

Equilibrio Químico

Objetivos

Equilibrio químico

- Definir y comprender el equilibrio químico.
- Calcular la constante de equilibrio.
- Analizar la respuesta del equilibrio químico a los cambios: efecto de la adición de reactivos, de la presión y de la temperatura. Principio de Le Chatelier.
- Conocer los distintos tipos de equilibrio

Si planteamos las siguientes reacciones químicas:

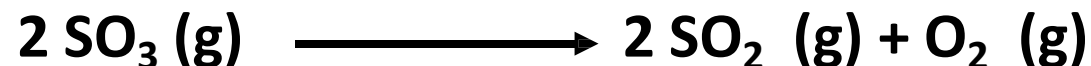
Formación del trióxido de azufre:

En la reacción directa, 2 moles de SO_2 (g) y 1 mol de O_2 (g) reaccionan para formar 2 moles de SO_3 (g)

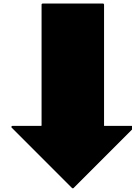


Descomposición del trióxido de azufre:

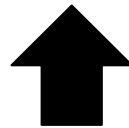
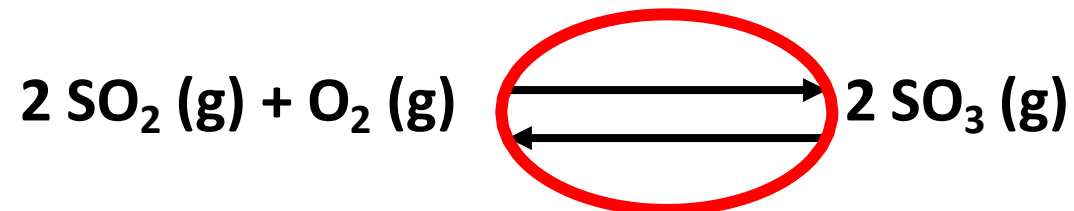
A medida que se forma SO_3 (g) comienza a ocurrir la reacción inversa: las moléculas de SO_3 (g) se descomponen para formar SO_2 (g) y O_2 (g)



El equilibrio se alcanza cuando las reacciones químicas en ambos sentidos ocurren a la misma velocidad. De esta manera, las concentraciones de cada especie se mantienen constantes en el tiempo.

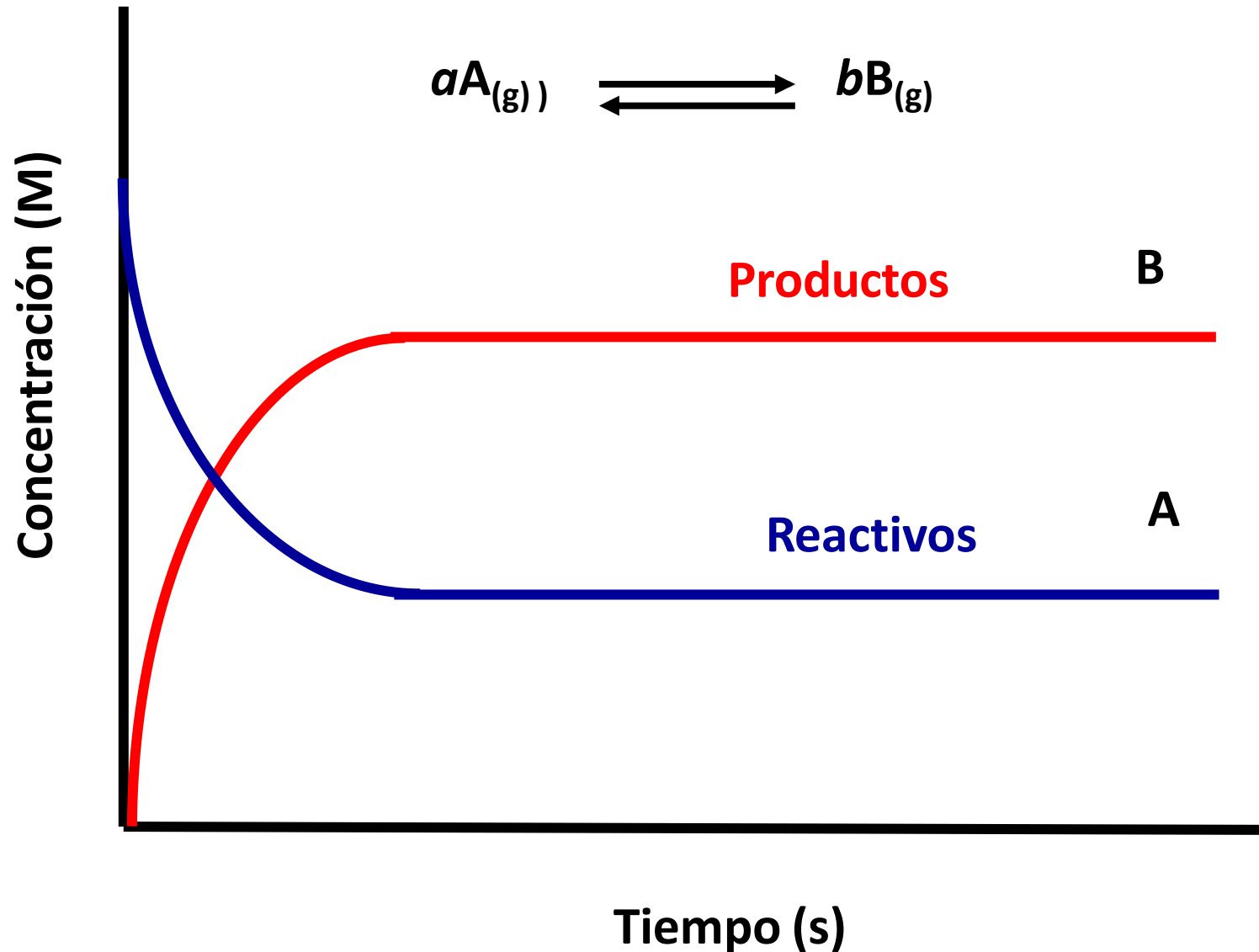


Equilibrio químico:

