

Equilibrio químico

Notas

Diapositiva 3

Una reacción química inicialmente procede hacia la formación de productos. Para una reacción química donde dos moles de dióxido de azufre reaccionan con un mol de oxígeno formando dos moles de trióxido de azufre, en el instante inicial sólo hay reactivos presentes, pero a medida que transcurre la reacción éstos se consumen y comienza a acumularse el trióxido de azufre. A su vez, las moléculas de productos pueden reaccionar entre sí, descomponiéndose nuevamente en dióxido de azufre y oxígeno.

Diapositiva 4

Cuando ambas reacciones ocurren a igual velocidad, decimos que el sistema alcanzó el equilibrio y ya no se observan cambios netos en las concentraciones de reactivos y productos, ya que ambos se forman y se consumen a la misma velocidad. Decimos entonces que se ha alcanzado el equilibrio.

Esta situación de equilibrio se indica con una doble flecha en la ecuación química. En el caso de las reacciones que ocurren de manera completa, se emplea una sola flecha en el sentido de la reacción.

Diapositiva 5

Si graficamos la concentración de cada especie en función del tiempo de reacción, suponiendo que en el instante inicial sólo se encuentran presentes los reactivos mientras que la concentración de productos es nula, vemos que la concentración de reactivos disminuye y la concentración de productos aumenta conforme avanza la reacción. Es decir que tan pronto como se forman algunas moléculas de producto, comienza el proceso inverso: las moléculas de productos reaccionan entre sí y forman moléculas de reactivo.

Diapositiva 6

Este comportamiento se mantiene hasta que en un momento, las concentraciones de todas las especies se mantienen constantes en el tiempo. En este instante, se ha alcanzado el equilibrio y ya no se observan cambios netos en las concentraciones de productos y reactivos. El equilibrio químico es un estado de la reacción química en el cual existe un cambio a nivel molecular, que macroscópicamente resulta indetectable. Todos los equilibrios químicos son equilibrios dinámicos, en los que tienen lugar simultáneamente una reacción directa y su inversa a la misma velocidad y no existe una conversión neta de reactivos a productos ni de productos a reactivos. En este caso, cuando se alcanza el equilibrio, la concentración de productos es mayor a la de reactivos.

Diapositiva 7

Decimos que el equilibrio químico es una situación en la cual la velocidad de formación de productos es igual a la velocidad de formación de reactivos. Por ello, no hay cambios netos en la concentración de ninguna especie. Sin embargo, los equilibrios químicos son dinámicos. Esto

quiere decir que si bien no se modifican las concentraciones de productos y reactivos en el tiempo, las reacciones en ambos sentidos continúan ocurriendo, pero a la misma velocidad.

Diapositiva 8

Para una reacción química dada, la posición de equilibrio está determinada por una constante de equilibrio. Esta constante permite expresar matemáticamente la posición de equilibrio. Esta constante de equilibrio se denomina K_c porque se expresa a partir de concentraciones molares, o simplemente K .

Las constantes de equilibrio no tienen unidades, se expresan en términos de la relación entre las concentraciones molares de productos y de reactivos. Las unidades de concentración de las especies químicas en esta expresión son siempre molares (M). La constante de equilibrio no se altera por la concentración de cada una de las especies que participan en el equilibrio, pero sí es afectada por la temperatura.

Diapositiva 9

La constante de equilibrio se define como un cociente cuyo numerador se obtiene multiplicando las concentraciones de los productos en equilibrio elevadas a sus correspondientes coeficientes estequiométricos dividido por el producto de las concentraciones de los reactivos en equilibrio elevadas también a sus correspondientes coeficientes estequiométricos.

Diapositiva 10

Para escribir las constantes de equilibrio hay que tener en cuenta:

- a) **El sentido de la reacción.** Si se considera la reacción química escrita en el ítem 1, la constante de equilibrio será igual a K (K_1). Cuando la ecuación de esa reacción reversible se escribe en dirección opuesta a la original (1), la constante de equilibrio de esa reacción (2) es la inversa de la constante de equilibrio de la reacción original y se denominará K^{-1} o lo que es lo mismo $1/K$ (K_2).
- b) **La estequiometría de la reacción.** La constante de equilibrio depende de cómo está balanceada la ecuación de la reacción en equilibrio (3). De acuerdo con la ley de acción de masas, la concentración molar de cada una de las especies (productos y reactivos) será elevado a una potencia igual a su coeficiente estequiométrico. Por lo tanto si se duplica una ecuación química, la constante de equilibrio será el cuadrado de su valor original, si se triplica la ecuación, la constante de equilibrio (K_3) será el cubo de su valor original (K^n).

