



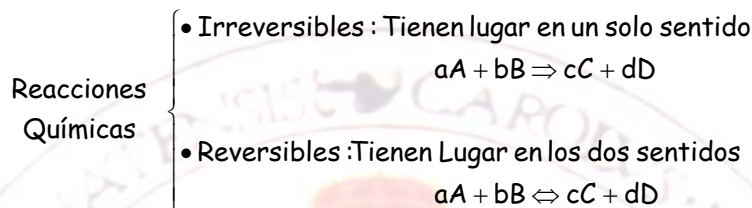
5 - Equilibrio Químico

1.- Velocidad de Reacción:

Se define **velocidad de reacción** a la cantidad de uno de los reactivos que desaparece por unidad de tiempo, o la cantidad de uno de los productos que se forman por unidad de tiempo.

En Lugar de cantidades, se suelen usar concentraciones molares y la unidad de tiempo es el segundo, por tanto la unidad de velocidad es $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{seg}^{-1}$.

2.- Tipos de Reacciones:



Se dice que una reacción química reversible está en **equilibrio** si la velocidad de la reacción directa es igual que la velocidad de la reacción inversa. ($V_d = V_i$)

3.- Ley del Equilibrio

Sea una reacción reversible: $aA + bB \Leftrightarrow cC + dD$ llamamos:

- **Velocidad de Reacción directa:** $V_d = K_d [A]^a \cdot [B]^b$ a la variación de la concentración de los reactivos con el tiempo.
- **Velocidad de Reacción Inversa:** $V_i = K_i [C]^c \cdot [D]^d$ a la variación de la concentración de los productos con el tiempo.

Como en equilibrio ambas son iguales:

$$\begin{cases} V_d = K_d [A]^a \cdot [B]^b \\ V_i = K_i [C]^c \cdot [D]^d \end{cases} \rightarrow V_d = V_i \rightarrow K_d [A]^a \cdot [B]^b = K_i [C]^c \cdot [D]^d \rightarrow \frac{K_i}{K_d} = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

Si llamamos K_c al cociente K_i/K_d obtenemos:

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

Que es la conocida como **Ley del Equilibrio Químico**

K_c es la **constante de equilibrio para concentraciones**, y tiene un valor definido para cada temperatura y para cada reacción. K_c solo varía con la Temperatura.

La Ley del Equilibrio químico solo se aplica a gases ó disoluciones, ya que si alguna sustancia se encuentra en estado sólido, sus concentraciones son constantes, por lo que habitualmente no se aparecen en la ecuación del equilibrio.

Quando Se trata de equilibrios en fase gaseosa, las concentraciones de las sustancias reaccionantes pueden ser sustituidas por las presiones parciales respectivas, y la ley de equilibrio queda de la siguiente forma:



$$K_p = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b}$$

donde P_i son las presiones parciales de las sustancias respectivas.

$$P_i = \chi_i \cdot P_T = \frac{n_i}{n_T} \cdot P_T \qquad P_i = \frac{n_i \cdot R \cdot T}{V}$$

K_p recibe el nombre de **constante de equilibrio para presiones parciales**.

Cuando el número de moléculas en estado gaseoso de los reactivos es igual al de los productos, K_c tiene el mismo valor numérico que K_p , pero si hay cambio en el número de moles de gas, se podrá obtener una de las constantes a partir de la otra, de la forma siguiente:

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

Donde Δn es la variación del número de moles de gas entre productos y reactivos.

También existe otra **constante de equilibrio referida a las fracciones molares**:

$$K_\chi = \frac{\chi_C^c \cdot \chi_D^d}{\chi_A^a \cdot \chi_B^b}$$

que se relaciona con K_p mediante la ecuación: $K_p = K_\chi \cdot P^{\Delta n}$

Consideraciones sobre las constantes de equilibrio:

- ✓ La constante de equilibrio de una reacción es la inversa de la reacción contraria.
- ✓ Al multiplicar los coeficientes de una reacción por un n° , su constante de equilibrio queda elevada a ese mismo número.
- ✓ Cuando un proceso tiene lugar en varias etapas, la constante de equilibrio del proceso global es el producto de las constantes de equilibrio de los procesos parciales.

