

Material Complementario- PRÁCTICO 12

LA ENERGÍA LIBRE DE UNA REACCIÓN Y LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO

En el equilibrio la concentración de reactivos y productos es tal que $Q=K$ y $\Delta G=0$.

Se presentan dos casos:

Un $\Delta G^0 < 0$ significa que para llegar al equilibrio una parte de los reactivos tendrá que convertirse en productos.

Un $\Delta G^0 > 0$ significa que para llegar al equilibrio una parte de los productos tendrá que convertirse en reactivos.

Por lo tanto ΔG^0 mide lo lejos que está el sistema reaccionante, en condiciones normales, de la situación de equilibrio. Esto nos permite suponer que existe una relación cuantitativa entre la variación de energía libre normal de una reacción ΔG^0 y su constante de equilibrio K .

$$\Delta G^0 = -RT \ln K$$

Donde ΔG^0 es la variación de energía libre normal para la reacción, R la constante de los gases $R=8,314$ J/K.mol, T la temperatura absoluta y K la constante de equilibrio normal o termodinámica, que es adimensional, y para reacciones entre gases coincide con K_p si las presiones parciales se expresan en atmósferas, y para reacciones en disolución coincide con K_c si las concentraciones se expresan en mol/L.

EQUILIBRIOS ACUOSOS

Constante del producto de solubilidad (K_{ps})

Solubilidad (s)

Corresponde a la máxima concentración molar de soluto en un determinado disolvente, es decir, la molaridad de la disolución saturada de dicho soluto. En resumen, cuando se alcanza el equilibrio, se encuentra la máxima cantidad de soluto posible y se dice que la disolución está saturada.

K_{ps} constante del producto de solubilidad = f (temperatura)

Equilibrio heterogéneo: sólido iónico en equilibrio con su disolución (disolución saturada)



$$K_{ps} = [A^{m+}]^n \cdot [B^{n-}]^m$$

Efecto ion común

Si a una disolución saturada de un electrolito poco soluble añadimos otra sustancia que aporta uno de los iones, la concentración de éste aumentará. La concentración del otro ion deberá disminuir para que el producto de las concentraciones de ambos permanezca constante.

Como el equilibrio se desplaza a la izquierda la solubilidad, que mide la máxima concentración de soluto disuelto, disminuirá en consecuencia.

Reacciones de transferencia de protones. Ácidos y Bases

Teoría de Arrhenius (1884)

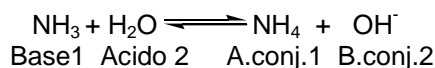
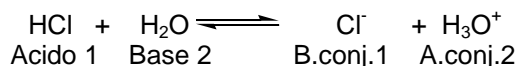
Según Arrhenius, un ÁCIDO es una sustancia que al disolverse en agua se disocia produciendo iones H^+ y el correspondiente anión. Igualmente, una BASE, es una sustancia que en disolución acuosa se disocia produciendo iones OH^- y el correspondiente catión metálico. Esta teoría es muy limitada pues no explica el carácter básico de muchas sustancias que no poseen grupos OH^- en sus fórmulas. Y por otra parte, el concepto ácido - base, se encuentra unido al de disoluciones en agua, mientras que existen reacciones ácido - base que se verifican en otros medios.

Teoría de Brönsted - Lowry (1923)

ACIDO es toda sustancia capaz de ceder uno o más protones (H⁺). Es un dador de protones.

BASE es un aceptor de protones, es toda sustancia capaz de ganar uno o más protones.

Como el proceso de ceder o ganar protones es reversible, todo ácido al ceder un protón se convierte en una base capaz de ganarlo. De la misma manera una base que gana un protón se convierte en un ácido capaz de cederlo. A este par ácido -base se denomina CONJUGADOS. En la aplicación de ésta teoría, hay que considerar que para que una sustancia se comporte como ácido, cediendo un protón, debe tener en frente una base que sea capaz de aceptarlo; y viceversa. Si consideramos disoluciones acuosas:

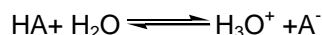


Podemos observar que ácidos y bases pueden ser también sustancias moleculares y que una misma sustancia puede actuar tanto como acido o como base; las sustancias que presentan este doble comportamiento se denominan: ANFIPRÓTICOS o ANFÓTEROS.

