



Aunque el bloque se llama equilibrio químico, engloba cinética química. Se pueden ver ejercicios PAU Química asociados en [www.fiquipedia.es](http://www.fiquipedia.es). Estos apuntes van más allá de preparar PAU.

## 1. Introducción a la cinética química

La **química física** es una parte de la química que estudia la materia con conceptos físicos y químicos.

La **dinámica química** es una parte de la química física que estudia interacciones entre las partículas que forman las sustancias que intervienen en una reacción química, el transporte y difusión de sustancias. De manera sencilla se puede decir que intenta responder ¿cómo ocurren las reacciones?

El enfoque habitual es “microscópico clásico”: estudiar comportamiento átomos y moléculas durante reacción, y analizar aspectos de la reacción para describirla: velocidad, energía, mecanismos, equilibrio.

La **cinética química** es una parte de la dinámica física que estudia, de manera empírica y experimental, la rapidez de reacción, cómo cambia la rapidez por variación condiciones,

### 1.1 Aspecto dinámico de las reacciones químicas

Las reacciones químicas suponen transformación de reactivos en productos, realizándose con rapidez variable, pudiéndose considerar que duran cierto intervalo de tiempo, desde su comienzo, más o menos rápido, hasta que se considera que macroscópicamente han terminado. Las reacciones químicas se pueden ver como procesos **dinámicos** de dos maneras: durante el tiempo que duran hay variaciones macroscópicas (varía cantidad reactivos), y en el momento que terminan hay un equilibrio **dinámico** microscópico.

Se estudia este aspecto dinámico en dos bloques:

-**Cinética química** para explicar la velocidad de reacción, aportando teorías con un enfoque microscópico de interacción de partículas y energías, y estableciendo ciertos conceptos.

-**Equilibrio químico** para describir la situación final de las reacciones químicas, apoyándose en las ideas de cinética química previas.

## 2. CINÉTICA QUÍMICA. Conceptos básicos de cinética

### 2.1 Teoría de colisiones

La reacción química se produce por colisiones entre las moléculas de reactivos de modo que la energía cinética es suficiente ( $E_a$ =Energía de activación) para romper los enlaces existentes y formar nuevos, además de que el choque se produce con la orientación adecuada.

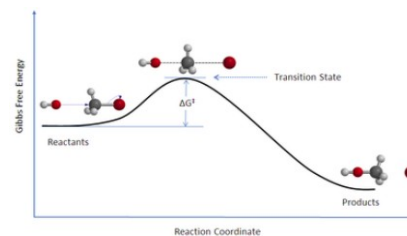
Explica por qué a mayor  $T$  / concentración, con más choques, aumenta la velocidad de reacción.

### 2.2 Teoría del estado de transición/del complejo activado

La reacción química que transforma reactivos en productos pasa en su transcurso por un estado de transición ó complejo activado, que tiene la energía más alta en el transcurso de la reacción.

La especie química en el estado de transición necesita  $E_a$  para formarse, es inestable, y está en equilibrio químico con los reactivos.

Explica la velocidad de las reacciones elementales, y por eso también se llama “teoría de velocidades absolutas”



[Wikipedia. cc-by-sa Chem540grp1f08](https://es.wikipedia.org/wiki/Wikipedia:cc-by-sa/Chem540grp1f08)

### 2.3 Velocidad de reacción

Definición: cantidad de producto que se forma por unidad de tiempo. Cuantitativamente la variación de concentración (mol/L) por unidad de tiempo: unidades  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ .

Es positiva en sentido directo, e igual entre distintos reactivos y productos según coeficientes estequiométricos (velocidad de desaparición de reactivos, velocidad de formación de productos).

