B, C, D** son las actividades **a** de los cuerpos en el equilibrio (**M** si SId), **( )** indica su estado.

**No se debe omitir** que las **a** *son adimensionales*, luego la **K es adimensional**, *el valor numérico depende de la temperatura T y de la ecuación química explicitada.* Las actividades **a** (**y M**) de los cuerpos (s) y (1) son **1**. Para los **(g - v) y los iones (ac)**, las actividades **a** en los sistemas ideales (SId) son de igual valor a las concentraciones molares **M.** La constante de equilibrio **K** calculada con las **M** sin unidades se indica **Kc**. Las **M de Aeq, Beq, Ceq y Deq** en el equilibrio químico pueden tener cualquier valor, pero deben cumplir con el valor numérico de la relación **Kc** que es fijo e invariable para cada ecuación química y cada temperatura T.

Un ejemplo importante de equilibrio químico iónico es el agua (l) (anfótero de Arr y Br): (6.4.1): **H2O (l) + H2O (1) ↔ H3O+ (ac) + OH- (ac) K = Kw (25 oC) = 10-14 = 10-7 . 10-7**

Un ejemplo de un fenQC simple: **N2O4 (g) ↔ 2 NO2 (g)**

 **K (25 oC) = 4,63 . 10-3**

En los ejemplos anteriores hay un único equilibrio químico, *son sistemas con equilibrio químico simple,* se cumple una única K para cada T y ecuación química usada.

*Se analiza el equilibrio químico simple* **N2O4 (g) ↔ 2 NO2 (g)** en un sistema cerrado o aislado**,** la siguiente tabla muestra distintos **EI arbitrarios** y el **EF de equilibrio químico** a T constante. Para cada *EI arbitrario*, se puede evaluar el sentido posible del fenQC reversible calculando el cociente de reacción Q (6.3).

****

La tabla demuestra que la relación  **[NO2] / [N2O4]** no es constante,la relación

**[NO2]2 / [N2O4] es aproximadamente constante.**

Se muestra el cálculo del *EF de equilibrio químico simple* para el **EI indicado con \***:

Ecuación química usada: **N2O4 (g) → 2 NO2 (g)**

 **EI N2O4 = 0,500 ; NO2 = 0,030**

**Q = 0,032 / 0,50 = 1,8 .10-3 < Kc,** *luego, el sentido posible es:* **N2O4 (g) → NO2 (g)**

**Se define X:** grado de avance, moles/L de **NO2 (g)** que se forman**.**

**Si en el sistema hay más de un fenQC,** para cada uno se cumple una constante de equilibrio K, es un sistema con **equilibrio químico múltiple,** para cada fenQC se cumple su constante de equilibrio K en el estado final EF de equilibrio químico, los valores de cada sustancia en el EF de equilibrio cumplen con la constante de equilibrio K de cada fenQC.

Los cálculos para un equilibrio múltiple no son simples porque todas las sustancias presentes en el EF de equilibrio químico tienen un valor cualquiera para que se cumplan las **K** **(T)** de cada fenQC. Según el caso, hay varias incógnitas, es necesario plantear igual número de ecuaciones matemáticas independientes que el número de incógnitas (Ver 6.6.1).

***6 . 6 . 1 . Hidrólisis. Cálculos en equilibrios múltiples.***

Un ejemplo de cálculo en equilibrios químicos múltiples en (ac) es cuando al agua (l) se agrega un soluto (cuerpo soluble) y hay fenómenos químicos clásicos fenQC entre el agua (l) y las especies (ac): **hidrólisis** (Ver 5.3). **No se debe omitir** que, en general, las disoluciones acuosas no son mezclas, hay combinaciones (fenQC) entre el agua (l) y el soluto: *hidrólisis*.

