

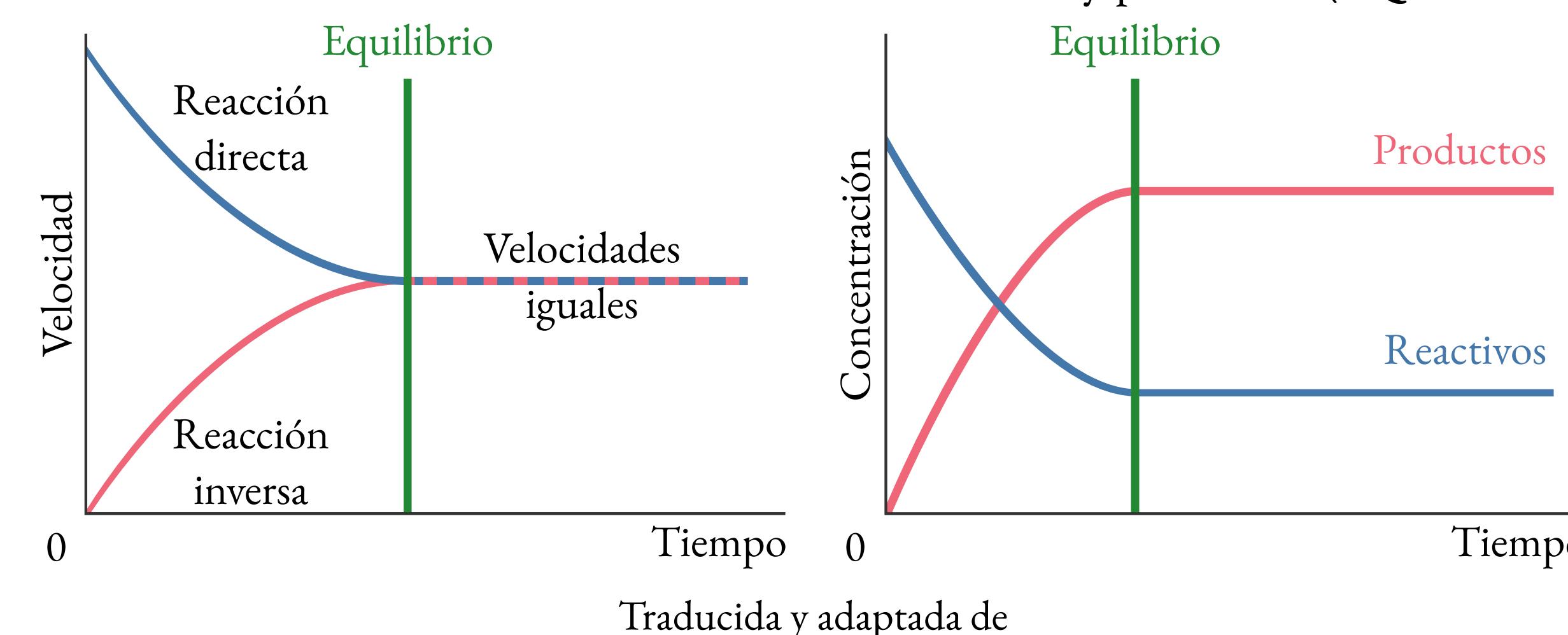
EQUILIBRIO QUÍMICO

Química 2.º Bach

Rodrigo Alcaraz de la Osa y Ángela Alcaraz de la Osa



En 1803, Berthollet descubre que ciertas reacciones químicas son **reversibles**, llegando un momento en el que las velocidades de las reacciones directa e inversa se igualan, manteniéndose invariables las concentraciones de reactivos y productos (**EQUILIBRIO**).



[https://www.coursehero.com/sg/general-chemistry/reversible-reactions-and-equilibrium/.](https://www.coursehero.com/sg/general-chemistry/reversible-reactions-and-equilibrium/)

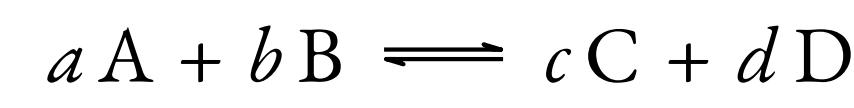
Ley de acción de masas

También conocida como **ley de Guldberg y Waage**, establece que la velocidad de una reacción es directamente proporcional al producto de las concentraciones de los reactivos. Como en el equilibrio las velocidades de las reacciones directa e inversa son iguales, esto implica que existe una relación constante entre concentraciones de reactivos y productos.

