



Programa de la asignatura:

Fisicoquímica

U3

Equilibrio químico





Índice

Presentación de la unidad.....	3
Propósitos de la unidad	4
Competencia específica	4
3. Equilibrio químico	5
3.1. Equilibrio químico... ..	5
3.1.1. Naturaleza del equilibrio químico... ..	8
3.1.2. Constante de equilibrio	11
3.2. Energía libre de Gibbs y equilibrio químico.....	14
3.2.1. Energía libre de Gibbs	14
3.2.2. Relación entre la constante de equilibrio y el cambio de energía libre.....	16
3.3. Cinética química.....	19
3.3.1. Catalizadores	20
3.3.2. Velocidad y temperatura	
3.3.2. Equilibrio de reacciones en las que intervienen protones en medios tamponados ..	24
Actividades	27
Autorreflexiones	27
Cierre de la Unidad.....	28
Para saber más.....	28
Fuentes de consulta... ..	29



Presentación de la unidad

En esta última unidad de tu asignatura de fisicoquímica se hablará del equilibrio químico y sus características, así como de las situaciones que se pueden observar según sea el caso. Por ejemplo, ¿qué pasa cuando observas el agua hirviendo en un recipiente cerrado?, ¿cómo es que el vapor desprendido se vuelve a convertir en agua? ¿Cuánto tiempo se requiere para que un objeto metálico sumergido en agua se corroa? ¿Cuál es la capacidad de un ecosistema acuático para sustentar la vida de peces y plantas acuáticas, o el destino final de los contaminantes que la lluvia lava del aire?

El equilibrio químico en las reacciones es muy importante tanto para la vida cotidiana, es decir, en el entorno, como a nivel de laboratorio. En sistemas biológicos es de gran interés para el estudio de los ciclos biogeoquímicos del agua, carbono (C), oxígeno (O), nitrógeno (N), flúor (F) y azufre (S), entre otros. Igualmente, es de interés a nivel industrial para la elaboración y obtención de una gran variedad de productos.

El tiempo que tardan en llevarse a cabo las reacciones depende de la concentración y cantidad de reactivos, así como de la acción y aplicación de catalizadores que puedan acelerar o disminuir la velocidad de una reacción para formar productos. Todo ello con el fin de formar parte de las reacciones que sostienen tu vida diariamente.

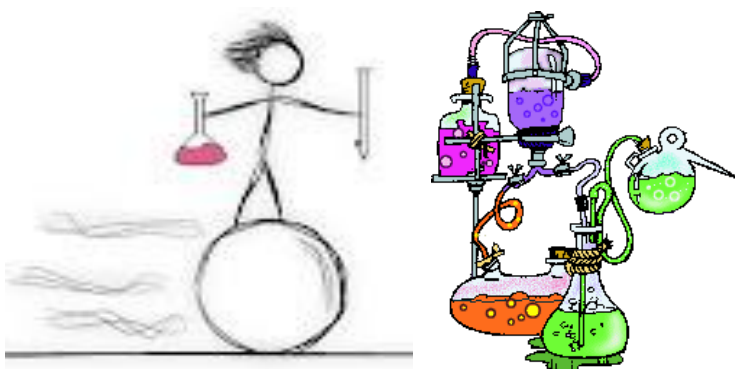


Figura 1. Equilibrio químico.



Propósitos de la unidad



En esta unidad analizarás la aplicación del equilibrio químico en sistemas biológicos. De igual forma conocerás cómo influyen las características que rodean dichos sistemas, la aplicación de la constante de equilibrio, y lo que sucede con la velocidad de reacción para cada actividad que se lleva a cabo dentro del sistema. Finalmente comprenderás en qué caso se hace uso del equilibrio en sistemas tamponados.

Competencia específica



Analizar el concepto de equilibrio químico por medio de las propiedades químicas, cinéticas y termodinámicas de las reacciones, mismas que se dan dentro de los sistemas biológicos para determinar sus posibles aplicaciones en la biotecnología.



3. Equilibrio químico

Brown, LeMay y Bursten (1998), indican que “la concentración, los reactivos y los productos que cambian con respecto al tiempo se denominan **equilibrio químico**”. Este equilibrio, en algunos casos, implica una serie de reacciones opuestas a una misma velocidad. Se sabe que los reactivos forman productos y los productos se convierten en reactivos y así sucesivamente. Por ejemplo, el vapor que se encuentra encima de una solución líquida hirviendo está en equilibrio en la fase líquida, ya que las moléculas gaseosas que llegan a la superficie retornan hacia la parte líquida de la solución.

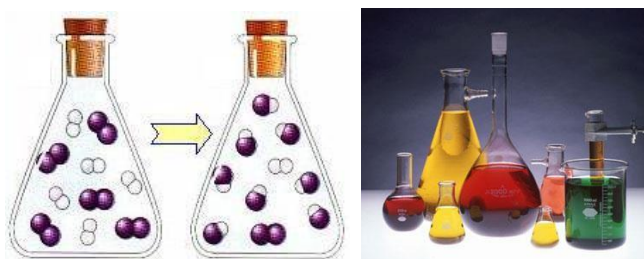


Figura 2. Equilibrio de moléculas de $\text{H}_2 + \text{I}_2$ (2HI).

Para determinar el equilibrio químico se necesita contar con un sistema. Dicho sistema puede ser microscópico, basado en las moléculas, o macroscópico, que estudia las propiedades de la materia en gran escala. Por lo general son sistemas cerrados.

3.1. Equilibrio químico

Para hablar del equilibrio químico piensa en un sistema en equilibrio con un gas. El tetraóxido de dinitrógeno (N_2O_4) es incoloro congelado y cuando se calienta por encima de su punto de ebullición (21.15°C) comienza a disociarse formando dióxido de nitrógeno (NO_2) gaseoso de color pardo. Pasado el tiempo, el color ya no cambia, pues la cantidad de N_2O_4 y de NO_2 alcanzarán la misma concentración, en la cual se están interconvirtiendo con la misma rapidez. Por lo tanto los dos gases se encuentran en equilibrio (Brown, LeMay y Bursten, 1998).

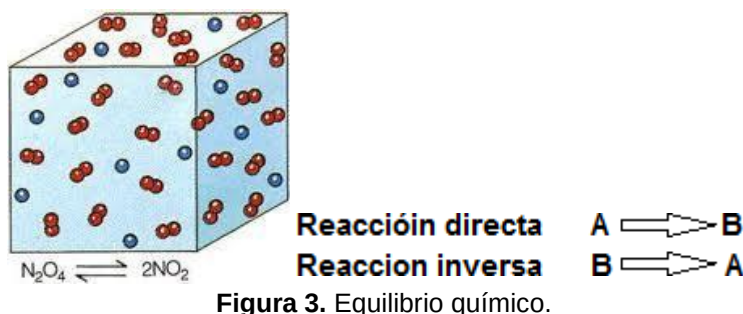
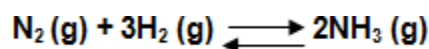


Figura 3. Equilibrio químico.

Todo lo que nos rodea se rige por reacciones químicas. Éstas pueden alcanzar un estado en el que la reacción directa e inversa se lleva a cabo a la misma velocidad en ambientes ácidos o básicos, y donde el equilibrio químico es constante para que los sistemas funcionen adecuadamente. Los sistemas en equilibrio no cambian con el tiempo; por ejemplo, al utilizar el nitrógeno molecular y el hidrógeno gaseoso para formar amoníaco, la reacción es como sigue:



Brown *et al.* (1998), señalan que a esta reacción se le conoce como **proceso Haber**, útil en la obtención de amoníaco. La reacción es exotérmica, es decir, libera calor. En la atmósfera se encuentra el N_2 en un 75%. Aunque este porcentaje es elevado, los animales y el hombre somos incapaces de sintetizar compuestos nitrogenados como NH_3 , NH_4^+ y NO_3^- ya que son muy complejos pero biológicamente necesarios. Al ser solubles en agua, se deslavan y llegan al suelo donde existen **bacterias** localizadas en las raíces de ciertas leguminosas, las cuales contienen la enzima nitrogenasa encargada de la fijación del N_2 . El N_2 es absorbido por las plantas para convertirlo en biomoléculas que se incorporan a los animales cuando éstos se alimentan de plantas (p. 542).

