Contenido

[1. Ley de acción de masas. Constante de equilibrio, KC 2](#_Toc162183369)

[2. Propiedades de las constantes de equilibrio 2](#_Toc162183370)

[2.1. KC de una reacción inversa 2](#_Toc162183371)

[2.2. KC de una combinación de varias reacciones 2](#_Toc162183372)

[3. Cociente de reacción 3](#_Toc162183373)

[3.1. Predicción del sentido de la reacción 3](#_Toc162183374)

[4. Procedimiento de resolución de problemas 3](#_Toc162183375)

[4.1. Procedimiento de resolución de problemas con concentraciones 3](#_Toc162183376)

[4.2. Procedimiento de resolución de problemas con moles 4](#_Toc162183377)

[5. Grado de disociación α 4](#_Toc162183378)

[6. Constante de equilibrio KP para gases 5](#_Toc162183379)

[6.1. Relación entre KC y KP 5](#_Toc162183380)

[6.2. Cociente de reacción con presiones 6](#_Toc162183381)

[7. Relación entre la energía libre de Gibbs de una reacción y la KP 6](#_Toc162183382)

[7.1. Relación entre la energía libre de Gibbs y KP en el equilibrio 6](#_Toc162183383)

[8. Factores que afectan al equilibrio 6](#_Toc162183384)

[8.1. Principio de Le Châtelier. Predicción cualitativa 6](#_Toc162183385)

[8.1.1. Variación de la presión. 7](#_Toc162183386)

[8.1.2. Variación del volumen 7](#_Toc162183387)

[8.1.3. Variación de la temperatura 7](#_Toc162183388)

[8.2. Predicción cuantitativa de la variación de la temperatura. Ecuación de Van’t Hoff 7](#_Toc162183389)

[9. Producto de solubilidad KPS 7](#_Toc162183390)

[9.1. Solubilidad, s 8](#_Toc162183391)

[9.2. Producto de solubilidad 8](#_Toc162183392)

[9.3. Procedimiento de cálculo con tabla de equilibrio 8](#_Toc162183393)

[9.4. Tipos de disolución 8](#_Toc162183394)

[9.5. Ion común 9](#_Toc162183395)

# Ley de acción de masas. Constante de equilibrio, KC

Supongamos la siguiente reacción química elemental, su reacción inversa y sus respectivas ecuaciones de velocidad:

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |

Supongamos que al principio de la reacción solo se tiene A y B. En este momento la velocidad de la reacción directa es máxima ya que las concentraciones de A y B serán máximas y la velocidad de la reacción inversa, será 0. Según la reacción avance, la velocidad directa disminuirá y la velocidad inversa aumentará. Llegará un momento en el que ambas velocidades se igualen. En ese momento la reacción habrá alcanzado el equilibrio:

A continuación, se puede pasar a un lado las constantes de velocidad y al otro lado las concentraciones:

El término Kdirecta/Kinversa, se integra en una sola constatne, llamada KC y por lo tanto queda definido de la siguiente manera:

En la expresión anterior, solo se tienen en cuenta aquellos reactivos o productos cuya concentración varíe; los sólidos o los líquidos no se incluyen porque su concentración no varía, sin embargo, los sólidos en disolución si pueden varíar y por lo tanto, estos sí se incluyen en la ecuación de la constante KC.

# Propiedades de las constantes de equilibrio

## KC de una reacción inversa

Si se tiene una reacción:

La reacción inversa tiene constante de equilibrio inversa:

## KC de una combinación de varias reacciones

Si se tienen las reacciones:

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |

Se pide calcular la KC’ de la ecuación combinación de las anteriores: 2·ec1+3·ec2

# Cociente de reacción

El cociente de reacción se calcula igual que la constante de equilibrio en instantes cualesquiera diferentes de los de equilibrio:

## Predicción del sentido de la reacción

La comparación entre KC y QC va a determinar el sentido de la reacción de acuerdo con la siguiente tabla.

|  |  |
| --- | --- |
| QC<KC | Sentido directo |
| QC=KC | Equilibrio |
| QC>KC | Sentido inverso |

# Procedimiento de resolución de problemas

Todos los problemas tienen una metodología similar. Hay 2 maneras de trabajar los equilibrios: con concentraciones o con moles. A continuación, se van a ver ambas con unos ejemplos.