Se analizan ejemplos *de* **equilibrios químicos múltiples** en sistemas **agua (l)**(anfótero ácido – base de Arr y Br) y una *sustancia soluble ácida de Br* (da H), por ejemplo, **HA o HBCl,** o *básica de Br* (acepta H), por ejemplo, **NaA o B.** Las sustancias **NaA y HBCl** *están ionizadas totalmente* **α = 1, HA (ac) y HB\* (ac)** no se ionizan totalmente y hay varias **Khidr.**

**NaA ( ) → NaA (ac) → Na+ (ac) + A- (ac)**

**HBCl ( ) → HBCl (ac) → BH+ (ac) + Cl- (ac)**

El **Na+** (ac) y el **Cl-** (ac) no se combinan con el agua (l) **(sin hidrólisis)**, **HA (ac) ,** **A- (ac), B (ac) y BH+** **(ac)** *se combinan con el agua (l):* **hidrólisis.**

Los equilibrios químicos y las **K** en el sistema son:

 **H2O (l) + H2O (l) ↔ H3O+ (ac) + OH- (ac) Kw = [H3O+].[OH-]**

 **HA (ac) + H2O (l) ↔ H3O+ (ac) + A- (ac) K1 (Ka) = [H3O+] . [A-] /[HA]**

 **A- (ac) + H2O (l) ↔ HO- (ac) + HA (ac) K2 (Kb) = [HO-] . [HA] /[A-]**

 **B (ac) + H2O (l) ↔ BH+ (ac) + OH- (ac) K3 (Kb) = [BH+] . [OH-] /[B]**

 **BH+ (ac) + H2O (l) ↔ H3O+ (ac) + B (ac) K4 (Ka) = [H3O+] . [B] / [BH+]**

Se demuestra que **K1 . K2 = Kw** (también **K3 . K4 = Kw)** [**HA y A, B y BH+-** son ácidos - bases conjugados de Br en (ac)], luego usando la constante **Kw**, las **K1 y K2**(**o****K3 y K4**) *no son independientes,* **usando Kw y una K** (Kl o K2; K3 o K4), la otra **Kh** no es independiente.

**K1 y K4** son constantes de hidrólisis **Kh ácidas (Ka)**, **K2 y K3 son Kh básicas (Kb)**.

Se supone **sistema ideal (SId)**, las actividades **a** son iguales a las **M sin unidades.**

Se indican las ecuaciones para calcular las concentraciones molares totales o iniciales **(MI)** de **HA y BHCl** en función del pH en el equilibrio **[H3O+eq]** *para las sustancias ácidas de* ***Br*****HA α < 1 y HBCl α = 1,** usando dos equilibrios: el agua (l) **Kw** y **K1 (Ka)** para **HA, Kw y K4 (Ka)** para **BH+.** Las ecuaciones se deducen con **Kw - K1** y **Kw - K4**, el balance de moles **MI** y el balance de cargas eléctricas. Las ecuaciones matemáticas son:

 **MI HA (ac): MI = [H3O+eq - (Kw / H3O+eq)] [1 + (H3O+eq/K1)]**

 **MI BHCl (ac) : MI = [H3O+eq - (Kw/ H3O+eq)] / [1 - 1 */* 1 + (K4 / H3O+eq)]**

La figura 6.1. muestra las **MI** calculadas para:

**\* HA** con **Kw = 10-14 , K1 (Ka) = 10, 10-2, 10-6 y 10-10**, y para cada **K1,  pH = 1, 3, 5, 6**.

**\* BH+** con **Kw y K4 (Ka)** con iguales valores que para **HA**.

*El pH no puede ser mayor que* **7**porque **MI** sería negativa (para **MI = 0, pH = 7**).

Se indican las ecuaciones para calcular las concentraciones molares totales o iniciales **(MI)** de **NaA (ac) y B (ac)** en función del pH en el equilibrio **[H3O+eq]** *para las sustancias básicas de* ***Br*** **NaA α = 1 y B α < 1,** usando dos equilibrios: el agua (l) **(Kw)** y las **Kh** de hidrólisis ácidas **K4 o K1** anteriores. Las ecuaciones se deducen con **Kw - K4** y **Kw - K1**, el balance de moles **MI** y el balance de cargas eléctricas. Las ecuaciones matemáticas son:

 **MI NaA (ac): MI = [(Kw/ H3O+eq) - H3O+eq] / [1 – 1/ 1+ (H3O+eq/K1)]**

**MI B (ac): MI = [(Kw/ H3O+eq) - H3O+eq] / [1 / 1+ (K4 /H3O+eq)]**

La figura 6.1. muestra los resultados de **MI** para:

**\* A-** con **Kw = 10-14 , K1 (Ka) = 10-15 , 10-12 , 10-10 y 10-4** y para cada **K1 , pH = 8, 9, 11 y 13**.

\* **B** con **Kw y K4 (Ka)** con iguales valores que para **A-**.

