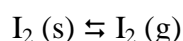


# Equilibrio químico

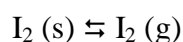
El yodo molecular es un sólido de color violeta oscuro. Si en un recipiente de vidrio, en el que previamente se ha extraído el aire de su interior; se introduce yodo sólido, puede observarse cómo rápidamente el matraz adquiere una persistente coloración violeta debido a que algunas moléculas de yodo sólido han pasado a la fase vapor:



Un análisis termodinámico del proceso, en las condiciones del experimento, indica que la sublimación del yodo molecular es un proceso espontáneo. A la vista de este resultado, quizá lo más lógico fuera esperar que todo el yodo sólido pasara a la fase vapor.

Sin embargo, se puede dejar transcurrir un tiempo, y en el **recipiente cerrado** siempre se observa la presencia de yodo sólido. Además, la intensidad de la coloración violeta (que es una medida indirecta de la cantidad de yodo en la fase vapor) permanece inalterada, lo cual indica que el proceso de sublimación se ha detenido.

En el nivel macroscópico todo parece estar parado. No obstante, en el nivel molecular existe un alto grado de actividad. De hecho, moléculas de yodo abandonan el sólido para pasar a la fase vapor y, al mismo tiempo, otras moléculas de yodo de la fase vapor se reintegran al sólido. Se están produciendo, simultáneamente, el proceso objeto de estudio y el inverso. Además, el número de moléculas que experimentan ambos procesos es idéntico, por lo que no hay conversión neta: el sistema está en equilibrio y formalmente se representa con una doble flecha del siguiente modo:

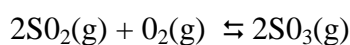


Los cambios de fase son reversibles y ambas fases coexisten en equilibrio en unas determinadas condiciones de presión y temperatura.

## Expresión de la constante de equilibrio

### 1. Desde el punto de vista experimental

La reacción entre dióxido de azufre y oxígeno molecular para dar trióxido de azufre es una reacción reversible a 1.000 K y puede ser estudiada experimentalmente.



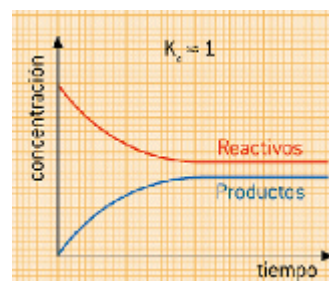
El modo de llevarla a cabo es introducir en un matraz de 1 litro de capacidad un número determinado de moles de reactivos y/o productos y esperar el tiempo suficiente para que el sistema alcance el equilibrio, a la temperatura de 1.000 K. A continuación, se procede a

determinar las concentraciones de reactivos y productos. La tabla contiene información sobre los resultados obtenidos en cinco experimentos diferentes.

	Concentraciones iniciales mol/l			Concentraciones en el equilibrio mol/l		
	[SO <sub>2</sub> ]	[O <sub>2</sub> ]	[SO <sub>3</sub> ]	[SO <sub>2</sub> ]	[O <sub>2</sub> ]	[SO <sub>3</sub> ]
<b>Exp 1</b>	0,20	0,20	-	0,030	0,115	0,170
<b>Exp 2</b>	0,15	0,40	-	0,014	0,332	0,135
<b>Exp 3</b>	-	-	0,20	0,053	0,026	0,143
<b>Exp 4</b>	-	-	0,70	0,132	0,066	0,568
<b>Exp 5</b>	0,15	0,40	0,25	0,037	0,343	0,363

Como puede observarse, en todos los experimentos se han producido cambios en las concentraciones iniciales, lo cual indica que en todos los casos ha habido reacción neta. En los experimentos 1 y 2 se ha formado SO<sub>3</sub> a partir de SO<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>, por lo que para alcanzar el estado de equilibrio se ha producido la reacción directa. Por el contrario, en los experimentos 3 y 4 se ha producido la descomposición del SO<sub>3</sub> en SO<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> y para alcanzar el estado de equilibrio se ha producido la reacción inversa. En resumen, **el estado de equilibrio es independiente de la dirección desde la que se alcanza.**