Constante de equilibrio

Como en el equilibrio las concentraciones de reactivos y productos se mantienen constantes, podemos calcular una constante de equilibrio K_c , que será invariable a una cierta T .

En un caso general:



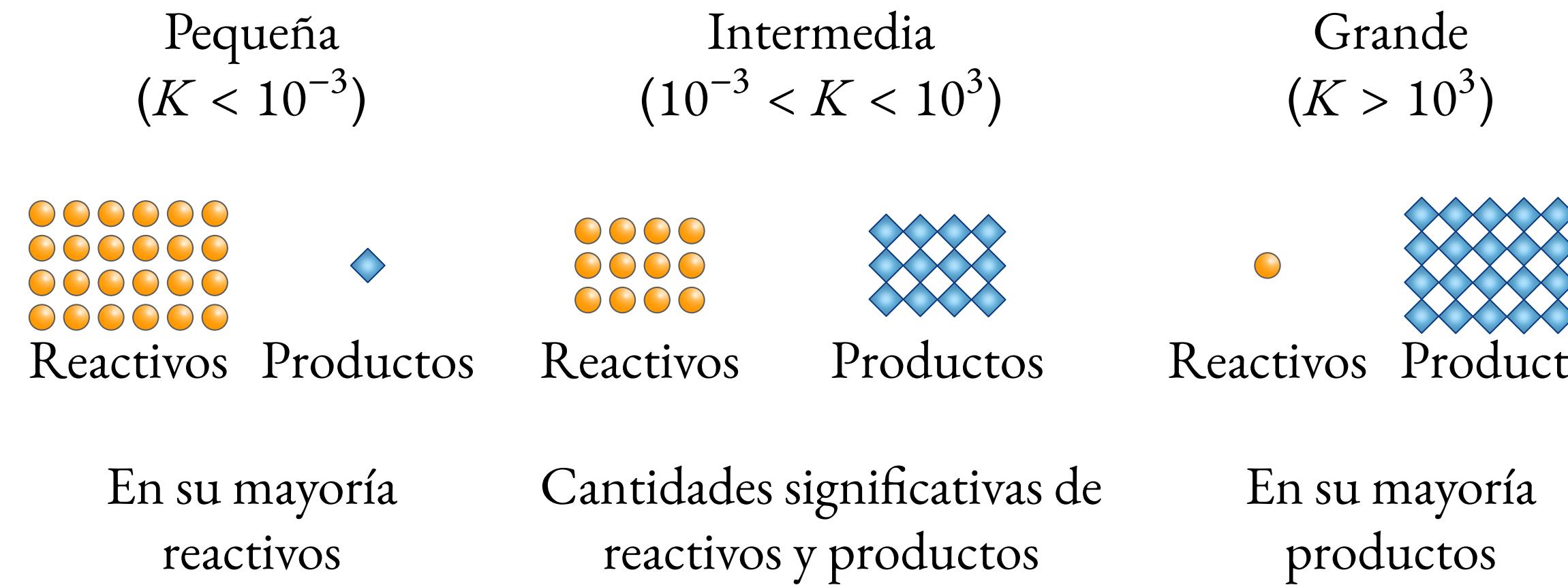
$$K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

- La expresión de K_c (y su valor) depende de la forma en la que esté ajustada la reacción.
- Si se invierte la reacción, se invierte también el valor de la constante de equilibrio:

$$K_i = \frac{1}{K_d}$$

- Si se suman dos o más ecuaciones, la constante de equilibrio es el producto de las constantes de equilibrio de cada una de las reacciones.
- Si en la reacción intervienen sólidos o líquidos puros, dado que su concentración es constante, se considera incluida en el valor de la constante de equilibrio.

Magnitud de K aumenta



Cociente de reacción

Para poder saber si una reacción ha llegado a su equilibrio, se puede calcular el llamado **cociente de reacción**, Q_r :



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

donde las concentraciones no tienen por qué ser en el equilibrio, a diferencia de con K_c .

- $Q_r < K_c$ deberá aumentar la concentración de productos (desplazarse hacia la derecha)
- $Q_r = K_c$ el sistema está en equilibrio
- $Q_r > K_c$ deberá aumentar la concentración de reactivos (desplazarse hacia la izquierda)

Grado de disociación

El **grado de disociación**, α , se define como el cociente entre la cantidad de sustancia disociada y la cantidad de sustancia inicial:

$$\alpha = \frac{\text{cantidad de sustancia disociada}}{\text{cantidad de sustancia inicial}}$$

Suele expresarse en tanto por ciento (%).