Brown *et al.* (1998) explican:

El nitrógeno circula continuamente a través de los seres vivos en diferentes formas, por ejemplo, ciertos microorganismos convierten el N de los desechos animales, las plantas y animales muertos, en $\text{N}_2 (\text{g})$, el cual regresa a la atmósfera y las bacterias fijan el $\text{N}_2 (\text{g})$, y de esta manera se completa el ciclo un incontable número de veces (p. 527).

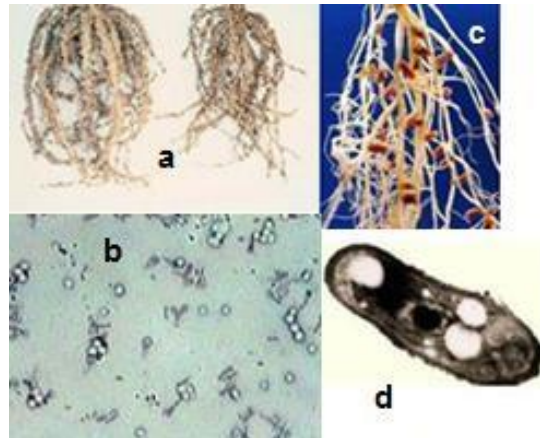


Figura 4.A. Raíces de una leguminosa. **Figura 4.B.** Bacterias del género *Rhizobium*.
Figura 4.C. Nódulos en las raíces. **Figura 4.D.** *Rhizobium*.

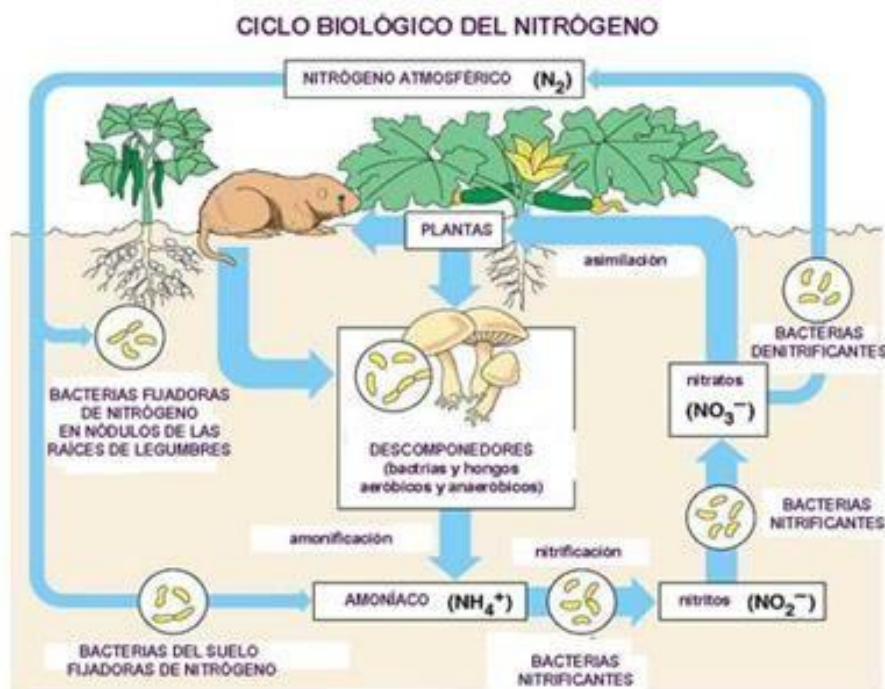


Figura 5. Ciclo biológico del nitrógeno.

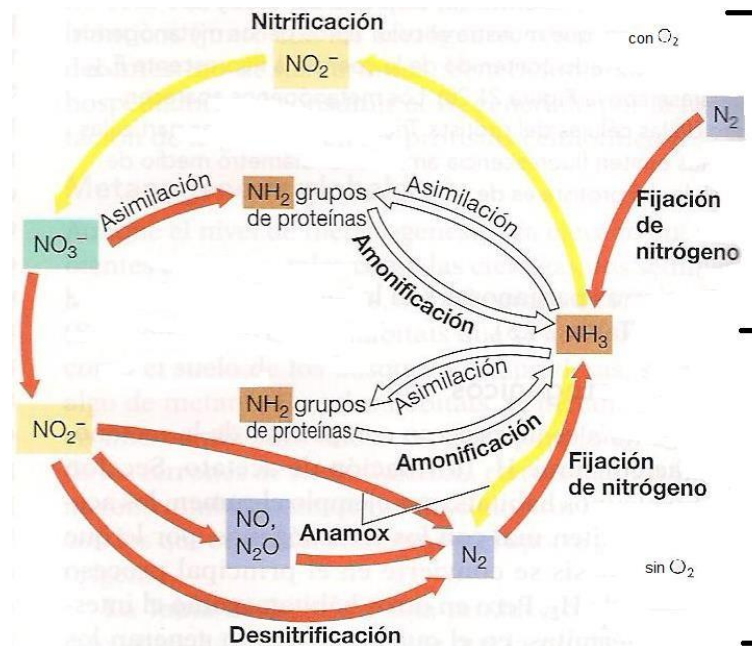


Figura 6. Ciclo del nitrógeno donde intervienen las bacterias.

Brown *et al.*, (1998) indican:

En 1912 el químico alemán Fritz Haber desarrolló un proceso para sintetizar amoníaco directamente a partir de nitrógeno e hidrógeno gaseosos ($\text{N}_2 (\text{g}) + 3\text{H}_2 (\text{g}) \longleftrightarrow 2\text{NH}_3 (\text{g})$). A este proceso también se le denomina **Haber-Bosch** puesto que Karl Bosch fue el ingeniero que desarrolló el equipo para la producción industrial del amoníaco mediante el uso de altas temperaturas (500°C) y presiones (200 atm), que sirvieron para elaborar una gran cantidad de explosivos útiles para Alemania en la 1er guerra mundial mediante la fijación del nitrógeno del aire. Otra aplicación es la fabricación de fertilizantes mediante la obtención de amoníaco líquido para aumentar el rendimiento de los cultivos, que han evitado millones de muertes por falta de alimento (inanición) (p. 542).



Figura 7. Amoníaco, químico base para elaborar fertilizantes.



3.1.1. Naturaleza del equilibrio químico

Los equilibrios químicos son importantes para explicar un gran número de fenómenos naturales y desempeñan un papel importante en muchos procesos industriales. Parten de reacciones químicas reversibles o irreversibles donde se involucran reactivos para formar productos. Presentan una velocidad de formación y descomposición, la cual en cierto tiempo va a ser la misma; así como las concentraciones de los reactivos, que para formar productos se encuentran en un estado constante y permanentemente dinámico.

Para que exista equilibrio en las reacciones químicas se parte de uno o varios reactivos que forman uno o varios productos. Para ello se debe de tomar en cuenta lo siguiente: la concentración del soluto, el color, la temperatura, la densidad, su color, la presión y la masa del sólido. De todos éstos, la temperatura siempre debe mantenerse constante. Se aplica a sistemas que no intercambian materia, es decir, cerrados, que están en equilibrio dinámico, llevándose a cabo reacciones reversibles. El equilibrio se alcanza lenta y paulatinamente.