Diapositiva 11

En los casos de equilibrios gaseosos, la constante se puede expresar en función de las presiones parciales de cada uno de los gases que participan en el equilibrio. En este caso, la constante de equilibrio para los gases se denomina K_p y es igual al producto de las presiones parciales de los gases que se forman como productos en equilibrio elevadas a sus correspondientes coeficientes estequiométricos dividido por el producto de las presiones parciales de los reactivos gaseosos en equilibrio elevadas a sus correspondientes coeficientes estequiométricos.

Diapositiva 12

Tanto K_p como K_c no tienen unidades. Para los gases se puede obtener un valor diferente de la constante de equilibrio para una misma reacción dependiendo si la concentración de reactivos y

productos se expresan en molaridad o en atmósferas. Utilizar la presión parcial es análogo a la concentración en el caso de los gases.

K_p y K_c están relacionadas matemáticamente. A una temperatura constante, la presión de un gas está en relación directa con la concentración molar (mol/L) del gas. Según la ecuación de los gases $P \cdot V = n \cdot R \cdot T$, al despejar P se obtiene que $P = n / V \cdot R \cdot T$, entonces, al relacionar la concentración de cada especie con la presión parcial, podemos reemplazar las concentraciones con las presiones parciales en la expresión matemática del equilibrio. Entonces, la constante K_p será igual a K_c cuando el número de moles de gases que se formaron como productos es igual a número de moles de gases que se consumieron como reactivos de la reacción. Si hay cambios en la cantidad de moles gaseosos en la reacción, K_p se relaciona con K_c teniendo en cuenta la constante de los gases, la temperatura absoluta y la diferencia de moles gaseosos de productos y reactivos presentes en el equilibrio químico (Δn).

Diapositiva 13

El valor de la constante de equilibrio permite predecir la posición de equilibrio, es decir la cantidad de productos y reactivos en el equilibrio; la dirección de una reacción, extensión o grado de desplazamiento de la reacción hasta alcanzar el equilibrio y calcular la concentración de los reactivos y productos en el equilibrio.

Diapositiva 14

El valor de la constante de equilibrio indica que tan desplazada está una reacción química hacia la formación de productos cuando se alcanza la posición de equilibrio, predecir la posición de equilibrio, es decir la cantidad de productos y reactivos en el equilibrio. El valor de K indica si en el equilibrio hay mayor proporción de productos o de reactivos.

En el caso que una reacción química esté fuera del equilibrio, permite predecir la dirección de la reacción, ya que una reacción química fuera del equilibrio evolucionará hacia la formación de productos o hacia la formación de reactivos hasta alcanzar el equilibrio (se verá más adelante, diapositivas 26 a 31).

Diapositiva 15

El valor de la constante de equilibrio permite predecir la extensión del equilibrio. Si una constante de equilibrio posee un valor elevado, el equilibrio químico se alcanzará cuando la concentración de productos sea alta y/o la concentración de reactivos sea pequeña. Por el contrario, una constante de equilibrio pequeña, indica que el equilibrio químico se alcanza con una concentración de productos menor a la concentración de reactivos en el equilibrio.

Diapositiva 16

La constante de equilibrio permite también calcular la cantidad de reactivo que puede reaccionar hasta que se alcance el equilibrio y las concentraciones de productos y reactivos cuando se alcanzó el equilibrio para una reacción determinada a partir de las concentraciones iniciales o fuera del equilibrio químico.

Diapositiva 17

Los factores que afectan la posición del equilibrio químico son: la concentración de reactivos y productos, la presión y la temperatura.

Diapositiva 18

La única forma precisa de determinar con exactitud cómo responderá un equilibrio químico a las nuevas condiciones es usar los principios de la termodinámica. Sin embargo, existe una regla general que se puede utilizar para analizar rápidamente el efecto de las perturbaciones sobre equilibrios químicos. Se denomina principio de Le Chatelier.

