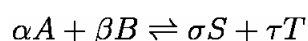
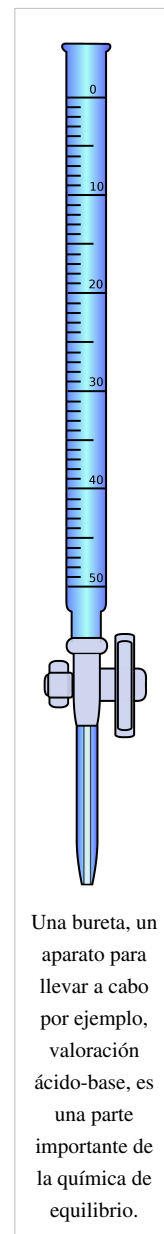


Equilibrio químico

En un proceso químico, el **equilibrio químico** es el estado en el que las actividades químicas o las concentraciones de los reactivos y los productos no tienen ningún cambio neto en el tiempo. Normalmente, este sería el estado que se produce cuando una reacción química evoluciona hacia adelante en la misma proporción que su reacción inversa. La velocidad de reacción de las reacciones directa e inversa por lo general no son cero, pero, si ambas son iguales, no hay cambios netos en cualquiera de las concentraciones de los reactivos o productos. Este proceso se denomina equilibrio dinámico.^{[1] [2]}

En una reacción química, cuando los reactivos se mezclan en un recipiente de reacción (y con calefacción, si es necesario), la totalidad de los reactivos no se convierten en los productos. Después de un tiempo (que puede ser inferior a millonésimas de un segundo o mayor que la edad del universo), las reacciones opuestas, pueden alcanzar iguales velocidades de reacción, creando un equilibrio dinámico en el que la relación entre los reactivos y productos será fija. Esto se llama equilibrio químico.

El concepto de equilibrio químico fue desarrollado después de que Berthollet (1803) encontrara que algunas reacciones químicas son reversibles. Para que una reacción, tal como



pueda estar en equilibrio, las velocidades de reacción directa e inversa tienen que ser iguales. En esta ecuación química, con flechas apuntando en ambas direcciones para indicar el equilibrio, A y B son las especies químicas que reaccionan S y T son las especies productos, y α , β , σ y τ son los coeficientes estequiométricos de los reactivos y los productos. La posición de equilibrio de la reacción se dice que está muy desplazada a la derecha, si, en el equilibrio, casi todos los reactivos se ha utilizado y a la izquierda si solamente se forma algo de producto a partir de los

reactivos.

Guldberg y Waage (1865), basándose en las ideas de Berthollet, propusieron la ley de acción de masas:

$$\begin{aligned} \text{velocidad de la reacción directa} &= k_+ A^\alpha B^\beta \\ \text{velocidad de la reacción inversa} &= k_- S^\sigma T^\tau \end{aligned}$$

donde A, B, S y T son masas activas y k_+ y k_- son las constantes de velocidad. Cuando las velocidades de la reacción directa e inversa son iguales:

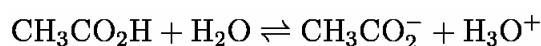
$$k_+ \{A\}^\alpha \{B\}^\beta = k_- \{S\}^\sigma \{T\}^\tau$$

y la relación entre las constantes de velocidad es también una constante, conocida ahora como constante de equilibrio.

$$K = \frac{k_+}{k_-} = \frac{\{S\}^\sigma \{T\}^\tau}{\{A\}^\alpha \{B\}^\beta}$$

Por convenio, los productos constituyen el numerador. Sin embargo, la ley de acción de masas es válida sólo para reacciones que transcurren en una etapa que proceden a través de un estado de transición único y no es válido, en general, porque las ecuaciones de velocidad siguen, por lo general, la estequiometría de la reacción como Guldberg y Waage propusieron (véase, por ejemplo, la sustitución nucleofílica alifática por SN1 o la reacción del hidrógeno y del bromo para formar bromuro de hidrógeno). La igualdad de las velocidades de la reacción directa y de la inversa, es una condición necesaria para el equilibrio químico, aunque no es suficiente para explicar por qué se produce el equilibrio. A pesar del fracaso de esta derivación, la constante de equilibrio para una reacción es de hecho una constante, independiente de las actividades de las distintas especies involucradas, aunque no depende de la temperatura como se aprecia por la ecuación de van't Hoff. La adición de un catalizador afecta de la misma forma tanto a la reacción directa como a la reacción inversa y no tendrá un efecto sobre la constante de equilibrio. El catalizador acelera la velocidad de ambas reacciones con lo que aumenta la velocidad a la que se alcanza el equilibrio.^{[3] [4]}

Aunque las concentraciones de equilibrio macroscópico son constantes en el tiempo las reacciones se producen en el nivel molecular. Por ejemplo, en el caso de ácido acético disuelto en el agua y la formación de acetato e iones hidronio,



un protón puede saltar de una molécula de ácido acético a una molécula de agua y luego a un ion acetato para formar otra molécula de ácido acético y dejando el número de moléculas de ácido acético sin cambios. Este es un ejemplo de equilibrio dinámico. Los equilibrios, como el resto de la termodinámica, son fenómenos estadísticos, los promedios del comportamiento microscópico.

El Principio de Le Châtelier (1884) es un útil principio que da una idea cualitativa de la respuesta de un sistema de equilibrio ante cambios en las condiciones de reacción. Si un equilibrio dinámico es perturbado por cambiar las condiciones, la posición de equilibrio se traslada para contrarrestar el cambio. Por ejemplo, al añadir más S desde el exterior, se producirá un exceso de productos, y el sistema tratará de contrarrestar este cambio aumentando la reacción inversa y empujando el punto de equilibrio hacia atrás (aunque la constante de equilibrio continuará siendo la misma).