## Procedimiento de resolución de problemas con concentraciones

*Dada la reacción genérica: N2O4🡪2NO2*

*La concentración inicial de N2O4 es 5,10 M y de NO2, 0,20 M. Una vez alcanzado el equilibrio la concentración de NO2 es 0,50 M.*

1. Determinar KC
2. Determinar QC al principio de la reacción
3. Determinar KC
4. Realizar una tabla donde representemos o bien los moles o bien las concentraciones. En este caso, como el enunciado da las concentraciones se hará una tabla con concentraciones.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | N2O4 | 🡪 | 2NO2 |
| Inicio | 5,10 |  | 0,20 |
| Reacción (1) | -x |  | +2·x |
| Equilibrio (2) | 5,10-x |  | 0,20+2·x |

(1) En la reacción no se sabe cuanto va a reaccionar, por eso se pone x multiplicado por el coeficiente estequiométrico de cada sustancia. Los reactivos como desaparecen están negativo y los productos positivos.

(2) En este paso se suma la concentración inicial y las concentraciones de reacción.

1. Dado que el enunciado nos dice que la concentración en el equilibrio de NO2 es 0,50 M.
2. Ahora que se conoce el valor de x podría reescribirse la tabla sustituyendo la x.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | N2O4 | 🡪 | 2NO2 |
| Inicio | 5,10 |  | 0,20 |
| Reacción (1) | -0,15 |  | +2·0,15 |
| Equilibrio (2) | 4,95 |  | 0,50 |

1. En este paso ya se podría calcular KC con los valores de equilibrio de la tabla.

1. Determinar QC al principio de la reacción.

QC es el mismo cálculo que KC pero para cualquier instante de la reacción, mientras que KC es solo para el estado de equilibrio.

Como se ve QC<KC, por tanto a el sentido de la reacción es hacia la derecha.

## Procedimiento de resolución de problemas con moles

El siguiente ejemplo está extraído del ejercicio 2 del examen de mayo de 2012:

*Sea el sistema en equilibrio: N2 (g) +O2 (g) ↔ 2NO (g) que contiene 0,0240 moles de N2 y 0,0631 moles de O2 y 0,00115 moles de NO en un recipiente de 1 litro a 2200 K. Calcular KC y QC al comienzo de la reacción.*

1. Realizar una tabla donde representemos o bien los moles o bien las concentraciones. En este caso, como el enunciado da los moles y el volumen, podría hacer la tabla con los moles o dividirlos entre los litros totales y con ellos trabajar con concentraciones como en el ejemplo anterior. Se va a trabajar en este caso con moles.

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
|  | N2 | O2 | 🡪 | 2NO |
| Inicio | No se especifica | No se especifica |  | No se especifica |
| Reacción (1) | -x | -x |  | +2x |
| Equilibrio (2) | 0,0240 | 0,0631 |  | 0,00115 |

(1) En la reacción no se sabe cuánto va a reaccionar, por eso se pone x multiplicado por el coeficiente estequiométrico de cada sustancia. Los reactivos como desaparecen están en negativo y los productos positivos.

(2) A diferencia del ejemplo anterior ahora se conocen todas las concentraciones de equilibrio por lo que no habrá que calcular x.

1. En este caso, el cálculo de KC ya sale directamente. Únicamente como paso previo hay que darse cuenta de que la fórmula de KC lleva concentraciones no moles, por lo que habría que calcularlas dividiendo entre el volumen.
2. Ahora se podría calcular KC con la fórmula:

# Grado de disociación α

Este coeficiente se usará exclusivamente en reacciones de disociación:

Notar que el coeficiente estequiométrico de A es 1. Esto es algo que se puede hacer ajustando la reacción.

El grado de disociación es el tanto por uno del reactivo que desaparece.