*El pH no puede ser menor que* **7** porque **MI** sería negativa (para **MI = 0, pH = 7**).

**Figura 6.1.**



En la figura 6.1: **K1 = Kw/K2** corresponde a**HA (ac) + H2O (l) (Ka)**

 **K4 = Kw/K3** a **BH+ (ac) + H2O (l)** **(Ka)**

 **K1 = Kw/K2** a **A- (ac) + H2O (l) (Kb)**

 **K4 = Kw/K3** a **B (ac) + H2O (l) (Kb)**

Es importante analizar la figura 6.1 con los conceptos desarrollados en 6.6.2:aplicar **M / K** para justificar el cálculo de pH sin Kw, suponiendo equilibrio simple.

Hay sustancias solubles con más de un H *(polipróticas)*, con más de un OH *(polihidroxílicas)* y sales con H o OH, también compuestos complejos solubles (ac), llamados acuocomplejos (5.3) que en muchos casos presentan hidrólisis.

Un ejemplo común es el trioxocarbonato de diH **(H2CO3):**

 **H2CO3 (ac) + H2O (l) ↔ HCO3- (ac) + H3O+ (ac) Ka = 4,2 . 10-7**

 **HCO3-(ac) + H2O (l) ↔ CO32- (ac) + H3O+ (ac) Ka = 4,8 . 10-11**

Otro ejemplo es el tetraoxosulfato de diH **(H2SO4):**

 **H2SO4 (ac) + H2O (l) ↔ HSO4- (ac) + H3O+ (ac) K >>>**

 **HSO4-(ac) + H2O (l) ↔ SO42- (ac) + H3O+ (ac) K=1,2 . 10-2**

Otro ejemplo de sustancia polifuncional es el tetróxofosfato de triH **(H3PO4).**

Los análisis para estas sustancias son conceptualmente iguales: ecuaciones químicas, K de cada una, balances de moles y de cargas eléctricas, para los cálculos aproximados se deben tener en cuenta los valores relativos de cada K.

Los conceptos anteriores son fundamentales para una operación común en Química Analìtica, la titulación de sustancias ácidas o básicas de Arr y Br en (ac).

Por ejemplo, titular el trioxocarbonato de diNa **(Na2CO3)** con **H3O+ (ac)**. El **Na2CO3** se disuelve totalmente (**α = 1)** y reacciona como una **base de Br** (acepta H) al agregar **H3O+ (ac): CO32- (ac) + H3O+ (ac) ↔ HCO3- (ac) + H2O (l) Kb = 2,08 . 10-4**

 **HCO3- (ac) + H3O+ (ac) ↔ H2CO3 (ac) + H2O (l) Kb = 2,38 . 10-8**

***6 . 6 . 2 . Cálculos de pH para una sustancia HA (ac).***

Se desarrolla como ejemplo el cálculo del pH de un **ácido monoprótico de Arr o de Br HA (ac)**. Se desea obtener la **M (SId) del H3O+ (ac)** para calcular el **pH** = - log [H3O+ (ac)].

Si la sustancia se disuelve (soluto) y no se ioniza (α = 0), no hay hidrólisis y no cambia el pH. Hay solutos que se disuelven y forman iones pero no hay hidrólisis ni agregado de **H+ (ac) o OH- (ac)** y el pH no varía. Se destaca que un soluto **AB** disuelto y no ionizado se indica **AB (ac)** (Ver 6.4).

Cuando se agrega un soluto **HA** al agua (l), se forman **H+ (ac)** (ácido de Arr) omejor **H3O+(ac)** (ácido de Br). El agua (l) tiene pH = 7 *[se destaca que el agua (l) que se encuentra en el ambiente tiene un pH ≠ 7 por contener sustancias disueltas].*

En los ejemplos desarrollados en 6.6.1. se presentan los equilibrios químicos múltiples.