Si se agrega un ácido mineral a la mezcla de ácido acético, el aumento de la concentración del ion hidronio, la disociación debe disminuir a medida que la reacción se desplaza hacia a la izquierda, de conformidad con este principio. Esto también se puede deducir de la expresión de la constante de equilibrio para la reacción:

$$K = \frac{\{\text{CH}_3\text{CO}_2^-\} \{\text{H}_3\text{O}^+\}}{\{\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}\}}$$

si $\{\text{H}_3\text{O}^+\}$ aumenta $\{\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}\}$ debe aumentar y $\{\text{CH}_3\text{CO}_2^-\}$ debe disminuir.

El H_2O se queda fuera ya que es un líquido puro y su concentración no está definida.

Una versión cuantitativa viene dada por el cociente de reacción.

J.W. Gibbs sugirió en 1873 que el equilibrio se alcanza cuando la energía de Gibbs del sistema está en su valor mínimo (suponiendo que la reacción se lleva a cabo a presión constante). Lo que esto significa es que la derivada de la energía de Gibbs con respecto a la coordenada de reacción (una medida de la extensión en que se ha producido la reacción, que van desde cero para todos los reactivos a un máximo para todos los productos) se desvanece, señalando un punto estacionario. Esta derivada se suele llamar, por ciertas razones técnicas, el cambio de energía de Gibbs.^[5] Este criterio es a la vez necesario y suficiente. Si una mezcla no está en equilibrio, la liberación de la energía de Gibbs en exceso (o la energía de Helmholtz en las reacciones a volumen constante) es el "motor" que cambia la composición de la mezcla hasta que se alcanza el equilibrio. La constante de equilibrio se puede relacionar con el cambio de la energía libre de Gibbs estándar de la energía para la reacción por medio de la ecuación:

$$\Delta_r G^\ominus = -RT \ln K_{eq}$$

donde R es la constante universal de los gases y T la temperatura.

Cuando los reactivos están disueltos en un medio de alta fuerza iónica el cociente de los coeficientes de actividad se puede tomar como una constante. En este caso, el cociente de concentraciones es, K_c ,

$$K_c = \frac{[S]^\sigma [T]^\tau}{[A]^\alpha [B]^\beta}$$

donde [A] es la concentración de A, etc, es independiente de la concentración analítica de los reactivos. Por esta razón, las constantes de equilibrio para las soluciones suelen determinarse en medios de fuerza iónica de alta. K_c varía con la fuerza iónica, temperatura y presión (o volumen). Asimismo K_p para los gases depende de la presión parcial. Estas constantes son más fáciles de medir y se encuentran en cursos de química superior.

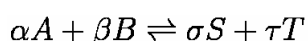
La relación entre la energía de Gibbs y la constante de equilibrio se puede hallar considerando potenciales químicos.^[6] A temperatura y presión constantes, la energía función G, energía libre de Gibbs de la reacción, sólo depende de la extensión de la reacción: ξ y sólo puede disminuir de acuerdo con la segunda ley de la termodinámica. Esto significa que la derivada de G con ξ debe ser negativo si ocurre la reacción, en el equilibrio de la derivada es igual a cero.

$$\left(\frac{dG}{d\xi} \right)_{T,p} = 0: \text{equilibrio}$$

A volumen constante, se debe considerar la energía libre de Helmholtz para la reacción: A.

En este artículo sólo se considera el caso de presión constante. El caso de volumen constante es importante en geoquímica y química atmosférica, donde las variaciones de presión son importantes. Tenga en cuenta que, si los reactivos y los productos están en su estado estándar (completamente pura), entonces no habría ninguna reversibilidad y equilibrio. La mezcla de los productos y reactivos contribuye con una gran entropía (conocida como entropía de mezcla) a estados que contienen mezclas a partes iguales de los productos y reactivos. La combinación del cambio de la energía de Gibbs estándar y la energía de Gibbs de mezcla determina el estado de equilibrio.^[7]

En general, un sistema en equilibrio se define escribiendo una ecuación de equilibrio para la reacción



Con el fin de cumplir la condición de equilibrio termodinámico, la energía de Gibbs debe ser estacionario, lo que significa que la derivada de G con respecto a la coordenada de reacción: ' ξ ', debe ser cero. Se puede demostrar que en este caso, la suma de los potenciales químicos de los productos es igual a la suma de los correspondientes a los reactivos. Por lo tanto, la suma de las energías de Gibbs de los reactivos debe ser igual a la suma de las energías de Gibbs de los productos:

$$\alpha \mu_A + \beta \mu_B = \sigma \mu_S + \tau \mu_T$$

donde μ es en este caso una energía molar parcial de Gibbs, un potencial químico. El potencial químico del reactivo A es una función de la actividad, {A} de ese reactivo.

$$\mu_A = \mu_A^\ominus + RT \ln\{A\}, (\mu_A^\ominus \text{ es el potencial químico estándar}).$$

Substituyendo expresiones como esta en la Ecuación de la energía de Gibbs:

$$dG = V dp - S dT + \sum_{i=1}^k \mu_i dN_i \text{ en el caso de un sistema cerrado.}$$

o

$$dN_i = \nu_i d\xi : (\nu_i \text{ corresponde al coeficiente estequiométrico y } d\xi \text{ es la diferencial de la coordenada de reacción}).$$

a presión y temperatura constante se obtiene:

$$\left(\frac{dG}{d\xi}\right)_{T,p} = \sum_{i=1}^k \mu_i \nu_i = \Delta_r G_{T,p} \text{ que corresponde al cambio de la energía libre de Gibbs para la reacción.}$$

