

EQUILIBRIO QUÍMICO

Hasta ahora hemos estudiado las reacciones químicas suponiendo que el proceso directo es **IRREVERSIBLE O COMPLETO**. Es decir la **reacción transcurre hasta que se gastan los reactivos**.



Pero este hecho no siempre es así. En muchas reacciones químicas el proceso directo no llega a completarse. Al final se forma una mezcla de reactivos y productos, que aunque no se observan cambios, no es estática, ya que en ella continúan teniendo lugar transformaciones químicas. Se habla entonces de un proceso **REVERSIBLE**, donde al final **coexisten en equilibrio químico los reactivos y los productos**.

"El equilibrio químico de un proceso reversible es el estado del sistema en el que las velocidades de reacción directa e inversa son iguales. En esa situación, las concentraciones de las sustancias que intervienen en la reacción permanecen constantes"



Las velocidades de los procesos directo, v_d , e inverso v_i serán:

$$v_d = k_d [A]^a [B]^b \quad v_i = k_i [C]^c [D]^d$$

donde k_d y k_i son las respectivas constantes cinéticas. Como en el equilibrio las velocidades de los procesos directo e inverso son iguales $v_d = v_i$, se cumplirá que:

$$k_d [A]^a [B]^b = k_i [C]^c [D]^d$$

expresión que puede ponerse en la forma:

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

Ya que el cociente de dos constantes es otra constante la de equilibrio.

CARACTERÍSTICAS

1. El valor de K_c es independiente de las concentraciones iniciales.
2. Para distintas temperaturas se alcanzan diferentes estados de equilibrio y, por tanto, distintos valores de K_c .
3. K_c no suele darse con unidades (aunque puede tenerlas ya que está en función de las concentraciones).
4. Las constantes de equilibrio de los procesos directo e inverso están relacionados por:

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

FORMAS DE EXPRESAR LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO

EQUILIBRIOS HOMOGÉNEOS (Todas las sustancias se encuentran en la misma fase, gases o líquidos).

Cuando las sustancias **están en fase gaseosa**, a veces es más útil expresar la constante de equilibrio en función de las presiones parciales. Esto es posible porque la concentración molar es directamente proporcional a la presión parcial que ejerce un gas.



Así la nueva constante, K_p viene dada por:

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

Y al aplicar la ley de Dalton de las presiones parciales a cada gas p_a , p_b , p_c y p_d , obtenemos:

$$p_a = \frac{n_a}{V} RT = [A]RT$$

$$p_b = \frac{n_b}{V} RT = [B]RT$$

$$p_c = \frac{n_c}{V} RT = [C]RT$$

$$p_d = \frac{n_d}{V} RT = [D]RT$$

que, sustituidas en la expresión de K_p , nos dan:

$$K_p = \frac{([C]RT)^c \cdot ([D]RT)^d}{([A]RT)^a \cdot ([B]RT)^b} = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} \cdot (RT)^{c+d-a-b}$$

Pero $c+d-a-b = \Delta n$; es la variación en el número de moles que experimenta la reacción, por lo que finalmente obtenemos:

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

Cuando en una reacción no haya variación en el nº de moles, $\Delta n = 0$, los valores de las dos constantes coinciden.

EQUILIBRIOS HETEROGÉNEOS (No todos los reactivos y productos están en la misma fase).

En estos casos no se incluyen en la constante de equilibrio ni los sólidos ni los líquidos puros.

Ejemplo: $\text{CaCO}_3(s) \rightleftharpoons \text{CaO}(s) + \text{CO}_2(g)$; $K_c = [\text{CO}_2]$; $K_p = p_{\text{CO}_2}$

FACTORES QUE MODIFICAN EL ESTADO DE EQUILIBRIO

Principio de Le Chatelier

"Cuando un sistema en equilibrio es perturbado desde el exterior modificando sus condiciones de presión, volumen, temperatura o concentración, se desplazará en el sentido que tienda a contrarrestar dicha perturbación".

Efecto de la concentración

Cuando a un sistema en equilibrio se le añade más cantidad de una de las sustancias, se desplazará hacia el lado donde no esté presente dicha sustancia. Si, por el contrario, retiramos una de las sustancias, el equilibrio se desplazará hacia el lado donde ella se encuentre.

Ejemplo: Si en una reacción $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2 NH_3$

aumenta la concentración del N_2 , el equilibrio se desplaza hacia la derecha para favorecer los productos.

Lo mismo ocurre si se incrementa la concentración de H_2 .

Después de cierto tiempo se alcanza un nuevo estado de equilibrio de acuerdo a las nuevas concentraciones.

Efectos de la presión:

La presión es un factor que influye sobre los sistemas gaseosos en equilibrio.

Teniendo en cuenta que la ecuación general $p V = n R T$ nos muestra que, a temperatura constante, presión y volumen están en relación inversa.

La influencia de la presión sobre un sistema en equilibrio será: "Cuando un sistema está en equilibrio, un aumento de presión favorece la reacción donde hay menor volumen (donde sea menor el n° de moles); si se disminuye la presión favorece la reacción donde hay mayor volumen (donde sea mayor el n° de moles). Cuando el volumen es igual en ambos miembros (no hay variación en el n° de moles), los cambios de presión no modifican el equilibrio".

Ejemplo: $N_2O_4 (g) \rightleftharpoons 2 NO_2 (g)$

Si desde el exterior disminuyo la presión (aumentando el volumen), el equilibrio se desplazará hacia donde haya mayor n° de moles (o de moléculas), en nuestro caso hacia la derecha $1 \rightarrow 2$

EQUILIBRIO QUÍMICO

Efectos de la temperatura:

La influencia de la temperatura sobre un sistema en equilibrio: "Cuando se aumenta la temperatura sobre un sistema en equilibrio, se ve favorecida la reacción que se produce por absorción de calor (proceso endotérmico)".

<p>En el siguiente ejemplo, al producirse la elevación de la temperatura se ve favorecida la reacción directa (\Rightarrow), porque absorbe calor, ésta es una reacción endotérmica, donde el equilibrio se desplaza para favorecer la formación de más productos.</p>	$\text{H}_2 + \text{I}_2 + 6.500 \text{ cal} \rightleftharpoons 2\text{HI}$ <p>Reacción endotérmica</p>
$\text{N}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{NH}_3 + 22.000 \text{ cal}$ <p>Reacción exotérmica</p> <p>La reacción inversa es la reacción endotérmica en la que se absorbe calor.</p>	<p>En este otro ejemplo, al producirse la elevación de la temperatura el equilibrio se desplaza favoreciendo la reac. inversa (\Leftarrow), el equilibrio se desplaza para favorecer la formación de más reaccionantes.</p>

Efecto de los catalizadores:

Se ha determinado que los catalizadores no tienen ningún efecto sobre la concentración de los reaccionantes y de los productos en equilibrio. Esto se debe a que si un catalizador acelera la reacción directa también hace lo mismo con la reacción inversa, de modo que si ambas reacciones se aceleran en la misma proporción, no se produce ninguna alteración del equilibrio.