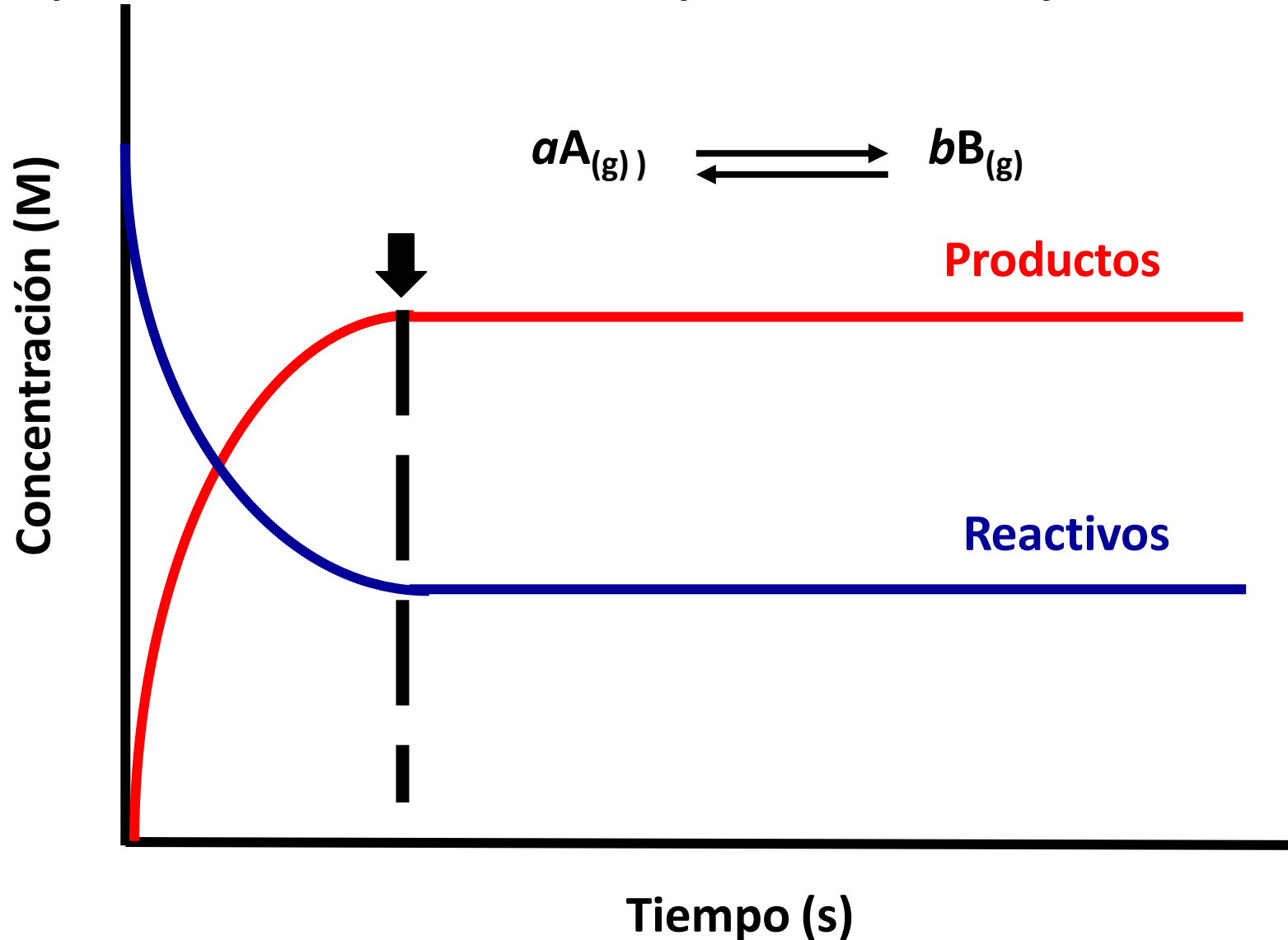


Se usa una doble flecha para indicar que la reacción se encuentra en equilibrio.

Al graficar la concentración de cada especie en función del tiempo de reacción obtenemos el siguiente gráfico:



En este punto se alcanza el equilibrio, donde se observa que la concentración de productos (B) y reactivos (A) se mantiene constante en el tiempo. En este caso, cuando se alcanza el equilibrio, la concentración de productos es mayor a la de reactivos.



Equilibrio químico: Definición

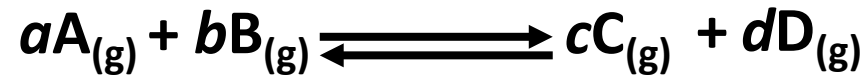
*Es un estado de equilibrio **dinámico** en el cual la velocidad de formación de los productos es igual a la velocidad de descomposición de éstos a reactivos.*



Es **dinámico** porque si bien las concentraciones de reactivos y productos no se modifican en el tiempo, las reacciones en ambos sentidos continúan ocurriendo, pero a la misma velocidad.