A las reacciones entre ácidos y bases para dar lugar a sus correspondientes conjugados se les llama PROTOLÍTICAS, y a la transferencia de un protón da un ácido a una base.

PROTOLISIS .Hay ácidos que pueden ceder más de un protón en reacciones escalonadas, se les denomina POLIPRÓTICOS

CONSTANTE DE DISOCIACIÓN ÁCIDA

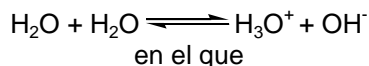


$$K_{eq} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}][\text{H}_2\text{O}]}$$

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

IONIZACIÓN DEL AGUA

El agua presenta una conductividad muy baja debido a que se ioniza en muy poca proporción. Según Brönsted, es un anfótero: pudiendo actuar como un ácido o como una base, produciéndose el siguiente equilibrio:



$$K_c = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2}$$

y como la mayor parte de las moléculas de agua no se disocian, la concentración de agua se puede considerar constante y englobarla en K_c, obteniendo:

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$$

A la constante K_w se le denomina PRODUCTO IÓNICO DEL AGUA, cuyo valor, que varía con la temperatura, es de 1x10⁻¹⁴ a 25°C.

CONCEPTO Y ESCALA DE pH

El pH es el logaritmo decimal del inverso de la concentración de iones Hidronio (o el menos logaritmo decimal de la concentración de iones Hidronio).

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

De la aplicación de las propiedades de los logaritmos, y del conocimiento de los valores posibles de la concentración de iones Hidronio, obtendremos que el pH puede variar entre 0 y 14. Cuanto más alto el valor del pH, más básica. De la misma manera puede definirse el

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

Podemos, fácilmente encontrar una relación entre pH y pOH:

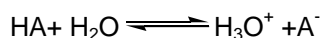
$$\text{pH} + \text{pOH} = 14$$

GRADO DE DISOCIACIÓN DE UN ÁCIDO O UNA BASE (α)

Se define como el tanto por uno (o en tanto %) de un ácido o una base que se encuentra disociado. En los ácidos y bases fuertes, que se disocian totalmente, su valor es prácticamente 1. En los ácidos y bases débiles, el valor es menor que 1, y más pequeño cuanto más débil sea el ácido o la base. Por ejemplo en el caso de un ácido:

$$\alpha = \frac{[\text{H}^+]}{[\text{HÁ}]} \cdot 100$$

CONSTANTE DE DISOCIACION ACIDA



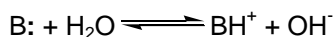
$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}][\text{H}_2\text{O}]}$$

$$K_{\text{a}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

$$\text{p}K_{\text{a}} = -\log_{10} (K_{\text{a}})$$

$$\text{pH} < 7, [\text{H}^+] > 1 \times 10^{-7}$$

CONSTANTE DE DISOCIACION BASICA



$$K_{\text{b}} = \frac{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B:}]}$$

$$\text{p}K_{\text{b}} = -\log_{10} (K_{\text{b}})$$

$$\text{pH} > 7, [\text{H}^+] < 1 \times 10^{-7}$$

RELACION ENTRE K_{a} Y K_{b}

$$K_{\text{a}} \times K_{\text{b}} = \frac{[\text{B:}][\text{H}^+]}{[\text{BH}^+]} \cdot \frac{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B:}]} = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$$

$$K_{\text{a}} \times K_{\text{b}} = K_{\text{w}}$$

Tomando $-\log_{10} \rightarrow$

$$\text{p}K_{\text{a}} + \text{p}K_{\text{b}} = 14$$

DISOLUCIONES AMORTIGUADORAS, BUFFER O TAMPÓN

Una disolución amortiguadora es aquella formada por un par conjugado, proveniente de las siguientes mezclas:

- Un ácido débil con la sal de ese mismo ácido y una base fuerte.
- Una base débil con la sal de esa misma base y un ácido fuerte.

Se caracterizan por ofrecer una gran resistencia a modificar su pH a pesar de que se les añada un ácido o una base. Por ello son de gran importancia en los procesos bioquímicos de los seres vivos.

ECUACIÓN DE HENDERSON-HASSELBACH

Es útil para calcular los moles de ácido y base conjugado, necesarios para preparar un buffer de un determinado pH y "X" molaridad.

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]_{\text{eq}}}{[\text{HA}]_{\text{eq}}}$$