Se analiza la sustancia **HA (ac):**

**H2O (l) + H2O (l) ↔ H3O+ (ac) + OH- (ac) Kw = [H3O+(ac)].[OH-(ac)] = 10-14 (25 oC)**

 **HA (ac) + H2O (l) ↔ H3O+ (ac) + A- (ac) K1 = [H3O+(ac)] . [A-(ac)] /[HA(ac)]**

En 6.6.1. se indica la ecuación matemática para calcular **[H3O+(ac)]** con equilibrio múltiple:  **MI HA (ac): MI = [H3O+eq - (Kw / H3O+eq)] [1 + (H3O+eq/K1)]**

La ecuación permite calcular el **[H3O+(ac)] y pH** para una sustancia ácida de Br **HA** con **MI** total o inicial conocida y las dos K: **Kw y K1.**

La **[H3O+eq (ac)]** calculada con la ecuación anterior (con **Kw y K1**) se llama **“Xexacto”** (con la menor desconfianza o incertidumbre, suponiendo SId).

La figura 6.1. muestra los resultados para **HA** [también para **BH+(ac)**].

Se puede obtener **[H3O+(ac)]** *con* **equilibrio químico simple***, únicamente con* **K1** (sin Kw y equilibrio químico múltiple):

 **HA (ac) + H2O (l) ↔ H3O+ (ac) + A- (ac) K1 = [H3O+ (ac)] . [A- (ac)] /[HA (ac)]**

 **EI MI 1 0 0**

 **∆t - X1 1 + X1 + X1**

 **EF MI – X1 1 + X1 + X1**

 **K1 = X12 / MI – X1 ; → X12 + K1X1 - K1MI = 0**

\* se llama **X1** a la **[H3O+eq (ac)]** obtenida con la ecuación cuadrática anterior**.**

Se puede obtener **[H3O+eq (ac)]** con el equilibrio simple (solo con **K1**) *despreciando en la* **K1** *anterior* **X1** *en* **M – X1 :**: **M – X1 ≈ M**

Luego: **X22 = K1 . MI**

\* se llama **X2** a **[H3O+eq (ac)]** calculada con la ecuación matemática anterior**.**

Se puede obtener **[H3O+eq (ac)]** con la suposición más simple:  **[H3O+eq (ac)] = MI**

El valor “Xexacto” es el resultado con la menor desconfianza, para adoptar calcular el **pH con X1 , X2 o MI es necesario justificar la elección.**

Analizando los resultados, se puede demostrar que *para justificar una elección es fundamental la relación* **MI / K1.**

Las conclusiones para adoptar una forma de cálculo son:

\* si **MI / K1 ≤ 0,01 = 10-2**, **Xexacto = MI**

\* si **MI / K1 entre 0,01 y 100 = 102**, **Xexacto = X1**

\* si **MI / K1  ≥ 100 = 102**, **Xexacto =** **X2**

La figura 6.2. muestra las conclusiones anteriores:

**Figura 6.2 : cálculo de pH de un HA (ac)**



Se indica otra forma de cálculo para **HA con K1 > 103, α ≈ 1** (“fuerte”), se agrega al agua (l) **HA** con una **MI**, luego *el agregado de* **[H3O+ (ac)]** *al agua (l) con* **[H3O+ (ac)]=****10-7***:*

 **H3O+ (ac) + OH- (ac) = 2 H2O (l) K = 1014**

 **EI**   **10-7 + MI 10-7 1**

 **∆t**  **- X - X + X**

 **EF** [**(10-7 + MI) – X] (10-7 – X) 1 + X = 1 [M (l) = 1]**

Luego, **X** = **[H3O+ (ac)]** se calcula: **1014 = 1 / [(10-7 + MI) – X] (10-7 – X)**

Se destaca que además es necesario analizar la relación **MI / K1**

El cálculo para una base “fuerte” es análogo al anterior.

La figura 6.1 muestra los resultados de “Xexacto” para **NaA (ac) y B (ac) - H2O (l)** y

las conclusiones respecto a M/K son iguales que para **HA (ac) y BH+ (ac):** figura 6.2.

