

**EQUILIBRIO QUÍMICO PARA REACCIONES HOMOGÉNEAS:**

Una reacción química es un proceso por el cual unas sustancias, llamadas reactivos, se transforman en otras sustancias con propiedades diferentes llamadas productos.

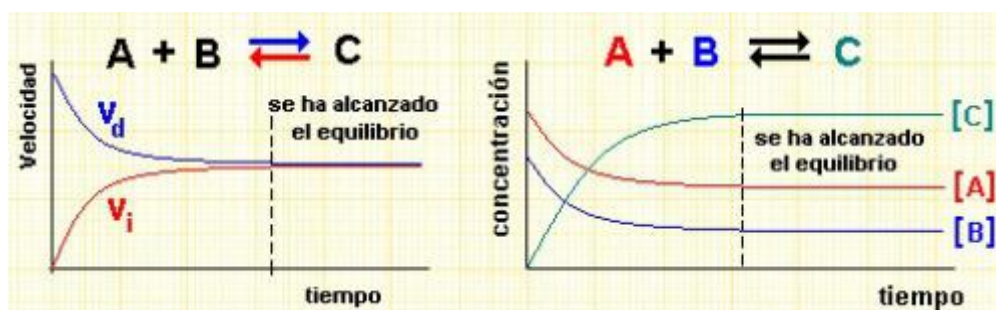
Esta definición de reacción química hace suponer que el proceso progresa de los reactivos hacia los productos, y que se detiene cuando se agota el reactivo que se encuentra en menor proporción. Este tipo de reacciones se denominan irreversibles.

Como ejemplo de reacciones irreversibles tenemos las siguientes:

$\text{Zn}_{(s)} + 2 \cdot \text{HCl}_{(ac)} \rightarrow \text{ZnCl}_{2(ac)} + \text{H}_{2(g)}$ <p>El hidrógeno gaseoso se escapa de la disolución lo que desplaza el equilibrio hacia la derecha continuamente.</p>	$2 \cdot \text{KI}_{(ac)} + \text{Pb}(\text{NO}_3)_{2(ac)} \rightarrow \text{PbI}_{2(s)} + 2 \cdot \text{KNO}_{3(ac)}$ <p>El <math>\text{PbI}_{2(s)}</math> (sal muy insoluble) precipita, desaparece de la disolución, esto hace que el equilibrio se desplace hacia la derecha continuamente.</p>
--	---

Sin embargo, en otras ocasiones sucede que a medida que los productos van haciendo su aparición en la reacción, tanto mayor es su capacidad para reaccionar entre sí generando de nuevo los reactivos. Cuando esto es posible en una reacción química, se dice que es reversible y se representa mediante una doble flecha, indicando así que la reacción puede llevarse a efecto tanto en un sentido como en el otro.

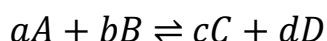
Cada proceso posee una velocidad propia que va variando con el tiempo. La reacción directa es el paso de los reactivos a productos mientras que la reacción inversa es el paso de productos a reactivos. Así, en los comienzos, la velocidad de la reacción directa es mucho mayor que la de la reacción inversa, debido a la diferencia de concentraciones entre reactivos y productos, pero a medida que éstos últimos se van formando, los reactivos van desapareciendo, con lo cual ambas velocidades se aproximan hasta hacerse iguales. A partir de tal instante sucede como si la reacción estuviera detenida, pues las proporciones de reactivos y productos se mantienen constantes. Se dice entonces que se ha alcanzado el equilibrio químico.



El equilibrio químico tiene un carácter dinámico, ya que la reacción no se paraliza, sino que ocurre en ambos sentidos con la misma velocidad, manteniéndose las concentraciones de reactivos y productos constantes, aunque no tienen por qué ser iguales.

**CONSTANTE DE EQUILIBRIO:**

Vamos a estudiar el equilibrio desde el punto de vista cinético, es decir, teniendo en cuenta las velocidades de reacción. Para la reacción elemental:



La velocidad de la reacción directa es:

$$v_{directa} = k_d \cdot [A]^a \cdot [B]^b$$

La velocidad de la reacción inversa es:

$$v_{inversa} = k_i \cdot [C]^c \cdot [D]^d$$

Como estamos en un equilibrio químico, las velocidades de las reacciones directa e inversa son iguales:

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

Despejando nos queda que:

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

Dado que  $k_d$  y  $k_i$  son constantes, su cociente también lo será. Este cociente se denomina constante de equilibrio,  $k_c$

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

Ponemos el subíndice  $c$  porque se trata de una constante referida a las concentraciones.

