

EQUILIBRIO QUÍMICO

Una de las aplicaciones más importantes de la termodinámica son las reacciones químicas en equilibrio. En las reacciones que transcurren, a presión y temperatura constante, si $\Delta G^{sistema} = 0 \text{ kJ/mol}$, el proceso es reversible y, se dice, que la reacción directa y la inversa se están realizando en condiciones de equilibrio químico.

En estas condiciones las transformaciones químicas, directa e inversa, se producen a la misma velocidad, de tal forma que la cantidad de sustancia de cada especie no varía con el tiempo y el proceso químico se dice que está en equilibrio. La termodinámica nos permite predecir en una reacción en equilibrio las presiones o las concentraciones de las mezclas.

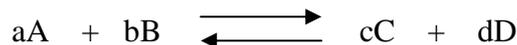
Las reacciones químicas transcurren hacia un equilibrio dinámico en la que los reactivos y los productos están presentes, pero no tienen tendencia a sufrir cambios netos. A veces en la mezcla en equilibrio la concentración de los productos es mucho mayor que la concentración de los reactivos que no se han transformado, y a efectos prácticos decimos que la reacción está completa. Sin embargo, en muchos casos importantes la mezcla en equilibrio tiene unas concentraciones altas de reactivos y de productos. Vamos a analizar cómo la termodinámica se usa para predecir la composición de equilibrio bajo unas determinadas condiciones.

Todo esto es muy importante. Por ejemplo, en un proceso industrial es muy importante obtener el máximo rendimiento por lo que hay que conocer si se consigue aumentando o disminuyendo la temperatura o la presión. También podemos estar interesados en conocer el camino, que la comida que ingerimos, sigue en la serie complicada de reacciones bioquímicas que tienen lugar en el calentamiento del cuerpo, o para desarrollar la potencia muscular o en la energía del sistema nervioso.

Constante de equilibrio K_c

Nos vamos a referir a equilibrios homogéneos, es decir, aquellos en los que todas las especies químicas presentes se encuentran en la misma fase (gases o disoluciones líquidas).

Si expresamos el equilibrio de la forma:



A una temperatura dada existe una relación constante entre las concentraciones de las sustancias en el equilibrio, llamada **constante de equilibrio**:

$$K_c = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} \quad (\text{ley de acción de masas})$$

La c indica que esta constante es función de las concentraciones. Los exponentes coinciden con los coeficientes estequiométricos de las sustancias en la reacción ajustada.

Cociente de reacción

Si aplicamos la ley de acción de masas a una reacción que no ha conseguido el equilibrio:



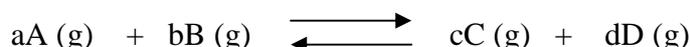
Se obtiene el siguiente coeficiente: $Q = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$

Este se obtiene con las concentraciones fuera del estado de equilibrio, y nos sirve para ver la evolución que va a tener lugar:

- 1) $Q < K_C$. El sistema no está en equilibrio. La relación productos/reactivos es menor que la que existe en el equilibrio. Para conseguirse el equilibrio han de consumirse reactivos y formarse productos (la reacción se desplaza hacia la derecha).
- 2) $Q > K_C$. El sistema no está en equilibrio. La relación productos/reactivos es mayor que la que existe en el equilibrio. Para conseguirse el equilibrio han de consumirse productos y formarse reactivos (la reacción se desplaza hacia la izquierda).
- 3) $Q = K_C$. El sistema se encuentra en equilibrio.

Constante de equilibrio K_p

En el caso de gases en equilibrio es útil introducir una nueva constante, que expresa el equilibrio en función de las presiones parciales de los gases de la mezcla. Es la llamada K_p :



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

Al igual que ocurre con K_C , el valor de K_p :

- 1) Es característico de cada equilibrio, pero depende de los coeficientes estequiométricos de la ecuación.
- 2) Varía con la temperatura.
- 3) Es independiente de las cantidades iniciales de reactivos y productos.