Para resolver problemas con el grado de disociación realizando tablas de equilibrio hay que tener en cuenta que las concentraciones de la sustancia que se disocia serán:

|  |  |
| --- | --- |
| Cantidad disociada: α·concentración inicial | Cantidad sin disociar: (1-α)·concentración inicial |

Veamos un ejemplo genérico de como proceder con las tablas de equilibrio para la reacción:

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
|  | A | 🡪 | B | D |
| Inicio | C0 |  | [B]0 | [D]0 |
| Reacción (1) | -α·C0 |  | +b·α·C0 | +d·α·C0 |
| Equilibrio (2) | (1-α)·C0 |  | [B]0+b·α·C0 | [D]0+d·α·C0 |

# Constante de equilibrio KP para gases

En la medida en que las presiones parciales de los gases son proporcionales a su cantidad de moles y por tanto proporcional a sus concentraciones, se define la constante de equilibrio KP para una reacción genérica:

## Relación entre KC y KP

|  |  |
| --- | --- |
|  | R: constante de los gases, R  T: temperatura en grados Kelvin.  ∆n: coeficientes estequiométricos de los productos-coeficientes estequiométricos de los reactivos. |

|  |
| --- |
| Demostración  Para la reacción:  Como la presión parcial se puede calcular con la ecuación de los gases:  Se puede sustituir esa expresión de la presión parcial en la fórmula de KP: |

## Cociente de reacción con presiones

Al igual que con las concentraciones, se podía calcular el cociente de reacción QC para determinar el sentido de la reacción, con las presiones también se puede calcular QP usando los valores de las presiones parciales en situaciones distintas al equilibrio:

# Relación entre la energía libre de Gibbs de una reacción y la KP

Supongamos una reacción que se deja que alcance el equilibrio. Mientras no alcance el equilibrio, la energía libre de Gibbs estará variando constantemente, sin embargo, cuando alcance el equilibrio, la energía libre de Gibbs se estabilizará en un valor fijo.

La variación de la energía libre de Gibbs de una reacción entre 2 estados se puede calcular con la siguiente fórmula:

|  |  |
| --- | --- |
|  | ∆G: variación molar de la energía libre de Gibbs.  ∆G0: variación molar de la energía libre de Gibbs en condiciones estándar.  R: constante de los gases, R  T: temperatura en grados K. |

## Relación entre la energía libre de Gibbs y KP en el equilibrio

|  |
| --- |
| Demostración  En la ecuación vista en el apartado 7, al aplicarla a una situación de equilibrio se sustituye ∆G por 0 y QP por KP: |

Con esta fórmula se podría calcular KP:

# Factores que afectan al equilibrio

## Principio de Le Châtelier. Predicción cualitativa

Cuando un sistema en equilibrio ve variadas las condiciones de la concentración de las sustancias, la presión, el volumen o la temperatura, el equilibrio se rompe y la reacción evoluciona hacia la búsqueda de un nuevo equilibrio. El principio de Le Châtelier afirma que en la búsqueda del nuevo equilibrio la reacción se desplaza en el sentido en que se opone a los cambios en las condiciones que hicieron que se rompiera el equilibrio.

Se dice que la reacción es conservadora porque se opone a los cambios que le hicieron perder el equilibrio: si aumenta la presión, tenderá a deshacerse de moles gaseosos para disminuir la presión e intentar volver al punto original; si aumenta la T, tenderá al sentido de la reacción endotérmica para absorber el calor excedente y que la T se mantenga como inicialmente.

### Variación de la presión.

Pongamos el ejemplo de la reacción:

N2O4 (g) ↔ 2NO2 (g).

Si se comprime el recipiente donde están contenidas las sustancias, aumentando con ello la presión, se rompe el equilibrio. La reacción se va a oponer a ese aumento de presión y tenderá hacia la izquierda porque es donde menos moles gaseosos hay y por lo tanto así conseguirá reducir la presión.

### Variación del volumen

En realidad, el efecto de variar el volumen es en definitiva el opuesto al de variar la presión ya que, si se aumenta el volumen, se disminuye la presión y viceversa. De modo que se analizan del mismo modo.

Pongamos ahora que se aumenta el volumen de la reacción del ejemplo del apartado 8.1.1. Al aumentar el volumen, va a disminuir la presión y por lo tanto la reacción se va a oponer a esa disminución tendiendo hacia la derecha porque es donde más moles gaseosos hay.

### Variación de la temperatura

Suponer la reacción exotérmica genérica:

Si se aumenta la temperatura, se va a romper el equilibrio; la reacción se va a oponer a ese aumento de temperatura absorbiendo el calor excedente. Para ello tenderá hacia el lado en el que se produce la reacción endotérmica, es decir hacia la izquierda.

