



Facultad de Ciencias Exactas y
Naturales y Agrimensura
Universidad Nacional del Nordeste



QUÍMICA GENERAL

***Carreras: Bioquímica, Profesorado en
Ciencias Químicas y del Ambiente y
Licenciatura en Ciencias Químicas***

UNIDAD IX. EQUILIBRIO QUIMICO

Concepto de equilibrio dinámico. Deducción de la constante de equilibrio desde el punto de vista cinético. Relación entre K_p y K_c . Cambio de K con la forma de la ecuación. Combinación de equilibrio. Principio de Le Chatelier. Equilibrio y catálisis. Equilibrio heterogéneo. Equilibrio iónico en solución acuosa. Grado de disociación. Producto de solubilidad.

LAS REACCIONES QUÍMICAS PUEDEN SER

IRREVERSIBLES



Recipiente abierto

REVERSIBLES



Recipiente cerrado

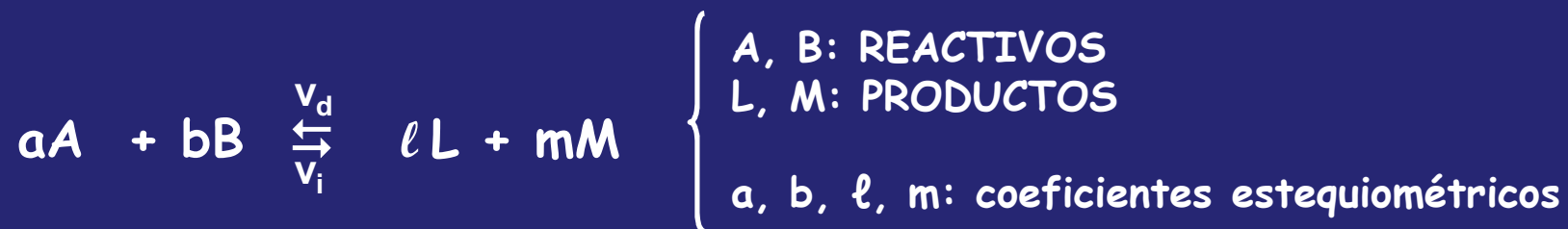
El equilibrio químico se alcanza, cuando las velocidades de las reacciones directa (v_d) e inversa (v_i) se igualan, y las concentraciones netas de reactivos y productos permanecen constantes.

El equilibrio químico es un **proceso dinámico**, porque ocurren simultáneamente dos procesos opuestos con la misma velocidad. La velocidad con la que se forman los productos a partir de los reactivos, es igual a la velocidad con la que los reactivos se forman a partir de los productos ($v_d = v_i$).

Características del Equilibrio Químico

- Para alcanzar el equilibrio la reacción debe ser reversible.
- El equilibrio químico es dinámico. Es decir, la reacción no se detiene en ningún momento (se siguen produciendo dos reacciones opuestas a la misma velocidad).
- En una reacción en equilibrio la P_v , el V , la T y la composición no se modifican con el transcurso del tiempo.
- La concentración de productos, $[P]$, y la concentración de reactivos, $[R]$, no se modifican con el tiempo.
- Para toda reacción en equilibrio hay una constante, llamada constante de equilibrio (K), la cual responde a una ecuación matemática sencilla.

Deducción de la Expresión de K a Partir de Datos Cinéticos



Ley de acción de masas de Guldberg-Waage: Establece que **la velocidad de una reacción homogénea a temperatura constante es directamente proporcional al producto de las concentraciones molares de los reactivos elevadas a una determinada potencia.**

$$\begin{array}{l} v_d = k.[A]^x.[B]^y \xrightarrow{\text{por simplicidad}} v_d = k.[A]^a.[B]^b \\ v_i = k'.[L]^x.[M]^y \xrightarrow{\text{por simplicidad}} v_i = k'.[L]^{\ell}.[M]^m \end{array}$$

$$\text{en el equilibrio } v_d = v_i \Rightarrow k.[A]^a.[B]^b = k'.[L]^{\ell}.[M]^m$$

$$\frac{k}{k'} = \frac{[L]^{\ell}.[M]^m}{[A]^a.[B]^b} \Rightarrow K_c = \frac{[L]^{\ell}.[M]^m}{[A]^a.[B]^b}; \quad [] : \text{Concentración molar, mol/l}$$

