

# TEMA 5: EQUILIBRIO QUÍMICO (resumen)

- 1.- Concepto de equilibrio químico. Características.
- 2.- Cociente de reacción y constante de equilibrio.
- 3.- Formas de expresar la constante de equilibrio:  $K_c$  y  $K_p$ . Relaciones entre las constantes de equilibrio.
- 4.- Grado de disociación.
- 5.- Termodinámica y equilibrio: relación entre  $K_p$  y  $K_c$ .
- 6.- Factores que modifican el estado de equilibrio: Principio de Le Chatelier. Importancia en procesos industriales.
- 7.- Equilibrios heterogéneos sólido - líquido. Equilibrio de solubilidad. Solubilidad y producto de solubilidad. Factores que afectan a la solubilidad.

## 1.- Concepto de equilibrio químico. Características.

Es una reacción que nunca llega a completarse, pues se produce simultáneamente en ambos sentidos (los reactivos forman productos, y a su vez, éstos forman de nuevo reactivos). Es decir, se trata de un equilibrio dinámico.

Cuando las concentraciones de cada una de las sustancias que intervienen (reactivos o productos) se estabiliza, es decir, se gastan a la misma velocidad que se forman, se llega al equilibrio químico.

## 2.- Cociente de reacción e constante de equilibrio.

### COCIENTE DE REACCIÓN (Q)

En una reacción cualquiera:  $a A + b B \rightleftharpoons c C + d D$  se llama cociente de reacción a:

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

Tiene la misma fórmula que la  $K_c$  (constante de concentraciones en el equilibrio) pero a diferencia de ésta, las concentraciones no tienen porqué ser las del equilibrio.

- Si  $Q = K_c$  entonces el sistema está en equilibrio.
- Si  $Q < K_c$  el sistema evolucionará hacia la derecha, es decir, aumentarán las concentraciones de los productos y disminuirán las de los reactivos hasta que  $Q$  se iguale con  $K_c$ .
- Si  $Q > K_c$  el sistema evolucionará hacia la izquierda, es decir, aumentarán las concentraciones de los reactivos y disminuirán las de los productos hasta que  $Q$  se iguale con  $K_c$ .

## 3.- Formas de expresar la constante de equilibrio: $K_c$ y $K_p$ . Relaciones entre las constantes de equilibrio.

Para una reacción cualquiera ( $a A + b B + \dots \rightleftharpoons c C + d D + \dots$ ) se define la constante de equilibrio ( $K_c$ ) de la siguiente manera:

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

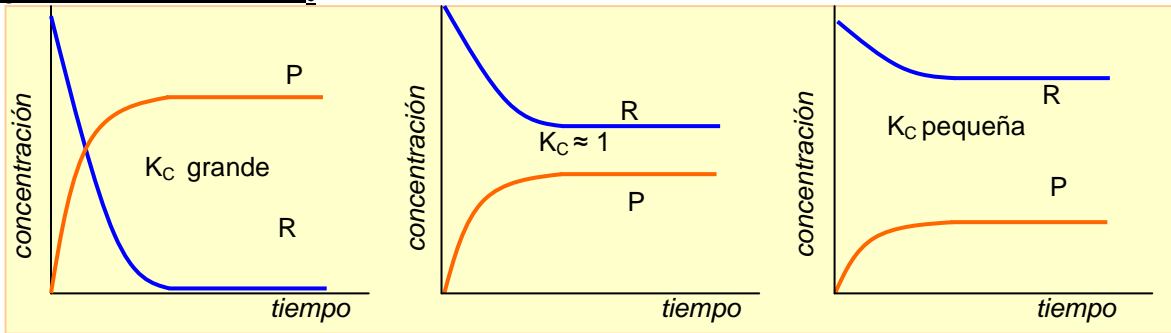
siendo las concentraciones medidas en el equilibrio (no confundir con las concentraciones iniciales de reactivos y productos).

Se denomina constante de equilibrio, porque se observa que dicho valor es constante (dentro un mismo equilibrio) si se parte de cualquier concentración inicial de reactivo o producto.

La constante  $K_c$  cambia con la temperatura.

Sólo se incluyen las especies gaseosas y/o en disolución. Las especies en estado sólido o líquido tienen concentración constante, y por tanto, se integran en la constante de equilibrio.

