

Tema 5. Equilibrio Químico

- Ley de Acción de masas. Constante de equilibrio.
- Cociente de reacción.
- Características del equilibrio químico.
- Formas de expresar las constantes de equilibrio y relaciones entre ellas.
- Grado de disociación.
- Principio de Le Chatelier:
 - a) Influencias de la temperatura.
 - b) Influencia de la presión.
 - c) Influencia de la concentración.
- Equilibrios Heterogéneos: Solubilidad y factores de los que depende.
- Relación entre Solubilidad y producto de solubilidad.
- Factores que afectan a la solubilidad de los precipitados:
 - a) Efecto ión común.
 - b) Efecto del pH.
 - c) Formación de complejos estables.
 - d) Procesos redox.

Ley de Acción de masas. Constante de equilibrio.

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

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

La constante de equilibrio, juega en las reacciones reversibles el mismo papel que el reactivo limitante en las reacciones irreversibles, ya que condiciona la concentración tanto de los reactivos como de los productos en el equilibrio.

La constante de equilibrio K_c no tiene unidades y depende de la temperatura. Las concentraciones tanto de productos como de los reactivos se expresan como concentraciones Molares.

El valor de la constante de equilibrio nos da una idea de la extensión en que ha tenido lugar la reacción.

- Si $K_c \geq 1$ la mayoría de los reactivos se ha convertido en productos.
- Si $K_c \leq 1$ la mayoría de los reactivos quedan sin reaccionar.

Cociente de reacción

Es una expresión similar a la constante de equilibrio, que nos informa en cada momento del desarrollo de la reacción. En la expresión del cociente de reacción no se emplean concentraciones de equilibrio de reactivos y productos, sino de las concentraciones instantáneas de la misma.

- Si $Q = K_c$ el sistema se encuentra en equilibrio.
- Si $Q \leq K_c$ se favorecerá la reacción hacia la derecha formando productos.
- Si $Q \geq K_c$ se favorecerá la reacción de descomposición de los productos formados en los reactivos de partida (de derecha a izquierda).

Características del Equilibrio

El equilibrio es una situación de equilibrio dinámico, que se aplican a las reacciones reversibles. Tanto la reacción directa como la inversa, tienen lugar simultáneamente y cuando se alcanza el equilibrio, ocurren a la misma velocidad. En el equilibrio $\Delta G = 0$.

Cuando se alcanza el equilibrio no varían ni las concentraciones de los productos ni la de los reactivos, ni sus propiedades macroscópicas como la presión de vapor.

La temperatura es una variable fundamental que controla el equilibrio. La constante de equilibrio K_c depende de la temperatura, de la expresión de la reacción y de su ajuste estequiométrico.

Formas de expresar la constante de Equilibrio y sus relaciones entre ellas

Sea la reacción reversible: $a A + b B \rightleftharpoons c C + d D$

$$K_p = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} ; \quad K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} ; \quad K_x = \frac{X_C^c \cdot X_D^d}{X_A^a \cdot X_B^b}$$

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n} ; \quad K_p = K_x P^{\Delta n}$$

Grado de disociación

El grado de disociación es el tanto por uno de las moléculas disociadas.

$$\alpha = \frac{x}{c} = \frac{\text{n}^\circ \text{ de moles disociados}}{\text{n}^\circ \text{ total de moles iniciales}}$$

Relación de la Kp con la temperatura

Ecuación de Van't Hoff:
$$\ln \frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Si la reacción es **endotérmica** $\Delta H \geq 0$ un aumento de temperatura $T_1 \geq T_2$ favorece la reacción, mientras que si la reacción es **exotérmica** $\Delta H \leq 0$, un aumento de temperatura entorpece la reacción, o bien favorece la reacción inversa.

Principio de Le Chatelier

Si un sistema que se encuentra en equilibrio, se altera por la modificación de factores externos (presión, concentración o temperatura) el sistema reacciona en contra de esa modificación externa y en el sentido de restablecer el equilibrio.

Efecto de la temperatura

Es la única variable que además de modificar el equilibrio cambia la constante de equilibrio.

Los aumentos de temperatura, favorecen los procesos endotérmicos, y las disminuciones de temperatura los procesos exotérmicos.