Electrolitos, ácidos y bases fuertes $\alpha \approx 1$

Electrolitos, ácidos y bases débiles $\alpha < 1$

Equilibrios con gases

En reacciones en las cuales intervienen **gases**, se puede expresar la constante de equilibrio en función de las **presiones parciales** de cada gas en la mezcla en equilibrio:

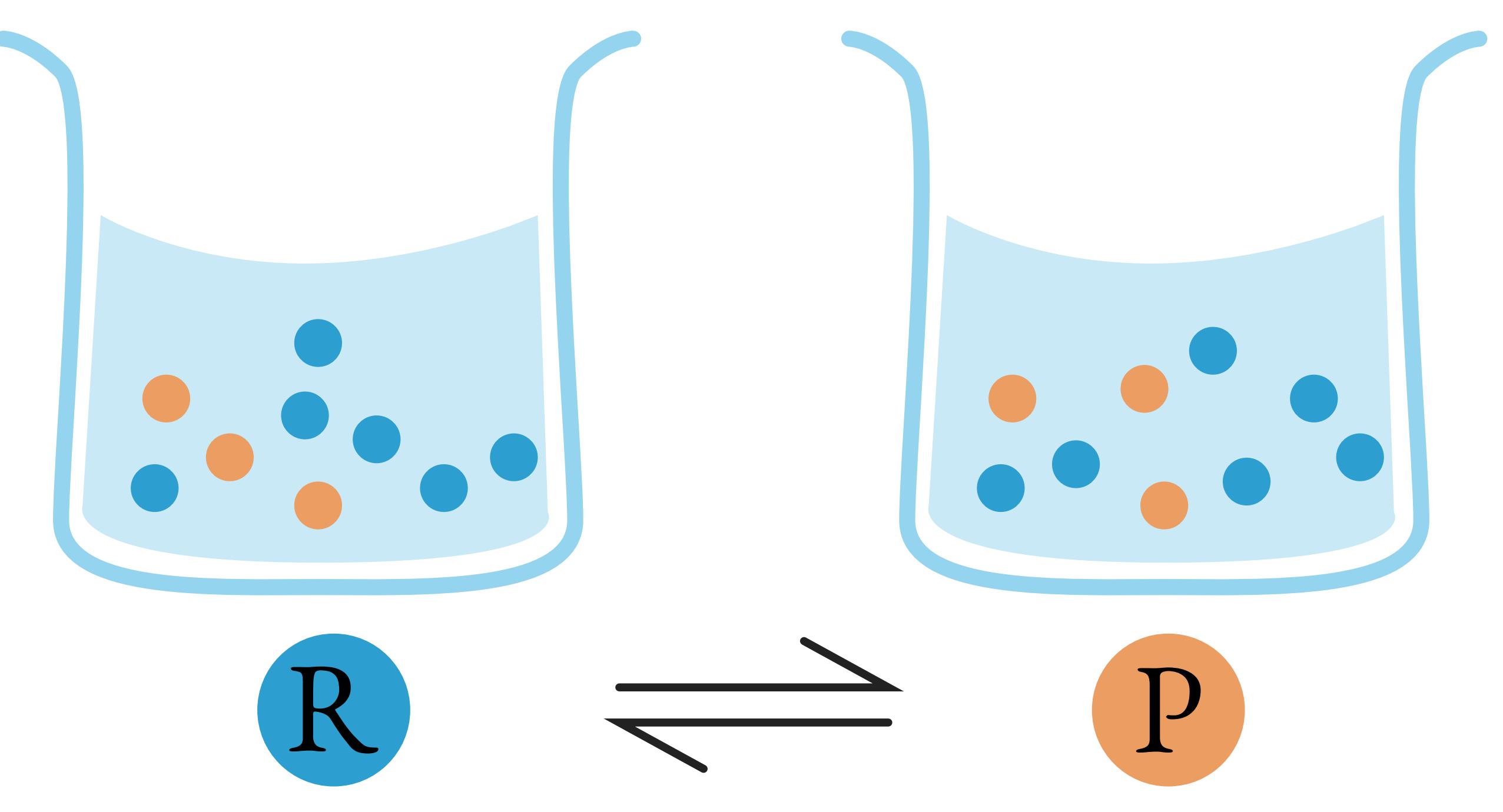


$$K_p = \frac{(p_C)^c (p_D)^d}{(p_A)^a (p_B)^b}$$

Utilizando la **ecuación de los gases ideales**, se puede demostrar que K_p está relacionada con K_c a través de la expresión:

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

donde $\Delta n = n_{\text{final}} - n_{\text{inicial}}$ es la **variación de moles gaseosos**.