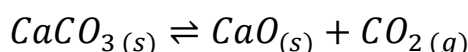
La ley de acción de masas nos dice que en una reacción elemental en equilibrio, el producto de las concentraciones de los productos elevadas a sus respectivos coeficientes estequiométricos, dividido entre el producto de las concentraciones de los reactivos elevadas a sus respectivos coeficientes estequiométricos, es igual a una constante, llamada constante de equilibrio, que es función de la temperatura.

Las concentraciones se expresan en moles por litro, tanto en fase gaseosa como en disolución. En el caso de reacciones heterogéneas, las sustancias sólidas no aparecen en la expresión de la constante de equilibrio ya que no influyen en la constante de velocidad.

La constante de equilibrio es independiente de las concentraciones iniciales de reactivos y productos; solo depende de la temperatura.

#### Características de la constante de equilibrio:

- La constante de equilibrio solo depende de la temperatura.
- La constante de equilibrio es independiente de las cantidades iniciales de reactivos y productos.
- Para reacciones heterogéneas las sustancias sólidas no aparecen en la expresión de la constante de equilibrio, ya que no influyen en la constante de velocidad. Ejemplo:



$$K_c = [CO_2]$$

- Si los coeficientes de una reacción reversible se multiplican por un número  $n$ , el valor de la nueva constante de equilibrio es igual al de la anterior elevado al exponente  $n$  ( $K'_c = K_c^n$ ).
- Si se invierte el orden de los reactivos y de los productos en una reacción reversible, la nueva constante de equilibrio es igual al valor inverso de la constante de equilibrio anterior ( $K'_c = \frac{1}{K_c}$ ).

#### Cociente de reacción:

Para una reacción en la que no se haya conseguido alcanzar el equilibrio no podemos hablar de constante de equilibrio, pero sí que hay una relación en cada momento entre las concentraciones de los productos y reactivos. Esto es lo que se conoce como cociente de reacción y su expresión matemática viene dada por:

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

Donde las concentraciones de reactivos y productos aún no se encuentran en el equilibrio. El cociente de reacción es útil para determinar hacia donde se desplazará la reacción, mediante la comparación de su valor con el de la constante de equilibrio.

Analizando la variación del cociente de reacción podemos llegar a las siguientes conclusiones:

- Si  $Q_c = k_c \rightarrow$  La reacción está en equilibrio.
- Si  $Q_c > k_c \rightarrow$  Hay mayor cantidad de productos de la que debería haber (situación de equilibrio), por lo que la reacción se desplazará consumiendo productos a favor de reactivos.
- Si  $Q_c < k_c \rightarrow$  Hay menor cantidad de productos de la que debería haber (situación de equilibrio), por lo que la reacción se desplazará consumiendo reactivos a favor de productos.

### Grado de disociación:

Al producirse una reacción de forma reversible, solo un porcentaje del reactivo habrá reaccionado, mientras que el resto habrá quedado sin reaccionar.

El grado de disociación,  $\alpha$ , nos indica la cantidad en tanto por uno de reactivo que habrá reaccionado. Es igual al cociente entre la cantidad de reactivo que ha reaccionado y la cantidad de reactivo inicial.

$$\alpha = \frac{\text{moles de reactivo que han reaccionado}}{\text{moles de reactivo iniciales}} = \frac{x}{n_0}$$

Si multiplicamos el cociente anterior por 100, obtendremos el grado de disociación,  $\alpha$ , expresado en tanto por ciento (%), lo que nos puede dar una idea de la evolución del equilibrio.

### Equilibrio entre gases. Constante de equilibrio en función de las presiones parciales:

En las reacciones donde intervienen gases, las presiones parciales de los reactivos y de los productos son proporcionales a sus concentraciones. La expresión de la constante de equilibrio para estas reacciones puede, por tanto, escribirse utilizando presiones parciales en lugar de concentraciones.

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

### Relación entre $k_c$ y $k_p$ :

Suponiendo que los gases que intervienen en la reacción cumplen la ley de los gases ideales:

$$p_i \cdot V_i = n_i \cdot R \cdot T \Rightarrow p_i = \frac{n_i}{V_i} \cdot R \cdot T \Rightarrow p_i = C_i \cdot R \cdot T$$

Sustituyendo las presiones parciales en la expresión de  $k_p$  obtenemos:

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



$$k_p = k_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n}$$

Siendo  $\Delta n$  la variación de los moles gaseosos.

## MODIFICACIONES EXTERNAS DE LOS EQUILIBRIOS:

Modificar una o más variables de un sistema en equilibrio puede provocar un cambio en este. Estos cambios fueron estudiados por el químico francés Henri Le Châtelier.

