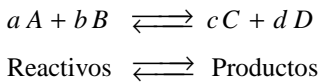




EQUILIBRIO

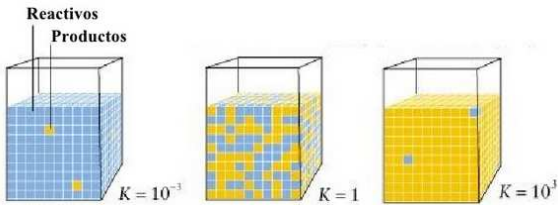


LEY DE ACCIÓN DE MASAS: el cociente entre las concentraciones de los productos y las de los reactivos, en mol/L, elevadas a sus respectivos coeficientes estequiométricos tiene un valor constante a una temperatura dada.

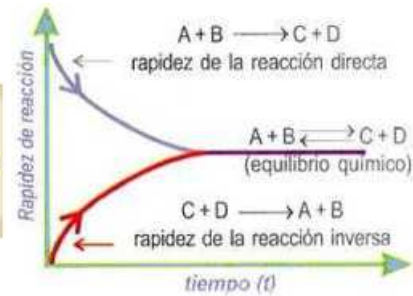
$$K_c = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

K_c es adimensional y su valor mide la extensión en que se produce una reacción:

- Si $K_c \geq 1$ la mayoría de los reactivos se han convertido en productos.
- Si $K_c \leq 1$ la mayoría de los reactivos quedan sin reaccionar.



Equilibrio Químico que se Alcanza, cuando la rapidez de la reacción química directa (r_d) es igual a la rapidez de la reacción inversa (r_i)

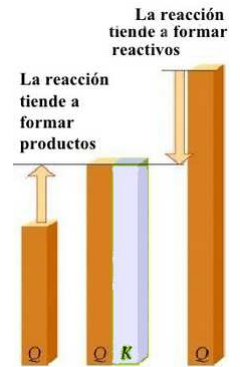


El equilibrio es un estado dinámico, en el que la reacción directa y la inversa se producen simultáneamente, a la misma velocidad y las concentraciones de reactivos y productos no varían. El valor de K_c depende de la temperatura y del modo como se exprese la reacción (ajuste estequiométrico)

COCIENTE DE REACCIÓN (Q): relación entre concentraciones de productos y reactivos, elevadas a sus respectivos coeficientes estequiométricos en un momento dado. Si se compara con el valor de K_c , se puede predecir en qué sentido evolucionará el sistema:

- Si $Q = K_c$ el sistema se encuentra en equilibrio.
- Si $Q < K_c$ se favorecerá la reacción hacia la derecha, formando productos.
- Si $Q > K_c$ se favorecerá la descomposición de los productos.

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



CONSTANTE DE EQUILIBRIO EN FUNCIÓN DE LAS PRESIONES PARCIALES (K_p):

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

$$K_p = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} \quad K_c = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} = \frac{\left(\frac{P_C}{RT}\right)^c \cdot \left(\frac{P_D}{RT}\right)^d}{\left(\frac{P_A}{RT}\right)^a \cdot \left(\frac{P_B}{RT}\right)^b} = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} \cdot \frac{1}{(RT)^{c+d-(a+b)}}$$

Δn = moles de gas en los productos - moles de gas en los reactivos

$$K_p = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} = \frac{x_C^c \cdot P_T^c \cdot x_D^d \cdot P_T^d}{x_A^a \cdot P_T^a \cdot x_B^b \cdot P_T^b} = \frac{x_C^c \cdot x_D^d}{x_A^a \cdot x_B^b} \cdot P_T^{\Delta n}$$

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

- **EQUILIBRIOS HETEROGÉNEOS:** en ellos alguno de los reactivos o productos es un **sólido** o un **líquido**. La concentración éstos coincide con su densidad a una T^a dada y es constante, por lo que se engloban dentro de la constante de equilibrio y **no aparecen** en la expresión de K_c o K_p



- **RELACIÓN ENTRE LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO Y EL GRADO DE DISOCIACIÓN (α):** El grado de disociación es el tanto por uno de las moléculas disociadas. Multiplicado por 100 nos da el porcentaje de disociación

$$\alpha = \frac{\text{cantidad de sustancia disociada}}{\text{cantidad de sustancia inicial}} = \frac{x}{C_0}$$

La aproximación $C_0 - x \approx C_0$ o $1 - \alpha \approx 1$, puede hacerse siempre que entre C_0 y K_c haya **3 o más órdenes de magnitud** de diferencia.