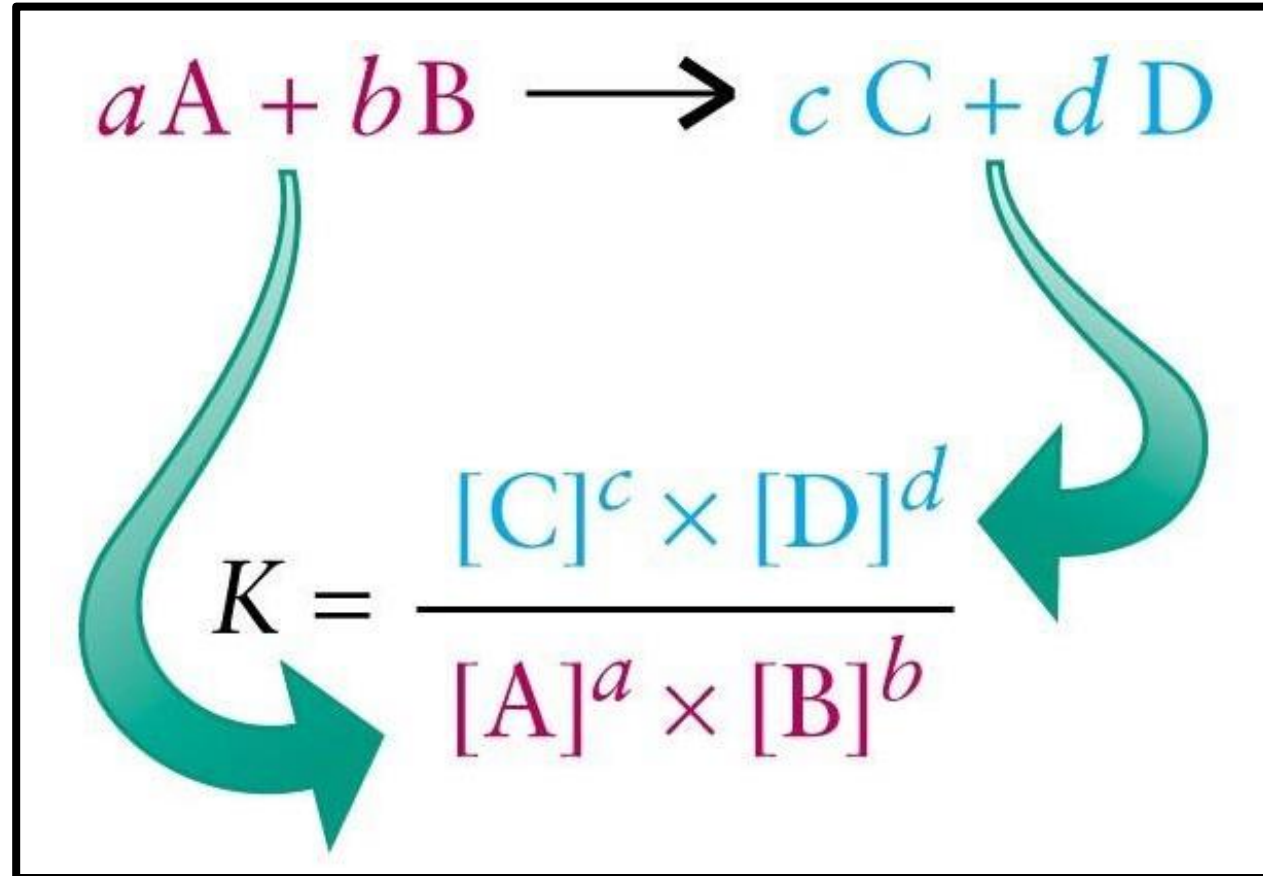
La constante de equilibrio

La definición matemática de la posición de equilibrio de un sistema es la constante de equilibrio (K)



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

- Las concentraciones de las especies químicas se expresan en M. En el caso de los componentes se encuentren en estado gaseoso, se pueden expresar en términos de presión parcial.
- K está definida para una temperatura dada.
- La constante de equilibrio no tiene unidades



- La constante de equilibrio es el producto de las concentraciones molares de los productos en el equilibrio sobre el producto de las concentraciones molares de los reactivos en el equilibrio, con cada uno de ellos elevado a su respectivo coeficiente estequiométrico.

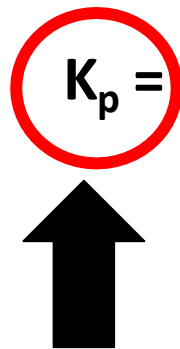
Relaciones entre las constantes de equilibrio

Ecuación química	Constante de equilibrio
1. $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$	K_1
2. $cC + dD \rightleftharpoons aA + bB$	$K_2 = \frac{1}{K_1} = K_1^{-1}$
3. $naA + nbB \rightleftharpoons ncC + ndD$	$K_3 = K_1^n$

La constante de equilibrio varía según el sentido y la estequiometría de la reacción.

La constante de equilibrio



$$K_p = \frac{(P_C)^c_{eq} (P_D)^d_{eq}}{(P_A)^a_{eq} (P_B)^b_{eq}}$$


En el caso de todos los componentes del sistema se encuentren en estado gaseoso, en la expresión de la constante se puede emplear el valor de la presión parcial de cada uno de ellos. La constante incluye el subíndice p.

Relación entre K y K_p

A partir de $PV = nRT$

y al reordenar $P = (n/V) RT$

$n/V = M$ ($M = \text{Molaridad}$)

Entonces $P = M \cdot R \cdot T$ este término se aplica a la presión parcial de cada componente y la expresión queda:

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

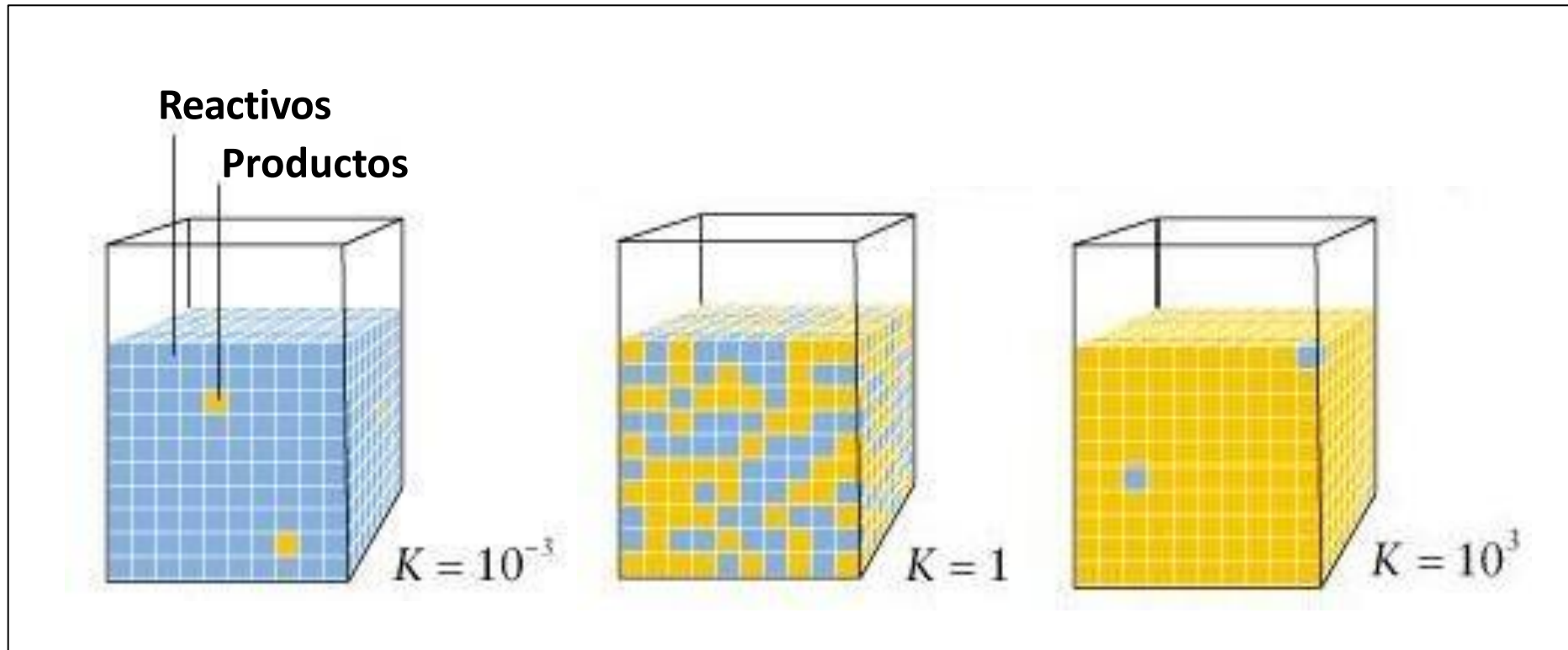
$\Delta n = \text{número de moles de productos en estado gaseoso} - \text{número de moles de reactivos en estado gaseoso}$

$K = K_c$

¿Qué información proporciona la constante de equilibrio?

- a) Permite predecir la dirección de una reacción.**
- b) Permite conocer la extensión de la reacción**
- c) Permite calcular las concentraciones de reactivos y productos en el equilibrio.**

a. Predicción de la dirección del equilibrio químico



***El valor de K indica si la posición de equilibrio está desplazada hacia la formación de productos o de reactivos.
(ver diapositivas 26 a 31)***

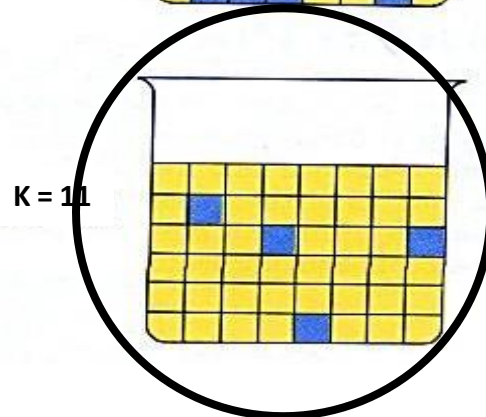
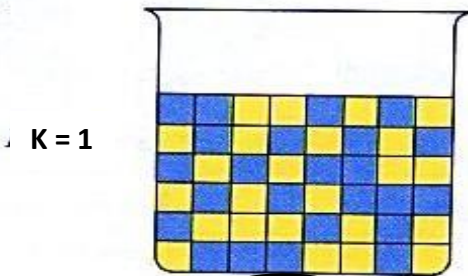
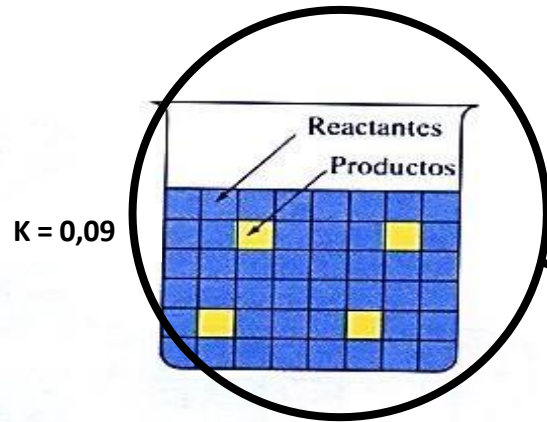
b. Predecir la extensión de una reacción

El valor de K indica el grado de desplazamiento (extensión) de una reacción



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

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



c. Cálculo de las concentraciones en el equilibrio.

El valor de K nos permite calcular las concentraciones de productos y reactivos de la reacción en equilibrio.

Retomaremos este concepto más adelante (diapositivas 38 y 39).

Factores que afectan el equilibrio químico

- **Concentración de reactivos y productos**
- **Presión**
- **Temperatura**

La única forma precisa de determinar con exactitud como responderá un equilibrio a las nuevas condiciones es usar los principios de la termodinámica.