<https://www.chegg.com/learn/chemistry/introduction-to-chemistry/chemical-equilibrium/>

Factores que afectan al estado de equilibrio

Principio de Le Châtelier

Cuando un sistema en equilibrio es perturbado, éste evoluciona a un nuevo equilibrio, contrarrestando parcialmente la perturbación introducida.

Concentración

Si se añade reactivo/producto Éste tenderá a reaccionar para volver a conseguir el equilibrio y por lo tanto el sistema se desplazará hacia el lado contrario.

Si se extrae reactivo/producto Éste tenderá a formarse para volver a conseguir el equilibrio y por lo tanto el sistema se desplazará hacia su formación.

Temperatura

Reacción exotérmica En una reacción exotérmica (desprende calor) el aumento de la temperatura desplaza la reacción hacia reactivos y una disminución de la temperatura la desplaza hacia productos.

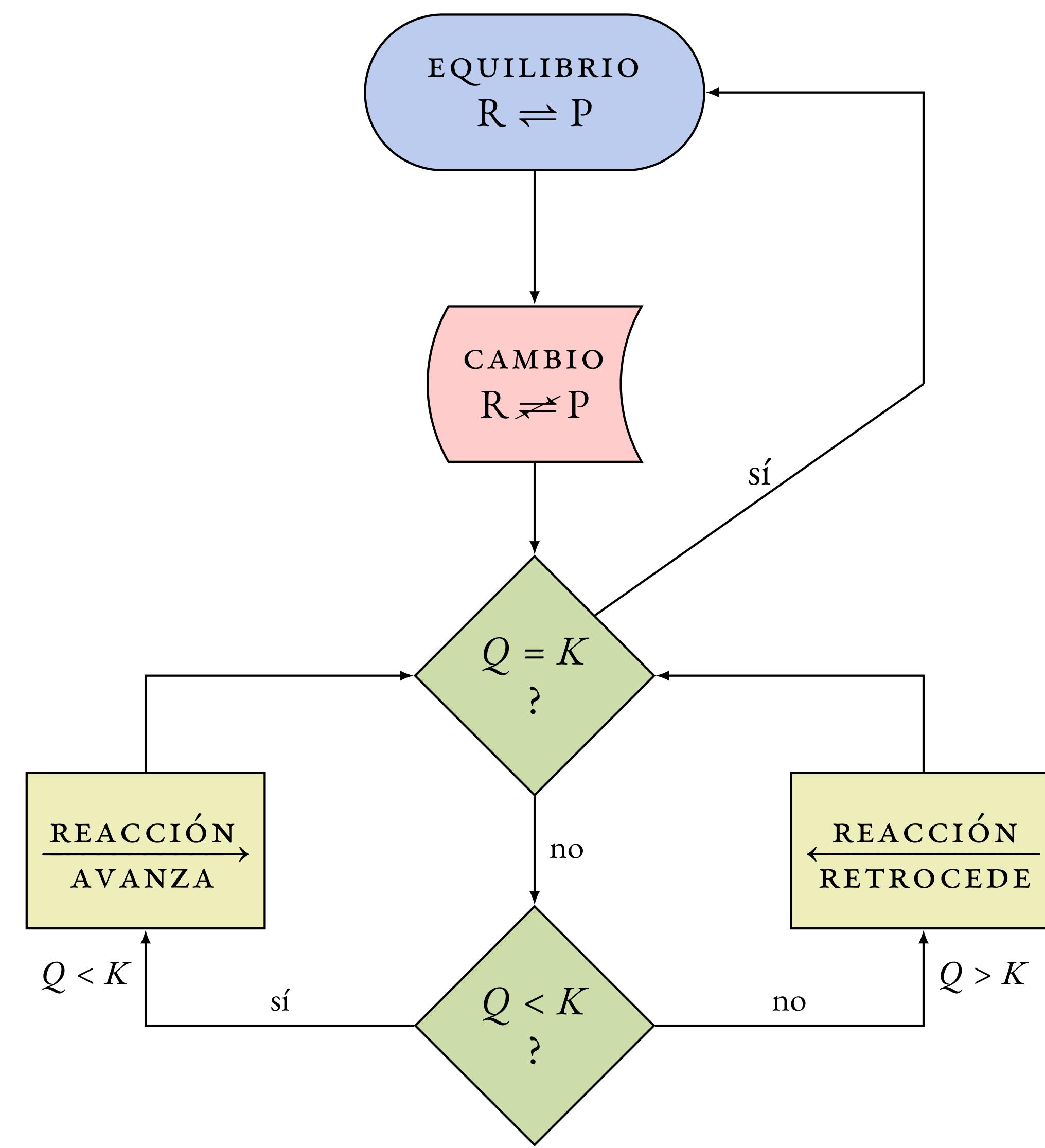
Reacción endotérmica En una reacción endotérmica (absorbe calor) el aumento de la temperatura desplaza la reacción hacia productos y una disminución de la temperatura la desplaza hacia reactivos.