Relación entre K_C y K_p

Si consideramos que los gases son ideales, podemos relacionarlos a través de la ecuación:

$$P_A = \frac{n_A}{V} RT = [A] \cdot RT$$

$$K_p = \frac{([C] \cdot RT)^c \cdot ([D] \cdot RT)^d}{([A] \cdot RT)^a \cdot ([B] \cdot RT)^b} = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} \cdot (RT)^{c+d-(a+b)} = K_C (RT)^{\Delta n}$$

$$K_p = K_C (RT)^{\Delta n}$$

En el caso de ser $\Delta n = 0$, entonces $K_C = K_p$.

Energía libre y constante de equilibrio

En termoquímica vimos que el valor de ΔG nos permite predecir si un sistema va a evolucionar o no en un determinado sentido. La energía libre se relaciona con la energía libre estándar por:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q$$

En el equilibrio $\Delta G = 0$ kJ/mol, siendo $Q = K$ (K es K_C o K_P):

$$\Delta G^0 = -RT \ln K$$

$$K = e^{\frac{-\Delta G^0}{RT}}$$

- 1) Cuando $\Delta G^0 < 0$ kJ/mol $\implies K > 1$. La reacción se desplaza hacia la derecha (formación de productos).
- 2) Cuando $\Delta G^0 > 0$ kJ/mol $\implies K < 1$. La reacción se desplaza hacia la izquierda (formación de reactivos).

Factores que afectan al equilibrio químico

El **principio de Le Chatelier** especifica los factores que afectan al equilibrio químico y de qué forma: cuando un sistema químico está en equilibrio y se somete a una perturbación, tales como alterar la temperatura o la presión total del sistema o la composición de alguno de los componentes, el sistema siempre se opone a la perturbación minimizando sus efectos.

Efecto de la temperatura. Si se altera la temperatura de un sistema químico, en equilibrio, el sistema se opone desplazando el equilibrio químico en el sentido en que se produzca el efecto contrario de la alteración. Por ejemplo, si aumentamos la temperatura el sistema químico, en equilibrio, éste se desplaza para bajarla. Esto lo hace el sistema desplazándose en el sentido de la reacción endotérmica.

Ya hemos dicho que, un cambio de la temperatura de un sistema químico en equilibrio, afecta al propio equilibrio, porque lo desplaza en un sentido. Pero además se altera el propio valor de la constante de equilibrio:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 = -RT \ln K_p$$

$$\ln \frac{K_{P_1}}{K_{P_2}} = \frac{\Delta H^0}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (\text{Ecuación de Van't Hoff})$$

Efecto de la presión. La presión no afecta al valor de la constante de equilibrio, pero sí puede afectar al propio equilibrio químico.

Si se aumenta la presión de todo el sistema, éste responde oponiéndose y, por tanto, tiende a disminuirla. Es decir, el equilibrio químico se desplaza hacia donde disminuya el número de moles gaseosos y así disminuir la presión. De tal forma que, al cabo de un tiempo el equilibrio nuevo se alcanza cuando se alcance el valor de la constante de equilibrio que corresponda a la temperatura especificada.

Efecto del volumen. Si disminuye este, el sistema evolucionará en el sentido en que disminuya el número de partículas en estado gaseoso. Y viceversa.

Efecto de la concentración. La variación de la concentración de una de las especies no afecta al valor de la constante de equilibrio, pero sí puede afectar al propio equilibrio químico.

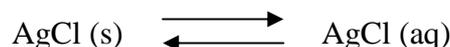
Si se altera la concentración de una de las especies en equilibrio químico, reactante o producto, el sistema se desplaza oponiéndose a dicha alteración.

Por ejemplo, si aumentamos la concentración de una especie, el equilibrio se desplaza en el sentido en que disminuya la concentración de dicha especie. Si disminuimos la concentración de una especie, el equilibrio químico se desplaza en el sentido de la formación de esa especie. De tal forma que, al cabo de un tiempo el nuevo equilibrio se alcanza cuando se alcance el valor de la constante de equilibrio que corresponda a la temperatura especificada.

Equilibrio de solubilidad

Una disolución saturada es aquella en la que el soluto disuelto y el soluto sin disolver están en equilibrio dinámico.

