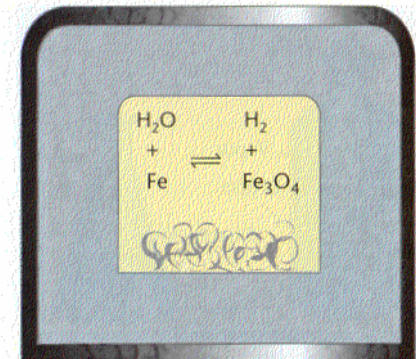
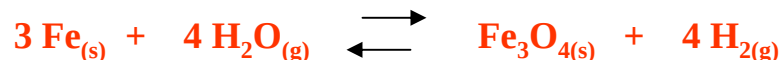


EQUILIBRI QUÍMIC

REACCIONS REVERSIBLES

Els productes de la reacció reaccionen entre ells per donar els reactius de partida.

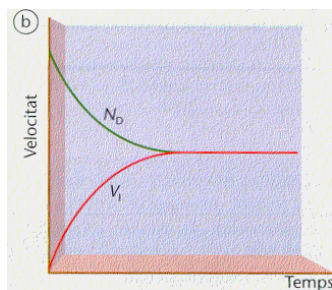
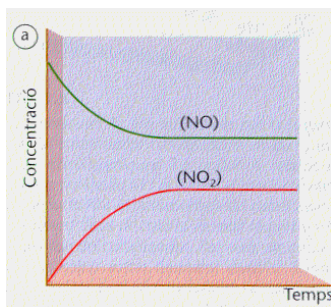


REACCIONS IRREVERSIBLES

Els productes no reaccionen entre ells per donar els reactius.

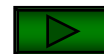


Velocidad neta de la reacció = velocitat directa - velocitat inversa

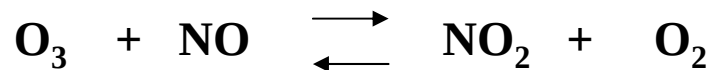


A mesura que augmenta el temps la concentració de NO disminueix i la de NO_2 augmenta.

L'equilibri químic és dinàmic.



LA CONSTANT D' EQUILIBRI



$$v_D = k_D [\text{NO}] [\text{O}_3]$$

$$v_I = k_I [\text{NO}_2] [\text{O}_2]$$

En l'equilibri les dues velocitats són iguals, $v_D = v_I$

$$k_D [\text{NO}] [\text{O}_3] = k_I [\text{NO}_2] [\text{O}_2] \longrightarrow \frac{k_D}{k_I} = \frac{[\text{NO}_2] [\text{O}_2]}{[\text{NO}] [\text{O}_3]} = k_C$$

k_C s'anomena constant d'equilibri

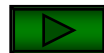


$$k_C = \frac{[\text{C}]^c [\text{D}]^d}{[\text{A}]^a [\text{B}]^b}$$

* Una constant d'equilibri elevada vol dir que la reacció directa ha tingut lloc en una gran extensió.

* La constant d'equilibri és una propietat característica de cada reacció i varia amb la temperatura.

* El seu valor és independent del nombre d'etapes en què té lloc la reacció.



Equilibrio dinámico en sistemas químicos

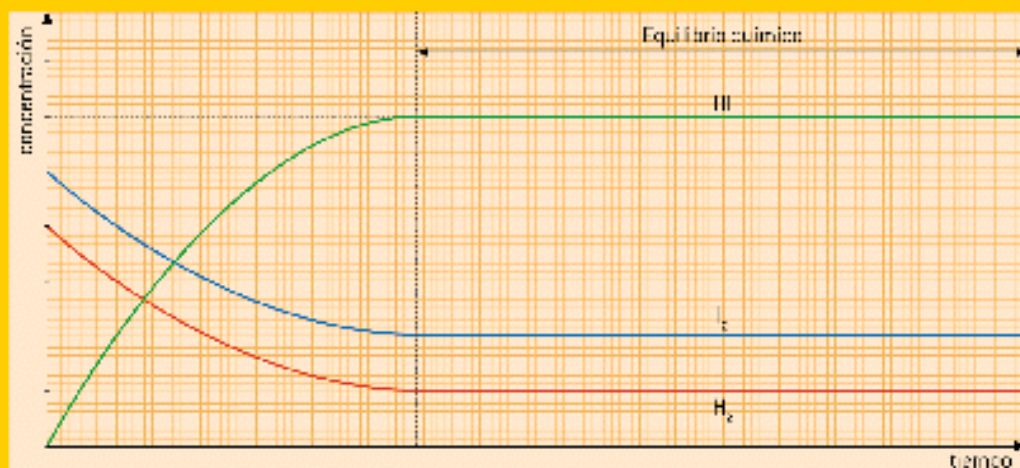
Las reacciones químicas pueden clasificarse en función de su **grado de progreso** en:

- **Irreversibles:** Transcurren hasta que **algunos de los reactivos se consume totalmente**; se representan mediante una ecuación con una flecha ($\rightarrow$)

Ejemplo: $\text{Ca(OH)}_2 (\text{s}) + 2 \text{HCl} (\text{aq}) \rightarrow \text{CaCl}_2 (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} (\text{l})$

- **Reversibles:** La reacción transcurre sin que ninguno de los reactivos se consuma totalmente, hasta que **se acaba produciendo un equilibrio** entre reactivos y productos. Las ecuaciones se representan por una doble flecha ($\leftrightarrow$)

Ejemplo: $\text{H}_2 + \text{I}_2 \leftrightarrow 2 \text{HI}$



Se trata de un **equilibrio dinámico**, pues las reacciones directa e inversa continúan produciéndose incluso después de alcanzarse el equilibrio; las **concentraciones se mantienen constantes**, pues las velocidades de la reacción directa e inversa coinciden

La Ley del equilibrio químico (I)

En un sistema químico en equilibrio, las concentraciones de los reactivos y de los productos, expresados en mol L⁻¹, están relacionadas mediante una ecuación sencilla.

Ejemplo: Reaccionan entre sí H₂ e I₂, a 45 °C : $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \leftrightarrow 2 \text{HI}(\text{g})$

Experimento	Concentración (mol L ⁻¹) en el equilibrio			[HI] ² /[H ₂][I ₂]
	[H ₂] (mol L ⁻¹)	[I ₂] (mol L ⁻¹)	[HI] (mol L ⁻¹)	
I	0,0213	0,0213	0,1573	54,5
II	0,0427	0,0427	0,3148	54,5
III	0,0320	0,0320	0,2360	54,5
IV	0,0266	0,0266	0,1968	54,5
				Valor medio = 54,5

Las concentraciones de H₂, I₂ e HI en equilibrio son diferentes en cada caso, pero la relación:

$$Q = \left\{ \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} \right\}_{\text{eq}} = 54,5 \text{ (a } 425^\circ\text{C)}$$

llamada **cociente de reacción** o **expresión de acción de masas**, calculada para una situación de equilibrio, tiene el mismo valor en todos los experimentos.

Esta es la ley del equilibrio químico, también llamada **ley de acción de masas**.

La constante 54,5 se representa por **K_c** y se denomina **constante de equilibrio**.

La ley del equilibrio químico (II)

Para una reacción cualquiera, representada por la ecuación:



Se denomina **cociente de reacción** o **expresión de acción de masas** a la expresión:

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

Cuando el sistema está en equilibrio, el cociente de reacción toma un valor constante para cada temperatura, y se representa por K_c :

$$K_c = \left\{ \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \right\}_{eq}$$

- El **cociente de reacción**, Q , es igual a la constante de equilibrio, K_c , sólo si el sistema se halla en equilibrio químico
- El valor de K_c es independiente de las concentraciones iniciales de los reactivos, y **depende exclusivamente de la temperatura**

EL COCIENT DE REACCIÓ

Quan un sistema no està en equilibri, l'expressió de la constant d'equilibri no es compleix. La relació entre els reactius i els productes s'anomena quocient de reacció

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

- * Quan es compleix que $Q_c = K_c$ el sistema està en equilibri
- * Si $Q_c < K_c$ els reactius estan en excés respecte als valors que corresponen a l'equilibri; per tant el sistema evolucionarà cap a la formació de productes. Cap a la **DRETA**
- * Si $Q_c > K_c$ significa que els productes estan en excés respecte als corresponents valors d'equilibri; per tant el sistema evolucionarà cap a l'**ESQUERRA**.