Diapositiva 19

El principio de Le Chatelier enuncia que *“Si un sistema en equilibrio se somete a una tensión o perturbación que cambie cualquiera de los factores determinantes del equilibrio, el sistema reaccionará para minimizar el efecto de la perturbación.”*

El principio de Le Chatelier permite predecir rápidamente la respuesta cualitativa de un sistema a los distintos cambios. Es decir, que ante cualquier perturbación del equilibrio, éste reaccionará de manera de minimizar dicha perturbación. Una perturbación implica un cambio que saque del equilibrio al sistema, como puede ser la adición o eliminación de un reactivo o producto, cambios en la presión, volumen, temperatura.

Diapositiva 20

Cuando a una reacción en equilibrio químico se le agregan más productos, provoca el desplazamiento de la reacción hacia la formación de reactivos.

Este concepto lo retomaremos más adelante (diapositivas 26 a 31)

Diapositiva 21

Cuando a una reacción en equilibrio químico se le agregan más reactivos, provoca el desplazamiento de la reacción hacia la formación de productos.

Este concepto lo retomaremos más adelante (diapositivas 26 a 31)

Diapositiva 22

Los cambios en la presión alteran la posición de equilibrio. Si se aumenta la presión de los gases en equilibrio se produce una disminución del volumen ($P \cdot V = n \cdot R \cdot T$), aumentando de esta forma la concentración. Este efecto favorece la reacción que reduce el número total de moles de gases, haciendo que el sistema evolucione hacia donde hay menor número de moléculas en fase gaseosa.

Para las reacciones donde no cambia el número de moles de gases el cambio de presión o volumen no modifica la posición de equilibrio.

Diapositiva 23

La temperatura afecta la posición de equilibrio ya que altera el valor de K. Para una reacción exotérmica, un incremento en la temperatura implica una disminución de la constante de equilibrio. Es decir, que si se incrementa la temperatura en una reacción exotérmica en equilibrio, el sistema se desplaza hacia la formación de reactivos para alcanzar una nueva posición de equilibrio. Por otro lado, para una reacción endotérmica, un incremento en la temperatura

implica un incremento en la constante de equilibrio. Por ello, en una reacción endotérmica en equilibrio, frente a un incremento en la temperatura, se observa un desplazamiento del sistema hacia la formación de productos de manera de alcanzar un nuevo equilibrio. La temperatura es la única variable que modifica el valor de la constante de equilibrio.

En la tabla se observa que K_p disminuye a medida que incrementa la temperatura.

Diapositiva 24

De acuerdo a lo visto anteriormente, ¿Cuál es el efecto de la temperatura en cada una de estas reacciones?

Diapositiva 25

Como mencionamos antes, la única forma precisa de determinar con exactitud cómo responderá un equilibrio a las nuevas condiciones es usar los principios de la termodinámica.

Diapositiva 26

Desde el punto de vista termodinámico, para determinar cuantitativamente el efecto del agregado de reactivos y productos a una reacción química en equilibrio hay que definir primero qué es el cociente de reacción (Q): este cociente indica la relación entre las concentraciones molares de los productos y reactivos de la reacción química fuera del equilibrio.

Se calcula como el cociente entre producto de las concentraciones molares de los productos y el producto de las concentraciones molares de los reactivos fuera del equilibrio, con cada una de ellas elevadas a su respectivo coeficiente estequiométrico.

Diapositiva 27

Si tenemos un sistema en equilibrio, es decir que Q es igual a K , el equilibrio se afecta mediante el agregado de reactivos o productos, el sistema ya no estará en equilibrio y la reacción evolucionará hasta alcanzar nuevamente el equilibrio. El valor de Q puede cambiar, por el agregado de reactivos o productos, haciendo que la reacción evolucione en el sentido correspondiente hasta reestablecer nuevamente el equilibrio.

En caso de agregar un reactivo, Q será menor a K , por lo cual el sistema evolucionará hacia la formación de productos hasta alcanzar una nueva posición de equilibrio. Por otro lado, en un sistema en equilibrio donde agreguemos productos, Q se vuelve mayor a K , por lo que el sistema evolucionará hacia la formación de reactivos hasta alcanzar una nueva posición de equilibrio.