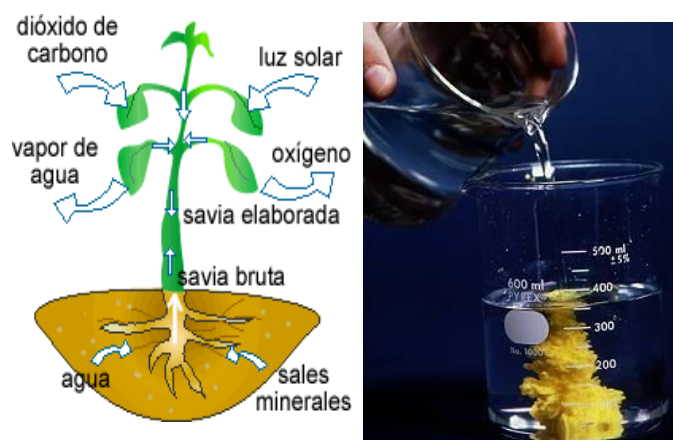


Figura 8. Naturaleza del equilibrio químico.

Otro ejemplo muy importante sobre el equilibrio químico en sistemas biológicos se lleva a cabo en los glóbulos rojos de la sangre, pues contienen una proteína que transporta el oxígeno llamada hemoglobina cuyo peso es de 66,000 kilobases. La hemoglobina está formada por cuatro subunidades proteicas denominadas globinas, y cuatro grupos hemo, en donde cada molécula puede unirse a cuatro moléculas de oxígeno. El oxígeno se une a los grupos hemo de la hemoglobina en los pulmones, donde la presión del oxígeno es alta. Cuando la sangre llega a los capilares, la presión de oxígeno baja, de modo que las células pueden utilizarlo. El proceso revierte y la hemoglobina libera oxígeno. La unión del oxígeno se encuentra entonces en equilibrio químico, lo cual se favorece cuando la concentración de oxígeno es alta y, al contrario, cede cuando es baja.



La forma de los glóbulos rojos normales es como una donita antes y después de ceder el oxígeno, como se puede observar en la Figura 9.A. Las moléculas de hemoglobina normal de un adulto (HbA) no se atraen entre sí, haciendo que no varíe su forma al atravesar sin dificultad lo estrecho de los capilares. Por el contrario, los glóbulos rojos de una persona con la enfermedad de la célula de hoz contienen una forma mutante de hemoglobina. Dichas moléculas mutantes de hemoglobina (HbS) se unen unas con otras después de haberse desoxigenado, formando las largas cadenas rígidas de HbS que distorsionan la forma de los glóbulos rojos, obligándolos a adoptar una forma plegada de hoz como se muestra en la Figura 9.B.

Las células plegadas atascan los capilares, restringiendo el flujo de sangre y, por lo tanto, existe un exceso de oxígeno en las células. Ésto produce un enorme malestar y, en ocasiones, hasta la muerte. Dicha mutación de la hemoglobina se descubrió gracias al estudio de equilibrios ácido-base en proteínas, cuya reacción (atracción) entre las moléculas HbS es el resultado de los equilibrios.

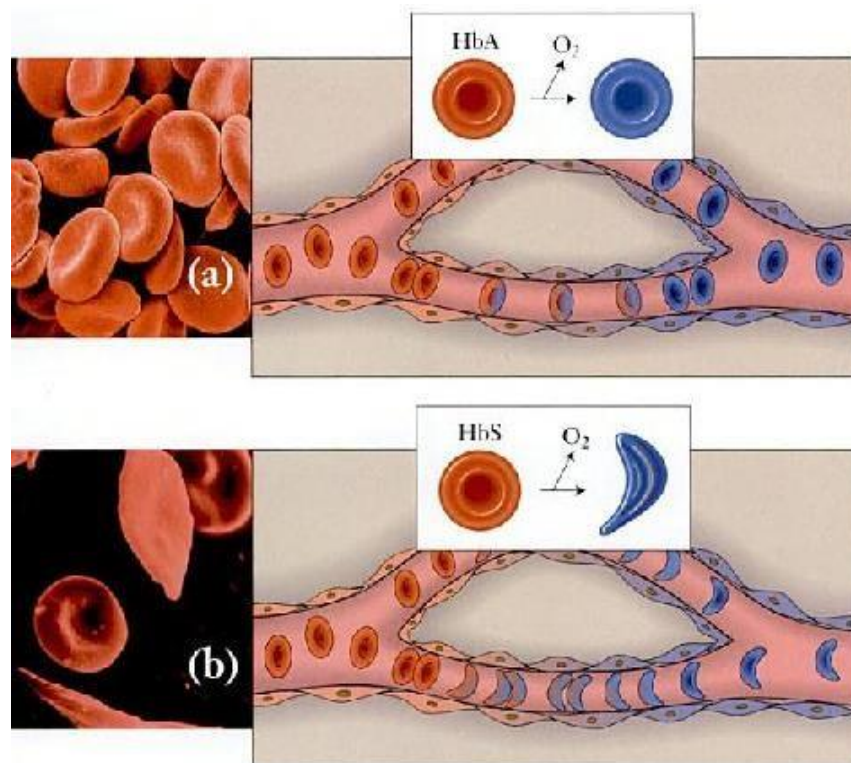


Figura 9.A. Glóbulos rojos de un adulto sano con hemoglobina normal HbA.

Figura 9.B. Glóbulos rojos de un adulto con hemoglobinopatía mejor conocida como la enfermedad de la célula de la hoz o talasemia y que contiene hemoglobina no normal HbS.

Otro tipo de equilibrio se observa para llevar a cabo las operaciones quirúrgicas. Se disminuye la temperatura del cuerpo humano por debajo de los 5°C con sustancias



químicas para evitar que los tejidos sufran daños colaterales, debido a que se hace muy lento el metabolismo de las células.

3.1.2. Constante de equilibrio

Las reacciones químicas son dinámicas y muchas de ellas reversibles, por lo que la constante de equilibrio generalmente se lleva a cabo en reacciones químicas donde están involucrados sólidos, agua, gases ideales o líquidos puros. Parte de la ecuación basada en Chang, R. y College, W. (2002), así como Chang, R. (2008), es:



Donde las letras mayúsculas son las especies químicas que participan, y las letras minúsculas los coeficientes en la reacción química balanceada. De la anterior ecuación de la reacción se obtiene la constante de equilibrio:

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

Donde:

- La constante de equilibrio no se representa con unidades.
- En la parte superior (numerador) se colocan los productos.
- En la parte inferior (denominador) encontramos a los reactivos.
- Útil para calcular la cantidad de reactivos o productos presentes en el equilibrio.
- Los corchetes significan las concentraciones molares de las especies químicas en cantidades molares (en mol/L).
- La potencia a la que están elevados es igual al coeficiente estequiométrico derivado de la ecuación balanceada.

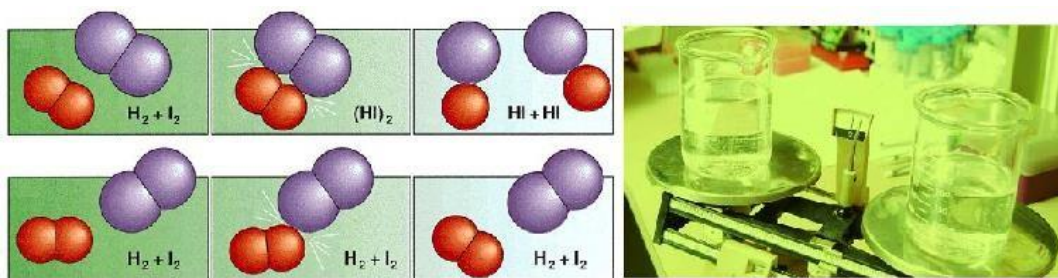
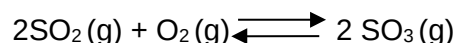


Figura 10. Constante de equilibrio químico.