Ejemplo  $\text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}(\text{g})$  ;  $v = -d[\text{N}_2]/dt = -d[\text{O}_2]/dt = (1/2)(d[\text{NO}]/dt)$

### 2.4 Factores de los que depende [la velocidad de reacción]

Se pueden relacionar con las teorías asociadas a cinética química: colisiones y estado transición

Existe velocidad de reacción directa e inversa: la que aumenta enlaza con principio Le Chatelier

1. **Temperatura**: a mayor temperatura mayor velocidad (más choques efectivos)

2. **Estado físico de los reactivos**: sólido, líquido, gas

-Reactivos en **distintas fases**, la reacción se produce en su superficie, por lo que interviene la superficie de contacto (un sólido muy dividido ofrece mucha superficie), y el transporte de reactivos.

-Estado de los enlaces (a veces modificado por disolvente): mayor facilidad sustancias iónicas disociadas en disolución que sustancias covalentes cuyos enlaces deben romperse.

3. **Concentración de reactivos** (líquidos y gases): a mayor concentración mayor velocidad

4. **Presión** (gases): análogo concentración y temperatura, a mayor presión mayor velocidad

5. **Catalizadores**. Son sustancias que estando presentes en una reacción aumentan (positivos o promotores) o disminuyen (negativos o inhibidores) la velocidad de reacción. Disminuyen la energía de activación al

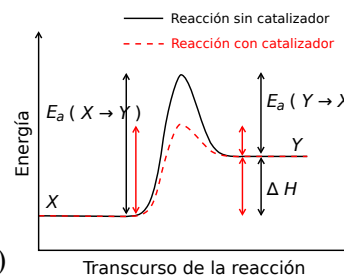


formar nuevos compuestos intermedios.

Características:

- Velocidad de reacción varía mucho con poca cantidad de catalizador presente.
- Participan pero no se consumen en la reacción, se recuperan íntegros.
- No modifican el equilibrio de la reacción (modifican igual v directa e inversa)
- No modifican los potenciales termodinámicos ( $\Delta H$ ,  $\Delta G$ )
- Son específicos de cada reacción

Tipos según fase: catálisis homogénea (catalizador en misma fase) y heterogénea (catalizador en distinta fase: por ejemplo platino en hidrogenación)



[Wikimedia](#)

## 6. Aporte radiación (luz)

### 2.5 Orden de reacción

Es la suma de los exponentes de las concentraciones en la ley/ecuación de velocidad de reacción.

La **Ecuación de velocidad** en una reacción general  $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$  tiene la expresión:

$$v = k [A]^\alpha [B]^\beta$$

$k$ =constante de velocidad o constante cinética, determinada por **ley/ecuación de Arrhenius**.  $k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$

Implica que a mayor temperatura, mayor valor de la constante (exponente negativo de menor valor)

La expresión es deducible de choque 2 moléculas gaseosas con teoría colisiones.

$E_a$ =Energía activación ;  $A$ =Constante que depende de frecuencia y orientación colisiones.

$\alpha + \beta$ = **orden (total) de reacción**.

$\alpha$  y  $\beta$  =orden parcial de reacción respecto de A y B respectivamente.

$\alpha$  y  $\beta$  en general son números racionales, se suelen hallar experimentalmente.

$\alpha$  y  $\beta$  **no necesariamente relacionados** con coeficientes estequiométricos a y b (sí si es elemental).

### Reacción elemental

Se produce en un solo paso o etapa, no se puede descomponer en etapas más sencillas. Las moléculas reaccionantes interaccionan a la vez en espacio y tiempo llevando al producto mediante un único estado de transición. No se detectan intermedios o no son necesarios para describir cómo transcurre a nivel molecular. En una reacción elemental la ecuación de velocidad depende de la concentración de todos y cada uno de sus reactivos, y los órdenes parciales coinciden con los coeficiente estequiométricos de cada uno.

En reacciones elementales, más que de orden de reacción, se habla de **molecularidad**, que en coincide en valor con el orden total, la suma de órdenes parciales (**ojo en general valor molecularidad  $\neq$  orden!**)

### Reacciones complejas

Son la mayoría, se pueden dividir en varias etapas de reacciones elementales; el conjunto de reacciones elementales que forman parte de la misma reacción compleja se llama **mecanismo de reacción**.

