

Conceptos basicos del equilibrio de quimico en medio acuoso

Elaborado por:
Gustavo Gomez Sosa
Facultad de Quimica UNAM

QUÍMICA ANALÍTICA I CLAVE 1402
Grupo 4, semestre 2010-2

CONCEPTOS BASICOS DE EQUILIBRIO QUIMICO EN MEDIO ACUOSO

Variables a tomar en cuenta al estudiar cierto fenomeno fisicoquimico:

- Temperatura

- Presion

- Tiempo

- ★ • Concentracion

- ★ • Composicion quimica

- ★ • Equilibrio de fases y de reaccion

- ★ Importantes para el curso de Quimica Analitica 1



¿Que es una disolucion?

Constituida por:

- Disolvente (en mayor cantidad y “disuelve” al soluto).

- **Soluto** (“se encuentra en menor cantidad y se disuelve en el disolvente”)

no es “solvente”: el que tiene medios suficientes para pagar sus deudas y que merece crédito.

¿Que significa “disuelve”?

¿Motivo por el que “disuelve”?



¿Disuelve? Permitividad dielectrica

Causa: ϵ_r permitividad estatica relativa

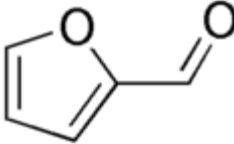
$$\epsilon_r = \frac{\epsilon_s}{\epsilon_0} \quad \epsilon_s = \epsilon_0 \epsilon_r$$

Fisicamente, mide la capacidad del disolvente de reducir la fuerza del campo electrico que rodea a una particula inmersa en el mismo (o de otra forma, de reducir la carga interna del soluto).



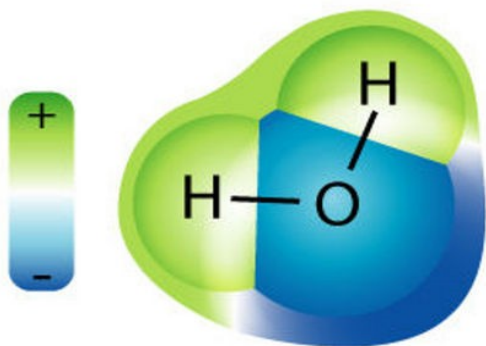
En otras palabras: Medida aproximada de la polaridad de un disolvente (y del soluto tambien).

¿Encuentran alguna tendencia?

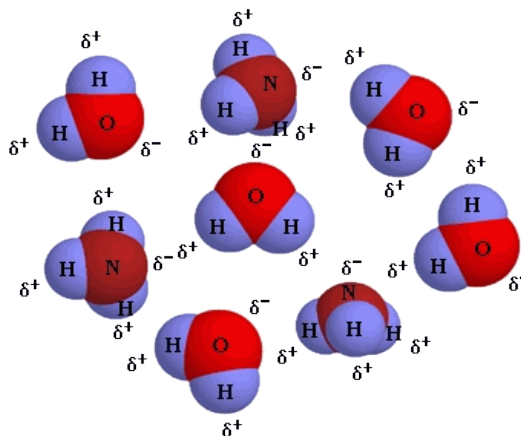
| Material | $\epsilon_r (t=25\text{ C})$ |
|---|------------------------------|
| Vacio | 1 (por definicion) |
| NaCl | 6-15 |
| LiF | 8.9 |
| Poliestireno | 2.6 |
| Teflon | 2.1 |
| Acetona | 20.7 |
| Si | 11.7 |
| MeOH | 30 |
| HF | 83.6 |
| H ₂ SO ₄ | 84-100 |
|  | 42 |
| NH ₃ | 17-26 |
| H ₂ O | 88 |
| C ₆ H ₆ | 2.284 |
| n-Hexano | 1.89 |