### Significado del valor de $K_C$



En las reacciones en que intervengan gases es más sencillo medir presiones parciales que concentraciones. Así en una reacción tipo:  $a A + b B \rightleftharpoons c C + d D$ , se observa la constante de  $K_p$  viene definida por:

$$K_p = \frac{P_C^c \times P_D^d}{P_A^a \times P_B^b}$$

### 4.- Grado de disociación.

Se utiliza en aquellas reacciones en las que existe un único reactivo que se disocia en dos o más moléculas más pequeñas.

Es la fracción de un mol que se disocia (tanto por 1). En consecuencia, el % de sustancia disociada es igual a  $100 \cdot \alpha$ .

#### RELACIÓN ENTRE $K_C$ Y $\alpha$ .

Sea una reacción  $A \rightleftharpoons B + C$ .

Si llamamos " $c$ " =  $[A]_{\text{inicial}}$  y suponemos que en principio sólo existe sustancia "A", tendremos que:

<u>Equilibrio:</u>	A	$\rightleftharpoons$	B	+	C	
Conc. Inic. (mol/L):	c		0		0	$\alpha = \frac{\% \text{ disociación}}{100}$
Conc. Equi. (mol/L):	$c(1-\alpha)$		$c\alpha$		$c\alpha$	

$$K_C = \frac{[PCl_3] \cdot [Cl_2]}{[PCl_5]} = \frac{c\alpha \times c\alpha}{c(1-\alpha)} = \frac{c\alpha^2}{1-\alpha}$$

En el caso de que la sustancia esté poco disociada ( $K_C$  muy pequeña):  $\alpha \ll 1$  y  $K_C = c\alpha^2$ , con lo que se tiene  $\alpha$  de manera inmediata. En caso de duda, puedes despreciar, y si ves que  $\alpha < 0,02$ , puedes dejar el resultado, mientras que si  $\alpha > 0,02$  conviene que no desprecies y resuelvas la ecuación de segundo grado.

### 5.- Termodinámica y equilibrio: relación entre $K_p$ y $K_c$ .

De la ecuación general de los gases:  $p \times V = n \times R \times T$  se obtiene:

$$p = \frac{n}{V} \times R \times T = \text{Molaridad} \times R \times T$$

$$K_p = \frac{P_C^c \times P_D^d}{P_A^a \times P_B^b} = \frac{[C]^c \times (RT)^c \times [D]^d \times (RT)^d}{[A]^a \times (RT)^a \times [B]^b \times (RT)^b} = K_C \times (RT)^{\Delta n}$$

Vemos, pues, que  $K_p$  puede depender de la temperatura siempre que haya un cambio en el  $n^\circ$  de moles de gases

donde  $\Delta n$  = incremento en  $n^\circ$  de moles de gases ( $n_{\text{productos}} - n_{\text{reactivos}}$ )

## **6.- Factores que modifican el estado de equilibrio: Principio de Le Chatelier. Importancia en procesos industriales.**

Si un sistema se encuentra en equilibrio ( $Q = K_c$ ) y se produce una perturbación el sistema deja de estar en equilibrio y trata de volver a él.

- Cambio en la concentración de alguno de los reactivos o productos.
- Cambio en la presión (o volumen).
- Cambio en la temperatura.

### **Principio de Le Chatelier. Variaciones en el equilibrio.**

“Un cambio o perturbación en cualquiera de las variables que determinan el estado de equilibrio químico produce un desplazamiento del equilibrio en el sentido de contrarrestar o minimizar el efecto causado por la perturbación”.

#### **Cambio en la concentración de alguno de los reactivos o productos.**

Si una vez establecido un equilibrio se varía la concentración algún reactivo o producto el equilibrio desaparece y se tiende hacia un nuevo equilibrio.

Lógicamente la constante del nuevo equilibrio es la misma, por lo que si aumenta la concentración de algún reactivo, crecería el denominador en  $Q$ , y la manera de volver a igualarse a  $K_c$  sería que disminuyera la concentración de reactivos y en consecuencia, que aumentasen las concentraciones de productos, con lo que el equilibrio se desplazaría hacia la derecha, es decir, se obtiene más producto que en condiciones iniciales.