Relación entre la K_p de equilibrio y la T^a : ecuación de Vant't Hoff

Si la reacción es endotérmica $\Delta H > 0$ un aumento de T^a favorece la reacción.

$$\ln \frac{K_{p1}}{K_{p2}} = \frac{\Delta H^0}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

	A	\rightleftharpoons	2B
concentración inicial	C_0		-
cambios para el equilibrio	-x		2x
concentraciones en el equilibrio	$C_0 - x$		2x
	$C_0 \cdot (1 - \alpha)$		$2C_0\alpha$

$$K_c = \frac{[B]^2}{[A]} = \frac{(2C_0\alpha)^2}{C_0 \cdot (1 - \alpha)} = \frac{4C_0\alpha^2}{1 - \alpha}$$

- **ESPONTANEIDAD DE LAS REACCIONES Y EQUILIBRIO:**

Las reacciones espontáneas ($\Delta G^0 < 0$) tienen $K_p > 1$ (equilibrio desplazado hacia \rightarrow) mientras que las reacciones no espontáneas ($\Delta G > 0$) tienen K_p muy pequeñas (equilibrio desplazado hacia \leftarrow)

PRINCIPIO DE LE CHATELIER

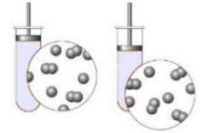
$$\Delta G^0 = -RT \ln K$$

“Si un sistema que se halla en equilibrio se altera por la modificación de factores externos (presión, concentración o temperatura) el sistema reacciona en contra de esa modificación externa en el sentido de reestablecer el equilibrio”

- **Efecto de la Temperatura:** Es la única variable que además de modificar el equilibrio cambia la constante de equilibrio. El aumento de temperatura favorece el proceso endotérmico y la disminución de temperatura, el proceso exotérmico.



- **Efecto de la presión:** una variación de presión solo afecta a aquellos equilibrios en los que $\Delta n \neq 0$. Si aumenta la presión, para compensarlo el equilibrio se desplaza hacia donde disminuya el volumen y por tanto el número de moles de gas. Si aumenta la presión por adición de un gas inerte, el equilibrio no se modifica, las presiones parciales no se modifican.



- **Efecto de la concentración:** si aumenta la concentración de alguno de los reactivos, el equilibrio se desplazará en la dirección de formación de los productos para consumir el exceso de reactivo adicionado; de igual forma si disminuye la concentración de uno de los reactivos, el sistema se reajustará reponiendo lo que se perdió y el equilibrio se desplaza en la dirección de la descomposición de productos.

- **EQUILIBRIO DE SOLUBILIDAD:**

Una **disolución saturada** es aquella que no admite más soluto.

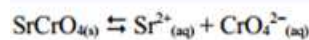
Solubilidad: concentración (mol/l) de una disolución saturada. Depende de la naturaleza de las sustancias y de la temperatura.

Por muy insoluble que sea una sustancia su solubilidad nunca es exactamente cero (una sustancia se considera insoluble cuando su solubilidad es $< 0,1$ mol/L)



Un aumento de T° facilita la movilidad iónica y por tanto la solubilidad. Para disolver un comp. iónico hay que vencer la energía reticular y la disolución lleva consigo un aumento del desorden del sistema y por tanto un aumento de la entropía.

- **PRODUCTO DE SOLUBILIDAD (Kps):**



$$K_s = [\text{Sr}^{2+}(aq)][\text{CrO}_4^{2-}(aq)]$$

Por muy insoluble que sea una sustancia, al añadirla al agua,

siempre hay una cantidad que acaba disolviéndose. En las sales, la fracción disuelta se encuentran totalmente disociada, si se aplican las leyes del equilibrio químico tendríamos para el cromato de estroncio SrCrO_4 .

Para que exista equilibrio entre una sustancia sólida y sus iones en disolución, ésta debe estar saturada y en contacto con el sólido sin disolver. En general para una sal de fórmula A_nB_m la expresión de su producto de solubilidad será:

- **RELACIÓN ENTRE SOLUBILIDAD Y PRODUCTO DE SOLUBILIDAD**

Una sal es tanto más insoluble cuanto menor sea su K_{ps} , porque el equilibrio de solubilidad estará más desplazado hacia la forma sólida. Como todas las constantes de equilibrio, K_{ps} depende de la temperatura, se tabula a 25°C y en su valor se omiten las unidades. Conocida la solubilidad de un compuesto iónico en agua, puede calcularse el valor de K_{ps} y viceversa:



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

La relación entre la solubilidad y el producto de solubilidad de una sustancia depende de la **estequiometría** de la sal o del hidróxido poco soluble.