Existe una relación entre la constante de equilibrio K_p y la Variación de la energía libre de Gibbs estándar.

$$\Delta G^\circ = -RT \cdot \ln K_p$$

4.- Cociente de Reacción:

Llamamos **cociente de reacción**, Q , a la expresión de la constante de equilibrio (K_c ó K_p) calculada en cualquier momento de la reacción. No necesitamos estar en equilibrio.

A la hora de calcular Q pueden ocurrir tres cosas:

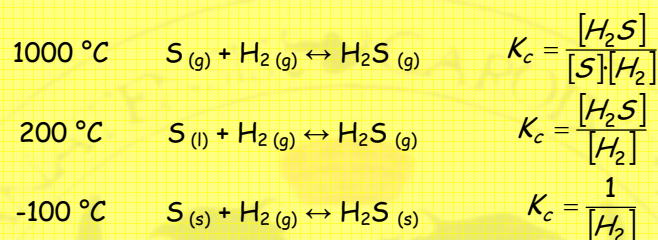
- $Q = \text{Cte. de equilibrio}$ → Es sistema está en equilibrio
- $Q > \text{Cte. de equilibrio}$ → Se produce más la reacción inversa, hasta alcanzar el equilibrio.
- $Q < \text{Cte. de equilibrio}$ → Se produce más la reacción directa, hasta alcanzar el equilibrio.



5.- Equilibrios Heterogéneos

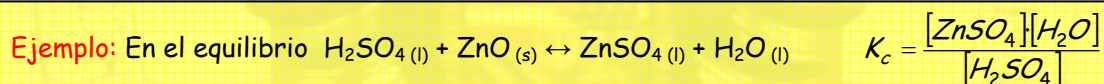
Los equilibrios en fase gaseosa, pueden corresponder a *reacciones homogéneas*, todas las sustancias están en estado gaseoso, y *reacciones heterogéneas*, aquellas en las que intervienen sustancias en estado sólido y líquido, además de gases. En éste último caso solo se consideran las presiones parciales de los gases que intervienen en la reacción, no siendo necesario tener en cuenta las de los sólidos o líquidos, puesto que el efecto de moderados cambios de presión sobre sustancias en estos estados puede ser despreciado.

Ejemplo: En la reacción de síntesis del ácido sulfhídrico a diferentes temperaturas:



Vemos a la hora de calcular las constantes de equilibrio, solo intervienen las concentraciones de los gases, ni las de sólidos ni las de líquidos.

Si por el contrario, solo hay líquidos y sólidos, trabajaremos con las concentraciones de los líquidos y con la constante K_c .



6.- Grado de Disociación

Se llama Grado de disociación α a la fracción de moles en que se disocia un compuesto.

$$\alpha = \frac{\text{moles disociados}}{\text{moles iniciales}} = \frac{x}{n_0}$$

En algunas ocasiones podemos encontrar el grado de disociación en %, lo cual quiere decir que de cada 100 moles iniciales, se disocian α .

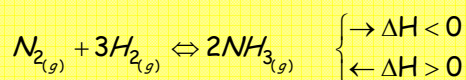
7.- Factores que afectan el equilibrio

Cuando se modifica alguno de los factores externos de un sistema en equilibrio, éste evoluciona en el sentido que tienda a reestablecer el equilibrio.

7.1.- Temperatura: Cuando aumentamos la temperatura, el equilibrio se desplaza en el sentido que la reacción sea endotérmica (absorbe calor).



Ejemplo: En la síntesis del amoníaco:

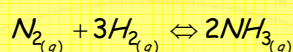


Si la Reacción es exotérmica \rightarrow al aumentar la Temperatura se favorece la reacción inversa. \leftarrow

Si la Reacción es endotérmica \leftarrow al aumentar la Temperatura se favorece la reacción directa. \leftarrow

7.2.- Presión: Si aumentamos la presión en una reacción, el equilibrio se desplaza en el sentido en que haya menor número de moles gaseosos. Esto se debe a que al aumentar la presión disminuye el volumen.

Ejemplo:



En esta reacción, si P aumenta, el equilibrio se desplaza hacia la derecha.