Comparacion entre disolventes y/o solutos

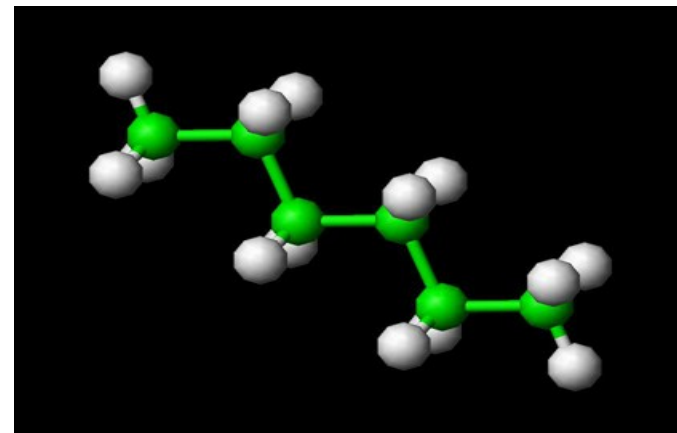
Agua: muy polar $\epsilon_r = 88 @ 25\text{ C}$



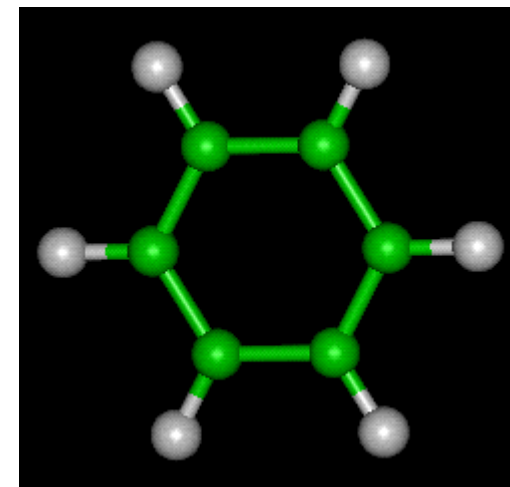
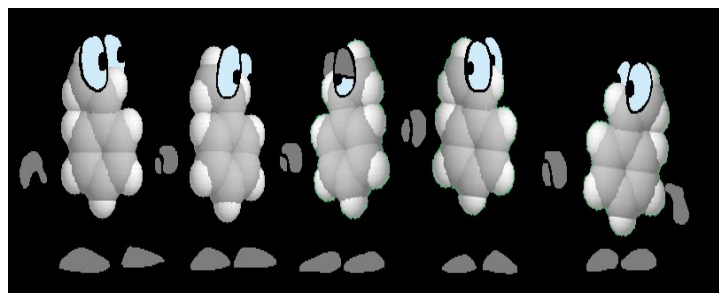
NH_3 : polar $\epsilon_r = 26 @ 25\text{ C}$



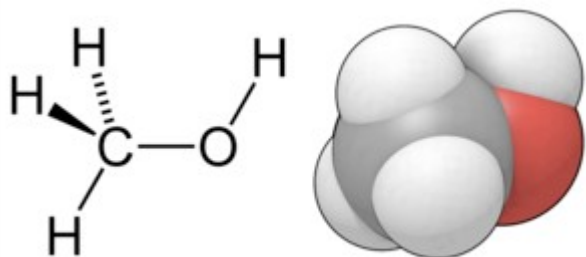
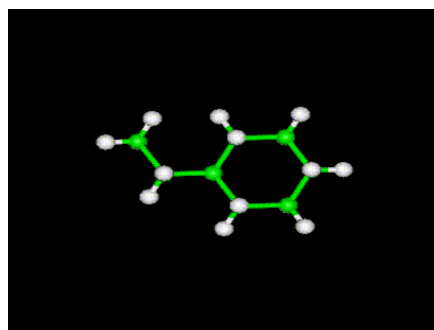
n-Hexano: poco polar $\epsilon_r = 1.89 @ 25\text{ C}$



Poliestireno: Poco polar $\epsilon_r = 2.6$



Benceno: poco polar $\epsilon_r = 2.284$



Metanol: polar $\epsilon_r = 30 @ 25\text{ C}$

Clasificación de los disolventes en función de ϵ_r

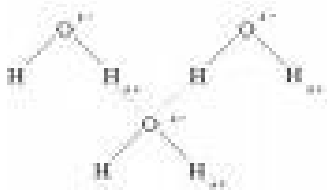
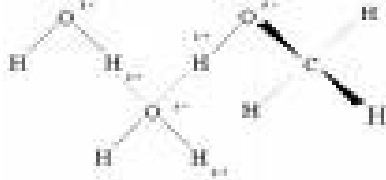
Clasificación de los solutos en disolución acuosa