Resulta en:

$$\Delta_r G_{T,p} = \sigma \mu_S + \tau \mu_T - \alpha \mu_A - \beta \mu_B$$

Substituyendo los potenciales químicos:

$$\Delta_r G_{T,p} = (\sigma \mu_S^\ominus + \tau \mu_T^\ominus) - (\alpha \mu_A^\ominus + \beta \mu_B^\ominus) + (\sigma RT \ln\{S\} + \tau RT \ln\{T\}) - (\alpha RT \ln\{A\} + \beta RT \ln\{B\})$$

la relación se convierte en:

$$\Delta_r G_{T,p} = \sum_{i=1}^k \mu_i^\ominus \nu_i + RT \ln \frac{\{S\}^\sigma \{T\}^\tau}{\{A\}^\alpha \{B\}^\beta}$$

$$\sum_{i=1}^k \mu_i^\ominus \nu_i = \Delta_r G^\ominus : : \text{ que es el cambio de energía estándar de Gibbs de la reacción. Es una constante}$$

a una temperatura determinada, que puede calcularse utilizando tablas termodinámicas.

$$RT \ln \frac{\{S\}^\sigma \{T\}^\tau}{\{A\}^\alpha \{B\}^\beta} = RT \ln Q_r$$

(Q_r es el cociente de reacción cuando el sistema no está en equilibrio).

Por lo tanto,

$$\left(\frac{dG}{d\xi}\right)_{T,p} = \Delta_r G_{T,p} = \Delta_r G^\ominus + RT \ln Q_r$$

$$\text{En el equilibrio } \left(\frac{dG}{d\xi}\right)_{T,p} = \Delta_r G_{T,p} = 0$$

$$Q_r = K_{eq}; \text{ el cociente de reacción es igual a la constante de equilibrio.}$$

que conduce a:

$$0 = \Delta_r G^\ominus + RT \ln K_{eq}$$

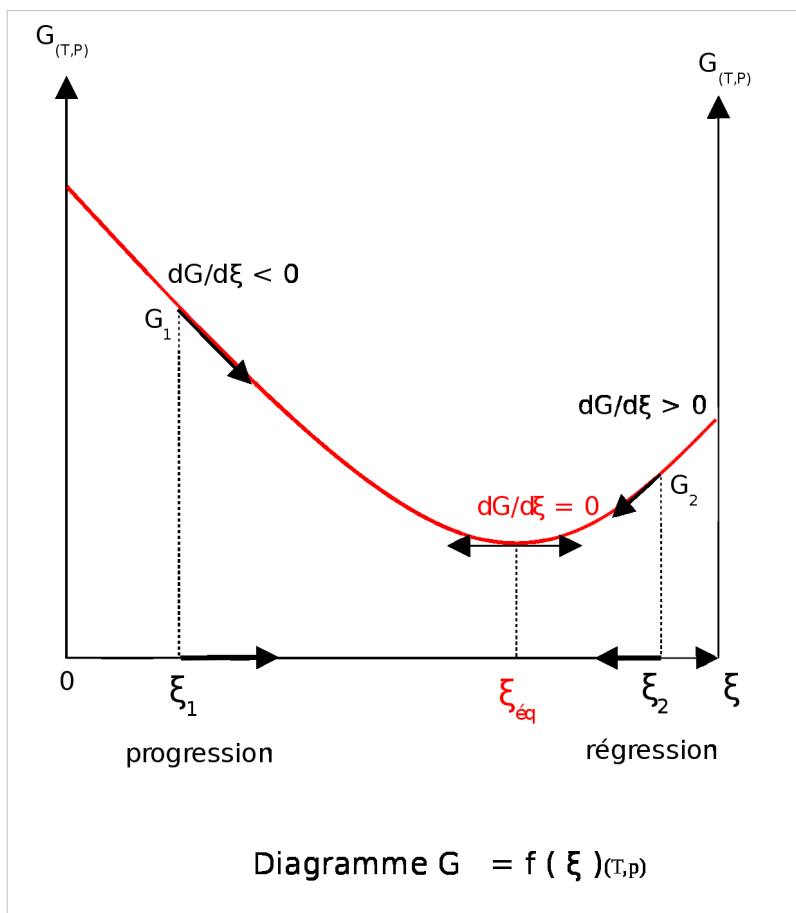
y

$$\Delta_r G^\ominus = -RT \ln K_{eq}$$

Obteniendo el valor del cambio energía estándar de Gibbs, lo que permite el cálculo de de la constante de equilibrio

Cambios en el equilibrio con la adición de reactivos (i) o productos (j)

Para un sistema reaccionante en equilibrio: $Q_r = K_{(eq)}$; $\xi = \xi_{eq}$.



Si se valor de la constante de equilibrio: modifican las actividades de los componentes, el valor del cociente de reacción cambia y se hace distinto del $Q_r \neq K_{(eq)}$

$$\left(\frac{dG}{d\xi}\right)_{T,p} = \Delta_r G^\ominus + RT \ln Q_r \text{ y } \Delta_r G^\ominus = -RT \ln K_{(eq)} \text{ entonces } \left(\frac{dG}{d\xi}\right)_{T,p} = RT \ln \left(\frac{Q_r}{K_{(eq)}}\right)$$

- Si la actividad de un reactivo i aumenta

$$Q_r = \frac{\prod (a_j)^{\nu_j}}{\prod (a_i)^{\nu_i}}, \text{ el cociente de reacción disminuye.}$$

entonces

$$Q_r < K_{(eq)} \text{ and } \left(\frac{dG}{d\xi}\right)_{T,p} < 0: \text{ La reacción se desplazará a la derecha (es decir, en la dirección de la reacción}$$

directa, y por lo tanto se formará mayor cantidad de productos.

- Si la actividad de un producto j aumenta

$$Q_r > K_{(eq)} \text{ and } \left(\frac{dG}{d\xi}\right)_{T,p} > 0: \text{ La reacción se desplazará a la izquierda (es decir, en la dirección de la}$$

reacción inversa, y por lo tanto se formará menor cantidad de productos. "Notese que las actividades y las constantes de equilibrio son los números adimensionales.