Una disolución saturada es otro ejemplo de un equilibrio dinámico, es decir, en el que el proceso directo y el inverso transcurren a la misma velocidad. En este caso, el soluto se disuelve a la misma velocidad que retorna al sólido. Una disolución saturada es una disolución en la que la disolución de un soluto y su precipitación están en equilibrio dinámico:



Se define la **solubilidad** de una sustancia como su concentración en la disolución saturada. La solubilidad depende del disolvente, de la temperatura y de la presión (en gases). Algunas sustancias, son solubles en agua, otras son poco solubles y otras son insolubles.

Las disoluciones saturadas se alteran con los cambios en sus condiciones ya que están en equilibrio dinámico. Por ejemplo, uno de los cambios más significativos es la modificación del pH de la disolución por la adición de un ácido o de una base. Otro cambio, es la modificación de la concentración de alguno de los iones, que se denomina “el efecto de un ion común”.

Para estudiar el equilibrio de solubilidad de una sal, lo vamos a hacer con sales muy poco solubles, ya que las disoluciones de estas sales son muy diluidas, por tanto no tendremos en cuenta las interacciones entre los iones de la disolución, aunque ésta se encuentre saturada.

Si tenemos un pequeño volumen de una disolución de iones plata $\text{Ag}^+_{(aq)}$ (procedentes de una disolución de la sal AgNO_3), y lo añadimos a una disolución que contiene iones cloruro $\text{Cl}^-_{(aq)}$ (que procedan de una disolución de la sal NaCl), se observa que al mezclarlas aparece una fase sólida y se produce inmediatamente un precipitado. El precipitado formado, que es de la sal cloruro de plata, establece rápidamente un equilibrio dinámico heterogéneo con sus iones en la disolución.

El AgCl es un ejemplo de sal muy poco soluble en agua. El equilibrio lo podemos escribir especificando la reacción de equilibrio, la constante de equilibrio y la constante de solubilidad:



$$K_c = \frac{[\text{Ag}^+_{(aq)}] \cdot [\text{Cl}^-_{(aq)}]}{[\text{AgCl}_{(s)}]}$$

$$K_s = K_{PS} = [\text{Ag}^+_{(aq)}] \cdot [\text{Cl}^-_{(aq)}]$$

Como la concentración molar relativa de un sólido puro es 1, la condición para el equilibrio puede expresarse en términos de constante de solubilidad.

Las constantes de solubilidad se pueden obtener directamente a partir de la solubilidad molar, s , de un compuesto. La solubilidad molar de un compuesto es la concentración molar del compuesto en la disolución saturada. Luego la constante de solubilidad se obtiene:

$$K_s = [\text{Ag}^+_{(aq)}] \cdot [\text{Cl}^-_{(aq)}] = s^2$$

Para saber si se produce o no precipitado, podemos tener tres casos:

- 1) Si $Q_{PS} < K_s$ la disolución resultante no ha llegado a la saturación y no habrá precipitado.
- 2) Si $Q_{PS} = K_s$ la disolución resultante está saturada y no hay precipitado.
- 3) Si $Q_{PS} > K_s$ la disolución resultante está sobresaturada y ocurre la precipitación.

La solubilidad de una sal, en una disolución, es un fenómeno de equilibrio dinámico entre la sal en la fase sólida y los iones en la disolución. Por tanto, la solubilidad de una sal se verá afectada por los factores que afecten al propio equilibrio de solubilidad. Los factores que afectan a la solubilidad son:

a) La temperatura. Los gases son menos solubles cuando se aumenta la temperatura. Por el contrario, muchos sólidos iónicos y moleculares son más solubles en agua a temperatura alta que a baja.

En general, aplicamos el principio de Le Chatelier.

b) La concentración de algún ion común a los iones de la sal.

Cuando una sal soluble, tiene un ion en común, con otra sal muy poco soluble y que también está presente en la disolución, se comprueba que la solubilidad de la sal muy poco soluble se reduce.

c) El pH de la disolución. Lo veremos en el siguiente tema.