Regla general

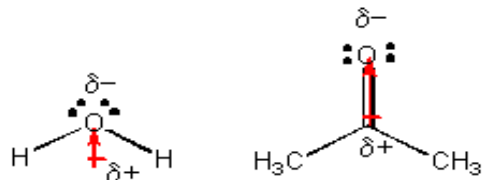
- $\epsilon_r < 15$ disolvente no polar.
- $\epsilon_r > 15$ disolvente polar.

Disolventes polares

- **Proticos:** Solvatan aniones (carga negativa) via puentes de hidrogeno. Ejemplos: Agua, metanol.



- **Aproticos:** Alto momento dipolar, solvatan cationes (debido a su dipolo negativo). Ejemplos: Acetona, diclorometano.



| Electrólito fuerte | Electrólito débil | No electrólito |
|----------------------------------|----------------------|--|
| HCl | CH ₃ COOH | (NH ₂) ₂ CO (urea) |
| HNO ₃ | HF | CH ₃ OH (metanol) |
| HClO ₄ | HNO ₂ | C ₂ H ₅ OH (etanol) |
| H ₂ SO ₄ * | NH ₃ | C ₆ H ₁₂ O ₆ (glucosa) |
| NaOH | H ₂ O† | C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ (sacarosa) |
| Ba(OH) ₂ | | |
| Compuestos iónicos | | |

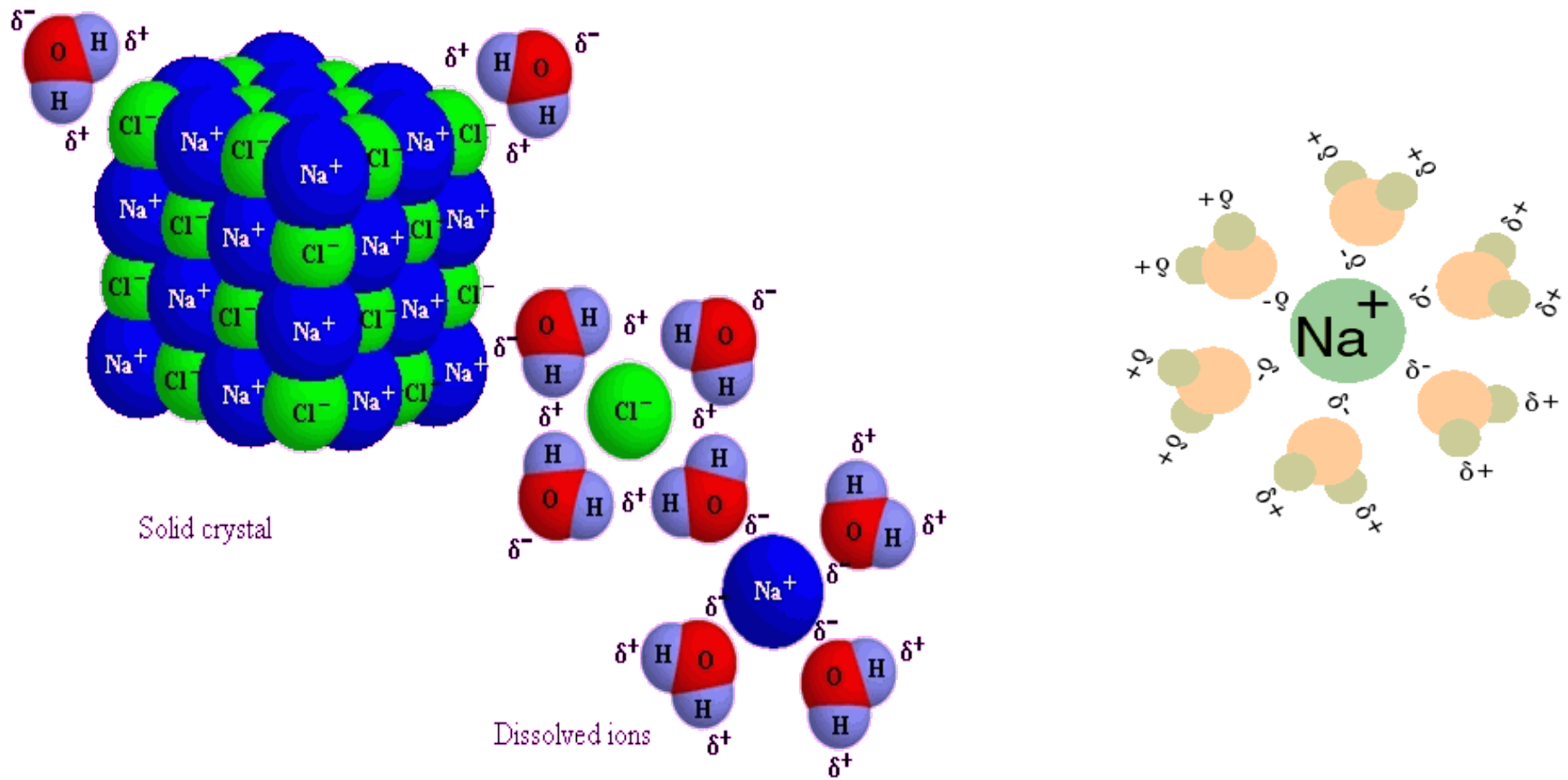
Electrolitos fuertes: se disocian completamente en disolucion acuosa.