Determinación de la constante de equilibrio

Cuando se conocen los valores experimentales de las concentraciones de todos los reactivos y productos en el equilibrio, se puede calcular la constante de equilibrio sustituyendo los datos en la expresión de dicha constante; por ejemplo, en la oxidación del dióxido de azufre tomado de Kotz *et al.*, (2005):



En un experimento que se realizó a 852° K, la constante de equilibrio fue:

$$K_c = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2 [\text{O}_2]}$$

Donde:

$$[\text{SO}_2] = 3.16 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$[\text{O}_2] = 6.11 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$[\text{SO}_3] = 1.01 \times 10^{-2}$$

Sustituyendo estos datos en la ecuación de la constante de equilibrio, se plantearía como sigue:

$$K_c = \frac{(1.01 \times 10^{-2})^2}{(3.16 \times 10^{-3})^2 (6.11 \times 10^{-4})} = 1.28 \times 10^4$$

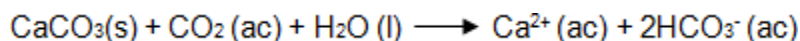
Lo anterior indica que la reacción de oxidación del dióxido de azufre favorece a los productos, puesto que el valor obtenido es grande, como el que presenta su concentración.

A continuación se enuncian otros ejemplos de cómo se aplica la constante de equilibrio en las reacciones químicas, y dependiendo de la concentración de los reactivos o productos, se sustituirá en los corchetes. Estos ejemplos han sido tomados de Brown *et al.*, (1998), Chang R. y College W., (2002), Chang R., (2008) y Kotz *et al.*, (2005):

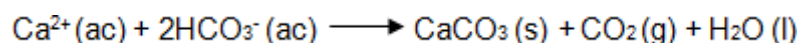
- Reacción en equilibrio en la formación de estalactitas y estalagmitas en grutas de cualquier tipo, en presencia de carbonato de calcio, oxígeno y agua:



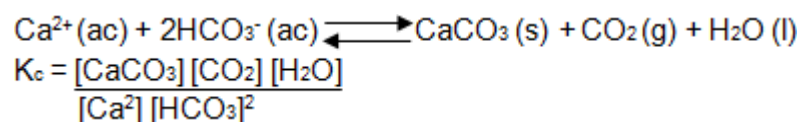
Primero, cuando el agua que se filtra a través de la piedra caliza contiene CO_2 disuelto, ocurre una reacción en la cual el mineral se disuelve formando una solución acuosa de iones de Ca^{2+} y HCO_3^-



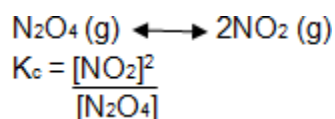
Y después, cuando el agua cargada de minerales llega a la gruta, se produce la reacción inversa; de tal manera que se desprende CO_2 y se deposita CaCO_3 sólido



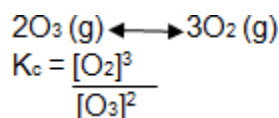
Por lo que la reacción reversible se coloca de la siguiente manera:



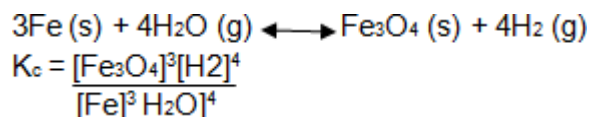
- Reacción en equilibrio fase gaseosa entre el tetraóxido de dinitrógeno y el dióxido de nitrógeno:



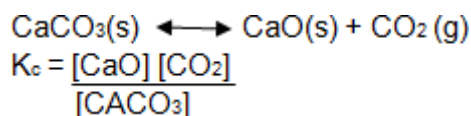
- Reacción en equilibrio en fase gaseosa entre el oxígeno molecular y el ozono:



- Reacción en equilibrio en fase sólida y gaseosa entre el hierro y vapor de agua calentados, que dan como producto la oxidación del hierro e hidrógeno:



- Reacción en equilibrio en la descomposición del carbonato de calcio:



3.2. Energía libre de Gibbs y equilibrio químico

La energía está presente en todos lados: en cada rincón del universo, formando parte vital del gran motor que nos mueve. Ahora sabemos que la energía fluye a través de un sistema transformándose, y que estas transformaciones influyen de manera directa tanto en el sistema como en sus alrededores. Es decir, los cambios de energía dentro de un sistema alteran la entropía. Cuando la entropía se incrementa, el caos lo hace de la misma forma hasta que, eventualmente, se alcanza un estado de equilibrio.

Resulta complicado hacer un balance cuando se trata de rendir cuentas sobre el gasto de la energía, ya que, como sabemos, una parte del total de ésta se emplea para realizar el trabajo que se requiere en un momento dado. Otra parte “se pierde” en forma de calor absorbida en una proporción por el propio sistema. Otra se libera al ambiente, quedando un remanente de energía utilizable en el siguiente proceso; pero ¿existe forma de saber si la energía útil con la que se cuenta es suficiente para realizar otro proceso?

Pues dependerá del proceso en sí, de cuánta energía requiera para llevarse a cabo, y de cuánta energía libre para utilizarse exista.

3.2.1. Energía libre de Gibbs

El cambio es uno de los temas centrales de estudio en la fisicoquímica. Para estos efectos existen dos tipos de cambio: el físico (como los cambios de estado) y el químico (cualquier reacción química). En algunos casos, estos cambios son espontáneos, es decir, ocurren sin ningún tipo de intervención del exterior y siempre se llevan a cabo a favor del equilibrio, y desde luego, bajo la influencia de la entropía (S).

La transferencia de calor entre los componentes de un sistema es un ejemplo simple de cambio espontáneo. Supón que calientas una barra de metal sobre la llama de una estufa y luego la introduces en un vaso con agua. El calor se transferirá desde la barra hacia el agua de manera espontánea hasta que la temperatura de ambos esté en equilibrio. Al llegar al equilibrio, éste y todo tipo de cambio cesa, pues se agota la energía que estaba libre e inducía la transferencia.



Las reacciones químicas ocurren de manera similar. Por ejemplo, la reacción de sodio (Na) con cloro (Cl), para formar cloruro de sodio (NaCl), ocurre de manera espontánea y continúa hasta que tanto reactivos como producto, NaCl, alcanzan el equilibrio. Es importante poder predecir cuál proceso puede ocurrir de manera espontánea o no. Para tal efecto, la entropía puede ser de gran utilidad.

En el caso de estudios en termodinámica, el universo (univ) está dividido en dos partes: el sistema (sist) y los alrededores (alr). Para poder calcular el cambio de entropía del universo ($\Delta S^\circ_{\text{univ}}$) podemos cuantificar los cambios de la entropía del sistema y de sus alrededores.

$$\Delta S^\circ_{\text{univ}} = \Delta S^\circ_{\text{alr}} + \Delta S^\circ_{\text{sist}}$$

Normalmente, el método que se usa para determinar la espontaneidad de un proceso relaciona dos cantidades: $\Delta S^\circ_{\text{sist}}$ y $\Delta S^\circ_{\text{alr}}$. Sin embargo, es necesario contar con una función termodinámica que se relacione solamente con el sistema sin tomar en cuenta a los alrededores. Esta función se conoce como “energía libre de Gibbs” (G), en honor a J. Willard Gibbs, quien propuso este concepto por primera vez. La energía libre de Gibbs se conoce simplemente como energía libre, y puede definirse matemáticamente de la siguiente forma:

$$G = H - TS$$

Donde G es la energía libre, H representa a la entalpía del sistema, T es la temperatura kelvin, y S es la entropía. Todas estas funciones pertenecen al mismo sistema. Debido a que tanto la entropía como la entalpía son funciones de estado de la energía, también lo es la energía libre.