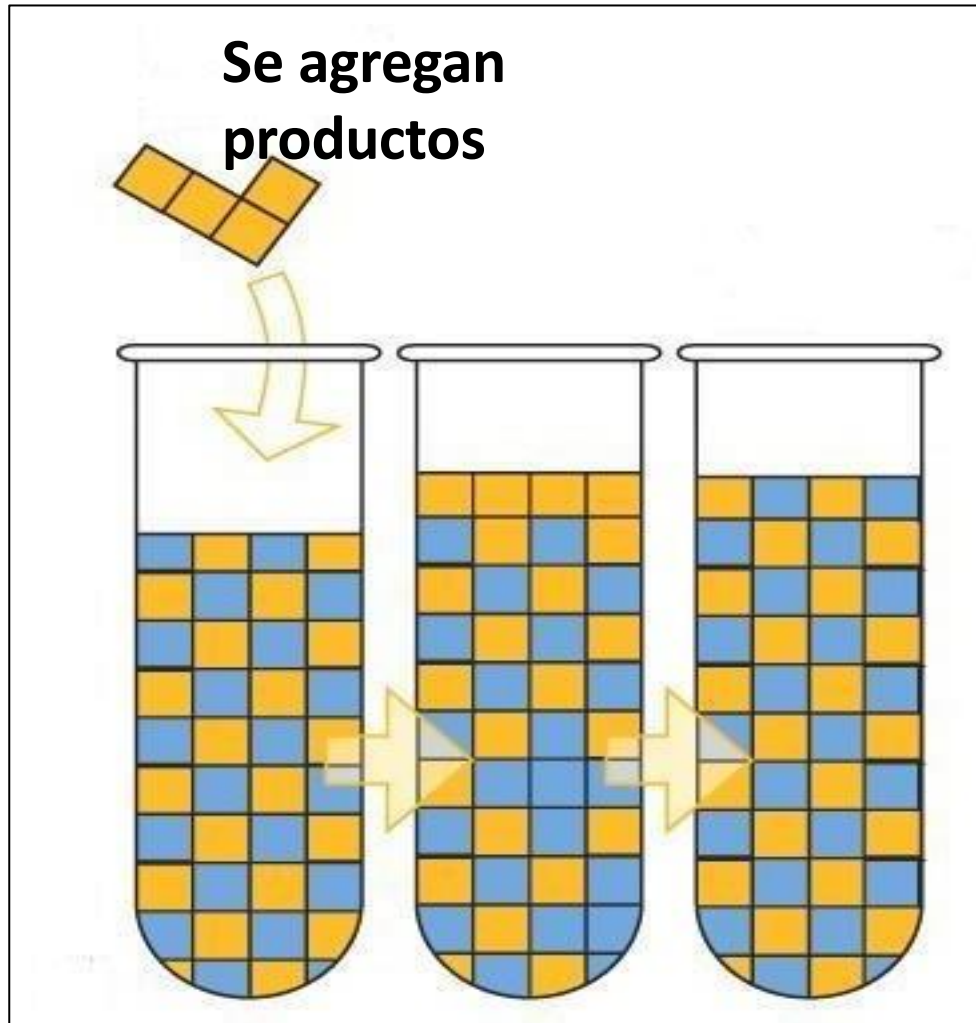
***Sin embargo, existe una regla general que se puede utilizar para analizar rápidamente el efecto de las perturbaciones sobre equilibrios químicos.
Se denomina principio de Le Chatelier***

Principio de Le Chatelier

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.

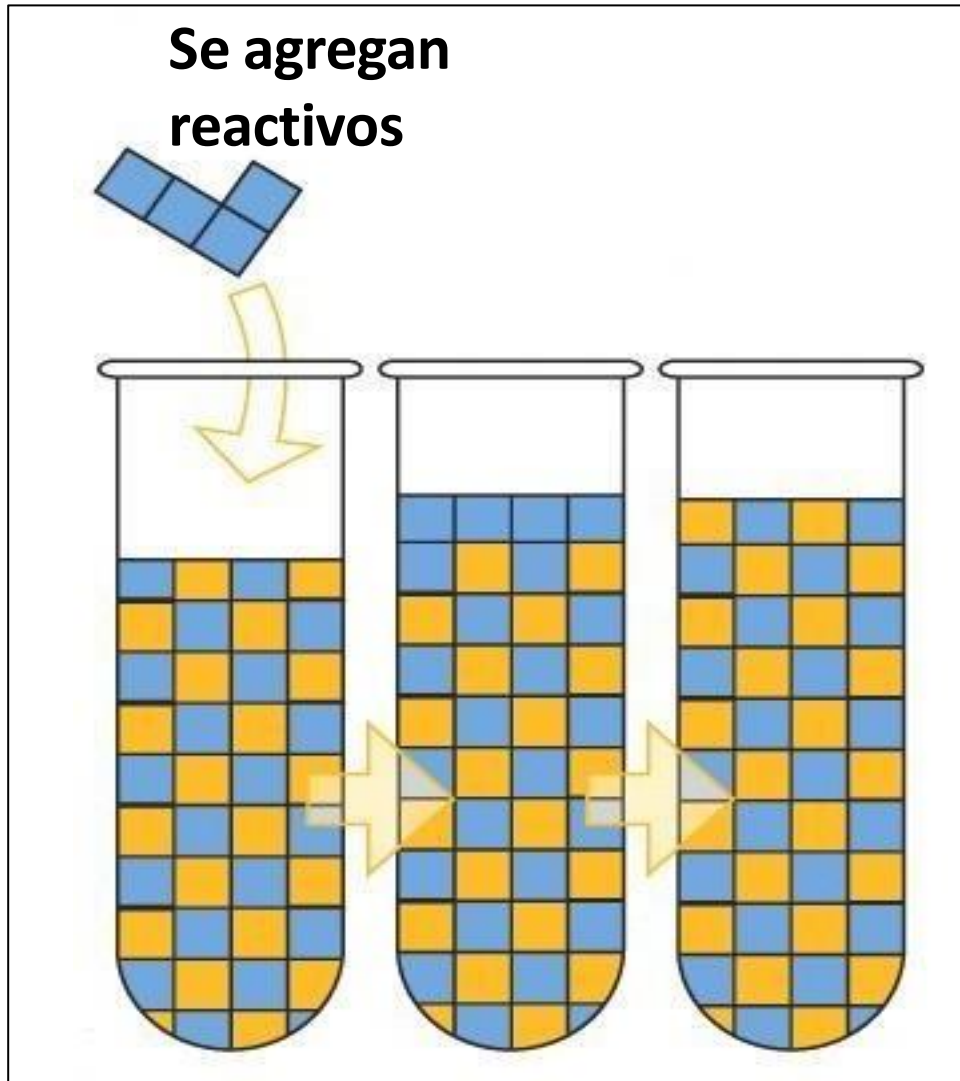
El principio de Le Chatelier permite predecir la respuesta cualitativa de un sistema a los distintos cambios.