Efecto de la presión

Una variación de presión solo afecta a aquellos equilibrios en los que $\Delta n \neq 0$.

Si aumenta la presión, para compensarlo el equilibrio se desplaza hacia donde disminuye el volumen y por tanto el número de moles. En sistemas heterogéneos solo tienen en cuenta el incremento en el número de moles gaseosos.

Efecto de la concentración

Si aumenta la concentración de alguno de los reactivos, como disminuiría K_c , para compensarlo se desplaza hacia la formación de productos. Un aumento

en la concentración de productos, produciría un aumento en K_c , para evitarlo el equilibrio se desplaza hacia la descomposición de productos, y el aumento en la concentración de los reactivos.

Equilibrios heterogéneos

Una disolución saturada es aquella que no admite más soluto.

Solubilidad es la concentración de una disolución saturada expresada en gramos/litro o en moles/litro. La solubilidad depende de la naturaleza de las sustancias y de la temperatura.

Una sustancia se considera soluble cuando la concentración de su disolución saturada es mayor de 0,01 moles/litro.

Factores de los que depende la solubilidad

Nos referiremos a compuestos iónicos y a disoluciones acuosas.

- **Temperatura:** un aumento de temperatura facilita la movilidad iónica y por tanto la solubilidad.
- **Factor energético:** para disolver un compuesto iónico hay que vencer a la energía reticular. Un compuesto se disuelve cuando la energía de hidratación es mayor que la energía reticular.
- **Factor entrópico:** la disolución de una sustancia lleva consigo un aumento del desorden del sistema y por tanto un aumento de la entropía.

Relación entre la Solubilidad y el Producto de Solubilidad

Sea una sal poco soluble del **tipo AB**: $\text{AgCl (s)} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ \text{(aq)} + \text{Cl}^- \text{(aq)}$
 $s \qquad \qquad \qquad s \qquad \qquad \qquad s$

$$K_c = \frac{(\text{Ag}^+)(\text{Cl}^-)}{\text{AgCl(s)}} \quad \text{de donde} \quad K_s = K_c (\text{AgCl (s)}) = (\text{Ag}^+) (\text{Cl}^-) = s^2$$

Si la sal poco soluble es del **tipo AB₂**: $\text{Ag}_2\text{CrO}_4 \rightleftharpoons 2 \text{Ag}^+ + \text{CrO}_4^{2-}$
 $s \qquad \qquad \qquad 2s \qquad \qquad \qquad s$

$$K_s = (\text{Ag}^+)^2 (\text{CrO}_4^{2-}) = (2s)^2 s = 4s^3.$$

La relación entre la solubilidad y el producto de solubilidad como acabamos de ver depende de la estequiometría de la sal o del hidróxido poco soluble.

Si la $(Ag^+) (CrO_4^{2-}) \leq K_s$ no precipita mientras que si la $(Ag^+) (CrO_4^{2-}) \geq K_s$ precipita.

Factores que afectan a la solubilidad de los precipitados

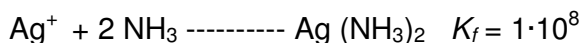
A. Efecto ión común: como aumenta la concentración del ión común y dado que K_s deberá permanecer constante, debe disminuir la concentración del otro ión y por tanto la solubilidad.

B. Efecto del pH

Sea una sal poco soluble $AB (s) \rightleftharpoons A^- + B^+$ un aumento de la acidez se produce en el siguiente equilibrio $HA \rightleftharpoons A^- + H^+$.

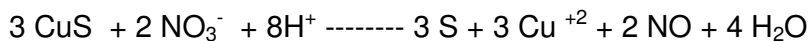
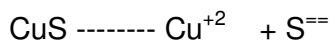
Para una K_a pequeña, la concentración de A^- disminuye para formar AH . Para compensarlo aumentará la solubilidad produciendo A^- . Con una base débil el proceso sería similar.

C. Formación de un complejo estable: los precipitados de sales de plata se disuelven fácilmente en presencia de NH_3 .



La reacción de formación del complejo se desplaza hacia la derecha, por lo que el precipitado de $AgCl$ acaba disolviéndose.

D. Proceso redox



Como el S^{2-} se oxida a S^0 por el HNO_3 , al disminuir la concentración de sulfuro, aumenta la solubilidad, y el equilibrio se desplaza hacia la derecha.