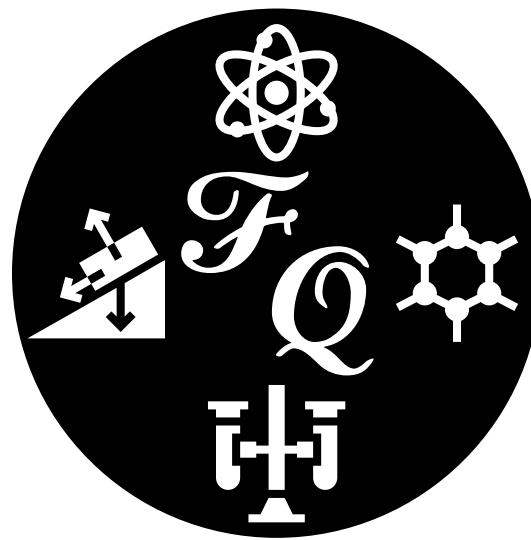
Presión o volumen

De acuerdo a la **LEY DE BOYLE-MARIOTTE**, la presión y el volumen son inversamente proporcionales: a mayor presión menor volumen y viceversa $\rightarrow pV = \text{constante}$.

Al aumentar la presión (disminuir el volumen) El sistema se desplazará de forma que la presión disminuya, es decir, hacia donde haya menos moles de gas.

Al disminuir la presión (aumentar el volumen) El sistema se desplazará de forma que la presión aumente, es decir, hacia donde haya más moles de gas.





EQUILIBRIO QUÍMICO

Química 2.º Bach

Rodrigo Alcaraz de la Osa y Ángela Alcaraz de la Osa



Obtención industrial del amoníaco

El **amoníaco**, NH_3 , se produce industrialmente a partir de nitrógeno e hidrógeno gaseosos mediante el **proceso de Haber-Bosch**, un proceso de fijación artificial de nitrógeno.