- **Efecto de la concentración de productos**



***El agregado de productos provoca un desplazamiento de la reacción hacia la formación de reactivos.
(ver diapositivas 26 a 31)***

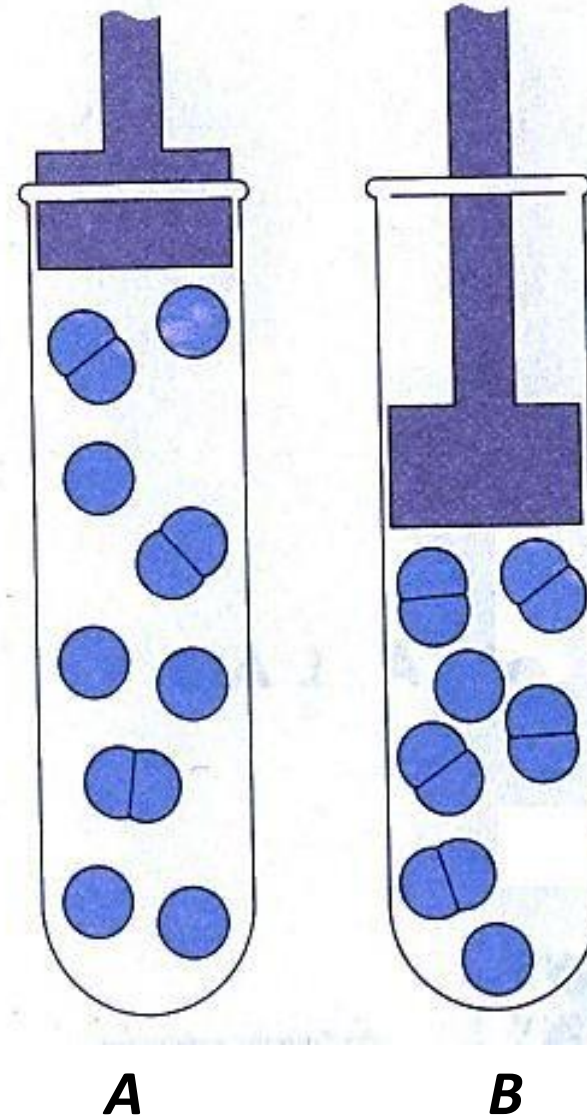
- **Efecto de la concentración de reactivos**



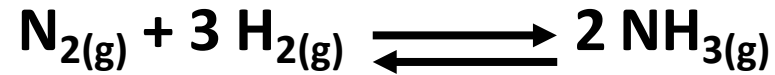
***El agregado de reactivos provoca un desplazamiento de la reacción hacia la formación de productos.
(ver diapositivas 26 a 31)***

Efecto de la presión

- ***Principalmente son afectadas las reacciones en fase gaseosa.***
- ***Al aumentar la presión, el sistema evoluciona hacia donde hay menor número de moléculas en fase gaseosa.***



Efecto de la temperatura



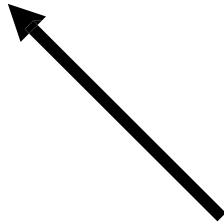
$$\Delta H^\circ = -92 \text{ kJ}$$

Reacción exotérmica

<i>Temperatura (K)</i>	<i>Kp</i>
<i>298</i>	<i>$6,8 \cdot 10^5$</i>
<i>400</i>	<i>41</i>
<i>500</i>	<i>$3,6 \cdot 10^{-2}$</i>

El aumento de la temperatura produce un desplazamiento de la reacción hacia la formación de reactivos.

La temperatura es la única variable que modifica el valor de la constante de equilibrio.



Reacción	Temperatura (K)	Kp
$\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3(\text{g})$	298	6.8×10^5
	400	41
	500	3.6×10^{-2}
$\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{HI}(\text{g})$	298	794
	500	160.
	700	54
$2 \text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{SO}_3(\text{g})$	298	4.0×10^{24}
	500	2.5×10^{10}
	700	3.0×10^4
$\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2(\text{g})$	298	0.98
	400	47.9
	500	1700.

¿Cuál es el efecto de la a temperatura en cada una de estas reacciones?

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

Efecto de la concentración de reactivos y productos

Desde el punto de vista termodinámico, para determinar cuantitativamente el efecto del agregado de reactivos y productos, se define el cociente de reacción (Q):

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

•El cociente de reacción (Q) es el producto de las concentraciones molares de los productos fuera del equilibrio sobre el producto de las concentraciones molares de los reactivos fuera del equilibrio, con cada uno de ellos elevado a su respectivo coeficiente estequiométrico.