LA CONSTANT REFERIDA A LES PRESSIONS PARCIAIS

$$K_p = \frac{p_C^c \cdot p_D^d}{p_A^a \cdot p_B^b}$$

$$p_A = c_A RT \text{ donde } c_A = n/V$$

Si substituïm a l'expressió de K_p resulta

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

LA CONSTANT REFERIDA A LES FRACCIONS MOLARS

Segons la llei de Dalton

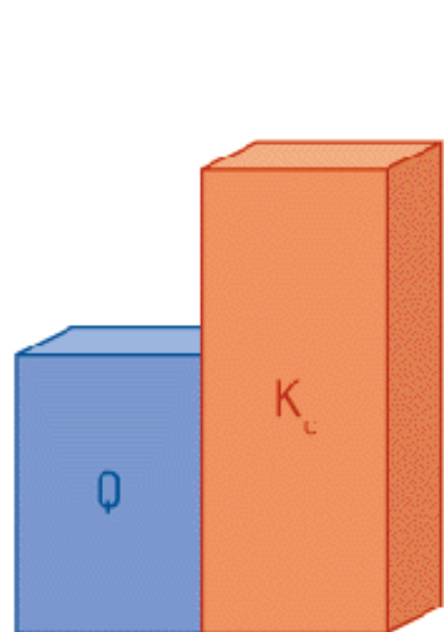
$$p_A = x_A P$$

$$K_p = K_x \cdot P^{\Delta n}$$

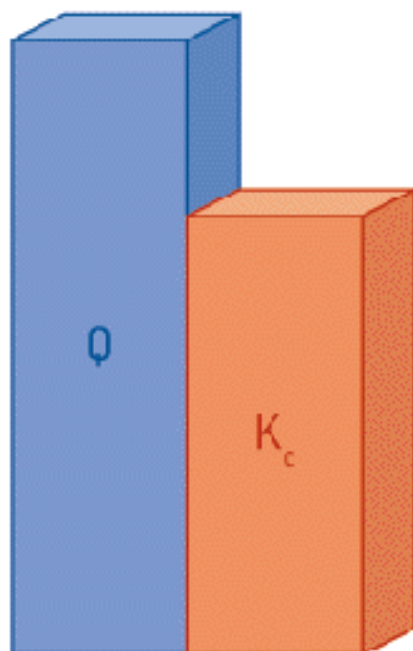
La constante de equilibrio

La constante de equilibrio K_c **varía con la temperatura**. Si el sistema no ha alcanzado el equilibrio, el cociente de reacción Q , puede tomar cualquier valor:

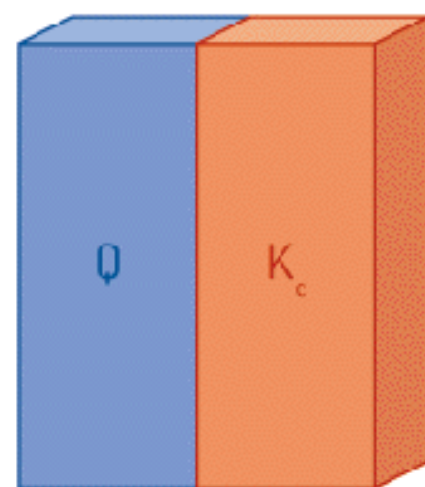
- Si $Q < K_c \Rightarrow$ La reacción ocurre de izquierda a derecha
- Si $Q > K_c \Rightarrow$ La reacción ocurre de derecha a izquierda
- Si $Q = K_c \Rightarrow$ El sistema está en equilibrio



La reacción tiende a formar productos



La reacción tiende a formar reactivos



Reacción en equilibrio

Cálculo de la constante de equilibrio K_c

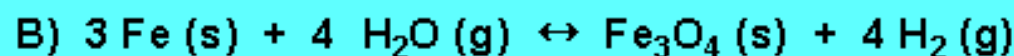
Problema:

Escribe la expresión de la constante de equilibrio para las reacciones químicas expresadas por las siguientes ecuaciones:



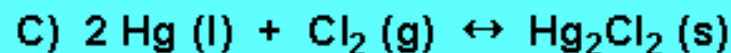
Solución:

$$K_c = \left\{ \frac{[\text{NH}_4\text{Cl}]}{[\text{NH}_3][\text{HCl}]} \right\}_{\text{eq}}$$



Solución:

$$K_c = \left\{ \frac{[\text{Fe}_3\text{O}_4][\text{H}_2]^4}{[\text{Fe}]^3[\text{H}_2\text{O}]^4} \right\}_{\text{eq}}$$



Solución:

$$K_c = \left\{ \frac{[\text{Hg}_2\text{Cl}_2]}{[\text{Hg}]^2[\text{Cl}_2]} \right\}_{\text{eq}}$$

Equilibrios gaseosos (I)

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**

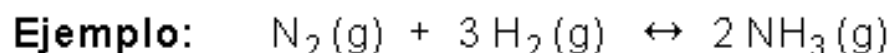
Por tanto,

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

siendo c_i la **concentración molar** del gas.