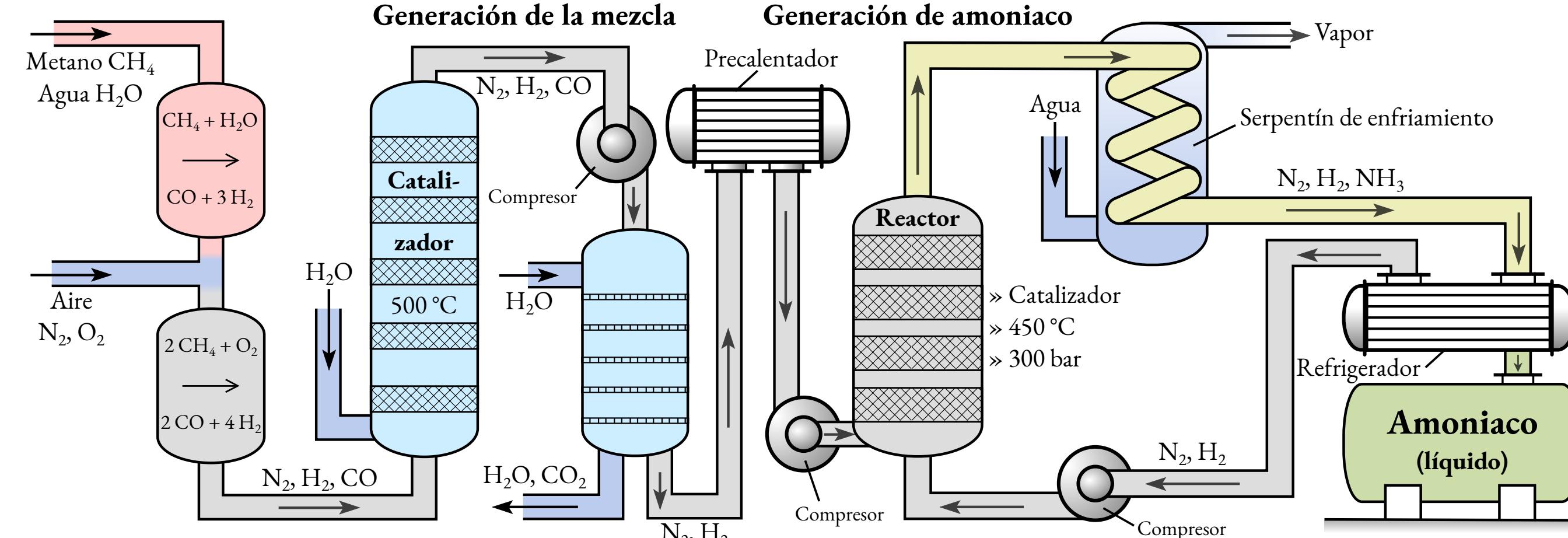


Diagrama del **proceso de Haber-Bosch**. Adaptada de
<https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Haber-Bosch-es.svg>.

Equilibrio exotérmico

En el proceso se hace reaccionar nitrógeno atmosférico, $\text{N}_2(\text{g})$, con hidrógeno, $\text{H}_2(\text{g})$, obtenido a partir de metano (gas natural), estableciéndose un **EQUILIBRIO EXOTÉRMICO** dado por la ecuación:



cuya **CONSTANTE DE EQUILIBRIO** viene dada por:

$$K_p = \frac{(p_{\text{NH}_3})^2}{p_{\text{N}_2}(p_{\text{H}_2})^3}$$

donde p representa la **PRESIÓN PARCIAL** de cada una de las sustancias.

Catalizador La reacción natural es muy lenta debido sobretodo a la estabilidad de los enlaces triples del nitrógeno, por lo que se utiliza un catalizador de hierro (Fe^{3+}) para acelerarla. Notar que la adición de este catalizador no afecta al equilibrio ni a la cantidad de amoniaco que se produce.

Temperatura Al ser exotérmica, según el principio de Le Châtelier, las bajas temperaturas favorecen la formación de amoniaco, pero a su vez ralentizan la reacción, por lo que se llega a un compromiso utilizando temperaturas de entre 400° y 450°.

Presión Al haber menos moles gaseosos en los productos (2, frente a 4 en los reactivos), de acuerdo al principio de Le Châtelier, un aumento de presión desplazará el equilibrio hacia los productos, favoreciendo la producción de amoniaco. Por otro lado, utilizar altas presiones tiene un coste muy elevado, por lo que de nuevo se llega a un compromiso, en este caso de unas 200 atm.

CAMBIO	[N ₂]	[H ₂]	[NH ₃]
Aumento de temperatura	aumenta	aumenta	disminuye
Aumento de presión	disminuye	disminuye	aumenta
Adición de N ₂	aumenta	disminuye	aumenta
Adición de H ₂ O	constante	constante	constante
Adición de catalizador	constante	constante	constante

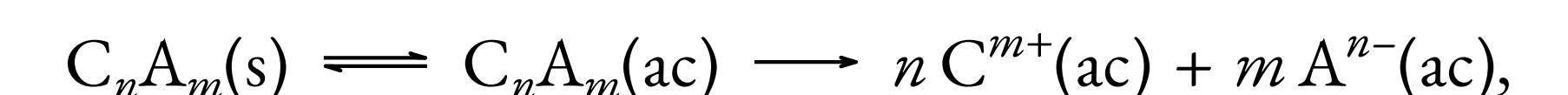
Equilibrios heterogéneos

Reacciones de precipitación

Son reacciones en las que se forma un **PRODUCTO INSOLUBLE** (que no se disuelve). Esto típicamente ocurre con **SUSTANCIAS IÓNICAS** cuyos iones tienden a permanecer unidos al ponerse en disolución, formando un **PRECIPITADO**.

Solubilidad y producto de solubilidad

Cuando un compuesto químico coexiste en estado sólido y disuelto, se establece un **EQUILIBRIO DE SOLUBILIDAD** entre él y sus iones:



donde C representa un catión, A un anión y n y m sus respectivos índices estequiométricos.

Solubilidad Llamamos **SOLUBILIDAD**, s , a la máxima cantidad de soluto que puede disolverse a una temperatura dada en un disolvente. Se suele expresar en gramos de soluto por cada 100 mL de disolvente.