En una reacción compleja la ecuación de velocidad puede no depender de la concentración todos y cada uno de los reactivos, y los órdenes parciales no coincidir con los coeficientes estequiométricos.

### 2.6 Molecularidad

Es el número de moléculas que participan en una reacción o etapa elemental, es un concepto teórico.

Aplica a cada una de las reacciones elementales en las que se puede dividir una reacción compleja.

Existen reacciones elementales unimoleculares, bimoleculares (trimoleculares poco frecuentes, 4 ya no).

Ejemplo unimolecular ( $A \rightarrow B + C$ ): molécula A se disocia o isomeriza para dar producto.

Ejemplo bimolecular ( $A + B \rightarrow C$ ): moléculas A y B reaccionan entre ellas para dar uno o varios productos.

Una reacción compleja sí tiene orden pero no tiene molecularidad: la tienen las elementales que la forman.

## 3. EQUILIBRIO QUÍMICO. Concepto de equilibrio químico

Las reacciones representadas con  $\rightarrow$  se consideran unidireccionales y completas: los reactivos se consumen y se transforman en productos. Pero muchas reacciones se representan con  $\rightleftharpoons$  ya que son bidireccionales / reversibles; los productos reaccionan entre sí y regeneran reactivos.

>Según IUPAC, el símbolo usado entre reactivos y productos en equilibrio es  $\rightleftharpoons$ , y para reacción en ambos sentidos  $\rightleftharpoons$  (que es más habitual), no confundir con el símbolo usado entre estructuras resonantes que es  $\leftrightarrow$ .

A partir de la ecuación de velocidad se puede ver cualitativamente como si inicialmente tenemos sólo concentraciones de reactivos, habrá una velocidad alta de formación de productos, pero cuando hay concentración tanto de reactivos como de productos, habrá cierta velocidad y se producirá reacción en ambos sentidos, hasta que llegue un momento en el que las concentraciones y velocidades directas e inversas se igualen, y se llegará a un **equilibrio dinámico**. Alcanzado el equilibrio, se mantendrá mientras no haya alteraciones. Como es bidireccional, decidir qué son reactivos y qué son productos, depende de la situación.



### 3.1 Características macroscópicas e interpretación microscópica

En equilibrio macroscópicamente: no se observan cambio de concentraciones, P, T. “Reacción finalizada”  
 >El equilibrio implica concentración, P, V y T constante, y se asocia a sistemas cerrados (los productos permanecen para reaccionar entre ellos).

En equilibrio microscópicamente: hay reacción en ambos sentidos a la la misma velocidad.

### 3.2 Cociente de reacción y constante de equilibrio

**Ley de acción de masas:** para una reacción  $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$  en equilibrio, se cumple

$$v_+ = k_+ [A]^a [B]^b \quad v_- = k_- [C]^c [D]^d \quad (v_+ \text{ directa y } v_- \text{ inversa}), \text{ y como en equilibrio } v_+ = v_-$$

$$K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad K_c = \frac{k_+}{k_-} \quad K_c, \text{ constante de equilibrio.}$$

¿Es realmente constante la constante de equilibrio? No! varía con la temperatura.

¿Unidades  $K_c$ ? **Sí las tiene!**, depende del caso, aunque en muchos sitios se indica que no y muchas veces no se ponen y otras se asumen. Es importante no confundir  $K_c$  y  $K_p$  (que tienen unidades) con  $K^\circ$  (constante termodinámica que no las tiene, usa actividades).

Ver: *¿Tiene(n) unidades la(s) constante(s) de equilibrio? An. Quím. 2013, 109(1), 34–37 Ana Quílez-Díaz y Juan Quílez-Pardo*

¿Depende de la estequiometría? Sí. Si la reacción se multiplica por n, la constante se eleva a n. Para la reacción inversa, la constante es la inversa.

Si la situación no es de equilibrio, el cociente anterior se llama **Q = cociente de reacción**, donde las concentraciones serían instantáneas.