La presión parcial de un gas ideal es proporcional a su concentración molar

Si todos los reactivos y productos de una reacción son gases, la expresión de la ley de acción de masas puede escribirse en términos de las presiones parciales, definiendo una nueva constante de equilibrio denominada K_p



$$K_p = \left\{ \frac{[p_{NH_3}]^2}{[p_{N_2}] [p_{H_2}]^3} \right\}_{eq}$$

Equilibrios gaseosos (II)

En los equilibrios entre gases, la constante de equilibrio, K_p , se expresa en función de las presiones parciales de los gases. Dada una reacción química cualquiera:



- La relación entre K_p y K_c resulta:

$$K_p = \left\{ \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b} \right\}_{eq} = \left\{ \frac{\{C\}RT^c \{D\}RT^d}{\{A\}RT^a \{B\}RT^b} \right\}_{eq} = K_c \frac{(RT)^{c+d}}{(RT)^{a+b}}$$

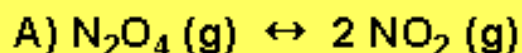
$$K_p = K_c (RT)^{c+d-(a+b)} = K_c (RT)^{\Delta n_g}$$

$$\Delta n_g = \text{nº de moles de productos gaseosos} - \text{nº de moles de reactivos gaseosos}$$

- Los valores de K_p y K_c sólo dependen de la temperatura

Expresión de la constante de equilibrio entre gases K_p

Problema: Escribe la expresión de K_p para las reacciones correspondientes a las siguientes ecuaciones:



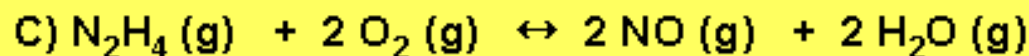
Solución:

$$K_p = \left\{ \frac{[p_{\text{NO}_2}]^2}{[p_{\text{N}_2\text{O}_4}]} \right\}_{\text{eq}}$$



Solución:

$$K_p = \left\{ \frac{[p_{\text{FNO}}]^2}{[p_{\text{F}_2}][p_{\text{NO}}]^2} \right\}_{\text{eq}}$$

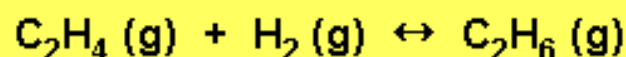


Solución:

$$K_p = \left\{ \frac{[p_{\text{NO}}]^2 [p_{\text{H}_2\text{O}}]^2}{[p_{\text{N}_2\text{H}_4}] [p_{\text{O}_2}]^2} \right\}_{\text{eq}}$$

Relación entre las constantes K_p y K_c

Problema: La constante de equilibrio, K_p , para la siguiente reacción química:



a 25 °C vale $5 \cdot 10^{17}$. Calcula, a la misma temperatura, el valor de K_c

Solución:

Las constantes K_p y K_c están relacionadas por: $K_p = K_c (RT)^{\Delta n_g}$

En este caso: $\Delta n_g = 1 - (1 + 1) = -1$

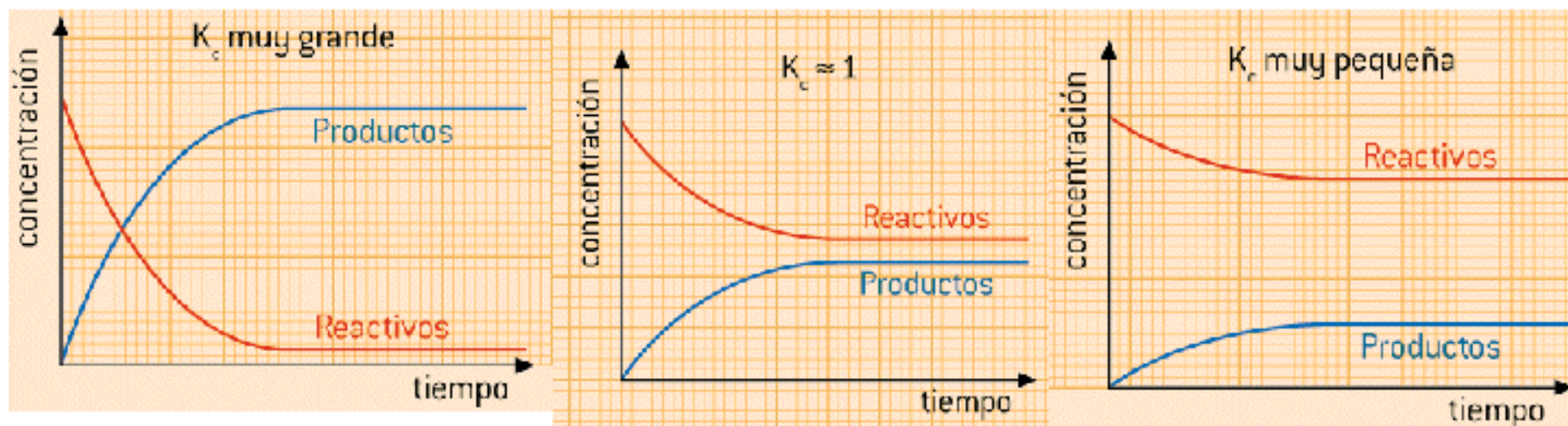
Por tanto, a la temperatura de $25 + 273 = \mathbf{298 \text{ K}}$, se cumple:

$$\begin{aligned} K_p = K_c (RT)^{-1} &= 5 \cdot 10^{17} (\text{mol L}^{-1}) \cdot [0,082 (\text{atm L K}^{-1} \text{mol}^{-1}) \cdot 298 (\text{K})]^{-1} = \\ &= \mathbf{2,04 \cdot 10^{16} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-1} \text{ atm}^{-1}} \end{aligned}$$

Significado químico del valor de la constante de equilibrio

La constante de equilibrio de una reacción química, K_c o K_p , indica **en qué grado los reactivos se transforman en productos**, una vez alcanzado el equilibrio.

- **Si K es muy grande:** La reacción directa progresa hasta que prácticamente **se agota alguno de los reactivos**.
- **Si $K \approx 1$:** En el equilibrio, **las concentraciones de reactivos y productos son similares**.
- **Si K es muy pequeña:** La reacción está **muy desplazada hacia los reactivos**. Apenas se forman productos.



PRINCIPI DE LE CHATELIER

Qualsevol modificació dels factors que determinen l'equilibri n'origina un desplaçament en el sentit que contrareasta aquesta modificació.

CONCENTRACIÓ

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[I_2][H_2]}$$



Com que el sistema està en equilibri, $Q_c = K_c$

$$Q_c = \frac{[HI]^2}{[I_2][H_2]}$$

* Si afegim H_2 augmenta la concentració d'aquesta substància, per tant augmenta el denominador de l'expressió de la constant d'equilibri. El sistema reacciona disminuint la concentració d'hidrogen. L'equilibri s'ha desplaçat cap a **dreta**.

FACTORS

TEMPERATURA

* Si la temperatura d'un sistema químic augmenta, la reacció es desplaçarà en el sentit en què té lloc una absorció d'energia.

* Si disminueix, l'equilibri es desplaça en el sentit en què es desprèn energia.

PRESSIÓ

Una variació de pressió implica una variació de volum, especialment en els gasos. També variarà la concentració dels components del sistema.

Aplicant Le Chatelier, el equilibri es desplaçarà en el sentit de contrarestar la variació de pressió.



Principio de Le Châtelier

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)**

Este principio ha tenido una gran influencia en la industria química posterior, al guiar la fabricación de productos químicos con el máximo rendimiento posible.