Toda materia en el universo posee una cantidad definida de energía libre que, al analizarse por sí sola, no aporta mucha información. Lo que aporta información termodinámica de un sistema, y por eso se estudia, son los cambios de energía libre (ΔG) cuando se realiza un trabajo o proceso físico o químico.

Matemáticamente, podemos calcular el cambio de ΔG en un sistema mediante la siguiente fórmula, además de poderla relacionar con la espontaneidad de un proceso:

$$\Delta G^\circ_{\text{sist}} = \Delta H^\circ_{\text{sist}} - T\Delta S^\circ_{\text{sist}}$$

Podemos sustituir al sistema (sist) por una reacción (rxn) para analizar una reacción química o un proceso físico.



- Si el valor obtenido de ΔG_{rxn} es negativo, la reacción será espontánea.
- Si el valor obtenido de ΔG_{rxn} es igual a 0, la reacción se encuentra en estado de equilibrio.
- Si el valor obtenido de ΔG_{rxn} es positivo, la reacción no es espontánea y requerirá de energía adicional proveniente del exterior para poder llevarse a cabo.

Ahora bien, podemos definir a la energía libre como la energía máxima disponible para realizar un trabajo: “energía libre = energía disponible”.

La energía libre o disponible es la suma de las energías disponibles por efecto de la dispersión de la energía (entalpía) y la dispersión de la materia (entropía). En un proceso favorecido por cambios en estas funciones de estado, la energía libre disponible sobrepasa a la que se considera como disponible basándose solamente en la entalpía (Kotz, 2005).

3.2.2. Relación entre la constante de equilibrio y el cambio de energía libre

Las reacciones químicas son procesos dinámicos, fluidos. La gran mayoría de ellas tienen la característica de ser reversibles; es decir, en un sentido, van desde los reactivos hacia los productos y también pueden darse en sentido inverso, en un proceso gobernado por la termodinámica. Y no se detiene, corre en un sentido y en otro, hasta que la reacción se encuentre en equilibrio en función del tiempo.

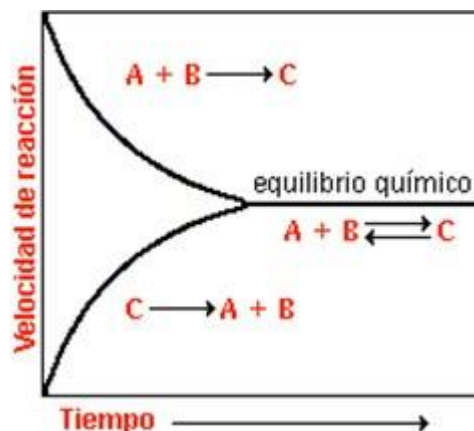
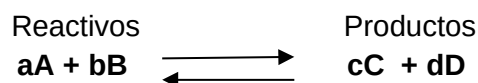




Figura 11. Representación gráfica del equilibrio químico. A y B representan a los reactivos, C representa al producto. En este ejemplo la reacción química es reversible y corre en ambas direcciones hasta alcanzar el equilibrio o balance entre reactivos y productos. La velocidad a la que este proceso se desarrolla está ligada a la temperatura como componente termodinámico.

La concentración de reactivos y productos están relacionadas por el cociente de reacción (Q).

$$Q = \frac{\text{Concentraciones de productos}}{\text{Concentraciones de reactivos}} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

Se ha podido comprobar de manera experimental que, cuando una reacción llega al equilibrio, el cociente de reacción (Q) tiene un valor constante. A esta constante se le conoce como **constante de equilibrio** (K).

$$\text{Cociente de reacción } Q = \text{constante de equilibrio } K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

La utilidad de K reside en que permite identificar si la reacción se ve favorecida hacia los productos o los reactivos, y mediante ella se puede calcular la cantidad de reactivos o productos que están en equilibrio.

Si $Q < K$: el sistema no está en equilibrio y parte de los reactivos se convertirán en productos.

Si $Q > K$: El sistema no se encuentra en equilibrio y algunos de los productos se transformarán en reactivos.

Si $Q = K$: El sistema está en equilibrio entre reactivos y productos (Kotz, 2005).

El dióxido de nitrógeno (gas) NO_2 , puede formar otro compuesto gaseoso: el N_2O_4 , $K = 171$ a 298 Kelvin.

Supongamos que la concentración de NO_2 es 0.015M, y la concentración de N_2O_4 es 0.025M. Menciona si Q es mayor, menor o igual a K. Si el sistema no se encuentra en equilibrio, ¿en qué sentido tendrá que conducirse la reacción para que lo alcance?

Sustituyendo los valores en la ecuación, obtenemos lo siguiente:



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

$$= (0.025) / (0.015)^2 = 110$$

Como puedes ver, el valor de $Q < K$, por lo tanto, la reacción no se encuentra en equilibrio. Para equilibrarse, debe inclinarse hacia la transformación de NO_2 .

Aquellas reacciones donde el valor de K es alto, se ven favorecidas hacia los productos, mientras que las que tienen valores bajos de K se favorecen hacia los reactivos.

Para una reacción, el cambio de energía libre estándar ΔG° se refiere al incremento o disminución de la energía libre conforme los reactivos se convierten **completamente** en productos. Evidentemente, esto es sólo en teoría, ya que en una reacción química real es muy difícil que se den las conversiones al 100%.

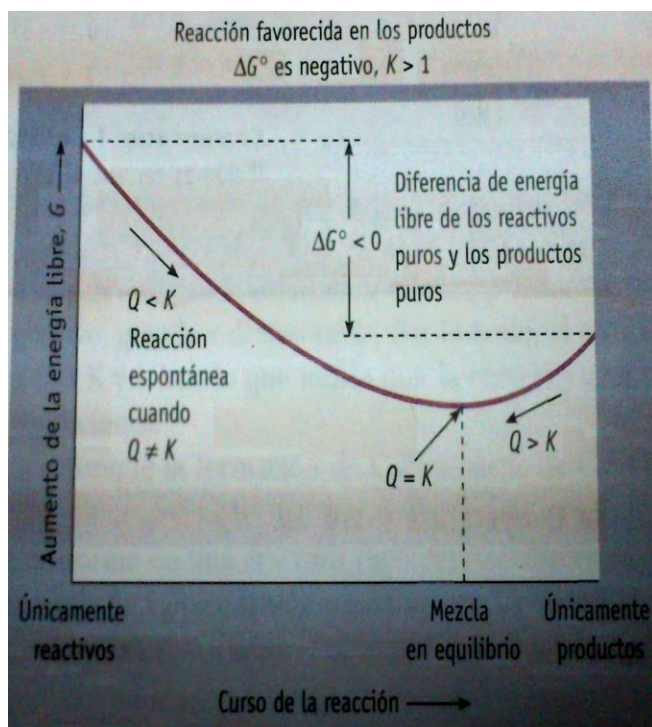


Figura 12. Cambios de energía libre una reacción química que se acerca al estado de equilibrio. En esta reacción el $\Delta G^\circ < 0$, y $K > 1$ por lo que está favorecida hacia los productos. (Kotz, 2005)



3.3. Cinética química

La **cinética**, proveniente del griego *kinesis*, que significa movimiento, es una rama auxiliar de la fisicoquímica. Se encarga de estudiar la rapidez (velocidad) con la que se forman y descomponen las diferentes sustancias mediante las reacciones químicas que se llevan a cabo; es decir, el cambio de la concentración de los reactivos en la formación del o los productos finales (Kotz, *et al.* 2005).