Tratamiento de la actividad

La expresión de la constante de equilibrio puede escribirse como el producto de un cociente de concentraciones K_c y un cociente de coeficientes de actividad, Γ .

$$K = \frac{[S]^\sigma [T]^\tau \dots}{[A]^\alpha [B]^\beta \dots} \times \frac{\gamma_S^\sigma \gamma_T^\tau \dots}{\gamma_A^\alpha \gamma_B^\beta \dots} = K_c \Gamma$$

[A] es la concentración de un reactivo, etc. Es posible, en principio, obtener los valores de los coeficientes de actividad, γ . Para ello, se pueden utilizar ecuaciones, como la ecuación de Debye-Hückel o extensiones como la ecuación de Davies,^[8] o las ecuaciones de Pitzer,^[9] Software (abajo). Sin embargo, esto no siempre es posible. Es una práctica común suponer que Γ es una constante, y utilizar el cociente de concentraciones en el lugar de la constante de equilibrio termodinámica. También es una práctica general utilizar el término “constante de equilibrio” en lugar del más preciso de “cociente de concentraciones”. Esta práctica se seguirá aquí.

Para las reacciones en fase gaseosa, se utiliza la presión parcial en lugar de la concentración y el coeficiente de fugacidad en vez del coeficiente de actividad. En el mundo real, por ejemplo, al fabricar el amoníaco en la industria, deben tenerse en cuenta los coeficientes de fugacidad. La fugacidad, f , es el producto de la presión parcial y el coeficiente de fugacidad. El potencial químico de una especie en la fase gaseosa viene dado por

$$\mu = \mu^\ominus + RT \ln \left(\frac{f}{\text{bar}} \right) = \mu^\ominus + RT \ln \left(\frac{p}{\text{bar}} \right) + RT \ln \gamma$$

por lo que la expresión general que define la constante de equilibrio es válida tanto para las fases de solución y de gas.

Justificación para el uso de los cocientes de concentración

En disolución acuosa, las constantes de equilibrio se determinan generalmente en presencia de un electrolito “inerte” tal como el nitrato de sodio NaNO_3 o el perclorato de potasio KClO_4 . La fuerza iónica, I , de una solución que contiene una sal disuelta, X^+Y^- , viene dada por:

$$I = \frac{1}{2} \left(c_X z_X^2 + c_Y z_Y^2 + \sum_{i=1}^n c_i z_i^2 \right)$$

donde “c” representa la concentración, z representa la carga iónica y el sumatorio se extiende a todas las especies en equilibrio. Cuando la concentración de sal disuelta es mucho mayor que las concentraciones de análisis de los reactivos, la fuerza iónica es efectivamente constante. Dado que los coeficientes de actividad dependen de la fuerza iónica los coeficientes de actividad de las especies son efectivamente independiente de la concentración. Así pues, la suposición de que Γ es constante, está justificada. El cociente de concentración es un múltiplo simple de la constante de equilibrio.^[10]

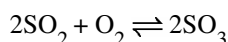
$$K_c = \frac{K}{\Gamma}$$

Sin embargo, K_c variará con la fuerza iónica. Si se mide en una serie de diferentes fuerzas iónicas el valor de la fuerza iónica puede ser extrapolado a cero. El cociente de concentraciones obtenido de esta manera es conocido, paradójicamente, como una constante de equilibrio termodinámica. Para utilizar un valor publicado de una constante de equilibrio en condiciones de fuerza iónica diferente de las condiciones aplicadas en su determinación, el valor debe ajustarse ^{Software (abajo)}.

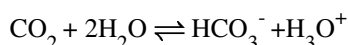
$$K_c = \frac{K}{\Gamma}$$

Mezclas metaestables

Una mezcla puede parecer que no tiene tendencia a cambiar, aunque no esté en equilibrio. Por ejemplo, una mezcla de SO_2 y O_2 es metaestable ya que hay una barrera cinética a la formación del producto, SO_3 .



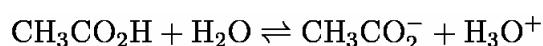
La barrera puede superarse cuando también hay un catalizador presente en la mezcla, como en el método de contacto, pero el catalizador no afecta a las concentraciones de equilibrio. Del mismo modo, la formación de bicarbonato a partir de dióxido de carbono y el agua es una reacción muy lenta en condiciones normales



pero casi instantánea en presencia de la enzima anhidrasa carbónica.

Compuestos puros en equilibrio

Cuando las sustancias puras (líquidos o sólidos) están implicados en los equilibrios, ellas no aparecen en la ecuación de equilibrio.^[11] Aplicando la fórmula general para una constante de equilibrio en el caso específico del ácido acético se obtiene

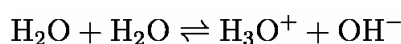


$$K_c = \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}][\text{H}_2\text{O}]}$$

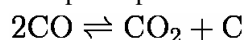
Se puede suponer que la concentración de agua es constante. Esta hipótesis es válida para todas las soluciones salvo las muy concentradas. La expresión de la constante de equilibrio se escribe, por lo tanto, normalmente como

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]}$$

donde ahora $K = K_c \cdot [\text{H}_2\text{O}]$ es un factor constante incorporado a la constante de equilibrio. Un caso particular es la auto-ionización del agua



La constante de auto-ionización del agua se define como $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$ Es perfectamente legítimo escribir $[\text{H}^+]$ para la concentración de ion hidrógeno, ya que el estado de solvatación del protón es constante (en las soluciones diluidas) y así no afecta a las concentraciones de equilibrio. K_w varía con la variación en la fuerza iónica y/o la temperatura. Las concentraciones de H^+ y OH^- no son cantidades independientes. La mayor parte de las veces $[\text{OH}^-]$ se sustituye por $K_w[\text{H}^+]^{-1}$ en las expresiones de la constante de equilibrio que contienen hidróxido. Los sólidos tampoco aparecen en la ecuación de la constante de equilibrio. Un ejemplo es la reacción Boudouard^[11]:

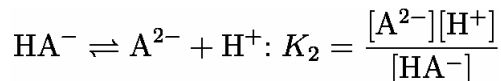
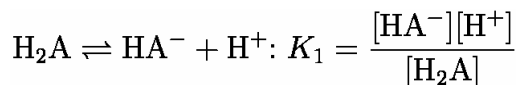


para la que la ecuación de la constante de equilibrio (sin carbono sólido) se escribe como

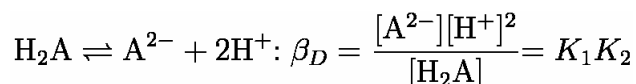
$$K_c = \frac{[\text{CO}_2]}{[\text{CO}]^2}$$

Equilibrios múltiples

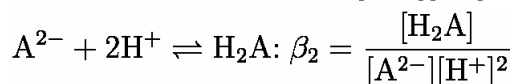
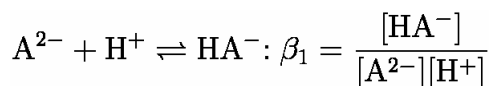
Consideremos el caso de un ácido dibásico H_2 . Cuando se disuelve en el agua, la mezcla contendrá H_2A , HA^- y A^{2-} . Este equilibrio se puede dividir en dos pasos en cada uno de los cuales se libera un protón.



K_1 y K_2 son ejemplos de constantes de equilibrio "sucesivas". La constante de equilibrio "global", β_D , es el producto de las constantes sucesivas



Tenga en cuenta que estas constantes son constantes de disociación porque los productos en el lado derecho de la expresión de equilibrio son los productos de disociación. En muchos sistemas, es preferible utilizar constantes de asociación



β_1 and β_2 son ejemplos de constantes de asociación. Es evidente que $\beta_1 = 1/K_2$ and $\beta_2 = 1/\beta_D$; $\lg \beta_1 = pK_2$ and $\lg \beta_2 = pK_2 + pK_1$.^[12] Para los sistemas de equilibrio múltiple, véase también: teoría de las reacciones de respuesta.

El efecto del cambio de temperatura en la constante de equilibrio

El efecto de un cambio de temperatura en la constante de equilibrio viene dada por la ecuación de Van 't Hoff

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H_m^\ominus}{RT^2}$$

Así, para reacciones exotérmicas (ΔH es negativo), K disminuye con el aumento de la temperatura, pero, para reacciones endotérmicas (ΔH es positivo), K aumenta con un aumento de la temperatura. Una formulación alternativa es

$$\frac{d \ln K}{d(1/T)} = -\frac{\Delta H_m^\ominus}{R}$$

A primera vista esto parece ofrecer un medio para obtener la entalpía molar estándar de la reacción mediante el estudio de la variación de K con la temperatura. En la práctica, sin embargo, el método es poco fiable, debido a la propagación de errores, y casi siempre se obtienen errores muy grandes en los valores calculados de esta manera.

Tipos de equilibrio y de algunas aplicaciones

1. En la fase de gas. Motores de los cohetes^[13]
2. En síntesis industrial, tal como el amoníaco en el proceso Haber-Bosch (representado a la derecha) que se lleva a cabo a través de una sucesión de etapas de equilibrio, incluyendo procesos de absorción.
3. Química de la atmósfera
4. El agua de mar y otras aguas naturales: Oceanografía química
5. Distribución entre dos fases
 1. Coeficiente de distribución LogD: Importante para la industria farmacéutica, donde la lipofilia es una propiedad importante de una droga
 2. Extracción líquido-líquido, Intercambio iónico, Cromatografía
 3. producto Solubilidad
 4. Captación y liberación de oxígeno por la hemoglobina en la sangre
6. Equilibrio ácido/base: constante de disociación ácida, hidrólisis, soluciones tampón, Indicadores, Homeostasis ácido-base
 1. Complejación metal-ligando: agentes quelantes, terapia de quelación, reactivos de contraste para RM, equilibrio Schlenk
 2. Formación de aductos: química Host-guest, química supramolecular, reconocimiento molecular, tetróxido de dinitrógeno
 3. En algunas reacciones oscilantes, la aproximación al equilibrio no es asintóticamente, sino en forma de una oscilación amortiguada.^[11]
 4. La conocida ecuación de Nernst en electroquímica da la diferencia de potencial de electrodo como una función de las concentraciones redox.
 5. Cuando las moléculas a cada lado del equilibrio son capaces de reaccionar irreversiblemente en reacciones secundarias, la proporción del producto final se determina de acuerdo al principio de Curtin-Hammett.

En estas aplicaciones, se utilizan términos como constante de estabilidad, constante de formación, constante de enlace, constante de afinidad, constante de asociación/disociación.

Composición de una mezcla en equilibrio

Cuando el único equilibrio es el de la formación de aductos de 1:1 como la composición de una mezcla, hay varias formas en que se puede calcular la composición de la mezcla. Por ejemplo, véase tabla ICE para un método tradicional de calcular el pH de una solución de un ácido débil. Hay tres métodos para el cálculo general de la composición de una mezcla en equilibrio.

1. El enfoque más básico consiste en manipular las diferentes constantes de equilibrio hasta que las concentraciones deseadas se expresen en términos de las constantes de equilibrio medidas (equivalente a la medición de los potenciales químicos) y las condiciones iniciales.
2. Minimizar la energía de Gibbs del sistema.^[14]
3. Satisfacer la ecuación de balance de masa. Las ecuaciones de balance de masa son simplemente ecuaciones que demuestran que la concentración total de cada reactivo debe ser constante según la ley de conservación de la masa.