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**

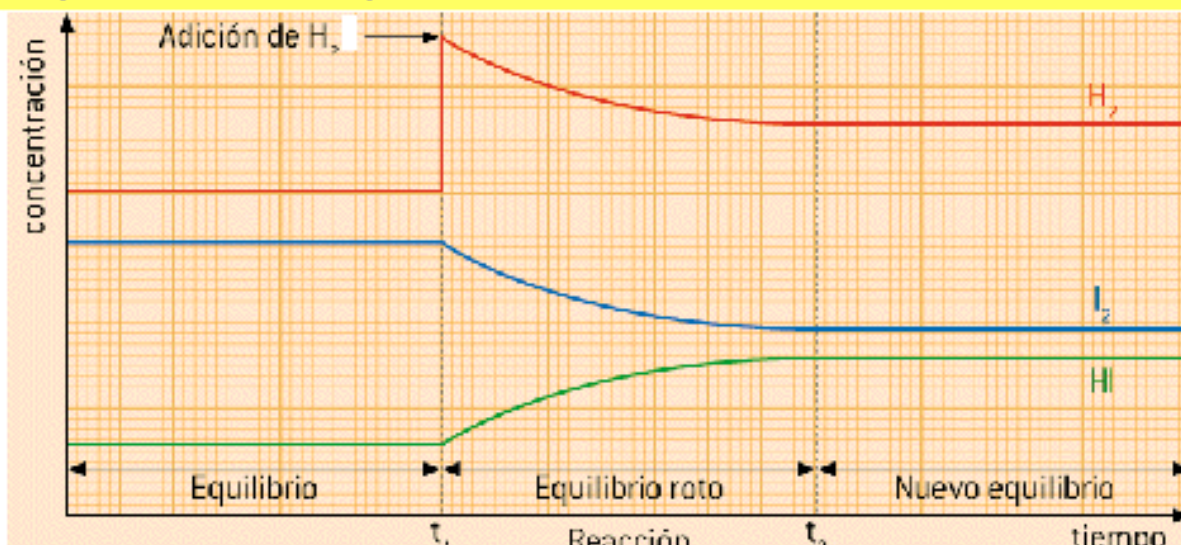
Adición o eliminación de un reactivo o producto

Consideremos la reacción: $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \leftrightarrow 2 \text{HI}(\text{g})$

Cuando se alcanza el equilibrio $\Rightarrow Q = K_c = \left\{ \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} \right\}_{\text{eq}}$

- **Si se añade hidrógeno:**

- a) Aumenta $[\text{H}_2]$, mientras que $[\text{I}_2]$ y $[\text{HI}]$ permanecen constante; Q disminuye dejando de ser igual a K_c , rompiéndose el equilibrio químico.
- b) De acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema reacciona en el sentido de **contrarrestar el aumento de la concentración de H_2** , consumiendo parte del H_2 añadido, al reaccionar con el I_2 , produciendo más HI .
- c) **El equilibrio se desplaza hacia la derecha:** $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{HI}(\text{g})$



Cambios de 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.**

Ejemplo: Consideremos el equilibrio entre gases $\text{PCl}_5 (\text{g}) \leftrightarrow \text{PCl}_3 (\text{g}) + \text{Cl}_2 (\text{g})$

a) Un efecto inmediato de una disminución de volumen del sistema es un **aumento de la presión del recipiente**. Dicho aumento se contrarresta si parte del PCl_5 se combina con Cl_2 dando PCl_3 , para reducir el número total de moles gaseosos y con ello, la presión total.

b) **El equilibrio se desplaza hacia la izquierda.**



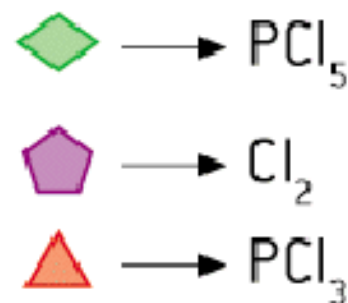
Mezcla en equilibrio



Equilibrio roto



Equilibrio final



Cambios de 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**.

Ejemplo:

Se calienta una mezcla de N_2O_4 y NO_2 en equilibrio:



Según el **principio de Le Châtelier**, el sistema responde contrarrestando parcialmente el aumento de temperatura. Esto se consigue si parte del N_2O_4 se disocia en NO_2 , pues en ese sentido la reacción es endotérmica y absorbe algo del calor que se ha suministrado para elevar la temperatura.

El resultado es un **aumento de la concentración de NO_2 a expensas del N_2O_4**

EQUILIBRIS HETEROGENIS

Quan les substàncies que intervenen en una reacció estan en fases diferents. Les més freqüents entre sòlids i gasos i en les solucions entre líquids i sòlids.