Los factores que afectan dicha velocidad de reacción, basados en Brown *et al.*, (1998) son:

- Concentración de reactivos: la mayoría de las reacciones químicas avanzan más rápido al aumentar la concentración de uno o de todos los reactivos implicados para la formación de productos. Por ejemplo, la lana de acero arde con dificultad en el aire (el aire contiene 20 % de O_2), pero en presencia de oxígeno puro arde vigorosamente, formando Fe_2O_3 .
- Temperatura a la cual se lleva a cabo la reacción: la mayoría de las reacciones químicas aumentan al elevarse la temperatura. De acuerdo con esto, se tienen que refrigerar los alimentos perecederos como los lácteos y embutidos para evitar que haya reacción de descomposición a causa de las bacterias que degradan los alimentos al encontrarse a temperatura ambiente.
- Catalizador(es): aumenta la reacción química al agregarse una sustancia que actúa como catalizador, sin que éste se consuma del todo
- El área superficial de los reactivos o catalizadores: pueden presentarse como gases puros, sólidos, o sustancias acuosas (líquidas). En los gases, la velocidad de reacción es lenta comparada con la de los sólidos, de acuerdo al área superficial formada con el sólido. Por ejemplo, los medicamentos sólidos (tabletas, píldoras, pastillas, comprimidos) se disuelven en el estómago al digerirse y se incorporan al torrente sanguíneo lentamente, a diferencia del medicamento en forma de polvo fino.

Hay dos formas de evaluar la cinética: a **nivel macroscópico** y a **nivel microscópico**. En el primer caso se toman en cuenta las velocidades de la reacción, cómo se obtienen experimentalmente, y de qué manera influyen la temperatura y la concentración de los reactivos. A **nivel microscópico** se analizan las partículas involucradas en el mecanismo de reacción, las colisiones de los átomos y las moléculas, a medida que se va dando la reacción.



Para clarificar la cinética puedes pensar en un automóvil que recorre cierta distancia en un intervalo determinado de tiempo mediante una velocidad aplicada, en el tiempo que tarda en llenarse un recipiente con agua de la llave, o, inclusive, en la fotosíntesis de las plantas y la respiración en los animales. Todas son formas de ver cómo se lleva a cabo una reacción química que implica el cambio de concentración de una sustancia por unidad de tiempo, donde se ve reflejado, al cabo de un tiempo, que la concentración de los reactivos disminuye, mientras que la del o los productos aumenta.

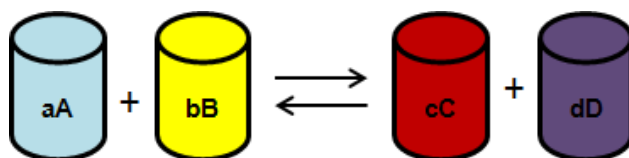


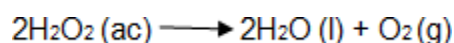
Figura 13. Cinética química.

3.3.1. Catalizadores

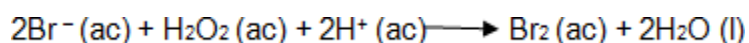
Un **catalizador**, según Brown *et al.* (1998), es una sustancia química que acelera la velocidad dentro de una reacción; interviene, mas no se consume del todo. Los catalizadores son muy comunes. Casi todas las reacciones que ocurren en la fisiología de los organismos, la atmósfera, los océanos o en la química industrial, son afectadas por catalizadores (p. 521).

Los catalizadores son de gran interés para la industria, por lo que en la actualidad se busca la creación o descubrimiento de catalizadores nuevos y más eficaces que los ya conocidos. Existen, pues, dos tipos de catalizadores:

- a) Catalizadores homogéneos: aquellos que se encuentran en la misma fase que las moléculas de los reactantes. Existen en estado líquido, acuoso (semilíquido) o gaseoso; por ejemplo, la descomposición del peróxido de hidrógeno acuoso en agua y oxígeno, observándose un burbujeo por la formación del O_2 :



En ausencia de un catalizador, la reacción se lleva a cabo lentamente, mientras que adicionándole Br^- acuoso (ac), hace que el ión bromuro reaccione con el peróxido de hidrógeno en solución ácida con la formación de bromo acuoso y agua:



No obstante, el peróxido de hidrógeno también reacciona con el $Br_2(ac)$:

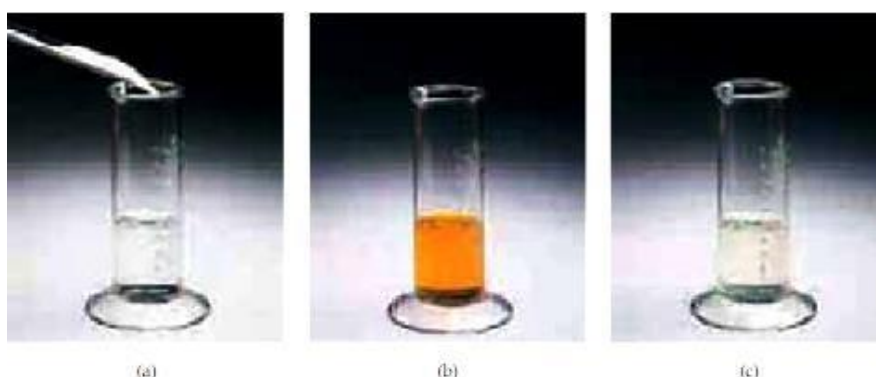
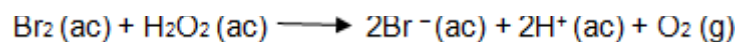
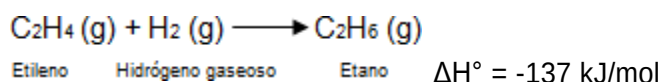


Figura 14. Efecto de catalizadores homogéneos.

En la figura anterior se muestra lo siguiente: En ausencia de un catalizador (a), el H_2O_2 (ac) se descompone muy lentamente (ac); poco después (b) de la adición de una pequeña cantidad de NaBr (ac) al H_2O_2 (ac), la disolución se torna parda porque se genera Br_2 . La acumulación de Br_2 provoca un rápido desprendimiento de O_2 (g). (c) Cuando todo el H_2O_2 se ha descompuesto, queda una disolución incolora de NaBr (ac). Es así que el NaBr ha catalizado la reacción sin ser consumido durante ella.

- b) Catalizadores heterogéneos: aquellos que se encuentran en una fase diferente a la de los reactantes, ya sea líquida-sólida, sólida-gas o líquido-gas. En la industria, las moléculas de hidrocarburos que forman la gasolina lo hacen mediante la catálisis pirolítica, también denominada “cracking”.

Dichos catalizadores suelen estar compuestos de metales u óxidos metálicos, en donde la reacción de catálisis se lleva a cabo en la superficie. Por lo tanto, suelen aplicarse métodos especiales en la preparación de catalizadores a fin de que su área superficial sea grande. Ésto se lleva a cabo mediante la adsorción (adhesión) de moléculas de los reactivos, ya que los átomos o iones superficiales reaccionan con facilidad. Éste es el caso de la reacción exotérmica del hidrógeno gaseoso con etileno para formar etano gaseoso:





De acuerdo con Brown *et al.*, (1998) esta reacción por sí sola es lenta, pero cambia en presencia de un catalizador, como un metal finamente pulverizado. El níquel (Ni), el paladio (Pd) o el platino (Pt), podrían favorecer la reacción a temperatura ambiente, en donde el etileno y el hidrógeno se adsorben en sitios activos sobre la superficie del metal, por lo que el enlace H-H del hidrógeno se rompe y deja dos átomos de H unidos a la superficie.