Electrolitos debiles: se disocian parcialmente en disolucion acuosa.

No electrolitos: se pueden o no llegar a disociar, pero en cualquier caso, no conducen la electricidad.

Como se forman las disoluciones: Solvatación

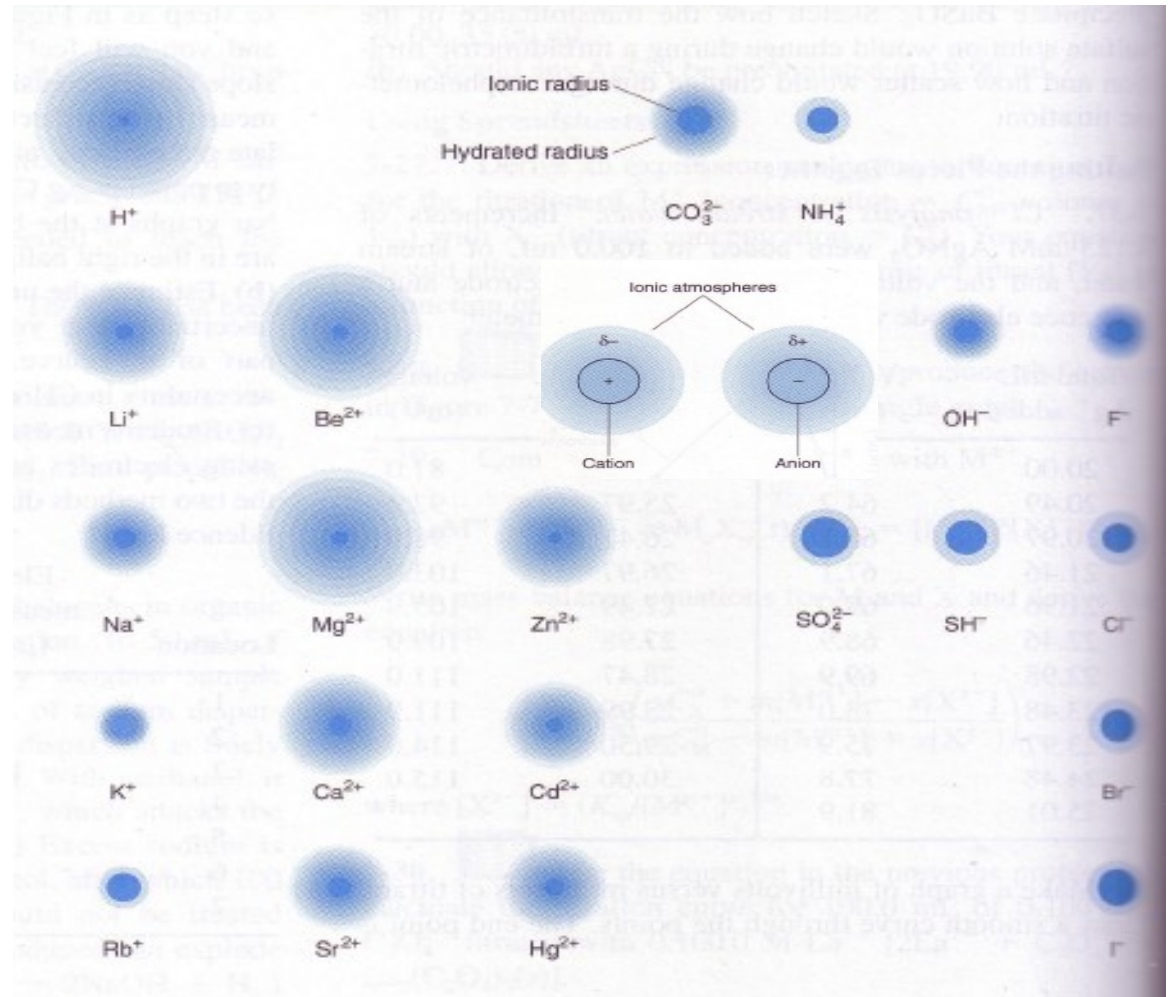
Disolvente a estudiar: Agua



Disoluciones ideales y reales

En una **disolución ideal**, las interacciones entre cada par de especies químicas, soluto y disolvente, es igual (o más formalmente, la entalpia de mezclado es nula), por lo que sus propiedades se pueden expresar directamente en términos de sus concentraciones.

En una **disolución real**, si existen interacciones entre los iones del soluto y el disolvente y se toman en cuenta sus atracciones electrostáticas, que dan lugar a una atmósfera iónica, la cual disminuye la atracción de los iones en la disolución. Un catión con su atmósfera iónica negativa tiene menor carga positiva que un catión solo y viceversa con el anión.



An ion in aqueous solution is surrounded by a tightly held sheath of water molecules whose electric dipoles are attracted to the electrically charged ion. The greater the charge of the ion, the more it attracts solvent molecules (e.g., Mg²⁺ > Na⁺). The larger the radius of the naked ion, the more diffuse is its electric charge and the less it attracts solvent molecules (e.g., K⁺ < Na⁺). The chart compares radii of naked ions with those of hydrated ions. Activity coefficients, which we study in this chapter, are related to the hydrated radius, which is the effective size of an ion in aqueous solution. The rate at which an ion diffuses through solution or migrates in an electric field also depends on the hydrated radius, not on the size of the bare ion.

Como medir esas interacciones

Fuerza ionica (μ): medida de la concentracion total de cargas de iones en la disolucion real

$$\mu = \frac{1}{2} (c_1 z_1^2 + c_2 z_2^2 + \dots) = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2 \quad c_i = \text{concentracion} \quad z_i = \text{carga del ion}$$

Cuanto mas cargado esta un ion, mas contribuye a la fuerza ionica.

Actividad de los iones en una disolucion real.

$$A_x = [X] \gamma_x$$

A_x = Actividad de la especie x;

$[x]$ = concentracion de x;

γ_x = coeficiente de actividad de x

Coeficiente de actividad de Debye-Huckel

$$\log \gamma_x = \frac{-0.51 z_x^2 \sqrt{\mu}}{1 + 3.3 \alpha_x \sqrt{\mu}}$$

z_x = carga del ion x

μ = fuerza ionica

α_x = radio hidratado de x en nm

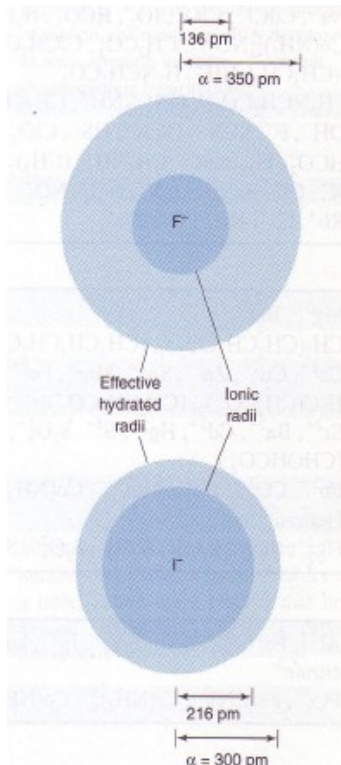


Figure 8-3 Ionic and hydrated radii of fluoride and iodide. The smaller F^- ion binds water molecules more tightly than does I^- , so F^- has the larger hydrated radius.