Si aquesta reacció es realitza en un recipient tancat, com que és reversible, s'assoleix l'equilibri.

$$K_c = \frac{[\text{CaO}][\text{CO}_2]}{[\text{CaCO}_3]}$$

En aquesta expressió apareixen les concentracions de dos sòlids i un gas. La concentració d'un sòlid pur resta sempre constant

$$K'_c = [\text{CO}_2]$$

$$K_p = P_{\text{CO}_2}$$

La constant referida a les pressions. Que significa que, quan s'arriba a l'estat d'equilibri, la pressió resta constant.

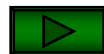
EQUILIBRIS IÒNICS

Hi ha dissolucions en les quals el solut està més o menys ionitzat. Les reaccions entre substàncies iòniques en dissolució són reaccions reversibles a les quals podem aplicar les lleis de l'equilibri químic.



$$K_c = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

La concentració d'aigua no s'acostuma incloure en l'expressió de la constant d'equilibri perquè, com és el dissolvent, resta pràcticament constant durant tot el procés.



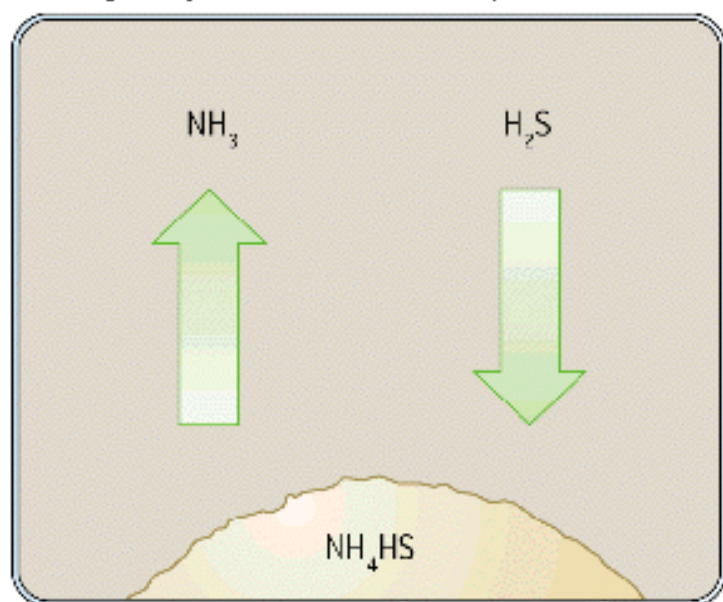
Equilibrios heterogéneos

- Una reacción se dice que es **homogénea** cuando todos los reactivos y productos se mezclan uniformemente formando **una única fase**

Ejemplo: Los **equilibrios entre gases** son homogéneos, porque todos los gases son miscibles y se mezclan uniformemente entre sí

- Una reacción se denomina **heterogénea** cuando en la mezcla de reacción pueden distinguirse **varias fases, físicamente diferenciadas**

Ejemplo: La descomposición térmica del bisulfuro amónico



Equilibrio heterogéneo



En el equilibrio **existen dos fases**: una **sólida**, el NH_4HS y otra **gaseosa** formada por la mezcla homogénea del NH_3 y el H_2S

La constante de equilibrio toma el valor:

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

Constantes de equilibrio en sistemas heterogéneos

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.

- 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**.
- Analogamente, la **constante** K_p correspondiente a un equilibrio heterogéneo **sólo incluye las presiones parciales de las sustancias gaseosas**.

Ejemplo:



La concentración molar de **NH₄HS** permanece constante, de forma independiente al número de gramos presentes; por tanto el término **[NH₄HS(s)]** se puede incorporar a la constante de equilibrio K_c y obtener una nueva constante, K_c' , que vale:

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

Cuando se da el valor de la constante de equilibrio de una reacción heterogénea siempre se refiere a K_c' , aunque se omita la tilde.

Expresión de K_c y K_p en sistemas heterogéneos

Problema

Escribe las expresiones de K_c y K_p para el equilibrio heterogéneo correspondiente a la disociación del cloruro de fosfonio



Solución:

En la expresión de acción de masas no aparecen las concentraciones de los sólidos; por tanto:

$$K_c = \{\{\text{PH}_3\}[\text{HCl}]\}_{\text{eq}}$$

El valor de K_p corresponde a la expresión: $K_p = \{p_{\text{H}_3} p_{\text{HCl}}\}_{\text{eq}}$

Teniendo en cuenta la relación entre las dos constantes:

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n_g} = K_c (RT)^2$$

Pues : $\Delta n_g = (1 + 1) - 0 = 2$