Los átomos de H pueden moverse con relativa libertad por la superficie, y cuando uno de estos átomos se encuentra con una molécula de etileno adsorbida, forma un enlace σ con uno de los átomos de C. Con esto se destruye el enlace π C-C y queda un grupo etilo C_2H_5 , unido a la superficie por un enlace σ de metal a C.

El enlace σ que se forma es relativamente débil, y cuando el otro átomo de C encuentra a su vez otro átomo de H, se forma un sexto enlace σ C-H y se libera una molécula de etano de la superficie metálica. Esta situación provoca que el sitio activo quede listo para adsorber otra molécula de etileno, y se inicia otro ciclo que se repite infinitas veces.

3.3.2 Velocidad y temperatura

Cuando corres, aumenta tu frecuencia cardíaca debido a la aceleración ejercida sobre tu cuerpo. Internamente se están llevando a cabo una serie de reacciones químicas que degradan los alimentos para convertirlos en combustible. La velocidad de las reacciones químicas se incrementa conforme se eleva la temperatura. Por ejemplo, la levadura fermenta más rápido la masa al estar a temperatura ambiente que cuando permanece refrigerada. También las plantas crecen más rápido en ambientes cálidos que en lugares fríos.

Existen más ejemplos, como la reacción de las luciérnagas, donde se produce luz (quimioluminiscencia). También vemos este efecto en la reacción producida con las populares varillas luminosas Cyalume, las cuales contienen sustancias químicas que producen quimioluminiscencia cuando se mezclan. Sin embargo, dichas varillas producen una luz más brillante al someterse a temperaturas altas que la que producen a temperaturas bajas (Brown *et al.*, 1998; Chang y College, 2002; Chang, 2008 y Kotz *et al.*, 2005).



Figura 15. Quimioluminiscencia.

Se sabe entonces que la constante de velocidad debe aumentar al elevarse la temperatura, y es afectada de igual manera por la concentración de los reactivos. A nivel molecular puede explicarse mediante el modelo de colisiones de la cinética química, lo que indica que las moléculas de los reactivos deben chocar para que reaccionen. Al haber gran cantidad de colisiones por segundo, se propiciará que la velocidad de reacción sea mayor, como lo explica Brown *et al.*, (1998).

La concentración de reactivos juega un papel fundamental, ya que al aumentar la concentración de las moléculas también aumenta el número de colisiones. Por consiguiente, se propicia un incremento de la velocidad de reacción, sin olvidar que, al aumentar la temperatura, también ocurre un aumento de velocidad de reacción de las moléculas. Al moverse con más rapidez, las moléculas chocan con más energía (fuerza) y con mayor frecuencia, aumentando la velocidad de reacción (Brown *et al.*, 1998).



Figura 16. Velocidad de reacción química.

La fórmula que se utiliza para determinar la velocidad de reacción es:

$$V_r = \frac{\text{\# de moles de B en el tiempo final} - \text{\# de moles de B en el tiempo inicial}}{\text{tiempo final} - \text{tiempo inicial}}$$

La vida media de una reacción química es el tiempo necesario para que la concentración de un reactivo descienda a la mitad de su valor inicial.



$$\text{Velocidad de reacción} = \frac{\text{cambio del número de moles}}{\text{cambio en el tiempo}}$$

$$V_r = \frac{\Delta \# \text{ moles}}{\Delta t (\text{seg})}$$

La letra griega delta (Δ) se lee como “cambio de”.

3.3.3. Equilibrio de reacciones en las que intervienen protones en medios tamponados

Recordando conceptos de química básica, un ácido es toda aquella sustancia que, disuelta en agua, incrementa la concentración de iones hidrógeno (H^+), mientras que una base es una sustancia que, al disolverse en agua, aporta iones hidroxilo (OH^-).

Al ion H^+ se le conoce también como protón, y los protones no pueden permanecer disueltos en agua. Por tal motivo, cuando un ácido se disuelve, el protón reacciona con el agua, produciendo un ion hidronio H_3O^+ . Tomemos como ejemplo de este concepto al HCl disuelto en agua.

El HCl se clasifica como ácido fuerte porque en agua se disocia completamente en Cl y H; el H libre forma el ion hidronio con el agua.

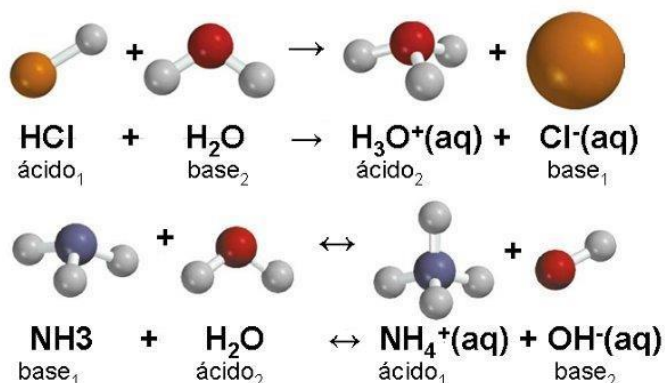


Figura 17. Ionización del ácido clorhídrico en solución y formación del ion hidronio.

Existen otros ácidos, como el acético, que no tienen la capacidad de disociarse por completo al diluirse en agua. A estos ácidos se les conoce como débiles. Para el caso del ácido acético, en solución existe un equilibrio entre el ácido ionizado, el ácido sin ionizar, y



el ion hidronio. Por tal motivo, la reacción es reversible, coexistiendo en la solución todos los elementos de la reacción.

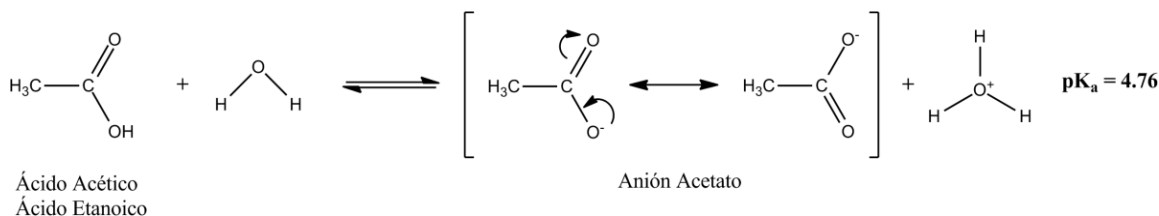


Figura 18. Ionización del ácido acético en solución y formación del ion hidronio.

Es posible medir el grado de ionización de un ácido débil en agua mediante el cálculo de su constante de equilibrio, el cual, para estos fines, puede definirse como constante de ionización. De lo anterior podemos concretar lo siguiente:

- Los ácidos o bases que al disolverse en agua pueden ionizarse extensamente y tienen una $K > 1$ son clasificados como ácidos o bases fuertes.
- Los ácidos o bases que al disolverse en agua no pueden ionizarse extensamente y tienen una $K < 1$ son clasificados como ácidos o bases débiles.

La capacidad de un ácido o una base de ceder protones o hidroxilos a la solución tiene relación directa con el pH de dicha solución. Los ácidos o bases fuertes alteran drásticamente el pH de la solución, mientras que los ácidos o bases débiles lo hacen en menor medida.

En algunos sistemas biológicos, los cambios de pH están altamente controlados o regulados debido a que un cambio drástico del mismo puede alterar gravemente la homeostasis, comprometiendo incluso la vida misma de un sistema o un organismo.