En caso de que disminuyera la concentración de algún reactivo: disminuiría el denominador en  $Q$ , y la manera de volver a igualarse a  $K_c$  sería que aumentase la concentración de reactivos y en consecuencia, que disminuyesen las concentraciones de productos, con lo que el equilibrio se desplazaría hacia la izquierda, es decir, se obtiene menos producto que en condiciones iniciales.

Análogamente, podría argumentarse que, si aumentase la concentración de algún producto, el equilibrio se desplazaría a la izquierda, mientras que si disminuyese, se desplazaría hacia la derecha.

#### **Cambio en la presión (o volumen)**

En un equilibrio químico con reactivos y/o productos gaseosos, una variación en el volumen (y por tanto en la presión) del sistema desplaza el equilibrio en el sentido en que la variación de los moles gaseosos anule la variación de la presión.

El cambio de presión apenas afecta a sustancias líquidas (incluyendo disoluciones) o sólidas, por lo que si en una reacción no interviene ningún gas, estos cambios no afectarán al equilibrio.

#### **Cambio en la temperatura.**

En general, un aumento de temperatura desplaza un equilibrio en el sentido en que la reacción es endotérmica, mientras que una disminución la desplaza en el sentido en que es exotérmica.

## **7.- Equilibrios heterogéneos sólido - líquido. Equilibrio de solubilidad. Solubilidad y producto de solubilidad. Factores que afectan a la solubilidad.**

### **a) Equilibrios heterogéneos.**

Se habla de reacción homogénea cuando tanto reactivos como productos se encuentran en el mismo estado físico. En cambio, si entre las sustancias que intervienen en la reacción se distinguen varias fases o estados físicos, hablaremos de reacciones heterogéneas.

Por ejemplo, la reacción:  $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$  se trata de un equilibrio heterogéneo. Aplicando la ley de acción de masas se cumplirá que:

$$\frac{[\text{CaO}] \times [\text{CO}_2]}{[\text{CaCO}_3]} = K(\text{constante})$$

Sin embargo, las concentraciones ( $n/V$ ) de ambas sustancias sólidas ( $\text{CaCO}_3$  y  $\text{CaO}$ ) son constantes, al igual que las densidades de sustancias puras ( $m/V$ ) son también constantes.

Por ello, agrupando las constantes en una sola a la que llamaremos  $K_C$  se tiene:

$$K_C = \frac{K \times [\text{CaCO}_3]}{[\text{CaO}]} = [\text{CO}_2] \Rightarrow K_C = [\text{CO}_2]$$

Análogamente:  $K_P = P_{(\text{CO}_2)}$

En la expresión de  $K_C$  de la ley de acción de masas sólo aparecen las concentraciones de gases y sustancias en disolución, mientras que en la expresión de  $K_P$  únicamente aparecen las presiones parciales de las sustancias gaseosas.

### **b) Solubilidad. Concepto de saturación.**

Solubilidad de un soluto en un disolvente es la **cantidad máxima** de sustancia capaz de disolverse en una cantidad definida de disolvente y formar un sistema estable (**disolución saturada**).

### **Modos de expresar la solubilidad. Equilibrios de solubilidad en el caso de sales poco solubles.**

Dependiendo de la cantidad de soluto disuelto habrá:

- **Disolución insaturada:** cuando la cantidad de soluto es inferior a su solubilidad.
- **Disolución saturada:** cuando la cantidad de soluto es igual a la solubilidad.
- **Disolución sobresaturada:** cuando la cantidad de soluto es superior a su solubilidad, (son inestables, se va formando precipitado hasta alcanzar la disolución saturada).

La solubilidad de una sustancia por muy insoluble que sea, nunca es exactamente cero.

Experimentalmente se comprueba que la solubilidad varía con la temperatura.

### **Proceso de disolución**

Es consecuencia de la interacción entre las moléculas del disolvente y el soluto.

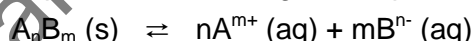
Las sustancias polares se disuelven en disolventes polares y las sustancias apolares lo hacen en disolventes apolares. Es decir, **semejante disuelve a semejante.**

### **c) Producto de solubilidad. Relación entre solubilidad y producto de solubilidad.**

#### **Producto de solubilidad**

Toda sal iónica por muy insoluble que sea, al añadirla al agua siempre hay una cantidad que se disuelve.

