



•

## Concepto de Equilibrio Químico (Semanas 6 y 7)

Facilitador  
Mario Miranda Montenegro

# Contenido

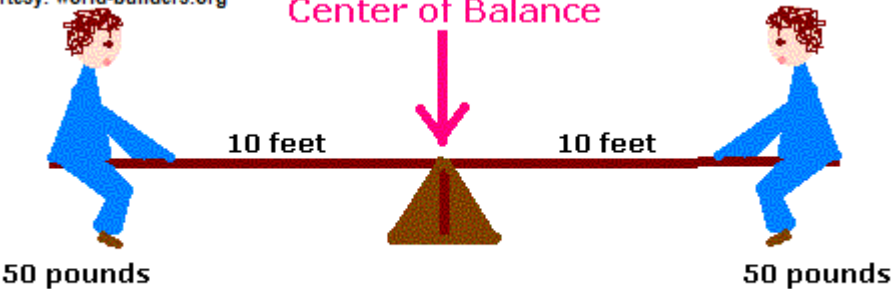
## Conceptos generales de equilibrio

1. Reacciones químicas: concepto de rapidez
2. Reacción de equilibrio
3. Energía y equilibrio químico
4. Principio de Le Chatelier

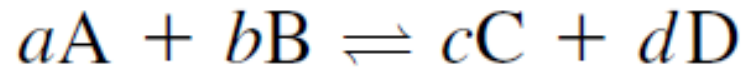
Contenido/rapidez /perfiles de reacción equilibrio/ Tipos de equilibrios/Energía/Le Chatelier



courtesy: world-builders.org



En 1863, Guldberg y Waage describieron lo que ahora llamamos la **ley de acción de masas**, que establece que la rapidez de una reacción química es proporcional a las “**masas activas**” de las sustancias reaccionantes presentes en cualquier momento.



De acuerdo al póstulado de Guldberg y Waage, la rapidez de la reacción hacia adelante es igual a una constante por la concentración de cada especie elevada a la potencia del número de moléculas que participan en la reacción; es decir:

$$\text{Rapidez}_f = k_f[A]^a[B]^b$$

$$\text{Rapidez}_f = k_f[A]^a[B]^b$$

Donde rapidez es la velocidad hacia adelante (formación de productos) y  $k_f$  es la constante de rapidez.

La constante depende de la temperatura presencia de catalizadores y las concentraciones molares de A y B.

Esta ecuación es valida para el proceso inverso por lo que resulta en el calculo de la Constante molar de equilibrio (valida en soluciones diluídas).

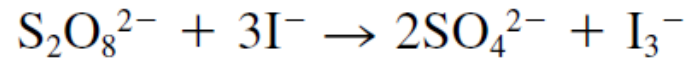
$$k_f[A]^a[B]^b = k_b[C]^c[D]^d$$

Reordenando las constantes de formación y destrucción de productos tenemos:

$$\frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b} = \frac{k_f}{k_b} = K$$

La suma de los exponentes en la constante de rapidez da el *orden* de la reacción, y éste puede ser totalmente diferente de la estequiometría de la reacción.

Un ejemplo es la rapidez de reducción de  $S_2O_8^{2-}$  con  $I^-$ :