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

Agregado de reactivos:



Agregado de productos:



Predicción del sentido de la reacción

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

$Q < K$ Tendencia a formarse productos

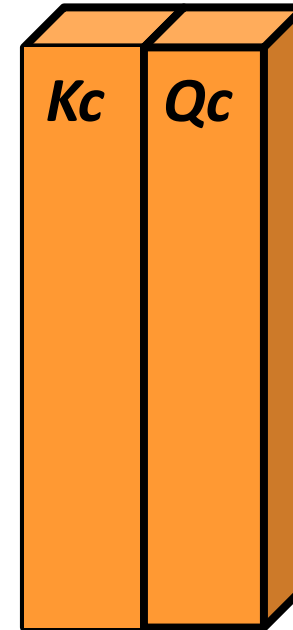
$Q = K$ La reacción está en equilibrio

$Q > K$ Tendencia a formarse reactivos

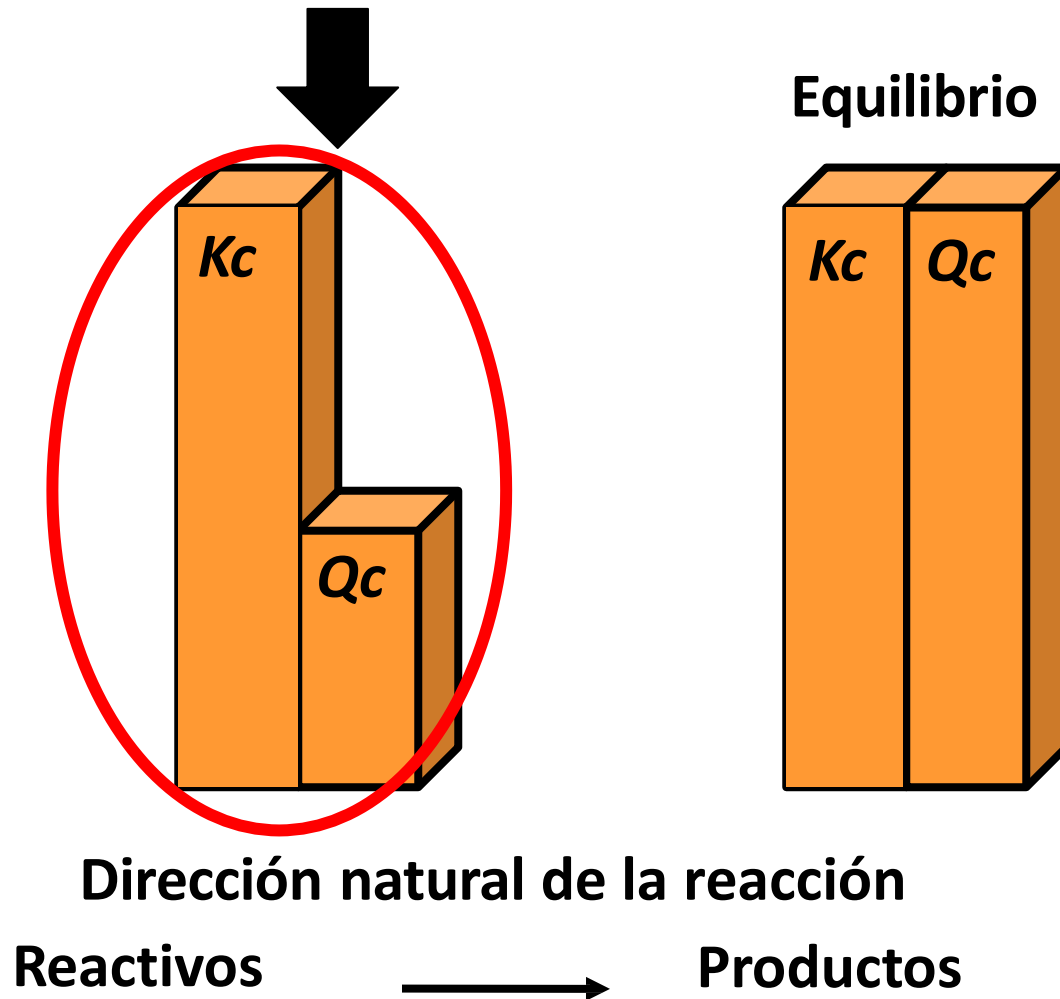
El valor de **Q** nos permite predecir el sentido de una reacción química al compararlo con el valor de **K**.

Si **Q** es igual a **K**, la reacción se encuentra en equilibrio y no hay cambio en las concentraciones de reactivos o productos