En cada experimento, el sistema evoluciona desde la situación inicial hasta el estado de equilibrio modificándose las concentraciones de reactivos y productos; sin embargo, una vez alcanzado el equilibrio, las concentraciones permanecen constantes en el tiempo. Si se dispone de la información adecuada pueden construirse gráficas en las que se representa cómo varían las concentraciones de reactivos y productos con el tiempo hasta alcanzarse el estado de equilibrio.



A primera vista puede observarse que las concentraciones en el equilibrio son diferentes en cada uno de los experimentos y no parece haber ninguna relación entre ellas. En realidad, las concentraciones en el equilibrio dependen de las concentraciones iniciales de reactivos y productos, así como de la temperatura. Sin embargo, existe una relación sencilla entre las concentraciones en el equilibrio de reactivos y productos expresadas en mol/l. En cada uno de los experimentos anteriores, teniendo en cuenta el error experimental al determinar las concentraciones, se cumple que el valor del siguiente cociente de concentraciones es prácticamente constante:

$$K_1 = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2 [\text{O}_2]}$$

Esta relación entre las concentraciones molares de reactivos y productos en el equilibrio se denomina expresión de la constante de equilibrio. El valor numérico de K recibe el nombre de **constante de equilibrio** y su valor es  $2,8 \cdot 10^2$  a 1.000K.

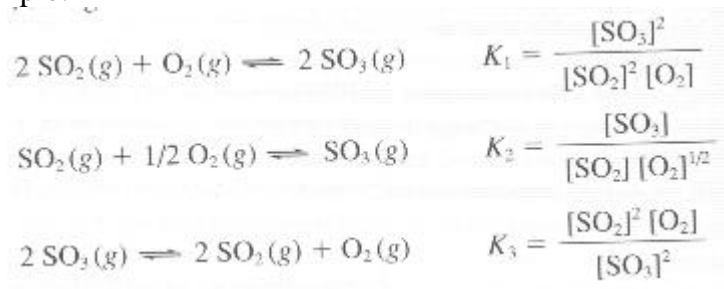
**El valor de K, para una reacción química, depende de la temperatura** por lo tanto, siempre debe especificarse la temperatura a la que corresponde el valor de la constante. Para una reacción genérica la expresión de la constante de equilibrio es la siguiente:



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

La expresión de la constante de equilibrio para cualquier reacción química es un cociente entre las concentraciones de productos y reactivos en el equilibrio. En el numerador se escribe el producto de las concentraciones de los productos de la reacción y en el denominador el producto de las concentraciones de los reactivos. Además, cada término de concentración está elevado a una potencia que es su coeficiente estequiométrico en la ecuación ajustada. A pesar de que la constante de equilibrio se expresa en función de las concentraciones, éstas están referidas a una concentración unidad y, en consecuencia, la constante de equilibrio se expresa usualmente sin unidades.

La forma de la expresión de la constante de equilibrio depende de cómo se escribe la reacción química. La reacción de oxidación de  $\text{SO}_2$  a  $\text{SO}_3$  por oxígeno molecular puede escribirse de varios modos diferentes y para cada uno de ellos puede escribirse una expresión de la constante de equilibrio que, inevitablemente, da lugar a valores numéricos de K también diferentes. Por ejemplo:



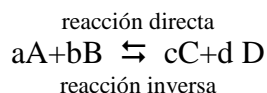
Existe una relación entre los valores de  $K_1$ ,  $K_2$  y  $K_3$ . Una inspección cuidadosa de la forma de la expresión de la constante de equilibrio para cada una de las reacciones químicas permite escribir:

$$K_2 = K_1^{1/2} \quad \text{y} \quad K_3 = 1/K_1$$

Este resultado aconseja que el valor numérico de la constante de equilibrio para una reacción química debe ir siempre acompañado de la ecuación química a la cual se refiere.