Diapositiva 28

El cociente de reacción, Q , puede utilizarse para predecir el sentido de una reacción fuera del equilibrio.

Si:

$Q < K$ Tendencia a formarse productos

$Q = K$ La reacción está en equilibrio

$Q > K$ Tendencia a formarse reactivos

Diapositiva 29

Comparando el valor de K con el valor obtenido de Q en una situación determinada podemos predecir el sentido de la reacción para alcanzar una nueva posición de equilibrio. Cuando Q es igual a K , el sistema se encuentra en equilibrio. Es decir, no hay cambios en las concentraciones de reactivos o productos en el tiempo.

Diapositiva 30

En caso de que Q sea menor a K , la concentración de productos fuera del equilibrio es menor a la correspondiente concentración de reactivos, por lo cual el sistema evolucionará hacia la formación de más producto a expensas de los reactivos hasta alcanzar la posición de equilibrio, es decir que Q iguale a K a la misma temperatura.

Diapositiva 31

En caso de que Q sea mayor que K , la concentración de productos fuera del equilibrio es mayor a la correspondiente concentración de reactivos, por lo que el sistema evolucionará hacia la formación de reactivos hasta alcanzar la posición de equilibrio, es decir que Q iguale a K a la misma temperatura.

Diapositiva 32

Los equilibrios se clasifican en homogéneos o heterogéneos. Los equilibrios homogéneos son aquellos en los que los reactivos y productos se encuentran en la misma fase y los equilibrios heterogéneos, en los que los reactivos y productos se encuentran en diferentes fases.

Diapositiva 33

Son ejemplos de equilibrios homogéneos los equilibrios ácido-base, equilibrios químicos en fase gaseosa, líquida o sólida y equilibrios de complejación.

Diapositiva 34

En los equilibrios heterogéneos encontramos dos o más fases. Ejemplos de estos equilibrios son los equilibrios que ocurren entre las distintas fases sobre una curva de coexistencia en el diagrama de fases de una sustancia (líquido-vapor; sólido-vapor; sólido-líquido). También podemos encontrar equilibrios de solubilidad, donde los iones en solución se encuentran en equilibrio con un precipitado. Por último, se puede dar un equilibrio heterogéneo en un equilibrio de partición que es donde una sustancia se reparte entre dos líquidos inmiscibles en contacto (por ejemplo yodo en agua y cloroformo).

Diapositiva 35

Las concentraciones de los disolventes puros en los equilibrios homogéneos, y en este caso en particular el H_2O , no se incluye en las expresiones de la constante de equilibrio. Se asume que sus concentraciones se mantienen constantes durante la reacción y por lo tanto, se incorpora al valor de K .

En la siguiente reacción, el anión cromato (CrO_4^{2-}) de color amarillo reacciona con los protones para formar anión dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) de color naranja y agua. El agua si bien se forma durante la reacción, es el mismo disolvente en el que se encuentran disueltas las otras especies. Por ello, no participa en la ecuación de equilibrio.

Diapositiva 36

Por la misma razón, las concentraciones de los sólidos puros o líquidos puros en los equilibrios heterogéneos no se incluyen en las expresiones de la constante de equilibrio. La concentración de los sólidos puros o líquidos puros se considera unitaria.

Diapositiva 37

Podemos emplear la constante de equilibrio para calcular la concentración en equilibrio de reactivos y productos a partir de la concentración inicial de las especies participante. Si suponemos una reacción genérica donde Q es menor que K , la reacción se desplazará hacia la formación de productos para alcanzar el equilibrio. Al hacer esto, los reactivos se consumirán de acuerdo a la estequiometría de la reacción para formar nuevo producto. La cantidad de reactivo consumida y la cantidad de producto formada puede expresarse de acuerdo a su relación estequiométrica.

Todo el reactivo que se consuma se transformará en producto (siempre manteniendo la relación estequiométrica).

Diapositiva 38

Dadas las concentraciones iniciales y conociendo la constante de equilibrio, podemos calcular la concentración de cada especie en la nueva posición de equilibrio.

De esta forma, podemos emplear la constante de equilibrio para despejar la X y así calcular las concentraciones en la nueva posición de equilibrio.