Tanto  $K_c$  como Q miden el **desplazamiento** de la reacción reversible hacia productos o hacia reactivos, ya que son una proporción relativa entre productos y reactivos. (A veces se representa una de las dos flechas mayor para indicar el sentido de desplazamiento en cierta situación)

-Valores bajos implican reacción desplazada hacia reactivos (más reactivos que productos). Es lo que ocurre en el comienzo de la reacción.

-Valores altos implican reacción desplazada hacia productos (más productos que reactivos). Una reacción completa se puede ver como un equilibrio totalmente desplazado hacia productos.

Como el sistema tiene hacia el equilibrio, comparando Q y  $K_c$  se puede ver como evolucionará la reacción.

**Planteamiento “práctico/numérico” del equilibrio químico:** en problemas los datos de partida son cantidades de sustancias, en la situación inicial y/o en equilibrio, **grado de disociación** o constante de equilibrio, y se pide obtener algún dato que falta. Se puede hacer un planteamiento genérico donde aparecen letras y es importante definir las: n para nº de moles,  $n_0$  para número inicial de moles, c para concentración,  $c_0$  para concentración inicial, x para variación,  **$\alpha$  para grado de disociación.  $\alpha = x/n_0$** . Ejemplos:

	$PCl_5$	$\rightleftharpoons$	$PCl_3 + Cl_2$		$NH_3$	$\rightleftharpoons$	$\frac{1}{2} N_2 +$	$\frac{3}{2} H_2$
inicial	$n_0$		0    0	in	$c_0$		0	0
equilibrio	$n_0 - x$		x    x	eq.	$c_0(1 - \alpha)$		$c_0(1 - \alpha/2)$	$c_0(1 - 3\alpha/2)$
equilibrio	$n_0(1 - \alpha)$		$n_0\alpha$ $n_0\alpha$					

Según la estequiometría, pueden aparecer coeficientes en la disociación. Lo genérico es usar moles, pero a volumen constante se puede plantear con concentraciones (es habitual en equilibrios solubilidad)

Es importante tener claro que la composición del equilibrio no depende de cómo se llega a él, por lo que cuando se parte de una situación inicial y se altera llegando a un equilibrio inicial, y luego se altera este primer equilibrio y se llega a un segundo equilibrio, el resultado final del equilibrio es el mismo que si partimos de la situación inicial y añadimos conjuntamente ambas alteraciones sin pasar por el equilibrio intermedio. No hay un criterio para elegir hacer una cosa u otra, ambas maneras son válidas y en ambos casos se obtienen los mismos resultados.

### 3.3 Formas de expresar la constante de equilibrio: $K_c$ y $K_p$ ; relación entre ambas

$$K_p = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} \quad K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta n}$$

$\Delta n = n^\circ$  moles gas en productos –  $n^\circ$  moles gas en reactivos. Si  $\Delta n = 0$ ,  $K_p = K_c$

La expresión de  $K_p$  utiliza presiones parciales: la presión asociada al número de moles de cada componente en la mezcla gaseosa ( $P_C = n_C RT / V_T$ ). Para gases también se puede expresar como  $K_x$  con fracciones molares ( $\chi_C = n_C / n_T$ , y  $P_C = \chi_C P$ ). Expresión permite ver que  $K_x$  además de depender de T, depende de P.



$$K_x = \frac{\chi_C^c \cdot \chi_D^d}{\chi_A^a \cdot \chi_B^b} \quad K_p = K_x \cdot P^{\Delta n}$$

### 3.4 Factores que modifican el estado de equilibrio: Principio de Le Châtelier

El principio de Le Châtelier indica que “cuando un sistema está en equilibrio, ante una modificación externa de factores que modifican el equilibrio, el sistema evolucionará oponiéndose a dicha modificación” (evoluciona disminuyendo el efecto del cambio / buscando un nuevo equilibrio). Se puede ver como equivalente al principio de conservación de la energía.