Ejercicios. Escriba la expresión matemática de K_c para las siguientes reacciones:



CONSTANTE EQUILIBRIO EN FUNCIÓN DE LAS PRESIONES PARCIALES: K_p



$$K_p = \frac{P_L^{\ell} \cdot P_M^m}{P_A^a \cdot P_B^b}$$

$$K_p = K_c(RT)^{\Delta n} \text{ Relación entre } K_p \text{ y } K_c$$

$$\Delta n = (\ell + m) - (a + b)$$

Ejercicio: Determine el valor de Δn y halle la relación entre K_p y K_c para las siguientes reacciones:



Equilibrio Heterogéneo

Cuando las sustancias en equilibrio están en dos o más fases distintas, dan origen a un equilibrio heterogéneo.

Equilibrio heterogéneo	Expresión de K_c	Expresión de K_p
$\text{CaCO}_3 (\text{s}) \leftrightarrow \text{CaO} (\text{s}) + \text{CO}_2 (\text{g})$	$K_c = [\text{CO}_2]$	$K_p = P_{\text{CO}_2}$
$2 \text{Hg} (\text{l}) + \text{O}_2 (\text{g}) \leftrightarrow 2 \text{HgO} (\text{s})$	$K_c = \frac{1}{[\text{O}_2]}$	$K_p = \frac{1}{P_{\text{O}_2}}$
$\text{FeO} (\text{s}) + \text{CO} (\text{g}) \leftrightarrow \text{Fe} (\text{s}) + \text{CO}_2 (\text{g})$	$K_c = \frac{[\text{CO}_2]}{[\text{CO}]}$	$K_p = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}}$
$\text{CO}_2 (\text{g}) + \text{C} (\text{s}) \leftrightarrow 2 \text{CO} (\text{g})$	$K_c = \frac{[\text{CO}]^2}{[\text{CO}_2]}$	$K_p = \frac{P_{\text{CO}}^2}{P_{\text{CO}_2}}$

Calcule la M de las sustancias: a) Agua ($\delta = 1 \text{ g/ml}$); b) Yodo ($\delta = 4,94 \text{ g/ml}$); c) Bromo ($\delta = 3,119 \text{ g/ml}$)

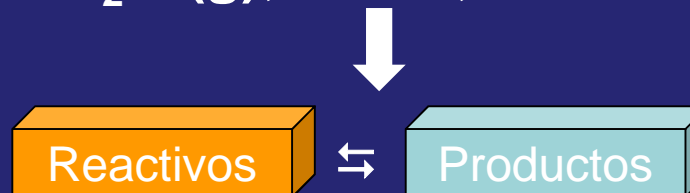
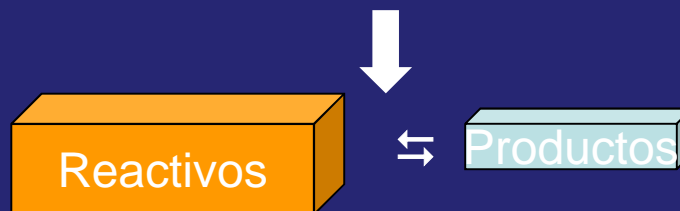
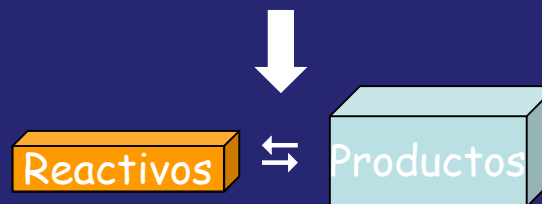
Ejercicios. Escriba la expresión de K_c para los siguientes equilibrios heterogéneos:

- $\text{Br}_2 (\text{l}) + \text{H}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{HBr} (\text{g})$
- $\text{SO}_3 (\text{g}) + \text{H}_2\text{O} (\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{ac})$
- $\text{MgO} (\text{s}) + \text{SO}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons \text{MgSO}_3 (\text{s})$
- $\text{Ag}_2\text{CrO}_4 (\text{s}) \rightleftharpoons 2 \text{Ag}^+ (\text{ac}) + \text{CrO}_4^{2-} (\text{ac})$

Conclusión: Cuando en una reacción en equilibrio está presente una sustancia líquida o sólida su concentración se considera constante e igual a su molaridad. Por esta razón en un equilibrio heterogéneo no se escribe en la expresión de K_c las concentraciones de sólidos y líquidos.

Magnitud de K

El valor de la constante de equilibrio de una reacción da idea de las concentraciones de reactivos y productos que están presentes en el equilibrio. **El valor de K es una medida de la tendencia que tienen los reactivos a convertirse en productos.**



Relación entre el valor de K y la ecuación de equilibrio

Consideremos la reacción:



I) Cuando la ecuación de una reacción reversible se escribe en **dirección opuesta**, la constante de equilibrio es el **recíproco** de la constante de equilibrio original.



II) Si se **cambian los coeficientes estequiométricos** de una ecuación química, **multiplicando por un factor**, la constante de equilibrio se modifica, **elevándose al mismo factor**.



Aplicación de las reglas I y II



Combinación de Equilibrios

Si una reacción se puede expresar como la **suma de dos o más reacciones**, la constante de equilibrio para la reacción global está dada por el **producto de las constantes de equilibrio** de las reacciones individuales.

Calcule el valor de la constante de equilibrio de la reacción:



A partir de las siguientes reacciones y constantes de equilibrio:



$$K_1 = 1,3 \cdot 10^{14}$$



$$K_2^2 = (6 \cdot 10^{-3})^2 = 3,6 \cdot 10^{-5}$$



$$K = K_1 \cdot K_2^2 = 4,68 \cdot 10^9$$

Ejercicios

1.- A partir de la siguiente ecuación:



Calcule los valores de K cuando la reacción se escribe:

- a) $\text{SO}_3(\text{g}) \rightleftharpoons \text{SO}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g})$
- b) $2 \text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{SO}_3(\text{g})$
- c) $\frac{1}{2} \text{SO}_3(\text{g}) \rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{SO}_2(\text{g}) + \frac{1}{4} \text{O}_2(\text{g})$

R: $K_1 = 0,05$; $K_2 = 416,16$; $K_3 = 0,22$

2.- A 500°C , $K_c = 0,061$ para la reacción: $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3(\text{g})$

Calcule el valor de K a 500°C , cuando la reacción se escribe:

- a) $\frac{1}{6} \text{N}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \frac{1}{3} \text{NH}_3(\text{g})$
- b) $\text{NH}_3(\text{g}) \rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{N}_2(\text{g}) + \frac{3}{2} \text{H}_2(\text{g})$
- c) $4 \text{NH}_3(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{N}_2(\text{g}) + 6 \text{H}_2(\text{g})$

R: $K_1 = 0,63$; $K_2 = 4,048$; $K_3 = 268,74$

3.- A partir de las reacciones:



Calcule K para la reacción:



R: $K = 2,85$

Aplicaciones de las Constantes de Equilibrio

I) Predicción de la dirección de una reacción: La constante de equilibrio se emplea para juzgar si una determinada mezcla de reacción evolucionará hacia la formación de más reactivos o más productos.

Cociente de reacción

$$Q_c = \frac{[L]^l \cdot [M]^m}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