Resolviendo las ecuaciones de balance de masa

En general, los cálculos son bastante complicados. Por ejemplo, en el caso de un ácido dibásico, H_2A disuelto en agua los dos reactivos se pueden especificar como la base conjugada, A^{2-} y como el protón, H^+ . Las siguientes ecuaciones de balance de masa podrían aplicarse igualmente a una base como la 1,2-diaminoetano, en cuyo caso la base misma es designada como reactivo A.

$$T_A = [A] + [HA] + [H_2A]$$

$$T_H = [H] + [HA] + 2[H_2A] - [OH]$$

Con T_A como la concentración total de especies A. Tengase en cuenta que es costumbre omitir las cargas iónicas al escribir y utilizar estas ecuaciones. Cuando las constantes de equilibrio son conocidos y las concentraciones totales están especificadas hay dos ecuaciones con incógnitas, las "concentraciones libres" $[A]$ y $[H]$. Esto se deduce del hecho de que $[HA] = \beta_1[A][H]$, $[H_2A] = \beta_2[A][H]^2$ and $[OH] = K_w[H]^{-1}$

$$T_A = [A] + \beta_1[A][H] + \beta_2[A][H]^2$$

$$T_H = [H] + \beta_1[A][H] + 2\beta_2[A][H]^2 - K_w[H]^{-1}$$

así las concentraciones de los "complejos" se calculan a partir de las concentraciones libres y de las constantes de equilibrio. Expresiones generales aplicables a todos los sistemas con dos reactivos, A y B podrían ser

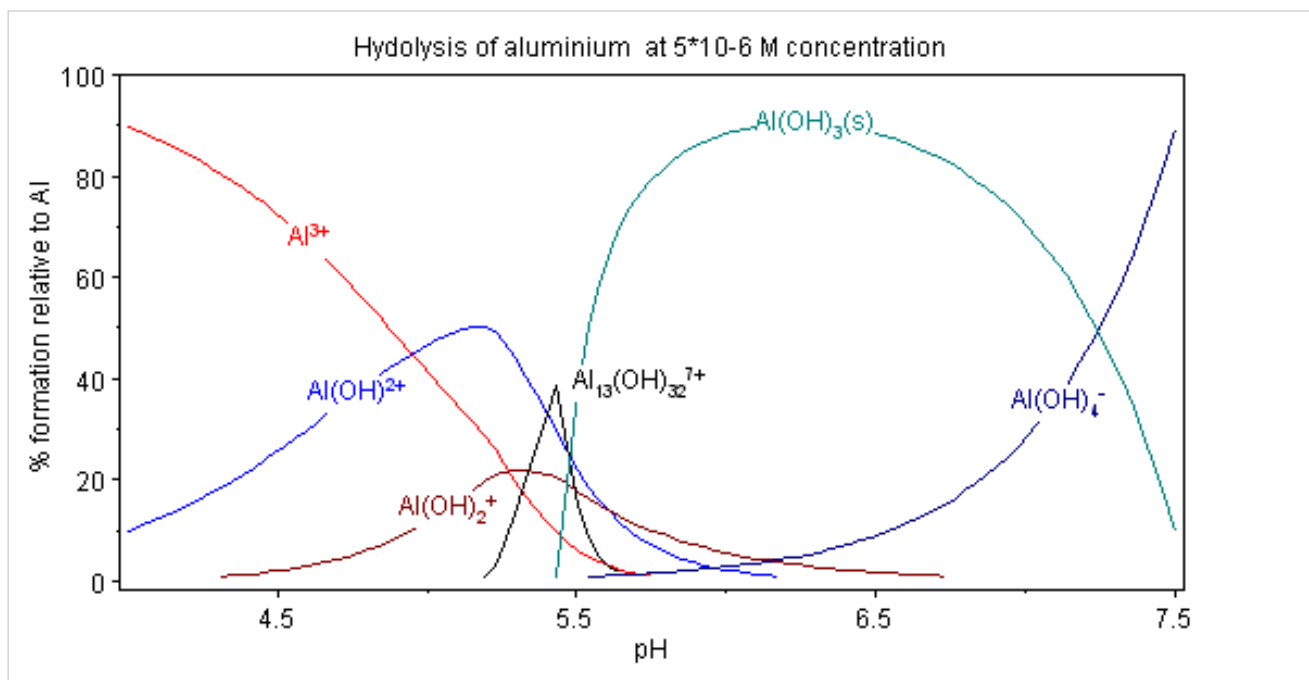
$$T_A = [A] + \sum_i p_i \beta_i [A]^{p_i} [B]^{q_i}$$

$$T_B = [B] + \sum_i q_i \beta_i [A]^{p_i} [B]^{q_i}$$

Es fácil ver cómo esto se puede extender a tres o más reactivos.

Composición de ácidos polibásicos como una función del pH

La composición de soluciones que contienen los reactivos A y H es fácil de calcular como una función del pH. Cuando se conoce la $[H]$, la concentración libre $[A]$ se calcula a partir de la ecuación de balance de masa en A. Aquí hay un ejemplo de los resultados que pueden obtenerse.



Este diagrama, para la hidrólisis del ácido de Lewis aluminio Al^{3+}_{ac} [15] muestra las concentraciones de las especies para una solución de $5 \cdot 10^{-6}$ M de una sal de aluminio como una función del pH. Cada concentración se muestra como un porcentaje del total de aluminio.