>Importante:  $K_c$  y  $K_p$  sólo dependen de la temperatura, no se modifican por otros factores (por ejemplo añadir o quitar reactivos/productos), aunque sí se modifique el desplazamiento del equilibrio

\***Concentración**/cantidad reactivos ó productos. Si aumentan los reactivos, se desplazará hacia productos para reducir la cantidad de reactivos.

\***Temperatura**: Si aumenta T se desplazará en el sentido en el que la reacción absorba calor, para disminuir

T. Ojo:  $K_c$  y  $K_p$  variarán ya que dependen de la temperatura, expresión:  $\Delta G^0 = -RT \ln K_p \rightarrow K_p = e^{\frac{-\Delta G^0}{RT}}$

*Esta es la expresión habitual en libros: realmente es  $\Delta G^0 = -RT \ln K^0$ , estando  $K^0$  y  $K_p$  relacionadas*

Idea cualitativa: considerar calor como un reactivo.

\***Presión** (sólo a gases, con T constante). Si aumenta P se desplazará en el sentido en el que haya menor número de moles gaseosos, para disminuir P.

\***Volumen** (sólo a gases, con T constante). Si aumenta V disminuye P, caso anterior.

\***Catalizadores**: no modifican el estado del equilibrio, afectan a velocidad directa e inversa por igual. Solamente implican que se alcanza más rápidamente el equilibrio.

\***Gas inerte a volumen y T constante**: aumenta presión pero no varía el equilibrio, mismas concentraciones.

### 3.5 Equilibrios heterogéneos

Se trata de equilibrios en los que no todas las sustancias están en la misma fase (sólidos, líquidos y gases). En la expresión de  $K_c$  y  $K_p$  se puede englobar los términos asociados a sustancias sólidas y líquidos puros ya que se pueden considerar que son constantes; en la constante de equilibrio, y en general la expresión de la constante de equilibrio solamente se incluyen sustancias gaseosas y en disolución.

#### 3.5.1 Las reacciones de precipitación como equilibrios heterogéneos

Conceptos:

-**Precipitación**: sedimentación/precipitado de un material sólido a partir de una solución líquida en la que el material está presente en cantidades mayores que su **solubilidad** en el líquido.

-**Solubilidad**: medida de la composición de una disolución saturada, que no acepta disolver más soluto. Se puede expresar de varias maneras: concentración, molalidad, fracción molar...

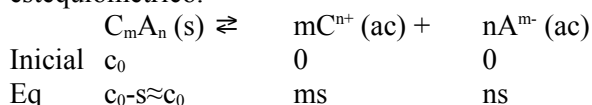
La solubilidad varía con la temperatura: para solutos sólidos en general aumenta con la temperatura.

>Es importante tener presente que la solubilidad, y la saturación, está asociada a un soluto concreto en un disolvente concreto, pero que es habitual que haya varios solutos en el mismo disolvente, por lo que la afirmación “una disolución saturada” no es completa si no se dice saturada respecto a qué disolvente. Un ejemplo sería saturar una disolución con una sal en concreto, pero luego añadir otro soluto, que podría ser otra sal (asociado al efecto salino), o incluso otro líquido.

Las reacciones de precipitación se tratan como equilibrios heterogéneos entre la fase sólida y la fase disuelta del soluto: la velocidad a la que las moléculas/iones pasan a la disolución es la misma velocidad a la que precipitan.

Lo habitual es la disolución de sales iónicas que se disocian en cationes y aniones (pe  $\text{AgCl}$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ )

Aplicando los conceptos de equilibrio químico a este caso, y asumiendo sales poco solubles, la parte sólida se puede considerar constante y se incorpora en la constante, definiéndose **producto de solubilidad** como el producto de las concentraciones molares de equilibrio de los iones, cada una elevada a su coeficiente estequiométrico.



$$K_{ps} = [C^{n+}]^m \cdot [A^{m-}]^n = (ms)^m \cdot (ns)^n \quad \text{s solubilidad (habitualmente unidades concentración)}$$

Diferencias: s unidades habituales g/L,  $K_{ps}$  habitual  $(\text{mol/L})^x$  (ver comentarios  $K_c$ ). s modificable,  $K_{ps}$  no.