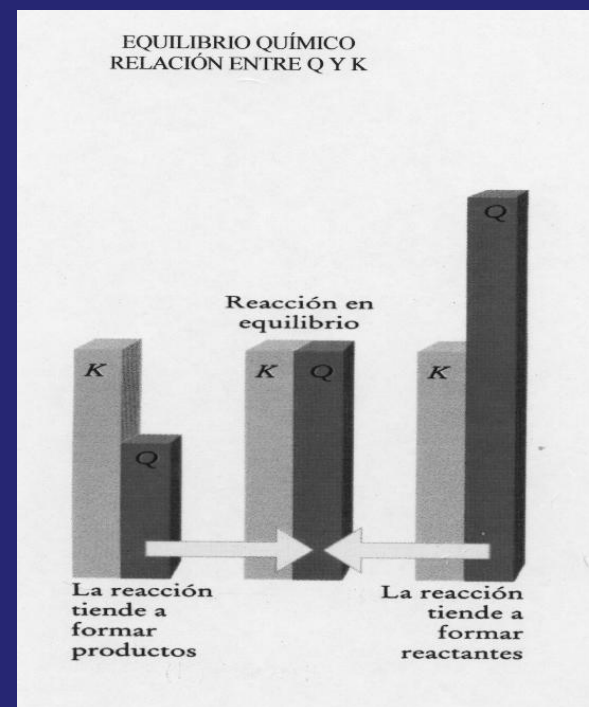
$$Q_p = \frac{P_L^l \cdot P_M^m}{P_A^a \cdot P_B^b}$$

Para predecir el sentido de desplazamiento de una reacción se debe comparar los valores de Q y K.

Si $Q > K \Rightarrow$ la reacción *tiende a progresar hacia la formación de reactivos*.

Si $Q < K \Rightarrow$ la reacción tiende a progresar hacia la formación de productos.

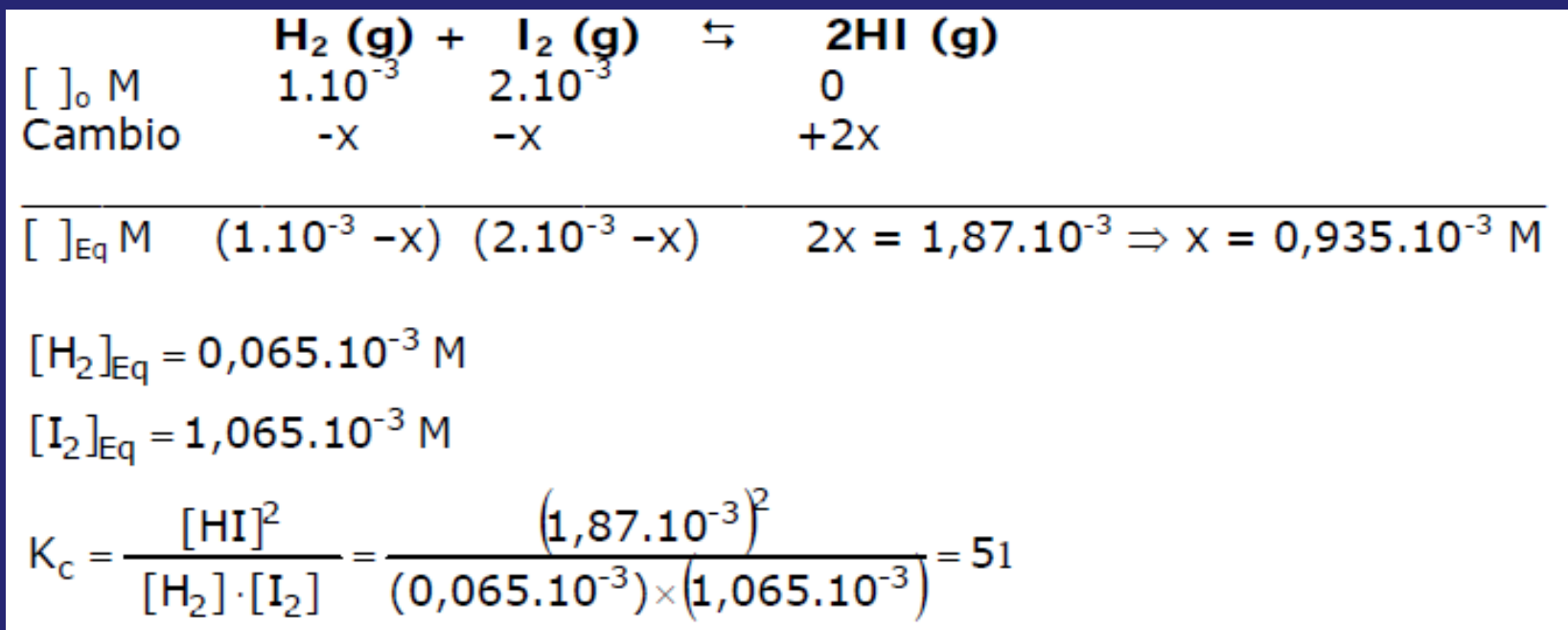
Si $Q = K \Rightarrow$ la mezcla no tiene tendencia a evolucionar en ningún sentido.