## 2. Desde el punto de vista de la expresiones de velocidad de la reacción directa e inversa

Para una reacción considerada desde el punto de vista más general:



Si la velocidad de la reacción directa suele depender sólo de los reactivos, lo más habitual es que la velocidad de la reacción inversa dependa sólo de los productos (aunque no siempre es así). Por ejemplo, si se supone que la reacción anterior es una reacción elemental donde los exponentes de la ecuación de velocidad coinciden con los coeficientes estequiométricos:

$$V_d = k_d [A]^a [B]^b \qquad V_i = k_i [C]^c [D]^d$$

Cuando la velocidad de la reacción directa y de la reacción inversa se igualan, la reacción no muestra, aparentemente, ninguna variación. Se dice que la reacción ha llegado al equilibrio. Esta igualdad de las velocidades directa e inversa facilita una interesante relación entre las *constantes de velocidad* y la llamada *constante de equilibrio*.

Si :

$$V_d = V_i$$

entonces:

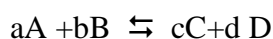
$$k_d [A]^a [B]^b = k_i [C]^c [D]^d$$

Transponiendo términos:

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

## Equilibrios gaseosos

En los equilibrios entre gases, la constante de equilibrio, **K<sub>p</sub>**, se expresa en función de las presiones parciales de los gases. Dada una reacción química cualquiera con todos sus componentes en estado gas:



$$K_p = \left\{ \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} \right\}_{eq}$$

En una mezcla de gases ideales, la presión parcial,  $p_i$ , de uno cualquiera de los gases viene dada por:

$$p_i V = n_i R T$$

donde  $n_i$  es el número de moles del gas, y  $V$  es el volumen total de la mezcla

Por tanto,

$$p_i = \frac{n_i}{V} RT = c_i RT$$

La relación entre  $K_p$  y  $K_c$  resulta:

$$K_p = \left\{ \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} \right\}_{eq} = \left\{ \frac{[C]RT^c [D]RT^d}{[A]RT^a [B]RT^b} \right\}_{eq} = K_c \frac{(RT)^{c+d}}{(RT)^{a+b}}$$

Por lo tanto:

$$K_p = K_c (RT)^{c+d-(a+b)}$$

## Equilibrios heterogéneos

Una reacción se denomina heterogénea cuando en la mezcla de reacción pueden distinguirse varias fases, físicamente diferenciadas. Por ejemplo:



donde coexisten dos sustancias gaseosas con un sólido. Su expresión para la constante de equilibrio  $K_c$  será:

$$K_c = \left\{ \frac{[\text{NH}_3(\text{g})][\text{H}_2\text{S}(\text{g})]}{[\text{NH}_4\text{HS}(\text{s})]} \right\}_{eq}$$

La concentración de un sólido o de un líquido puro, a una temperatura dada, tiene un valor constante, que no depende de la cantidad de sustancia. Por lo tanto, en la expresión de la constante  $K_c$  para un equilibrio heterogéneo, no aparecen las concentraciones de los sólidos ni las de los líquidos puros. La concentración molar de  $\text{NH}_4\text{HS}$  permanece constante, de forma independiente al número de gramos presentes; por tanto el término  $[\text{NH}_4\text{HS}(\text{s})]$  se puede incorporar a la constante de equilibrio  $K_c$  y obtener una nueva constante que vale:

$$K_c = [\text{NH}_3 \text{ (g)}] \cdot [\text{H}_2\text{S (g)}]$$

Análogamente, la constante  $K_p$  correspondiente a un equilibrio heterogéneo sólo incluye las presiones parciales de las sustancias gaseosas.