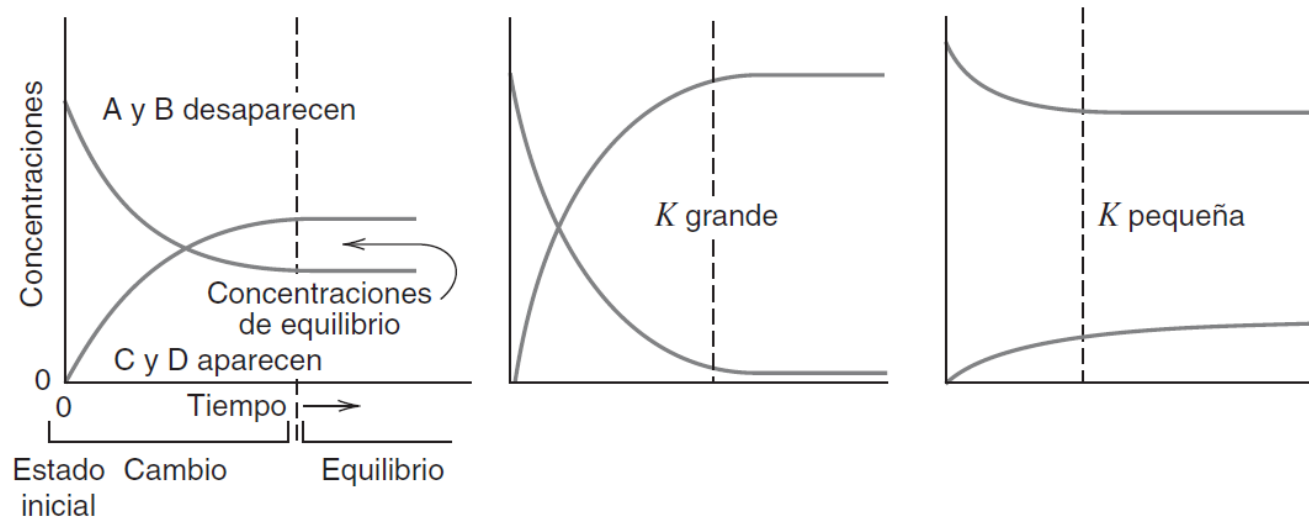


$$k_f[S_2O_8^{2-}][I^-]$$

$$k_f[S_2O_8^{2-}][I^-]^3$$

En este caso la rapidez de la reacción está determinada por consideraciones termodinámicas y no por la estequiometría de la reacción. En resumen esta es una reacción de **segundo orden** y no de **cuarto orden** como predeciría la estequiometría de reacción.





Al iniciar la reacción entre A y B, la **rapidez** de la reacción **hacia adelante es grande** porque las **concentraciones de A y B son elevadas**, en tanto que la **reacción hacia atrás es lenta** porque las concentraciones de C y D son pequeñas (rapidez inicial cero).

Al progresar la reacción, A y B disminuyen, y C y D aumentan, la rapidez de la reacción hacia adelante disminuye mientras que la de la reacción en sentido inverso aumenta.

Una reacción específica puede tener una constante muy grande, se debe señalar que puede llevarse a cabo *de derecha a izquierda* si al **inicio hay concentraciones** de los productos suficientemente **grandes**.

La constante de equilibrio no dice nada acerca de la **rapidez** con la que procederá una reacción hacia el equilibrio (algunas reacciones pueden ser muy lentas para ser medidas).

La constante de equilibrio expresa **la tendencia de que ocurra una reacción, y en qué dirección**, no si es lo suficientemente rápida como para que sea factible en la práctica.

## ***Tipos de Equilibrio***

Los equilibrios pueden representar la disociación (ácido/base, solubilidad), la formación de productos (complejos), reacciones (Redox), una distribución o reparto entre dos fases (agua y disolvente no acuoso: extracción por disolvente; adsorción de un compuesto desde una fase acuosa por una superficie activa, como en cromatografía, etc.).

## ***La energía libre de Gibbs y la constante de equilibrio***

La tendencia de que ocurra una reacción se define termodinámicamente a partir de su cambio en **entalpía** ( $dH$ ) y en **entropía** ( $dS$ ). La entalpía es el calor absorbido cuando tiene lugar una reacción endotérmica bajo presión constante.

Cuando **hay desprendimiento de calor (reacción exotérmica)**,  **$H$  es negativa**. La entropía es una medición del desorden o aleatoriedad de una sustancia o de un sistema.

***Un sistema tenderá siempre hacia una menor energía y aleatoriedad aumentada, es decir, menor entalpía y mayor entropía.***

El efecto combinado de entalpía y entropía está dado por la **energía libre de Gibbs,  $G$**

$$G = H - TS$$

El cambio en energía de un sistema a temperatura constante está dado por:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

Un proceso será ***espontáneo cuando  $dG$  sea negativa***; será **espontáneo en sentido inverso cuando  $dG$  sea positiva**, y estará en **equilibrio cuando  $dG$  sea cero**.

La entalpía estándar  $H^\circ$ , la entropía estándar  $S^\circ$  y la energía libre estándar  $G^\circ$  representan las cantidades termodinámicas para un mol de una sustancia en estado estándar ( $P$  1 atm,  $T$  298 K, concentración unitaria). Entonces,

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$$

$dG$  se relaciona con la constante de equilibrio de una reacción mediante:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K = -2.303RT \log K$$

## ***Principio de Le Chatelier***

El principio de Le Châtelier, postulado en 1884 por Henri-Louis Le Châtelier (1850-1936), químico industrial francés, establece que:

**“Si se presenta una perturbación externa sobre un sistema en equilibrio, el sistema se ajustará de tal manera que se cancele parcialmente dicha perturbación en la medida que el sistema alcanza una nueva posición de equilibrio.”**

*Henry-Louis Le Châtelier*



La concentración de equilibrio de los reactivos y productos se puede alterar si se aplica tensión al sistema; por ejemplo, cambiando **la temperatura, la presión o la concentración de uno de los reactivos.**

Los efectos de estos cambios se pueden predecir por el **principio de Le Châtelier.**

Un **sistema en el equilibrio** químico, el equilibrio se **desplazará** en el **sentido que permita aliviar o contrarrestar** esa tensión.