Ejemplos de sustancias con **Kh** pequeño (“débiles”) son:

- el etanoico (“ácido acético” **HAc): K1 (Ka) = 1,8 . 10-5**

- el amoníaco **NH3 : K3 (Kb) = 1,8 . 10-5**.

Se reitera que el valor con menos incertidumbre es en cualquier caso “Xexacto”.

Es importante analizar las relaciones entre **MI , K1 , K4 , pH** para los valores de la figura 6.1.y también para otros valores distintos.

***6 . 7 . Principio de Le Chatelier.***

**No se debe omitir** que este principio es cualitativo y se refiere a sistemas en equilibrio químico o físico.

Cuando en un sistema en equilibrio se produce una acción exterior, por ejemplo, variación de temperatura T, presión P, concentración, el sistema se puede modificar o cambiar espontáneamente (“reacción”) oponiéndose a la acción exterior, *el sistema* **reacciona** **química o físicamente** *para contrarrestar la* **acción** *exterior que perturba el equilibrio.*

En los fenómenos físicos, un ejemplo es el principio de interacción: acción y reacción (ley de Newton).

En química, un ejemplo es en el agua líquida, si se agregan **[H3O+ (ac)]** (acción exterior), el sistema reacciona combinando los **H3O+ (ac) con OH- (ac) formando H2O (l).**

El principio de Le Chatelier se aplica para evaluar cualitativamente la **variación** **Δ o efecto** sobre el sistema en equilibrio químico (o físico) cuando hay una ***interacción exterior* IE** entre el sistema con el medio ambiente MA: **IE → sistema en equilibrio**. La **IE** es causa de una variación Δ (efecto) en el sistema en equilibrio, *el efecto depende de la* **IE** *y de las condiciones durante la* **IE***.*

**Principio de Le Chatelier:** si sobre un sistema en equilibrio hay una **IE** (causa), el sistema se modifica (efecto) en el sentido de neutralizar o eliminar la causa **IE.**

Se enumeran distintos tipos de **IE** y de condiciones durante la **IE**:

\* **IE** es el aumento o disminución de una cantidad de sustancia (sistema abierto) en el sistema en equilibrio químico a T cte, el EF de equilibrio químico es distinto pero la **K** no varía.

- se agrega una cantidad de sustancia reactivo **R**, las sustancias **R** se combinan para formar sustancias productos **P** hasta que se cumpla **K** (y viceversa si se agrega **P**).

Este análisis también se puede realizar aplicando el cociente de reacción Q (Ver 6.3).

En los fenQC **R ↔ P** hay variaciones de energía, hay **∆E** **durante** el fenQC que se llama calor o efecto calorífico de reacción **Qr**. El sistema puede perder o entregar calor **Q** (exotérmico) o ganar o absorber **Q** (endotérmico). En el capítulo 9 (La química y la energía) se desarrollan conceptos cuantitativos de entalpía **H** (cantidad de E) y calor de reacción **Qr**.

\* la **IE = + Q** (temperatura T MA > T Sistema), **Q** absorbido por el sistema; sistema cerrado: **m y T = ctes.**

- si **Qr > 0** , el fenQC es exotérmico (**HF < HI**), el equilibrio químico cambia hacia las sustancias con mayor **H** **(HI): P → R.**

- si **Qr < 0** , el fenQC es endotérmico (**HF > HI**), el equilibrio se modifica hacia el > H **(HF): R → P.**

Es conveniente analizar si **IE = – Q** (T MA < T Sistema), **Q** perdido por el sistema cerrado: **m y T ctes**, para una reacción exotérmica y otra endotérmica.

Si el fenQC es homogéneo en estado gas, para la ecuación química usada **Δn = nF - nI** (número de moles de gas F – número de moles de gas I).

Suponiendo **GId**: PV = nRT: **Pi = niRT/V**

\* **IE = ΔP o ΔV** (para el sistema) a **m y T ctes**:

- **ΔP > 0** (ΔV < 0), si **Δn > 0 (nF > nI)**, el equilibrio cambia hacia menor número de moles, **nI :**

**P → R**. Analizar si **∆n < 0**.

- **ΔP < 0** (ΔV > 0), analizar si **∆n < 0 y > 0.**

\* **IE** es el agregado de un gas inerte al sistema abierto en equilibrio (GId):

 **nEQ + nAGREG = nTOTAL**

**No se debe omitir** que el efecto del gas inerte agregado**nAGREG**depende de las condiciones:

- si **T y V ctes**, las presiones parciales no cambian y el estado de equilibrio tampoco.