Principio de Le Châtelier: *cuando se somete un sistema en equilibrio a una modificación de la concentración de las especies reaccionantes, de la presión o de la temperatura, el sistema responde alcanzando un nuevo equilibrio que contrarresta parcialmente el efecto de la modificación.*

### Cambios en la concentración:

Si en un sistema en equilibrio químico se aumenta la concentración de los reactivos (o disminuye la concentración de los productos), el equilibrio se desplazará hacia la derecha a fin de provocar la transformación de aquéllos en productos y recuperar así la situación inicial. El proceso inverso provocará un desplazamiento en sentido opuesto.

### Cambios en la temperatura:

Al aumentar la temperatura de un sistema en equilibrio, este se desplaza en el sentido en que absorbe calor, esto es, se favorece la reacción endotérmica. Inversamente, si se disminuye la temperatura se favorece la reacción exotérmica que desprende calor.

Por ejemplo, la reacción:  $2 \cdot NO_2(g) \rightleftharpoons N_2O_4(g) + Q$  ;  $\Delta H^0 = -60 \text{ kJ/mol}$

Se trata de una reacción exotérmica, por lo que un aumento de la temperatura desplazará el equilibrio en el sentido de la reacción inversa (formación del  $NO_2$ ), pues es en el que absorbe calor. La reacción directa se verá favorecida por un enfriamiento, pues en este sentido se desprende calor.

Recuerda que al variar la temperatura de un sistema el valor de la constante de equilibrio cambiará.

### Cambios en la presión:

Al aumentar la presión de un sistema en equilibrio, este se desplazará en el sentido en que se disminuya la presión, es decir, hacia donde haya menor número de moles gaseosas.

Por ejemplo, para la reacción:  $2 \cdot NO_2(g) \rightleftharpoons N_2O_4(g)$

Un aumento de la presión desplazará el equilibrio en el sentido de la reacción directa (formación del  $N_2O_4$ ), pues es en el que se disminuye el número de moléculas, y por tanto ejercerán una presión menor sobre el recipiente.

Si añadimos un gas inerte manteniendo el volumen constante aumentará la presión total, pero no así las presiones parciales de los distintos gases, por lo que esta adición no tendrá ningún efecto sobre el equilibrio.

### Cambios en el volumen:

Dado que a temperatura constante la presión y el volumen son inversamente proporcionales, un aumento del volumen produce una disminución de la presión, por lo que el sistema se desplazará en el sentido de contrarrestar dicha modificación, o sea, aumentando la presión, esto es, se desplazará hacia donde haya mayor número de moles gaseosas.

### Adición de un catalizador:

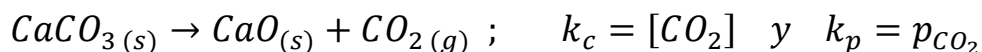
Un catalizador rebaja la energía de activación, pero lo hace de la misma forma tanto para la reacción directa ( $E_a$ ) como para la inversa ( $E'_a$ ), por lo que no afecta al equilibrio de reacción; lo único que puede provocar es que se alcance antes.

**EQUILIBRIOS HETEROGÉNEOS:**

Hasta ahora, hemos explicado los equilibrios químicos para reacciones homogéneas, es decir, aquellas en las que los reactivos y productos se encuentran en la misma fase, pero también puede darse el caso de que los equilibrios se produzcan entre sustancias que se encuentran en diferentes fases. Este tipo de equilibrios reciben el nombre de equilibrios heterogéneos.

Para los equilibrios heterogéneos, en la expresión de  $k_c$  y  $k_p$  se pueden englobar los términos asociados a las sustancias sólidas y líquidos puros, ya que se pueden considerar constantes. En la expresión de la constante de equilibrio solamente se incluirán sustancias gaseosas y en disolución.

Por ejemplo:

**Producto de solubilidad:**

Cuando se obtiene una disolución saturada de una sal poco soluble se establece un equilibrio entre los iones disueltos y la sal sólida que queda sin disolver. Por ejemplo, para el caso del  $PbI_2$  se establece el siguiente equilibrio:



Al ser un equilibrio heterogéneo, solo intervienen en la constante las especies que están en disolución:

$$k_c = [Pb^{2+}] \cdot [I^-]^2$$

La constante de equilibrio de una sal en disolución se denomina producto de solubilidad,  $k_{ps}$

$$k_{ps} = [Pb^{2+}] \cdot [I^-]^2$$

Se define solubilidad a la máxima cantidad de una sustancia que se puede disolver en un determinado volumen de disolvente a la temperatura considerada. En este caso la concentración del precipitado que se haya en disolución coincide con su solubilidad, por lo que podemos relacionar la solubilidad y el producto de solubilidad. Para el  $PbI_2$  tenemos que:

$$k_{ps} = s \cdot (2s)^2 = 4s^3$$

Conociendo  $k_{ps}$  podremos conocer la solubilidad (expresada en  $mol/L$ ) y viceversa.