Equilibrio

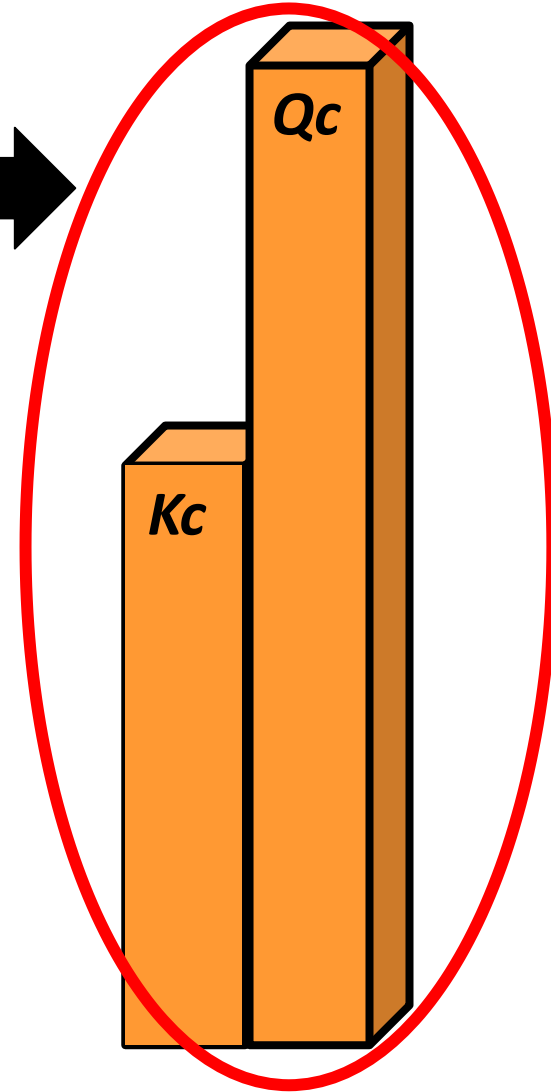
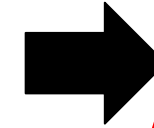
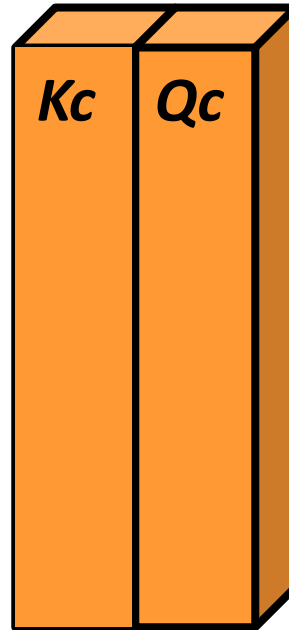


Si Q es menor a K , la reacción se desplaza hacia la formación de productos hasta que Q vuelva a ser igual a K



Por el contrario si Q es mayor a K , la reacción se desplaza hacia la formación de reactivos hasta que Q vuelva a ser igual a K .

Equilibrio



Dirección natural de la reacción

Reactivos



Productos

Tipos de equilibrio

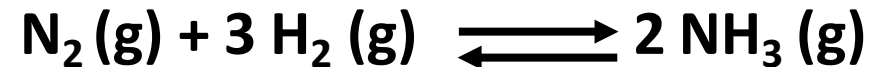
Los equilibrios se pueden clasificar en:

- Equilibrios homogéneos: todos los componentes se encuentran en la misma fase de la materia***
- Equilibrios heterogéneos: los componentes no se encuentran en la misma fase de la materia***

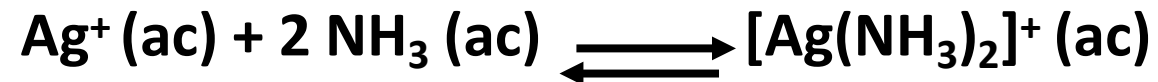
Equilibrios homogéneos

a) Equilibrio ácido-base: Equilibrio entre especies ácidas y básicas en solución acuosa.

b) Equilibrio químico en fase gaseosa, líquida o sólida.



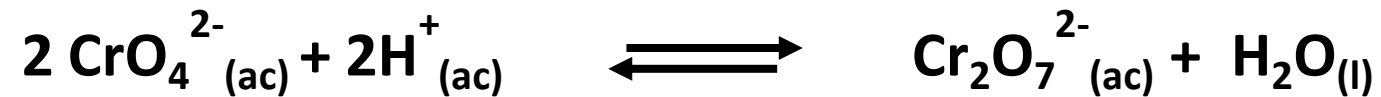
c) Equilibrio de estabilidad de un complejo:



Equilibrio heterogéneos

- a) Equilibrio de fases: Equilibrio líquido-vapor; sólido-vapor; sólido-líquido (diagrama de fases del agua).**
- b) Equilibrio de solubilidad: Equilibrio entre un soluto disuelto y una sal sólida (solución saturada).**
- c) Equilibrio de partición: Cuando un soluto se reparte entre dos líquidos no miscibles en contacto (ejemplo: Iodo en agua/cloroformo).**

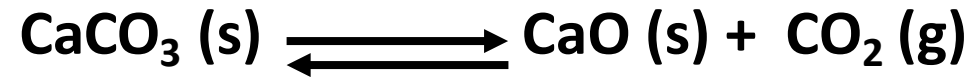
La concentración de los disolventes puros en los equilibrios homogéneos, por ejemplo el H₂O, no se incluye en la expresión de la constante de equilibrio. Se asume que sus concentraciones se mantienen constantes durante la reacción y por lo tanto, se incorpora al valor de K.



$$K = \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] \cancel{[\text{H}_2\text{O}]}}{[\text{CrO}_4^{2-}]^2 [\text{H}^+]^2}$$

$$K = \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]}{[\text{CrO}_4^{2-}]^2 [\text{H}^+]^2}$$

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



$$K = \frac{\cancel{[\text{CaO}]} [\text{CO}_2]}{\cancel{[\text{CaCO}_3]}}$$

$$K = [\text{CO}_2]$$

Cálculo de concentraciones en equilibrio

Dada en la siguiente reacción

**Fuera del
equilibrio**



En el caso hipotético de que $Q < K$, la reacción se desplazaría hacia la formación de productos hasta alcanzar un nuevo equilibrio

**En
equilibrio**



**Todo el reactivo que se consume se transformará en producto
(siempre manteniendo la relación estequiométrica)**

Cálculo de concentraciones en equilibrio

Entonces

$$Q = \frac{[AB]}{[A] \cdot [B]}$$

En equilibrio

$$K = \frac{[AB + x]_{eq}}{[A-x]_{eq} \cdot [B - x]_{eq}}$$

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

Bibliografía

- **Química. Chang, R. Editorial McGraw-Hill. Capítulo 14.**
- **Principios de Química. Atkins, P. Editorial Médica Panamericana, S. A. Capítulo 9.**