7.3.- Concentración: Si aumenta la concentración de alguna de las sustancias presentes en el equilibrio, éste se desplaza en el sentido que no aparece dicha sustancia, ya que la constante de equilibrio no se puede modificar. ($K_c = Cte.$)

Ejemplo: Sea la Reacción: $4 HCl_{(g)} + O_{2(g)} \leftrightarrow 2 H_2O_{(l)} + 2 Cl_{2(g)}$

Al aumentar $[O_2]$, la reacción se desplaza hacia la derecha \rightarrow

Si disminuye $[H_2O]$, la reacción también se desplaza hacia la derecha \rightarrow

8.- Ejercicios Resueltos:

1.- En un recipiente de un litro se introducen 0,30 moles de CO_2 y 0,60 moles de H_2 y se calienta a $1000^\circ C$ hasta alcanzar el equilibrio. Calcular el número de moles en el equilibrio de las distintas especies, sabiendo que K_c es 1,30.

Utilizando la constante de equilibrio K_c :

$$K_c = \frac{[H_2O][CO]}{[CO_2][H_2]} = \frac{\frac{x \cdot x}{1 \cdot 1}}{\left(\frac{0,30 - x}{1}\right) \left(\frac{0,60 - x}{1}\right)} = 1,30$$

De donde:

$$\frac{x^2}{0,18 - 0,90x + x^2} = 1,30$$

operando:

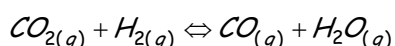
$$0,30x^2 - 1,17x + 0,234 = 0$$

y resolviendo esta ecuación obtenemos dos

valores: $\begin{cases} x_1 = 3,68 \\ x_2 = 0,21 \end{cases}$ de los cuales uno es

imposible porque las concentraciones iniciales son menores que 3,68.

La reacción que se produce es:



Escribimos en una tabla los datos de la reacción:

	CO_2	H_2	CO	H_2O
Moles Iniciales	0,30	0,60	0	0
Moles en Equilibrio	0,30-x	0,60-x	x	x



Entonces en el equilibrio $x=0,21$, por tanto:

	CO ₂	H ₂	CO	H ₂ O
Moles Iniciales	0,30	0,60	0	0
Moles en Equilibrio	0,30-x	0,60-x	x	x
	0,09	0,39	0,21	0,21

2.- El pentacloruro de amonio se disocia en un 29,2% a 182 °C y a una atmósfera de presión, en tricloruro de antimonio y cloro. Calcular K_p y K_c a dicha temperatura.

El equilibrio será:



Si α es el grado de disociación del SbCl₅ es del 29,2%, quiere decir que de 100 moles, se disocian 29,2, entonces de un mol lo harán 0,292 moles. Entonces:

	SbCl ₅	SbCl ₃	Cl ₂
Moles Iniciales	1	0	0
Moles en Equilibrio	1- α	α	α

Vamos a calcular primero el valor de K_p.

$$K_p = \frac{P_{\text{SbCl}_3} \cdot P_{\text{Cl}_2}}{P_{\text{SbCl}_5}} = \frac{x_{\text{SbCl}_3} \cdot P_T \cdot x_{\text{Cl}_2} \cdot P_T}{x_{\text{SbCl}_5} \cdot P_T}$$

Las fracciones molares de cada uno son:

$$x_{\text{SbCl}_3} = \frac{\alpha}{1-\alpha+\alpha+\alpha} = \frac{1}{1+\alpha}$$

$$x_{\text{Cl}_2} = \frac{\alpha}{1-\alpha+\alpha+\alpha} = \frac{1}{1+\alpha}$$

$$x_{\text{SbCl}_5} = \frac{1-\alpha}{1-\alpha+\alpha+\alpha} = \frac{1-\alpha}{1+\alpha}$$

Si sustituimos en K_p:

$$K_p = \frac{\frac{\alpha}{1-\alpha} \cdot \frac{\alpha}{1-\alpha} \cdot 1}{\frac{1+\alpha}{1-\alpha}} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2} = \frac{0,292^2}{1-0,292^2}$$

Por tanto: **$K_p = 9,32 \cdot 10^{-2} \text{ atm}$**

Como $K_c = K_p (RT)^{-\Delta n}$ y $\Delta n = 2-1 = 1$

Nos queda que:

$$K_c = K_p (RT)^{-1} = 9,32 \cdot 10^{-1} \cdot (0,082 \cdot 455)^{-1} =$$

$$K_c = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$K_c = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$