El pH fisiológico del cuerpo humano, en particular de la sangre, es de 7.4. Si tomáramos una muestra de un litro de sangre y disolviéramos en ella 0.01 moles de un ácido o una base fuerte, el pH sólo se alteraría 0.1 unidades en cada caso. Por otro lado, si tomamos ahora un litro de agua pura que tiene un pH neutro de 7, y disolvemos en ella 0.01 Mol de HCl, el pH desciende hasta 2. Si, por el contrario, agregamos 0.01 Mol de NaOH, el pH sube de 7 a 12.

En ambos sistemas (sangre y agua) se disolvió exactamente la misma cantidad de ácido y base. Sin embargo, el pH de la sangre casi no sufre alteraciones, mientras que el pH del agua cambia drásticamente. ¿A qué se debe? ¿Qué tiene la sangre que impide o regula



los cambios drásticos de pH? La sangre cuenta con un buffer o amortiguador (Kotz, 2005).

Un buffer, tampón o amortiguador, permite que las soluciones sean resistentes al cambio de pH cuando se les agrega un ácido o una base. Para que una solución pueda funcionar como buffer debe contener un ácido capaz de reaccionar con los iones OH^- que se agregan a una solución. Además, debe contar con una base que pueda captar los iones H_3O^+ que se forman. El ácido y la base que componen a una solución amortiguadora tampoco deben reaccionar entre sí; de lo contrario, el efecto amortiguador se pierde (Chang, 2008).

Por lo general, una solución amortiguadora está formada por un par conjugado “ácido-base”. Ésto quiere decir, que está compuesta por un ácido débil y su base conjugada, como el ácido acético y el ión acetato, o una base débil y su ácido conjugado, como el amoníaco y el ion amonio. En ambos casos, las soluciones amortiguadoras tienen su efecto gracias al fenómeno conocido como **efecto del ion común**. Dicho efecto es una condición que limita la ionización de una base o un ácido debido a la presencia de una concentración de la base o ácido conjugado; es decir, la presencia de ambas especies conjugadas por sí misma regula el cambio de pH.

Existe una expresión matemática que nos permite calcular el pH de una solución amortiguadora llamada ecuación de Henderson-Hasselbalch:

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{base conjugada}]}{[\text{ácido}]}$$

Esta expresión corrobora que el pH de la solución formada por un ácido débil y su base conjugada es regulado, mayoritariamente, por la fuerza del ácido, que se expresa en pK_a .

Analicemos el siguiente ejemplo para comprender su aplicación:

El ácido benzoico ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$, 2.0g, $K_a = 6.3 \times 10^{-5}$) y el benzoato de sodio ($\text{NaC}_6\text{H}_5\text{CO}_2$, 2.0g) son disueltos en agua para preparar un volumen total de 1.0L de la solución.

Se obtiene su pH mediante la ecuación de Henderson-Hasselbalch.

- Calculando el pK_a

$$\text{pK}_a = -\log(K_a)$$

$$\text{pK}_a = -\log(6.3 \times 10^{-5}) = 4.2$$



- Calculando las concentraciones del ácido y su base conjugada; para esto necesitas calcular también el peso molecular de cada compuesto, sumando los pesos moleculares de los elementos que los componen:

2.0 gramos de ac. Benzoico ($1\text{mol}/122.1\text{g}$) = 0.0164 moles de ac. benzoico

2.0 g de benzoato de sodio ($1\text{mol}/144.1\text{g}$) = 0.0139 moles de benzoato de sodio.-
Sustituyendo los valores obtenidos en la ecuación, obtendremos:

$$\text{pH} = 4.2 + \log \frac{[0.0139]}{[0.0164]}$$

$$\text{pH} = 4.13$$

De esta manera, conociendo los K_a de los ácidos podemos calcular su pH.

Actividades

La elaboración de las actividades estará guiada por tu figura académica, mismo que te indicará, a través de la *Planificación de actividades de la figura académica*, la dinámica que tú y tus compañeros (as) llevarán a cabo, así como los envíos que tendrán que realizar.

Para el envío de tus trabajos usarás la siguiente nomenclatura: BFIQ_U3_A1_XXYZ, donde BFIQ corresponde a las siglas de la asignatura, U3 es la etapa de conocimiento, A1 es el número de actividad, el cual debes sustituir considerando la actividad que se realices, XX son las primeras letras de tu nombre, Y la primera letra de tu apellido paterno y Z la primera letra de tu apellido materno.

Autorreflexiones

Para la parte de **autorreflexiones** debes responder las *Preguntas de Autorreflexión* indicadas por tu figura académica y enviar tu archivo. Cabe recordar que esta actividad tiene una ponderación del 10% de tu evaluación.

Para el envío de tu autorreflexión utiliza la siguiente nomenclatura:



BFIQ_U3_ATR_XXYZ, donde BFIQ corresponde a las siglas de la asignatura, U3 es la unidad de conocimiento, XX son las primeras letras de tu nombre, y la primera letra de tu apellido paterno y Z la primera letra de tu apellido materno.

Cierre de la Unidad

Como pudiste darte cuenta, el equilibrio químico es una condición determinante para el desarrollo de los procesos y reacciones químicas. Ahora sabes que el equilibrio químico es una condición altamente dinámica y condicionada por una serie de variantes determinantes para que una reacción se lleve a cabo o se dirija hacia la formación de un producto en particular.

El conocer estas condiciones es de vital importancia para tu formación como biotecnólogo, ya que mediante este conocimiento podrás comprender mejor y modificar los procesos fisicoquímicos que lleves a cabo en tu actividad profesional para hacerlos más eficientes. ¡Felicidades! Has llegado al final del curso de la asignatura.

Para saber más



Para complementar tus conocimientos sobre el equilibrio químico y sus aplicaciones en la industria, te sugerimos estas lecturas donde se abordan ejemplos prácticos.

- Fundación para la cultura del vino. *Informe técnico: Gestión de pH en el vino de calidad. Segundo encuentro enológico, 2005*. España.
- Moreira J., Rosa da Costa A., García-Río I., and Pessêgo M. (2011). Equilibrium constants and protonation site for N-methylbenzenesulfonamides. *Beilstein Journal of Organic Chem.* 7, 1732–1738.



Fuentes de consulta



Bibliografía básica

- American Chemical Society. (2007). *Química, un proyecto de la ACS*. Barcelona: Reverte.
- Brown, T. L., LeMay Jr, H. E. y Bursten, B. E. (1998). *Química. La ciencia central*. 7ª ed. Naucalpan de Juárez, Estado de México: Pearson-Prentice Hall.
- Castellan, G. W. (1998). *Fisicoquímica*. 2ª ed. Estado de México, México: Addison-Wesley Longman S.A. de C.V.
- Chang, R. y College, W. (2002). *Química*. 7a ed. México, D.F.: Mc Graw-Hill.
- Chang, R. (2008). *Fisicoquímica*. 3a ed. México, D. F.: McGraw-Hill Interamericana.
- Rodríguez-Medallo J.M. y Marín-Galván R. (1999). *Fisicoquímica de aguas*. Madrid, España: Ediciones Díaz de Santos S.A.
- Kotz, C. J., Treichel, M. P. y Weaver, C. G. (2005). *Química y reactividad química*. 6a ed. México, D. F.: International Thomson Editores.

Bibliografía complementaria

- Maron, S.H. y Prutton, C. F. (2003). *Fundamentos de fisicoquímica*. México, D.F.: Limusa.
- Morris, G. J. (2001). *Fisicoquímica para biólogos*. Barcelona, España: Reverté S. A.
- Solomon E. P., Berg L. R y Martin W. D. (2008). *Biología*. 8a ed. México, D.F. McGraw-Hill Interamericana.