Aplicaciones de las Constantes de Equilibrio

II) **Cálculos de las concentraciones de equilibrio.** En muchas situaciones, conocemos el valor de la constante de equilibrio y de las concentraciones iniciales de todas las especies, y debemos determinar las concentraciones en el equilibrio.

Ejercicio: en un recipiente de 1L se coloca una mezcla a 448 °C de $1 \cdot 10^{-3}$ mol de H_2 ; $2 \cdot 10^{-3}$ mol de I_2 y se deja que llegue al equilibrio. En el equilibrio $[HI] = 1,87 \cdot 10^{-3}$ mol/L. Calcular K_c a 448°C para la reacción:
 $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2 HI(g)$



Principio de Le Chatelier

Si un sistema en equilibrio es perturbado por un cambio de temperatura, presión o concentración de uno de los componentes, el sistema desplazará su posición de equilibrio de modo que se minimice el efecto de la perturbación.

I) Efecto del Cambio de Concentración. Si a un sistema químico en equilibrio agregamos o quitamos una sustancia (ya sea un reactivo o un producto), la reacción se desplazará para restablecer el equilibrio, consumiendo parte de la sustancia adicionada o restableciendo parte de la sustancia que se quita. Consideremos el equilibrio:



- a) Se añade CO \Rightarrow el equilibrio se desplaza hacia los productos
- b) Se extrae H₂O \Rightarrow el equilibrio se desplaza hacia los reactivos
- c) Se añade H₂ \Rightarrow el equilibrio se desplaza hacia los reactivos
- d) Se extrae CO₂ \Rightarrow el equilibrio se desplaza hacia los productos

II) Efecto del Cambio de Presión (o volumen). A temperatura constante, un aumento de presión (por reducción del volumen) de una mezcla gaseosa en equilibrio, hace que el sistema se desplace en el sentido que se reduce el número de moles de gas. A la inversa, una disminución de presión (por aumento del volumen) causa un desplazamiento en el sentido que produce más moléculas de gas. Consideremos la reacción:



Un aumento de la presión provoca un desplazamiento del equilibrio hacia la izquierda. Por el contrario, una disminución de la presión provoca un desplazamiento del equilibrio hacia la derecha.

Consideremos ahora la reacción:



¿Una variación de presión qué efecto ejerce sobre el equilibrio?

Si el número de moles de productos gaseosos es igual al número de moles de reactivos gaseosos, una modificación de la presión no influye en la posición del equilibrio.

III) Cambios en la temperatura. Los cambios de concentración, presión o volumen pueden alterar la posición del equilibrio, pero no cambian el valor de la constante de equilibrio. ***Solo un cambio en la temperatura puede alterar el valor de la constante de equilibrio.***

Podemos analizar este efecto, considerando el calor como si fuera un reactivo o producto químico:

Reacción endotérmica: Reactivos + calor \rightleftharpoons Productos

Reacción exotérmica: Reactivos \rightleftharpoons Productos + calor



t°C	0	50	100
K	$5 \cdot 10^{-4}$	$2,2 \cdot 10^{-2}$	$3,6 \cdot 10^{-1}$



t°C	200	400	600
K	650	$5 \cdot 10^{-1}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$

En una reacción endotérmica, un aumento de temperatura hace que K aumente (el equilibrio se desplace hacia la derecha).

En una reacción exotérmica, un aumento de temperatura hace que K disminuya (el equilibrio se desplaza hacia la izquierda).

Al disminuir la temperatura se obtiene el efecto opuesto.