Si la sal poco soluble es del tipo AB_2 .	$\text{Ag}_2\text{CrO}_4 \rightleftharpoons 2\text{Ag}^+ + \text{CrO}_4^{2-}$	$K_s = (\text{Ag}^+)^2 (\text{CrO}_4^{2-}) = (2s)^2 \cdot s = 4s^3$.
En general.	$A_nB_m(s) \rightleftharpoons n A^{m+}(aq) + m B^{n-}(aq)$	$K_s = [A^{m+}]^n [B^{n-}]^m = (n \cdot s)^n \cdot (m \cdot s)^m = n^n \cdot m^m \cdot s^{n+m}$
Conc. inic.	0	0
Conc. equil.	ns	ms

El valor de K_{ps} de una sustancia sirve para predecir si se formará o no un precipitado de dicha sustancia al mezclar dos disoluciones, aplicando el concepto de cociente de reacción (Q).

- Si $Q < K_s$ (disolución insaturada) no se forma precipitado.
- Si $Q = K_s$ (disolución saturada) no se forma precipitado.
- Si $Q > K_s$ (disolución sobresaturada) se forma precipitado

- **EFECTO DEL IÓN COMÚN: “descenso en la solubilidad de una sal por la adición de un ion común”**

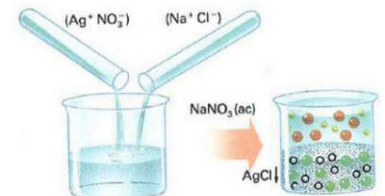
La solubilidad de una sal cambia si añadimos a la disolución otras sustancias que aporten iones comunes. Si una vez alcanzado el equilibrio: $\text{AgCl}(s) \rightleftharpoons \text{Ag}^+(ac) + \text{Cl}^-(ac)$ añadimos más iones Cl^- disolviendo cloruro de potasio KCl , el incremento originado en la $[\text{Cl}^-]$ perturbará el equilibrio inicial y según le Chatelier, el sistema se desplazará hacia \leftarrow , precipitará algo de AgCl , y la solubilidad del AgCl disminuye.

$\text{BaF}_2(s) \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+}(aq) + 2\text{F}^-(aq)$	$K_{ps} = [\text{Ba}^{2+}][\text{F}^-]^2$	$K_{ps} = 1,0 \cdot 10^{-8}$
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2(s) \rightleftharpoons 3\text{Ca}^{2+}(aq) + 2\text{PO}_4^{3-}(aq)$	$K_{ps} = [\text{Ca}^{2+}]^3 [\text{PO}_4^{3-}]^2$	$K_{ps} = 2,0 \cdot 10^{-29}$

- **REACCIONES DE PRECIPITACIÓN**

Son aquellas en las que al mezclar sustancias disueltas se forma un producto insoluble que precipita (precipitado). **¿Qué sucede cuando se mezclan 250 mL de NaCl 0,02 M con 50 mL de disolución de AgNO_3 0,5 M?**

Tanto el NaCl como el AgNO_3 son sales solubles, que están totalmente ionizados. La reacción que se produce es: $\text{NaCl}(ac) + \text{AgNO}_3(ac) \rightarrow \text{NaNO}_3(ac) + \text{AgCl}(s)$



$$n(\text{Cl}^-) = 0,25 \text{ L} \times 0,02 \text{ mol/L} = 0,005 \text{ mol} \Rightarrow [\text{Cl}^-] = \frac{0,005 \text{ mol}}{0,25 \text{ L} + 0,05 \text{ L}} = 0,0167 \text{ M}$$

$$K_{ps} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = s^2$$

$$n(\text{Ag}^+) = 0,05 \text{ L} \times 0,5 \text{ mol/L} = 0,025 \text{ mol} \Rightarrow [\text{Ag}^+] = \frac{0,025 \text{ mol}}{0,25 \text{ L} + 0,05 \text{ L}} = 0,0833 \text{ M}$$

$$K_{ps} = 1,7 \cdot 10^{-10}$$

$$[\text{Ag}^+] \times [\text{Cl}^-] = 0,0167 \text{ M} \times 0,0833 \text{ M} = 1,39 \times 10^{-3} \text{ M}^2$$

Como $[\text{Ag}^+] \times [\text{Cl}^-] > K_s$ entonces **precipitará.**