*-* si **P y V ctes**, ΔT disminuye y Qsist < 0, luego el sistema varía hacia la H menor.

*-* si **P y T ctes.**, el V disminuye, la K no cambia pero las presiones parciales aumentan y el estado de equilibrio se modifica (→ o ←) según la ecuación química del fenQC.

***6 . 8 . Problemas de aplicación.***

Los problemas teóricos (sin cálculos numéricos) aplican conceptos desarrollados.

Los problemas numéricos son muy importantes porque para resolverlos se aplican y desarrollan conceptos y se pueden verificar o causar su comprensión.

Los problemas numéricos propuestos se resuelven con el Suplemento de Datos que contiene

leyes fisicoquímicas y datos (equivalencias, constantes, etc.) necesarios.

**NOTA:** se supone que los sistemas son ideales **SId (a = M sin unidades)**.

Se debe explicitar la ecuación química con la que se calcula **K.**

6.1) Un matraz contiene gas metano **(CH4)**. La **t = 1000 oC y la P = 4,66 atm**. El metano se descompone según la reacción química: **CH4 (g) ↔ C (s) + H2 (g)**

La P final del sistema es **6,34 atm**.

Calcular a igual T: a) la constante de equilibrio **Kp ;** b) la **Kc**

6.2) En un recipiente rígido de **1000,30 L** se introducen **0,0200 moles de PCl5 (s) a 200 oC,** luego se hace vacío (P ≈ 0). El **PCl5 (s)** se volatiliza y descompone en **PCl3 (g) y C12 (g)**.

El grado de avance es **46,2 %** Calcular:

a) **Kc a 200 oC**

b) las **M** del nuevo equilibrio si se agregan al equilibrio anterior **0,0100 moles de C12 (g)**.

6.3) Un sistema en el estado inicial (EI) contiene **N2O4 (g) a** **49,80 oC y 1 atm.**

La sustancia **N2O4 (g)** se descompone **40,30 % en NO2** en el EF de equilibrio químico. Calcular **Kc** **y Kp** (a igual P y T):

6.4) La siguiente es una ecuación química reversible:  **A (s) + 2 B (g) = C (g) + 2 D (g)**.

En un recipiente de **1800 cm3 a 25 ºC** se colocan **3,10 moles de B (g), 2,00 moles de A (s) y 2,30 moles de C (g)**. En el estado de equilibrio químico (a igual T) hay **0,60 moles de D (g)**. Calcular:

a) la constante de equilibrio **Kc.**

b) la **Kp.**

c) al equilibrio anterior se agregan **0,40 moles de C (g)**. Indicar la expresión matemática para calcular las **M** en el nuevo equilibrio químico.

6.5) La siguiente es un reacción química reversible: **H2 (g) + S2 (g) ↔ H2S (g)**

En un recipiente de **12,00 L** se introducen **4,212 moles de H2 (g) y 1,692 moles de S2 (g).**

A 400 oC se alcanza el equilibrio químico cuando reacciona el **39,5 % de H2 (g).** Calcular:

a) las constantes de equilibrio **Kc y Kp.**

b) indicar la expresión matemática para calcular otro estado de equilibrio si se agregan al equilibrio anterior **0,190 moles de H2S (g).**

6.6) El **fosgeno** es un gas venenoso que se descompone según la siguiente reacción química:

 **COCl2 (g) ↔ CO (g) + Cl2 (g) .** Para la ecuación mínima a **900 oC. la Kc es 0,083.**

Se introducen **0,400 moles** de fosgeno en un recipiente de **2,00 L a 900 oC.** Calcular:

a) las concentraciones **M** de las sustancias en el equilibrio.

b) el grado de avance de la reacción.

