

EQUILIBRIOS QUÍMICOS - CONSTANTES DE EQUILIBRIO

REACCIONES REVERSIBLES E IRREVERSIBLES.

Existen muchas reacciones químicas en las que los productos obtenidos en ellas son tan estables en las condiciones del proceso que no ofrecen prácticamente tendencia alguna a reaccionar nuevamente entre sí para regenerar los reactivos de los que proceden. Así, por ejemplo, la reacción del cloruro de sodio con el nitrato de plata es un proceso que continúa hasta que precipite todo el cloruro de plata, momento en el cual finaliza la reacción:



En cambio, hay otras muchas reacciones en las que no sucede esto. En ellas los productos obtenidos son capaces de reaccionar mutuamente entre sí para regenerar los reactivos. Así sucede, por ejemplo en la reacción de obtención de amoníaco por síntesis a partir de sus elementos componentes, en la cual el amoníaco se forma pero a su vez, se descompone regenerando el hidrógeno y nitrógeno:



Cuando se inicia una reacción reversible, dado que las concentraciones de los reactivos son mayores que las de los productos, la velocidad de reacción será también mayor en el sentido del primer miembro hacia el segundo (de izquierda a derecha); pero a medida que va avanzando el proceso aumenta la concentración de los productos por lo que irá aumentando, a su vez, la velocidad de reacción en sentido contrario; es decir, los productos de la reacción irán regenerando los reactivos (de derecha a izquierda). Así, llegará un momento en que ambas velocidades se igualen, recomponiéndose tantas moléculas como se destruyen por unidad de tiempo y, por consiguiente, no variarán las concentraciones de las sustancias (reactivos y productos) que intervienen en la reacción.

Cuando se cumple esta circunstancia se dice que se ha alcanzado el equilibrio químico.

El hecho de que se alcance el equilibrio no supone en modo alguno que ya no exista reacción entre las sustancias, sino que las dos reacciones - directa e inversa - siguen produciéndose, pero con igual velocidad en los dos sentidos por lo que las concentraciones de reactivos y productos permanecen invariables. Es decir, el equilibrio químico no es un equilibrio estático, sino dinámico.

Así, por ejemplo, en el proceso que tiene lugar en la síntesis del amoníaco, antes citada, inicialmente, de acuerdo con la teoría de las colisiones, las moléculas de nitrógeno e hidrógeno originarán, mediante choques eficaces, el correspondiente complejo activado que dará lugar a la formación de moléculas de amoníaco. A medida que transcurre el proceso, las moléculas de amoníaco también chocarán entre sí y formarán, como consecuencia de la colisión, un complejo activado igual al anterior que puede conducir a la regeneración de los reactivos primitivos (nitrógeno e hidrógeno). A medida que transcurre la reacción en las condiciones del proceso (presión, temperatura ...) llegará un momento en el que se formen tantas moléculas de amoníaco como las que se descompongan por unidad de tiempo. En ese instante se habrá conseguido el EQUILIBRIO QUÍMICO entre reactivos y productos y las condiciones macroscópicas del sistema no variarán, aunque la reacción no se detenga a nivel molecular. Es decir, el número total de moléculas de nitrógeno, hidrógeno y amoníaco permanecerá constante una vez conseguido el equilibrio, aunque no siempre sean las mismas moléculas

LEY DE ACCIÓN DE MASAS.

Sea una reacción reversible del tipo: $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$
la cual, para mayor sencillez inicial, suponemos que transcurre en una sola etapa, siendo [A], [B], [C] y [D] las concentraciones molares de reactivos y productos una vez conseguido el equilibrio.

La velocidad de la reacción directa (reactivos \rightarrow productos), viene expresada por: $v = k [A]^a \cdot [B]^b$
mientras que para el proceso inverso (productos \rightarrow reactivos), la velocidad será: $v' = k' [C]^c \cdot [D]^d$
donde k y k' son constantes específicas de cada reacción y dependen solamente de la temperatura.

Cuando se alcance el equilibrio ambas velocidades serán iguales: $k [A]^a \cdot [B]^b = k' [C]^c \cdot [D]^d$ de donde: Se

deduce que:
$$\frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} = \frac{k}{k'} = K_c$$
 Este cociente, llamado también cociente de reacción es la

expresión de la LEY DE ACCIÓN DE MASAS, establecida experimentalmente en 1864 por Guldberg y Waage la cual puede enunciarse diciendo: **Para cualquier reacción reversible en EQUILIBRIO QUÍMICO a una temperatura dada se cumple que el producto de las concentraciones molares de los productos, dividido entre el producto de**

las concentraciones molares de los reactivos, elevadas al exponente que indique el coeficiente de la ecuación estequiométrica, es una constante, denominada constante de equilibrio: K_c .

DIFERENTES EXPRESIONES DE LAS CONSTANTES DE EQUILIBRIO

Cuando se tiene un proceso químico: $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ al que se le aplica la ley de acción de masas, se obtienen las diferentes expresiones de la constante de equilibrio, dependiendo de la forma en que se indique la concentración de las diferentes especies:

MOLARIDADES:
$$K_c = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$
 Siendo [A], [B], [C] y [D] las molaridades de las especies A, B, C y D.