Como son sales muy solubles, equilibrio muy desplazado hacia la izquierda, valores muy pequeños.



Ejemplo  $K_{ps}(\text{MgF}_2)=5,16 \cdot 10^{-11}$ ;  $\text{MgF}_2 \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + 2\text{F}^-$ ;  $K_{ps} = [\text{s}]^1 [2\text{s}]^2 = 4\text{s}^3$ ;

La solubilidad es un equilibrio, y puede verse afectada modificaciones externas (Le Châtelier):

\***Efecto ion común:** se agrega un ion de los de la sal, aumentan productos y el equilibrio se desplaza hacia reactivos, disminuye la solubilidad.

\***Efecto salino:** se agrega un ion no común y reacciona con los existentes disminuyendo productos, y el equilibrio se desplaza hacia productos, aumenta la solubilidad.

\***Formación de complejos:** la formación de complejos con los iones disminuye productos: aumenta s.

\***Variación con la temperatura:** en la mayoría de las sales la solubilidad aumenta con la temperatura, ya que a mayor temperatura los iones del cristal vibran más y es más fácil que el disolvente pueda separar los iones del cristal. Razonándolo con Le Châtelier, la mayor parte de los procesos de disolución son endotérmicos, y al aumentar la temperatura el equilibrio se desplaza en el sentido en el que absorbe calor. (En el caso de disoluciones de gases en líquidos la solubilidad varía de manera inversa con la temperatura, ya que al aumentar la temperatura las partículas de gas pueden escapar con más facilidad del disolvente)

### **3.5.2 Aplicaciones analíticas de las reacciones de precipitación**

En las aplicaciones analíticas se necesita disolver precipitados para su análisis o forzar el precipitado de una sustancia disuelta para su análisis. Por ello se utilizan los factores que afectan a la solubilidad del equilibrio. Por ejemplo se utiliza el efecto de ion común en análisis gravimétrico por precipitación: se consigue hacer precipitar toda la sal para medir la cantidad presente. También se utilizan procesos redox que modifican la concentración de ciertos iones, y procesos asociados a ácido base (formación de ácido débil y base débil), que se tratan en bloque específico de teoría.

### **3.6 Aplicaciones del equilibrio químico a la vida cotidiana y a procesos industriales**

Algunos ejemplos en vida cotidiana:

-Bebidas carbónicas:  $\text{H}_2\text{CO}_3(\text{ac}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$  (endotérmica).

Bebidas frías, agitar aporta calor.

-Formación estalactitas  $\text{CaCO}_3(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2(\text{ac})$ .

Las aguas contienen carbonato cálcico disuelto, pero en cuevas se desprende  $\text{CO}_2$  y se evapora agua.

-Formación de cristales en orilla salina  $2\text{NaCl} + \text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CaCl}_2$

Berthollet 1803 concepto reacción reversible. Conocida la inversa: este sentido por exceso NaCl.

-Equilibrios de cambio de fase. No son reacciones químicas, sino equilibrio entre dos fases, endotérmicos en sentido de cambio de fase progresivo. Ejemplo hervir agua:  $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{g})$  (endotérmica)

--Aplicar calor, se desplaza hacia la derecha.

--Disminuir presión a T constante, se desplaza hacia derecha. "En altitud el agua hierve a menos de 100 °C"

--Sal y el hielo. Hielo en equilibrio con agua (fina capa en superficie). La sal se disuelve y rompe el equilibrio, haciendo que el equilibrio entre hielo y agua se desplace hacia el agua. Como el cambio de estado es endotérmico, toma energía del entorno y lo enfría. Se usa para hielo/nieve en carreteras y para helados.

-Equilibrios ácidos y bases en disolución (buen ejemplo de reacciones reversibles)... se trata en un bloque específico de teoría.