6.7) Se indican las **Kc** de dos ecuaciones químicas (a T fija):

**NiO (s) H2 (g) ↔ Ni (s) + H2O (v) Kc = 40**

**NiO (s) + CO (g) ↔ Ni (s) + CO2 (g) Kc = 600**

Calcular: a) la **Kc** para la reacción **2 CO2 (g) + 2 H2 (g) ↔ 2 CO (g) + 2 H2O (v)**

 b) la constante de equilibrio **Kp** para la última ecuación química.

6.8) El **fluoruro de calcio** es un sólido muy poco soluble en agua (l) a 25 oC. Calcular:

a) las concentraciones de **Ca2+ (ac) y de F- (ac)** en una (ac).

b) la masa de sal disuelta que contiene **750 cm3 de (ac).**

6.9) El **bromuro de plomo (II)** es un sólido muy poco soluble en agua (l).

a) indicar una ecuación química de ionización del **PbBr2**

b) calcular la solubilidad del sólido (s) a 25 oC.

6.10) El **hidróxido de Cu (II)** es un sólido “insoluble”. A **25 oC.** la solubilidad es **0,3334 g** en **100 cm3** de agua (l). Calcular el producto de solubilidad **Kps**.

6.11) Calcular el **pOH y pH** de una (ac) si la concentración **M** del [**H3O+] (ac)** es:

a) **2,1 . 10-3**

b) **5,02 . 10-2**

c) **1,0 . 10-4**

6.12) Calcular el **pH y pOH** de **NaOH (ac) (α = 1)** con **M 0,1 ; 0,40 ; 4,5 . 10-3** **.**

6.13) Calcular:

a) la concentración **M** de **OH- (ac)** si el **pH = - 0,18.**

b) la **M de H3O+-(ac)** si el **pOH = 5,60**.

6.14) Disoluciones (ac) de **HCl (α = 1)** tienen las siguientes **M: 0,5 ; 4,30 . 10-2 ; 1,1**.

Calcular el **pH y pOH** de cada una.

6.15) La siguiente es la reacción química de hidrólisis de un ácido de Br:

**HA (ac) + H2O (l) ↔ A- (ac) + H3O+ (ac).** En el equilibrio químico las concentraciones **M** son: **HA (ac) = 0,0983 ; H3O+ (ac) = 0,0017.** Calcular:

a) la constante de hidrólisis **Kh.**

b) el **pOH.**

6.16) Un volumen de **570 cm3** de un (ac) contiene **1,200 g de KOH (α = 1)** y su densidad es **D = 1.060 kg/L.** Calcular:

a) la molalidad **m**

b) la molaridad **M**

c) la normalidad **N** de Arr.

d) el **pH.**

6.17) Se prepara una (ac) agregando **500 cm3** de agua (l) a **3,570 g de HCl.** El grado de disociación es **1** y la densidad de la (ac) **D(ac) = 1,025 kg/L**. Calcular:

a) la molaridad **M**.

b) la molalidad **m.**

c) el **pOH.**

d) la normalidad **N** de Arr.

e) el volumen de **HCl (ac) 37,0 % en masa, D = 1,18 g/cm3** necesarios para preparar la (ac).

6.18) La siguiente es la reacción química entre las sustancias **HA y HB**:

 **HA + HB ↔ A- + H2B+**

a) justificar cuál sustancia es el ácido de Br más fuerte.

b) indicar los pares conjugados.

c) en la siguiente reacción, justificar el ácido o base de Lewis, y completar la reacción:

 **BeF2 + 2F- ↔ aducto**

6.19) a) definir ácido y base según modelos de Arr y Br.

 b) justificar en las siguiente reacciones que especies son ácido o base de Lw y completar:

 **Ni (s) + 4 CO (g) ↔ aducto**

 **Cr3+ (ac) + 6 H2O (l) ↔**  **[Cr(OH2)6]3+ (ac)**

6.20) Indicar los ácidos, bases de Br y pares conjugados:

a)  **HPO42- (ac) + NH4+ (ac) ↔ NH3 (ac) + H2PO4- (ac)**

b) **SO42- (ac) + H2O (l) ↔ HSO4- + OH- (ac)**

c)  **[Fe(OH2)6]2+ + H2O (l) ↔ H3O+ (ac) + [Fe(OH2)5(OH)-]+ (ac)**

6.21) Los **hidróxidos de Cr (III) y de Pb (II)** son hidróxidos anfóteros de Arr. Indicar:

a) una ecuación química de la reacción de cada uno con el **HNO3 (ac)**.

b) una ecuación química de la reacción de cada uno con exceso de **KOH (ac)**.