Producto de solubilidad Un equilibrio de solubilidad se caracteriza por un **PRODUCTO DE SOLUBILIDAD**, K_s , que hace las veces de **CONSTANTE DE EQUILIBRIO**:

$$K_s = [C^{m+}]^n[A^{n-}]^m,$$

donde $[]$ representa concentraciones molares salvo que se indique lo contrario. A partir de la estequiometría, es posible establecer la relación entre K_s y s :

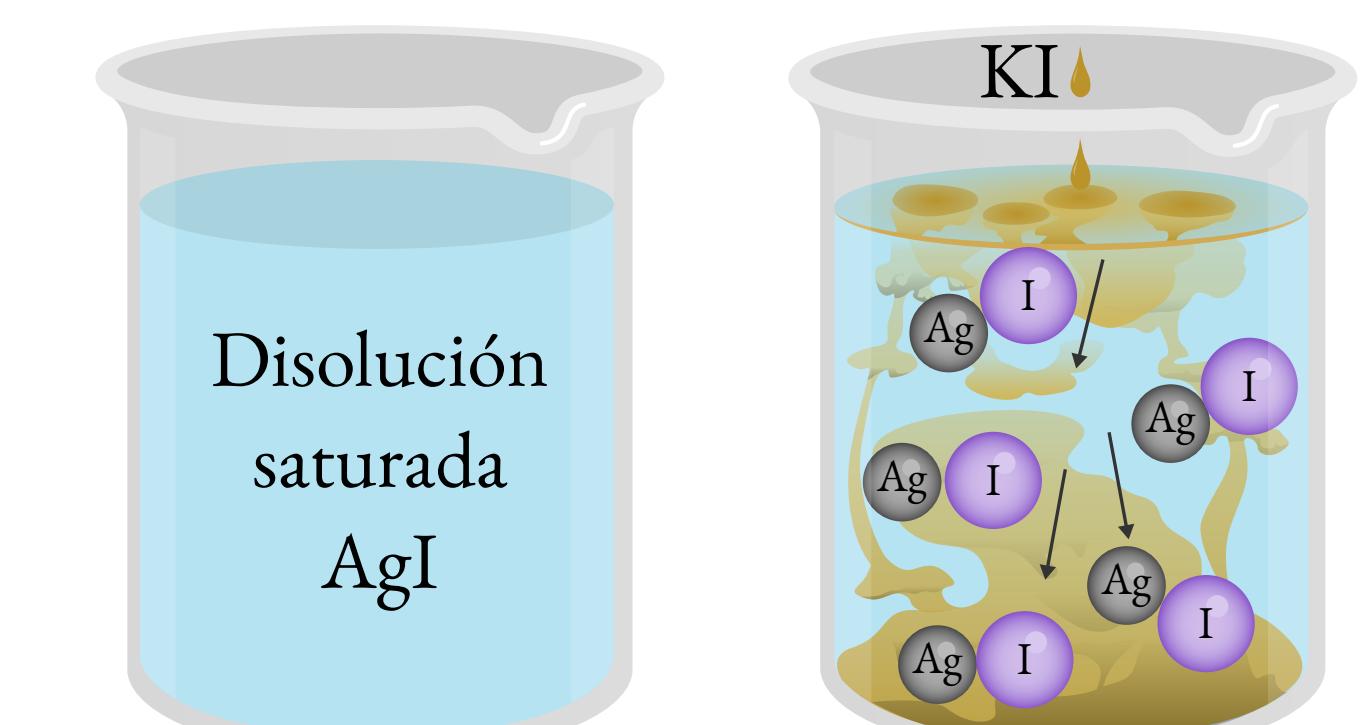
$$\begin{array}{c} C_nA_m(s) \rightleftharpoons C_nA_m(\text{ac}) \rightleftharpoons nC^{m+}(\text{ac}) + m A^{n-}(\text{ac}) \\ \hline s & ns & ms \\ \hline K_s = (ns)^n(ms)^m = n^n m^m s^{n+m} \end{array}$$

Como en los equilibrios homogéneos, podemos comparar el cociente (*producto*) de reacción con el producto de solubilidad para determinar si se formará precipitado:

$$\begin{cases} Q_s < K_s & \text{disolución insaturada} \rightarrow \text{no hay precipitado} \\ Q_s = K_s & \text{disolución saturada} \rightarrow \text{equilibrio de solubilidad} \\ Q_s > K_s & \text{disolución sobresaturada} \rightarrow \text{se forma precipitado} \end{cases}$$

Efecto del ion común

El **EFFECTO DEL ION COMÚN** es una consecuencia del principio de Le Châtelier y consiste en la **DISMINUCIÓN DE LA SOLUBILIDAD** de un precipitado iónico por la adición a la disolución de un compuesto soluble con un ion en común con el precipitado, aumentando su concentración y desplazando el equilibrio hacia la izquierda.