$$K_p = P_{\text{NH}_3} \cdot P_{\text{H}_2\text{S}}$$

## Factores que afectan al equilibrio

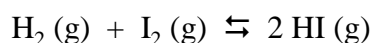
Si un sistema, inicialmente en equilibrio, se perturba al modificar alguna condición experimental, se observa en él una evolución que le lleva de nuevo al equilibrio

El principio de Le Châtelier permite predecir el sentido de dicha evolución

*“Un sistema en equilibrio químico, sometido a una perturbación externa, reacciona en el sentido necesario para que la causa perturbadora quede, en lo posible, contrarrestada”*  
Henry Louis Le Châtelier (1888)

### 1. Adición o eliminación de un reactivo o producto

Consideremos la reacción:

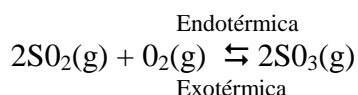


Si se añade hidrógeno, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema reacciona en el sentido de contrarrestar el aumento de la concentración de  $\text{H}_2$ , consumiendo parte del  $\text{H}_2$  añadido, al reaccionar con el  $\text{I}_2$ , produciendo más HI. El equilibrio se desplaza hacia la derecha.

Si se retira el yoduro de hidrógeno, el sistema reacciona en el sentido de contrarrestar la disminución, produciendo más HI. El equilibrio se desplaza a la derecha.

### 2. Efecto de la temperatura

Consideramos la reacción



Al enfriar según el principio de Le Châtelier, la reacción debe oponerse al enfriamiento y, por tanto, se desplazará hacia la derecha, desprendiendo calor, puesto que en este sentido es exotérmica.

Este es el único factor que puede modificar el valor de la constante de equilibrio. En este caso al desplazarse el equilibrio hacia la derecha el valor de la K aumentará pues el numerador del cociente se hará mayor.

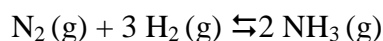
### 3. Efecto de un catalizador

Un catalizador acelera por igual las reacciones directa e inversa; por tanto, no afecta a la composición del sistema en equilibrio.

Su único efecto es hacer que el equilibrio se alcance antes, pero sin modificar el valor de la constante de equilibrio.

#### 4. Efecto de la presión y del volumen

Si se modifica la presión de un sistema en equilibrio en el que participan gases, se alteran las presiones parciales y, por lo tanto, también sus concentraciones. Una reducción del volumen del recipiente origina el incremento de las concentraciones ( $n/V$ ), de las presiones parciales ( $P = [n/V] RT$ ) y, por consiguiente, de la presión total. El efecto que produce un aumento de presión (o lo que es lo mismo, una reducción del volumen) sobre el estado del equilibrio:



puede analizarse aplicando el principio de Le Chatelier: el equilibrio debe desplazarse en el sentido de contrarrestar el aumento de presión. Dado que la presión total es proporcional al número de moléculas presentes en fase gaseosa, para reducir la presión es necesario reducir el número de moléculas, lo cual sólo puede conseguirse si el equilibrio se desplaza hacia la formación de  $\text{NH}_3(\text{g})$  ya que, según la estequiometría de la reacción, para que se formen 2 moléculas de  $\text{NH}_3(\text{g})$  es necesario que se consuman 4 moléculas de reactivos (1 de  $\text{N}_2$  y 3 de  $\text{H}_2$ ).

En general, para una reacción química cualquiera, un aumento de la presión (o disminución del volumen) provoca un desplazamiento del equilibrio en el sentido en el que se produce un menor número de moles de gas. Por el contrario, una reducción de la presión (o aumento del volumen) desplaza el equilibrio en el sentido en el que se produce un mayor número de moles de gas. No obstante, los cambios de presión no afectan al equilibrio si  $\Delta n = 0$ , ya que, en este caso, el número de moles gaseosos a ambos lados de la ecuación es idéntico. De la misma forma, en las reacciones químicas en las que exclusivamente participan sólidos y líquidos, los cambios de presión prácticamente no afectan al estado de equilibrio, puesto que sólidos y líquidos son prácticamente incompresibles.