6.22) Justificar en las siguientes reacciones, los pares conjugados ácido - base de Br:

a) **H2SO4 + CO32- ↔ HSO4- + HCO3-**

b) **NH4+ + H2O ↔ NH3 + H3O+**

c) justificar, según el modelo de Lw, las sustancias ácida o básica.

**SnCl4 + 2 Cl- → SnCl62-**

6.23) Una disolución acuosa se prepara con **139,10 mg de amoníaco NH3** , base débil de Br, y agua (l), el volumen de la (ac) es **V = 200,0 cm3.**

a) indicar una ecuación química de hidrólisis.

b) justificar el cálculo del **pH** de la disolución.

6.24) Una disolución acuosa de **NH3 (ac)** tiene **M inicial = 0,020**, la temperatura es **25 oC**. El **NH3** es una base débil de Br (α << 1). Calcular y justificar:

a) las **M** de las especies en el equilibrio químico.

b) el **pH y el pOH.**

c) a **500 cm3** del sistema anterior en equilibrio se agregan **0,0030 moles de NH4+ (ac)** y el V final de la (ac) es **600 cm3**: calcular el **pH**.

6.25) La sustancia **HNO2** (dioxonitrato de H) es un ácido débil de Br. Un volumen de **800 cm3** de disolución acuosa contiene **2,80 g de HNO2 a 25 ºC.**

a) calcular el **pH** de la disolución acuosa.

b) indicar la expresión matemática para calcular el **pH** si se agrega al sistema anterior en equilibrio **40 mg de HCl (α=1)** (se supone que el V es constante).

6.26) Un volumen de **0,500 L** de una disolución acuosa de acetato de Na **NaAc (ac)** tiene una concentración inicial **0,020 M y α = 1**.

a) indicar una ecuación de hidròlisis del **NaAc (ac).**

b) calcular y justificar el **pH**.

c) calcular el **pH** si al sistema anterior en equilibrio se agregan **0,010 g de NaOH (s)** que se disuelven y el V no cambia.

6.27) La ecuación química mínima de descomposición del **PCl5 (g)** es:

 **PCl5 (g) = PCl3 (g) + C12 (g).** La reacción es exotérmica **Qr > 0.**

Justificar el efecto sobre el equilibrio químico para:

a) un aumento de **T** a **m y V ctes.**

b) un aumento de **P** a **T y m ctes.**

c) un aumento de la cantidad de **C12 (g)** a **T y V ctes.**

d) se agrega **PCl5 (g)** a **P y T ctes.**

e) el agregado de un gas inerte a **P y T ctes**

f) el efecto de un catalizador.

6.28) La siguiente es una ecuación química:

 **A (s) + 2 B (g) = C (g) + 2 D (g)** . La reacción es endotérmica **Qr < 0**.

Justificar el sentido en que se desplaza el equilibrio químico si:

a) se agrega **A (s) a T** cte.

b) disminuye la **P a T y m** constantes.

c) aumenta la **T a m** cte.

d) se agregan **n** moles de un gas inerte a **T y V** constantes.

6.29) La siguiente es una ecuación química mínima: **HCHO (g) ↔ H2 (g) + CO (g)**

Su **Kc = 0,500** a una T determinada. En un recipiente se introducen **HCOH (g), H2 (g) y CO (g)** a la T anterior. Luego de un **∆t,** la composición del sistema es: **HCOH = 1,50 M ; H2 (g) = 0,50 M ; CO (g) = 0,70 M.** Indicar y justificar si son V o F:

a) el sistema está en equilibrio químico.

b) si no está en equilibrio, justificar el sentido posible y calcular las **M** de las sustancias en el equilibrio.

c) al agregar un gas inerte a **P y T ctes. las M** en el equilibrio no varían.