Se forma precipitado de AgI en presencia de KI.
<https://www.coursehero.com/sg/general-chemistry-shifting-the-solubility-equilibrium/>

Solubilidad y temperatura

Sólidos en agua La **SOLUBILIDAD** de muchas sales (sólidas) disueltas en agua **AUMENTA** con la temperatura. Algunas, como el $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$, se vuelven menos solubles al aumentar la temperatura, debido a que su disolución en agua es exotérmica.

Gases en agua La **SOLUBILIDAD** suele **DISMINUIR** al aumentar la temperatura.

Gases en disolventes orgánicos La **SOLUBILIDAD** suele **AUMENTAR** con la temperatura.

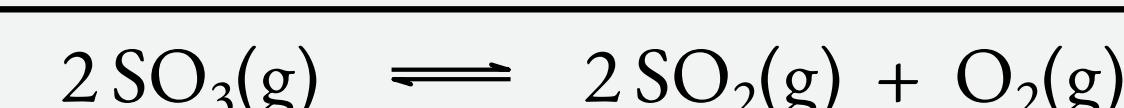
Ejemplo

El $\text{SO}_3(\text{g})$ se disocia a 127 °C mediante un proceso endotérmico, en $\text{SO}_2(\text{g})$ y $\text{O}_2(\text{g})$, estableciéndose un equilibrio. En un recipiente de 20 L a 127 °C se introducen 4.0 mol de SO_3 produciéndose una disociación del 30 %.

- Calcule las concentraciones molares de cada gas en el equilibrio.
- Calcule la presión total y parcial de cada gas.
- Calcule el valor de las constantes K_c y K_p a 127 °C.
- Si estando la mezcla en equilibrio se reduce el volumen del sistema (sin que resulte afectada la temperatura), ¿favorecerá la disociación del SO_3 ?

Solución

- Escribimos el **EQUILIBRIO** de disociación ajustado en función del número de moles iniciales y del grado de disociación α :



Inicial	n	0	0
Reaccionan	$-n\alpha$	$n\alpha$	$\frac{1}{2}n\alpha$
Equilibrio	$n - n\alpha$	$n\alpha$	$\frac{1}{2}n\alpha$

donde $n = 4 \text{ mol}$ y $\alpha = 0.3$. Calculamos las concentraciones de cada gas:

$$[\text{SO}_3] = \frac{4 \text{ mol} \cdot (1 - 0.3)}{20 \text{ L}} = 0.14 \text{ M}$$

$$[\text{SO}_2] = \frac{4 \text{ mol} \cdot 0.3}{20 \text{ L}} = 0.06 \text{ M}$$

$$[\text{O}_2] = \frac{\frac{1}{2} \cdot 4 \text{ mol} \cdot 0.3}{20 \text{ L}} = 0.03 \text{ M}$$

- A partir de la **ECUACIÓN DE LOS GASES IDEALES**, $p = cRT$:

$$p_{\text{SO}_3} = 0.14 \text{ mol/L} \cdot 0.082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot (127 + 273.15) \text{ K} = 4.6 \text{ atm}$$

$$p_{\text{SO}_2} = 0.06 \text{ mol/L} \cdot 0.082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot (127 + 273.15) \text{ K} = 2.0 \text{ atm}$$

$$p_{\text{O}_2} = 0.03 \text{ mol/L} \cdot 0.082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot (127 + 273.15) \text{ K} = 1.0 \text{ atm}$$

De acuerdo a la ley de las presiones parciales de Dalton, la **PRESIÓN TOTAL** es:

$$p_t = p_{\text{SO}_3} + p_{\text{SO}_2} + p_{\text{O}_2} = 4.6 + 2.0 + 1.0 = 7.6 \text{ atm}$$

- La expresión de la constante K_c es:

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

Sustituyendo valores:

$$K_c = \frac{(0.06)^2 \cdot 0.03}{(0.14)^2} = 5.5 \times 10^{-3}$$

La expresión de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{(p_{\text{SO}_2})^2 p_{\text{O}_2}}{(p_{\text{SO}_3})^2}$$

Sustituyendo valores:

$$K_p = \frac{(2.0)^2 \cdot 1.0}{(4.6)^2} = 0.19,$$

cumpliéndose que $K_p = K_c (RT)^{\Delta n_{\text{gaseosos}}}$.

- De acuerdo a la ley de Boyle-Mariotte, al reducir el volumen hasta un tercio de su valor inicial, la presión se triplica. De acuerdo al principio de Le Châtelier, el sistema se desplazará hacia donde haya menos moles gaseosos, es decir, hacia la izquierda, formando más SO_3 y desfavoreciendo por tanto su disociación.