En general, para una sal  $A_nB_m$  que se disuelva según el equilibrio:



El **Producto de solubilidad ( $K_s$ )** de una sal es igual al producto de las concentraciones de los iones que origina, calculadas en el equilibrio y elevada cada una de ellas a una potencia igual a su coeficiente en la ecuación de disolución. En este caso:

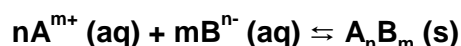
$$K_s = [A^{m+}]^n [B^{n-}]^m$$

Esta constante de equilibrio:

- Depende de la temperatura
- Se omiten sus unidades como en otras constantes de equilibrio
- Las concentraciones de los iones se deben expresar en  $\text{mol L}^{-1}$

#### **Producto iónico y precipitación**

$A [A^{m+}]^n [B^{n-}]^m$  se llama **producto iónico**.



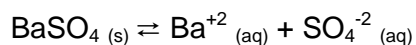
**Dependiendo del valor de este producto en comparación con el producto de solubilidad podremos saber si la disolución es:**

- **Sobresaturada**  $[A^{m+}]^n [B^{n-}]^m > K_s \Rightarrow$  se forma precipitado  $\rightarrow$
- **Saturada**  $[A^{m+}]^n [B^{n-}]^m = K_s \Rightarrow$  el sistema está en equilibrio  $\rightleftharpoons$
- **Insaturada**  $[A^{m+}]^n [B^{n-}]^m < K_s \Rightarrow$  no se forma precipitado  $\leftarrow$

## d) Desplazamiento del equilibrio de solubilidad: efecto ión común, disolución de precipitados.

### d1. Efecto ión común

Por ejemplo, para el equilibrio:



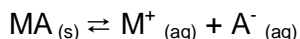
$$K_s = [\text{Ba}^{+2}] [\text{SO}_4^{-2}] \Rightarrow [\text{Ba}^{+2}] = [\text{SO}_4^{-2}] = \sqrt{1,10 \cdot 10^{-10}} = 1,05 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

Si añado a la disolución un compuesto soluble que tenga un ión común ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , ...), aumentará la concentración de sulfato. Por el principio de Le Chatelier, el equilibrio se desplazará hacia la izquierda. La concentración de  $\text{Ba}^{+2}$  disminuye y la concentración de sulfatos aumenta para que  $K_s$  no varíe.

Se usa en Química Analítica para precipitar totalmente un ión, usando un exceso de agente precipitante. Por ejemplo: si deseo precipitar los iones  $\text{Ag}^+$  en forma de  $\text{AgCl}$ , se añade un exceso de  $\text{Cl}^-$  ( $\text{NaCl}$  por ejemplo) con lo que en la disolución no quedarán prácticamente iones  $\text{Ag}^+$ .

### d2. Disolución de precipitados.

Una vez que se ha formado un precipitado ¿se puede volver a disolver? ¿Cómo?



Si hacemos que disminuya la concentración de  $\text{M}^+$  o de  $\text{A}^-$ , la reacción se desplazará hacia la derecha, disolviéndose parte o todo el precipitado. La forma más corriente de eliminar  $\text{A}^-$  es añadir un ácido fuerte.

Por ejemplo para el caso:  $\text{Mg}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{Mg}^{+2} (\text{aq}) + 2 \text{OH}^- (\text{aq})$

Si añado  $\text{HCl}$ , los  $\text{H}^+$  del ácido reaccionarán con los  $\text{OH}^-$  dando agua, retirándolos del equilibrio anterior y haciendo así que se desplace totalmente hacia la derecha.

Sirve para precipitados de hidróxidos, sulfuros, carbonatos ... por adición de un ácido fuerte, cuyos  $\text{H}^+$  se combinan con los  $\text{OH}^-$ ,  $\text{S}^{-2}$ ,  $\text{CO}_3^{-2}$ , ... dando agua o ácidos débiles muy poco disociados.

No sirve por ejemplo para sulfatos, pues daría  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , ácido fuerte, que se disociaría totalmente.