PRESIONES PARCIALES
$$K_p = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b}$$
 (P_A , P_B , P_C y P_D son las presiones parciales de A, B, C y D)

FRACCIONES MOLARES:
$$K_x = \frac{X_C^c \cdot X_D^d}{X_A^a \cdot X_B^b}$$
 (X_A , X_B , X_C y X_D son las fracciones molares de A, B, C y D)

(El valor de esta constante es variable, ya que depende en cada momento de la composición, además de la temperatura, por lo que su uso indiscriminado no es aconsejable)

RELACIÓN ENTRE LAS CONSTANTES DE EQUILIBRIO: Todas ellas se obtienen a partir de las relaciones entre PRESIÓN, CONCENTRACIONES y FRACCIONES MOLARES derivadas de:

a) la ecuación general de los gases: $P_i \cdot V = n_i \cdot R \cdot T$; $P_i = \frac{n_i}{V} \cdot R \cdot T$

b) de la ley de las presiones parciales de Dalton: $P_t = P_1 + P_2 + \dots$; $X_i = \frac{P_i}{P_{total}}$

$$K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n} \quad K_x = K_c \cdot \left(\frac{R \cdot T}{P} \right)^{\Delta n}$$

Siendo $\Delta n = c+d-a-b$ (Variación del número de moles en la reacción estequiométrica)

RELACIÓN ENTRE LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO Y ΔG^0 :

$$\Delta G^0 = - R \cdot T \cdot \ln K_p$$

INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA SOBRE LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO

Viene dada por la ecuación de Vant'Hoff, en la que K_1 y K_2 son las constantes a las temperaturas T_1 y T_2 , respectivamente, e ΔH es la entalpía de reacción media entre esas temperaturas, mientras que R es la constante de los gases = 1,987 cal/mol⁰K = 8,31 Jul/mol.⁰K, debiendo utilizarse las unidades acordes con las utilizadas para ΔH

$$\ln \frac{K_1}{K_2} = \frac{\Delta H}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

FACTORES QUE INFLUYEN EN EL EQUILIBRIO. PRINCIPIO DE LE CHATELIER

Como sabemos, la velocidad de una reacción depende del número de colisiones eficaces que realicen entre sí las moléculas reaccionantes. Este número de choques depende, a su vez, de la concentración de las sustancias reaccionantes, de la temperatura, de la presión y, consiguientemente, del volumen. De todo esto podemos deducir que el estado de equilibrio de una reacción química puede modificarse variando alguno (o todos) de los factores siguientes: **concentración, presión y temperatura.**

El valor de las constantes de equilibrio K_c , K_p o K_x es siempre **constante** para una **temperatura determinada**, cualquier variación de presión o de concentración no alterará el valor de K , pero sí supondrá una **modificación del cociente de reacción**, lo que, en consecuencia, obligará al sistema a, evolucionar espontáneamente, con el fin de

restablecer el equilibrio para mantener el valor de K .:
$$K_C = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

Este razonamiento justifica el llamado **principio de Le Chatelier-Braun**, quienes en 1885 y 1886, respectivamente, enunciaron una ley que permite predecir **cualitativamente** la influencia de factores externos en un estado de equilibrio, y que se enuncia así: **Siempre que se modifiquen las condiciones de un sistema en equilibrio se produce un desplazamiento del mismo en el sentido que restablezca las condiciones iniciales.**

En el equilibrio: $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$, la constante de equilibrio es:
$$K_C = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

- Si se elimina alguno de los productos obtenidos en la reacción (escape de un gas, formación de un precipitado..), lo que supone una disminución en la concentración de esa sustancia, esto exigirá que, asimismo, disminuyan las concentraciones de los reactivos (K debe permanecer constante), de modo que éstos reaccionarán entre sí para originar más producto. El sistema evolucionará espontáneamente hacia la derecha.
- Si se aumenta la concentración de alguno de los productos de la reacción, deberá aumentar la concentración de reactivos, y el sistema evolucionará espontáneamente hacia la izquierda.
- Si varía la presión, la reacción se desplaza en el sentido de originar aquellas sustancias que ocupen menor volumen, si aquella aumenta y viceversa: Si se produce una modificación en la presión parcial de alguna de las sustancias en el estado de equilibrio supone el que se modifiquen los valores de las presiones parciales de las demás especies presentes, con el fin de que K_p permanezca constante; lo que obliga, asimismo, a que se modifiquen las concentraciones. Si varía la presión total, el sistema evolucionará espontáneamente en el sentido de contrarrestar el efecto producido: si la **presión aumenta**, se originarán sustancias que ocupen **menor volumen** (lo que se consigue en el sentido que conduzca a la formación de un número menor de moles de sustancias gaseosas) y si la **presión disminuye** se formarán aquellas sustancias que ocupen más volumen (en el sentido donde el número de moles de sustancias gaseosas sea mayor).

Si se producen variaciones en el volumen, el desplazamiento del equilibrio se realizará de forma análoga a lo que sucede con la presión:

- Si se **aumenta el volumen**, el equilibrio se desplaza en el mismo sentido que lo haría con una disminución de presión: se desplazará en el sentido que se forme más cantidad de sustancias gaseosas, y si se **disminuye el volumen**, el equilibrio se desplaza en el mismo sentido que lo haría con un aumento de presión: hacia el miembro en el cual exista menos cantidad de sustancias gaseosas.
- Si se **aumenta la temperatura**, la reacción se desplaza en el sentido en que se absorba calor: se favorece la reacción endotérmica, mientras que si se **disminuye la temperatura**, la reacción se desplaza en el sentido en que se desprenda calor: se favorece la reacción exotérmica.
- **El efecto de los catalizadores** sobre el equilibrio se reduce a **modificar la velocidad de reacción**, favoreciendo la formación de un complejo activado menos energético, pero no altera en modo alguno las condiciones de equilibrio del proceso, puesto que éste viene determinado por la igualdad: $\Delta G = 0$ y la "G" (Energía libre de Gibbs) es una función de estado por lo que depende solamente de los reactivos y productos, los cuales son siempre los mismos. La acción de un catalizador, en definitiva, se limita, no a modificar al equilibrio, sino a conseguir que éste se alcance más rápidamente.