Disoluciones acuosas a 25 C y $\mu < 0.1$

Tendencias generales

- Iones pequeños muy cargados se enlazan con mas fuerza al disolvente y tienen α mayores. Ej: $F^- > I^-$

- A medida que aumenta μ , disminuye γ , tendiendo a 1 cuando μ tiende a 0.

- El aumento en z hace que γ se aleje de 1.

- Cuanto mas pequeño sea α , menor es influencia sobre la actividad.

- Para una molecula neutra, γ tiende a 1, independientemente de μ de la disolucion.

Activity coefficients for aqueous solutions at 25° C

| Ion | Ion size (α , pm) | 0.001 | 0.005 | 0.01 | 0.05 | 0.1 |
|---|------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Charge = ± 1 | | | | | | |
| H ⁺ | 900 | 0.967 | 0.933 | 0.914 | 0.86 | 0.83 |
| (C ₆ H ₅) ₂ CHCO ₂ ⁻ , (C ₃ H ₇) ₄ N ⁺ | 800 | 0.966 | 0.931 | 0.912 | 0.85 | 0.82 |
| (O ₂ N) ₃ C ₆ H ₂ O ⁻ , (C ₃ H ₇) ₃ NH ⁺ , CH ₃ OC ₆ H ₄ CO ₂ ⁻ | 700 | 0.965 | 0.930 | 0.909 | 0.845 | 0.81 |
| Li ⁺ , C ₆ H ₅ CO ₂ ⁻ , HOC ₆ H ₄ CO ₂ ⁻ , ClC ₆ H ₄ CO ₂ ⁻ , C ₆ H ₅ CH ₂ CO ₂ ⁻ , CH ₂ =CHCH ₂ CO ₂ ⁻ , (CH ₃) ₂ CHCH ₂ CO ₂ ⁻ , (CH ₃ CH ₂) ₄ N ⁺ , (C ₃ H ₇) ₂ NH ₂ ⁺ | 600 | 0.965 | 0.929 | 0.907 | 0.835 | 0.80 |
| Cl ₂ CHCO ₂ ⁻ , Cl ₃ CCO ₂ ⁻ , (CH ₃ CH ₂) ₃ NH ⁺ , (C ₃ H ₇)NH ₃ ⁺ | 500 | 0.964 | 0.928 | 0.904 | 0.83 | 0.79 |
| Na ⁺ , CdCl ⁺ , ClO ₂ ⁻ , IO ₃ ⁻ , HCO ₃ ⁻ , H ₂ PO ₄ ⁻ , HSO ₃ ⁻ , H ₂ AsO ₄ ⁻ , Co(NH ₃) ₄ (NO ₂) ₂ ⁺ , CH ₃ CO ₂ ⁻ , ClCH ₂ CO ₂ ⁻ , (CH ₃) ₄ N ⁺ , (CH ₃ CH ₂) ₂ NH ₂ ⁺ , H ₂ NCH ₂ CO ₂ ⁻ | 450 | 0.964 | 0.928 | 0.902 | 0.82 | 0.775 |
| H ₃ NCH ₂ CO ₂ H, (CH ₃) ₃ NH ⁺ , CH ₃ CH ₂ NH ₃ ⁺ | 400 | 0.964 | 0.927 | 0.901 | 0.815 | 0.77 |
| OH ⁻ , F ⁻ , SCN ⁻ , OCN ⁻ , HS ⁻ , ClO ₃ ⁻ , ClO ₄ ⁻ , BrO ₃ ⁻ , IO ₄ ⁻ , MnO ₄ ⁻ , HCO ₂ ⁻ , H ₂ citrate ⁻ , CH ₃ NH ₃ ⁺ , (CH ₃) ₂ NH ₂ ⁺ | 350 | 0.964 | 0.926 | 0.900 | 0.81 | 0.76 |