Equilibrios en solución con precipitación

El diagrama anterior ilustra el punto en que se forma un precipitado que no es una de las principales especies en el equilibrio en solución. A pH por debajo de 5,5 las principales especies presentes en una solución 5 μ M de Al^{3+} son hidróxidos de aluminio, $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ y $\text{Al}_13(\text{OH})_{32}^{7+}$, pero al elevar el pH precipita $\text{Al}(\text{OH})_3$ de la solución. Esto se debe a que el $\text{Al}(\text{OH})_3$ tiene una energía de red muy grande. A medida que el pH se eleva más y más, el $\text{Al}(\text{OH})_3$ sale de la solución. Este es un ejemplo del principio de Le Châtelier en acción: Un aumento de la concentración de ion hidróxido $[\text{OH}^-]$ causa que más hidróxido de aluminio precipite, eliminando hidróxido de la solución. Cuando la concentración de hidróxido se vuelve lo suficientemente alta se forma aluminato soluble, $\text{Al}(\text{OH})_4^-$. Otro ejemplo común es aquel en que la precipitación se produce cuando un catión metálico interactúa con un ligando aniónico para formar un complejo eléctricamente neutro. Si el complejo es hidrofóbico, precipita fuera del agua. Esto ocurre con el ion níquel Ni^{2+} y dimetilglioxima, (dmgH₂): en este caso la energía de red del sólido no es particularmente grande, pero excede ampliamente la energía de solvatación de la molécula de $\text{Ni}(\text{dmgH})_2$.

Minimización de la energía de Gibbs

En el equilibrio, G es, un mínimo

$$dG = \sum_{j=1}^m \mu_j dN_j = 0$$

para un sistema cerrado, sin partículas que puedan entrar o salir, aunque se puedan combinar de varias maneras. El número total de átomos de cada elemento permanecerá constante. Esto significa que la reducción al mínimo anterior está sometida a restricciones:

$$\sum_{j=1}^m a_{ij} N_j = b_i^0$$

dónde a_{ij} es el número de átomos del elemento i en la molécula j y b_i^0 es el número total de átomos del elemento i , que es constante, ya que el sistema es cerrado. Si hay un total de k tipos de átomos en el sistema, entonces habrá k ecuaciones de estas. Este es un problema estándar en optimización, conocido como minimización restringida. El método más común de resolverlo es mediante el método de los multiplicadores de Lagrange, también conocido como de los multiplicadores indeterminados (aunque también se pueden utilizar otros métodos). Define: Define:

$$\mathcal{G} = G + \sum_{i=1}^k \lambda_i \left(\sum_{j=1}^m a_{ij} N_j - b_i^0 \right) = 0$$

donde λ_i son los multiplicadores de Lagrange, uno para cada elemento. Esto permite que cada uno de los N_j sea tratado de forma independiente, y se puede demostrar mediante las herramientas del cálculo multivariante que la condición de equilibrio viene dada por:

$$\frac{\partial \mathcal{G}}{\partial N_j} = 0 \quad \text{y} \quad \frac{\partial \mathcal{G}}{\partial \lambda_i} = 0$$

(Para profundizar ver multiplicadores de Lagrange). Este es un conjunto de $(m + k)$ ecuaciones con " $(m + k)$ incógnitas (N_j and the λ_i) y puede, por tanto, resolverse para las concentraciones de equilibrio N_j siempre y cuando los potenciales químicos sean conocidos como funciones de las concentraciones a la temperatura y presión dadas. (Véase bases de datos termodinámicas para sustancias puras). Este método de cálculo de las concentraciones químicas de equilibrio es útil para los sistemas con un gran número de moléculas diferentes. El uso de ecuaciones de conservación del elemento atómico para la restricción de la masa es sencilla, y sustituye el uso de las ecuaciones de coeficiente estequiométrico.^[13]

Referencias

- [1] Atkins & Jones, 2001
 - [2] Gold Book definition Link (<http://goldbook.iupac.org/C01023.html>)
 - [3] *Chemistry: Matter and Its Changes* James E. Brady, Fred Senese 4th Ed. ISBN 0-471-21517-1
 - [4] *Chemical Principles: The Quest for Insight* Peter Atkins, Loretta Jones 2nd Ed. ISBN 0716757010
 - [5] *Physical Chemistry* by Atkins and De Paula, 7th Ed. ISBN 978-0-7167-3539-7
 - [6] P.W. Atkins, *Physical Chemistry*, third edition, Oxford University Press, 1985.
 - [7] a) Mary Jane Schultz. Why Equilibrium? Understanding the Role of Entropy of Mixing. *Journal of Chemical Education* **1999**, *76*, 1391. b) Clugston, Michael J. A mathematical verification of the second law of thermodynamics from the entropy of mixing. *Journal of Chemical Education* **1990**, *67*, 203.
 - [8] C.W. Davies, *Ion Association*, Butterworths, 1962
 - [9] I. Grenthe and H. Wanner, *Guidelines for the extrapolation to zero ionic strength*, <http://www.nea.fr/html/dbtdb/guidelines/tdb2.pdf>
 - [10] F.J.C. Rossotti and H. Rossotti, *The Determination of Stability Constants*, McGraw-Hill, 1961
 - [11] *Concise Encyclopedia Chemistry* 1994 ISBN 0-89925-457-8
 - [12] M.T. Beck, *Chemistry of Complex Equilibria*, Van Nostrand, 1970. 2nd. Edition by M.T. Beck and I Nagypál, Akadémiai Kaidó, Budapest, 1990.
 - [13] NASA Reference publication 1311, Computer Program for Calculation of Complex Chemical Equilibrium Compositions and Applications (<http://gltrs.grc.nasa.gov/reports/1994/RP-1311.pdf>)
 - [14] Este enfoque se describe en detalle en el W. R. Smith and R. W. Missen, *Chemical Reaction Equilibrium Analysis: Theory and Algorithms*, Krieger Publishing, Malabar, Fla, 1991 (una reimpression, con correcciones, del mismo título por John Wiley & Sons, 1982). Un tratamiento integral de la teoría de los equilibrios de las reacciones químicas y su cálculo. Detalles en <http://www.mathtrek.com/> (<http://www.mathtrek.com>)
 - [15] El diagrama creado con el programa HySS (<http://www.hyperquad.co.uk/hyss.htm>)
- *Este artículo fue creado a partir de la traducción del artículo Chemical equilibrium de la Wikipedia en inglés, bajo licencia Creative Commons Atribución Compartir Igual 3.0 y GFDL.*