**Producto iónico:**

Para una reacción en la que no se haya conseguido alcanzar el equilibrio no podemos hablar de constante de equilibrio, pero sí que hay una relación en cada momento entre las concentraciones de los iones en disolución. Esto es lo que se conoce como producto iónico (lo que era el cociente de reacción en los equilibrios homogéneos) y para el caso que nos atañe de la sal de yoduro de plomo(II) su expresión matemática viene dada por:

$$Q = [Pb^{2+}] \cdot [I^-]^2$$

Donde las concentraciones de los iones en disolución aún no se encuentran en el equilibrio. El producto iónico es útil para determinar hacia dónde se desplazará la reacción, mediante la comparación de su valor con el del producto de solubilidad.

Analizando la variación del producto iónico podemos llegar a las siguientes conclusiones:

- Si  $Q = k_{ps}$  → La reacción está en equilibrio.
- Si  $Q > k_{ps}$  → Se trata de una disolución sobresaturada y el exceso de sal precipitará hasta que  $Q = k_{ps}$ . Es la condición necesaria para que una sal precipite.
- Si  $Q < k_{ps}$  → Se trata de una disolución insaturada y se podrá disolver más sólido. Es la condición necesaria para que una sal se disuelva.

### Factores que modifican el equilibrio de solubilidad. Efecto del ion común:

Sea una disolución saturada de una sal poco soluble, si se añade un ion común a la disolución, se producirá un aumento en la concentración de los iones disueltos, por lo que según el principio de Le Châtelier el equilibrio se desplazará en el sentido de contrarrestar dicha modificación, es decir, hacia la formación de la sal poco soluble.

*“La solubilidad de un compuesto poco soluble disminuye en presencia de un segundo soluto que proporcione un ion común”.*

### Precipitación selectiva:

En las reacciones de precipitación, las diferencias en las solubilidades de las sustancias permiten la precipitación selectiva, es decir, la precipitación de una sustancia en condiciones que no precipiten otras.

Por ejemplo, para 50 mL de una disolución que tiene una  $[Cl^-] = 0,01 M$  y  $[Br^-] = 0,01 M$ , si añadimos sobre esta disolución otra de nitrato de plata,  $AgNO_3(ac)$ , se puede conseguir la precipitación selectiva de los aniones bromuro, siempre y cuando se añada una cantidad muy pequeña de nitrato de plata, cantidad que se puede calcular considerando los  $k_{ps}$  de cada uno de los compuestos:

- La concentración de plata necesaria para el inicio de precipitación del cloruro de plata será:

$$k_{ps}(AgCl) = 1,8 \cdot 10^{-10} M^2 = [Ag^+] \cdot [Cl^-] = [Ag^+] \cdot (0,01 M)$$

$$[Ag^+] = \frac{1,8 \cdot 10^{-10}}{0,01} = 1,8 \cdot 10^{-8} M$$

- La concentración de plata necesaria para el inicio de precipitación del bromuro de plata será:

$$k_{ps}(AgBr) = 5 \cdot 10^{-13} M^2 = [Ag^+] \cdot [Br^-] = [Ag^+] \cdot (0,01 M)$$

$$[Ag^+] = \frac{5 \cdot 10^{-13}}{0,01} = 5 \cdot 10^{-11} M$$

Para conseguir la precipitación selectiva del anión bromuro tendremos que añadir una disolución de nitrato de plata cuya concentración se encuentre en los siguientes márgenes:

$$1,8 \cdot 10^{-8} M > [AgNO_3] > 5 \cdot 10^{-11} M$$

En la práctica hay que tener en cuenta que conforme se vaya formando la sal bromuro de plata irán desapareciendo los aniones bromuro de la disolución, por lo que cada vez se requerirá una mayor concentración de ion plata para conseguir la precipitación de la sal bromuro de plata, así que para evitar que precipiten los dos iones a la vez no se podrá precipitar el 100 % de los iones bromuro presentes en la disolución.

La precipitación selectiva tiene muchas aplicaciones en el análisis de sustancias y en la eliminación de sustancias no deseadas.