## ***Efectos de la temperatura sobre las constantes de equilibrio***

**La temperatura influye en las constantes individuales de rapidez para las reacciones hacia adelante y hacia atrás, y en consecuencia también afecta la constante de equilibrio (más correctamente, la temperatura afecta la energía libre.**

**Un aumento en la temperatura desplazará el equilibrio en la dirección que dé por resultado absorción de calor, esto remueve la fuente de tensión.**

**Una reacción endotérmica hacia adelante (que absorbe calor) se desplazará a la derecha con un aumento en la constante de equilibrio.**

**Sucedará lo contrario para una reacción exotérmica hacia adelante, que libera calor.**

Además de influir en la posición del equilibrio, la **temperatura tiene efecto** pronunciado sobre **la rapidez** de las reacciones hacia adelante y hacia atrás que participan en el equilibrio, y por tanto influye en la *rapidez* con la que se tiende al equilibrio.

## ***Efectos de la presión sobre los equilibrios***

La presión puede tener gran influencia sobre la posición del equilibrio químico para reacciones que ocurren en fase gaseosa.

***Un aumento de presión favorece un desplazamiento en la dirección que dé por resultado reducción del volumen del sistema.***

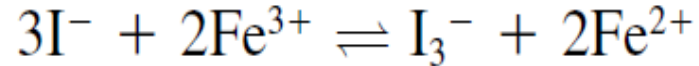
Sin embargo, **en soluciones**, los cambios normales de presión tienen **poco efecto en el equilibrio** porque **los líquidos no se pueden comprimir como los gases**.

## ***Efecto de las concentraciones en los equilibrios***

El valor de una constante de equilibrio es independiente de las concentraciones de los reactivos y de los productos.

Sin embargo, la *posición* del equilibrio es influida en forma definitiva por las concentraciones. El sentido del cambio se puede predecir fácilmente por el principio de Le Châtelier.

Considérese la reacción del hierro(III) con yoduro:



Si los cuatro componentes están en estado de equilibrio, la adición o remoción de uno de los componentes daría lugar a que el sistema buscase restablecer el equilibrio.

Por ejemplo, supóngase que se agrega más hierro(II) a la solución.

La reacción se desplazará a la izquierda para aliviar la tensión. El equilibrio finalmente se restablecerá y su posición seguirá estando definida por la misma constante de equilibrio.

## ***Presencia de Catalizadores***

Los catalizadores aumentan o disminuyen la rapidez con la que se llega al equilibrio al afectar la rapidez tanto de la reacción hacia adelante como de la reacción hacia atrás. Pero dado que afectan la rapidez de ambas en el mismo grado, no tienen efecto alguno en el valor de la constante de equilibrio.



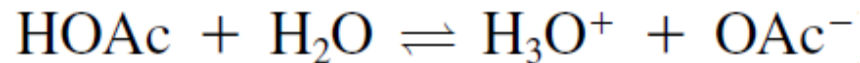
## ***Constantes de equilibrio para especies que se disocian o se combinan: electrólitos débiles y precipitados***

Cuando una sustancia se disuelve en agua, a menudo se disocia o ioniza parcial o totalmente.

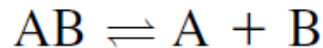
Las que se disocian parcialmente se llaman *electrólitos débiles*, y las que lo hacen totalmente son *electrólitos fuertes*.

Ejm: el ácido acético se ioniza sólo parcialmente en agua (electrólito débil), pero el ácido clorhídrico se ioniza por completo (electrólito fuerte).

Las disociaciones de ácidos en agua son en realidad reacciones de transferencia de protones:



Las constantes de equilibrio para electrólitos por completo disueltos y disociados son efectivamente infinitas. Considérese la especie disociante AB:



$$\frac{[\text{A}][\text{B}]}{[\text{AB}]} = K_{\text{eq}}$$

***Pregunta clásica de examen:***

¿Que sucederá si una especie tipo  $A_2B$  se disocia por etapas? Como se expresaria la constante de disociación?

***Tip: vea la sección 6.10 en el Christian***