| K ⁺ , Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻ , CN ⁻ , NO ₂ ⁻ , NO ₃ ⁻ | 300 | 0.964 | 0.925 | 0.899 | 0.805 | 0.755 |
| Rb ⁺ , Cs ⁺ , NH ₄ ⁺ , Tl ⁺ , Ag ⁺ | 250 | 0.964 | 0.924 | 0.898 | 0.80 | 0.75 |
| Charge = ± 2 | | | | | | |
| Mg ²⁺ , Be ²⁺ | 800 | 0.872 | 0.755 | 0.69 | 0.52 | 0.45 |
| CH ₂ (CH ₂ CH ₂ CO ₂ ⁻) ₂ , (CH ₂ CH ₂ CH ₂ CO ₂ ⁻) ₂ | 700 | 0.872 | 0.755 | 0.685 | 0.50 | 0.425 |
| Ca ²⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Sn ²⁺ , Mn ²⁺ , Fe ²⁺ , Ni ²⁺ , Co ²⁺ , C ₆ H ₄ (CO ₂ ⁻) ₂ , H ₂ C(CH ₂ CO ₂ ⁻) ₂ , (CH ₂ CH ₂ CO ₂ ⁻) ₂ | 600 | 0.870 | 0.749 | 0.675 | 0.485 | 0.405 |
| Sr ²⁺ , Ba ²⁺ , Cd ²⁺ , Hg ²⁺ , S ²⁻ , S ₂ O ₄ ²⁻ , WO ₄ ²⁻ , H ₂ C(CO ₂ ⁻) ₂ , (CH ₂ CO ₂ ⁻) ₂ , (CHOHCO ₂ ⁻) ₂ | 500 | 0.868 | 0.744 | 0.67 | 0.465 | 0.38 |
| Pb ²⁺ , CO ₃ ²⁻ , SO ₃ ²⁻ , MoO ₄ ²⁻ , Co(NH ₃) ₅ Cl ²⁺ , Fe(CN) ₅ NO ²⁻ , C ₂ O ₄ ²⁻ , Hcitrate ²⁻ | 450 | 0.867 | 0.742 | 0.665 | 0.455 | 0.37 |
| Hg ₂ ²⁺ , SO ₄ ²⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻ , S ₂ O ₆ ²⁻ , S ₂ O ₈ ²⁻ , SeO ₄ ²⁻ , CrO ₄ ²⁻ , HPO ₄ ²⁻ | 400 | 0.867 | 0.740 | 0.660 | 0.445 | 0.355 |
| Charge = ± 3 | | | | | | |
| Al ³⁺ , Fe ³⁺ , Cr ³⁺ , Sc ³⁺ , Y ³⁺ , In ³⁺ , lanthanides ^a | 900 | 0.738 | 0.54 | 0.445 | 0.245 | 0.18 |
| citrate ³⁻ | 500 | 0.728 | 0.51 | 0.405 | 0.18 | 0.115 |
| PO ₄ ³⁻ , Fe(CN) ₆ ³⁻ , Cr(NH ₃) ₆ ³⁺ , Co(NH ₃) ₆ ³⁺ , Co(NH ₃) ₅ H ₂ O ³⁺ | 400 | 0.725 | 0.505 | 0.395 | 0.16 | 0.095 |
| Charge = ± 4 | | | | | | |
| Th ⁴⁺ , Zr ⁴⁺ , Ce ⁴⁺ , Sn ⁴⁺ | 1 100 | 0.588 | 0.35 | 0.255 | 0.10 | 0.065 |
| Fe(CN) ₆ ⁴⁻ | 500 | 0.57 | 0.31 | 0.20 | 0.048 | 0.021 |

a. Lanthanides are elements 57-71 in the periodic table.
SOURCE: J. Kielland, *J. Am. Chem. Soc.* **1937**, *59*, 1675.