## Predicción cuantitativa de la variación de la temperatura. Ecuación de Van’t Hoff

La variación de la temperatura se puede determinar de manera exacta con la ecuación de Van’t Hoff. Lo que nos permite esta ecuación es calcular el valor de la constante de equilibrio para una temperatura determinada suponiendo que ya se conoce previamente el valor a otra temperatura de referencia (T1)

|  |  |
| --- | --- |
|  | K1: constante de equilibrio a la temperatura de referencia T1. Este valor se conoce previamente.  K2: es el nuevo valor de la constante de equilibrio que se desea calcular.  ∆H0 entalpía estándar de la reacción en KJ/mol.  T1: temperatura de referencia a la cual ya se conoce la constante de equilibrio previamente. En grados K.  T2: temperatura a la cual se desea conocer la nueva constante de equilibrio. En grados K |

# Producto de solubilidad KPS

Cuando una sal se disuelve en agua, no tiene por qué disolver toda la sal que se le añada; si se añade demasiada cantidad de sal es posible que el disolvente no pueda disolverla toda, por lo que el exceso de sal precipitaría en el fondo del recipiente.

En esa situación se produce un equilibrio entre la sal disuelta y la sal sin disolver. Este tipo de equilibrio presenta particularidades que hace que sea interesante estudiarlas por separado.

## Solubilidad, s

Es la cantidad máxima de sal que el disolvente puede disolver. Se da en forma de concentración.

## Producto de solubilidad

Si tiene una disolución sobresaturada con precipitado, se puede produce un equilibrio entre la sal disuelta y la sal que ha precipitado, por lo que se puede representar este equilibrio como la ecuación química de un equilibrio químico:

En esta situación de equilibrio, se puede calcular la constante de equilibrio:

En esta situación a la constante se la llamará producto de solubilidad y se escribirá como KPS. Como se vio en el apartado 1, los sólidos y líquidos no se incluyen en el cálculo de la constante, por eso no aparece ni la sal en estado sólido ni el agua. Teniendo en cuenta lo anterior, a efectos de cálculos de equilibrio de solubilidad se puede simplificar la ecuación anterior del siguiente modo:

## Procedimiento de cálculo con tabla de equilibrio

*EBAU 2021 Julio: El valor de la constante del producto de solubilidad a 25 ºC del carbonato de magnesio, MgCO3, es de 3,5x10-8. Calcule:*

1. *la solubilidad molar del carbonato de magnesio, en agua a 25 ºC*

Supongamos que inicialmente tenemos exactamente la máxima cantidad que se puede disolver, es decir, s.

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
|  | MgCO3 | 🡪 | Mg2+ | CO32- |
| Inicio | s |  | 0 | 0 |
| Reacción | -s |  | s | s |
| Equilibrio | 0 |  | s | s |

Una vez completada la tabla podemos obtener la expresión de KPS:

## Tipos de disolución

En función de la cantidad de soluto añadido, se dan 3 tipos de disoluciones:

* Disolución insaturada: se ha añadido menos sal de la que el disolvente es capaz de disolver. En este caso, toda la sal añadida se disolverá y no habrá precipitado en el fondo.
* Disolución saturada: la sal añadida a la disolución es la máxima que puede disolver. En este momento no habrá precipitado, pero si se añade un poco más de sal, sí precipitará.
* Disolución sobresaturada: la sal añadida es superior a la máxima. Todo el exceso precipitará.

## Ion común

Supongamos que tenemos una sal de AgCl en equilibrio de disolución:

A esta disolución le añadimos otra sal, por ejemplo, NaCl que también formará equilibrio:

De este modo, ambas sales disueltas tendrán un ion común el Cl-. Desde la perspectiva del AgCl, el equilibrio verá aumentada su concentración de Cl- rompiendo el equilibrio inicial. Por el principio de Le Châtelier, la reacción se va a oponer a ese aumento de iones Cl-, tendiendo hacia la formación de AgCl(s), es decir hacia la izquierda, provocando la formación de precipitado. En esta situación, la solubilidad bajará.

Se puede concluir que la adición de un ion común hace que la solubilidad, s, disminuya.