Para leer más

- F. Van Zeggeren and S.H. Storei, *The Computation of Chemical Equilibria*, Cambridge University Press, 1970. Mainly concerned with gas-phase equilibria.
- D. J. Leggett (editor), *Computational Methods for the Determination of Formation Constants*, Plenum Press, 1985.
- A.E. Martell and R.J. Motekaitis, *The Determination and Use of Stability Constants*, Wiley-VCH, 1992.
- P. Gans, *Stability Constants: Determination and Uses, an interactive CD*, Protonic Software (Leeds), 2004

Programas de ordenador para el cálculo de las concentraciones de las especies

Hay "n" ecuaciones de balance de masas con N concentraciones desconocidas libres. Esto constituye un conjunto de ecuaciones no lineales que debe ser resuelto por un método de aproximaciones sucesivas. El método más comúnmente utilizado es el método de Newton-Raphson, que ha sido objeto de numerosas publicaciones. Algunos programas informáticos generales figuran en esta lista.

- HySS (<http://www.hyperquad.co.uk/hyss.htm>) Simulación de valoraciones y cálculos de especies.
- EQS4WIN (<http://www.mathtrek.com>) Un programa de ordenador potente desarrollado originalmente para el equilibrio en fase gaseosa, pero posteriormente extendido a aplicaciones en general. Utiliza el enfoque de minimización de energía de Gibbs.
- CHEMEQL (http://www.eawag.ch/research_e/surf/Researchgroups/sensors_and_analytic/chemeql.html) Un programa informático integral para el cálculo de las concentraciones de equilibrio termodinámico de especies en sistemas homogéneos y heterogéneos. Muchas aplicaciones geoquímicas.
- WinSGW (http://www.chem.umu.se/dep/inorgchem/samarbeta/WinSGW_eng.stm) Una versión de Windows del programa informático SOLGASWATER.

- Visual MINTEQ (<http://www.lwr.kth.se/English/OurSoftware/vminteq>) Una versión de Windows de MINTEQA2 (ver 4.0). MINTEQA2 (<http://www.epa.gov/ceampubl/mmedia/minteq/index.htm>) es un modelo de equilibrio químico para el cálculo de la especiación de metales, etc Equilibrios de solubilidad de las aguas naturales.
- MINEQL+ (<http://www.mineql.com>) Un sistema modelo de equilibrio químico para sistemas acuosos. Maneja una amplia gama de escenarios de pH, redox, solubilidad y absorción.

Software para el equilibrio químico

- Aqua solution software (<http://public.kubsu.ru/aquasolsoft>) Un conjunto de seis programas informáticos específicos para:
 - Teoría de la interacción específica. Una base de datos de los parámetros editables SIT publicados,
 - Estimación de parámetros SIT y el ajuste de las constantes de estabilidad para cambios en la fuerza iónica,
 - Cálculo de los coeficientes de actividad de electrolitos, coeficientes de actividad iónica, coeficientes osmóticos,
 - Cálculo de los equilibrios ácido-base en soluciones de electrolitos y agua de mar,
 - Cálculo de la solubilidad de O_2 en agua, soluciones de electrolitos, fluidos naturales, y agua de mar en función de la temperatura, concentración, salinidad, altitud, presión externa, humedad, y
 - Predicción de la dependencia de la temperatura de los valores de LgK utilizando diferentes modelos termodinámicos
- JESS (http://jess.murdoch.edu.au/jess/jess_home.htm): Una poderosa herramienta de investigación para la elaboración de modelos termodinámicos y cinéticos de la especiación química en entornos acuosos complejos.
- Calculadora de equilibrio químico (<http://www.changbioscience.com/biochem/keq.html>)
- Misión a Marte - Un tutorial de química para estudiantes de secundaria (<http://digipac.ca/chemical/mtom>)

Fuentes y contribuyentes del artículo

Equilibrio químico *Fuente:* <http://es.wikipedia.org/w/index.php?oldid=52640523> *Contribuyentes:* .Sergio, Abece, Acratta, Alexav8, Alfonso", Allan aguilar, AnSo!, Andreasmperu, Antur, Baiji, Beto29, CASF, Cansado, Carlangaslomejor, Carlos Quesada, Chef Ketone, Chelod, CleverChemist, Cvelasquez, DEGA8, David0811, Deco28, Diegusjaimies, Diosa, Dodo, Edwardyanquen, Edwod2001, Eloy, Erbrumar, Estelamargentina12, Fdelrio89, GermanX, Goob, Gsafatec, Götz, Icvav, Isha, Javier Carro, Jcaraballo, Jorge c2010, Joseaperez, Kadellar, Luli iva, Manwë, MarcoAurelio, Matdrones, Millars, Muro de Aguas, NaSz, Nazukiro, Netito777, NicolasAlejandro, Nicop, PoLuX124, Por lajerk, Porao, Raulshc, Rosarinagazo, RoyFocker, Sabbut, Saposabio, St Alon, Tano4595, Template namespace initialisation script, Tirithel, Xmejuto, 184 ediciones anónimas

Fuentes de imagen, Licencias y contribuyentes

Archivo:Burette.svg *Fuente:* <http://es.wikipedia.org/w/index.php?title=Archivo:Burette.svg> *Licencia:* Public Domain *Contribuyentes:* w:User:MysidMysid (original by Quantockgoblin)

Archivo:Diag eq.svg *Fuente:* http://es.wikipedia.org/w/index.php?title=Archivo:Diag_eq.svg *Licencia:* Creative Commons Attribution-Sharealike 3.0,2.5,2.0,1.0 *Contribuyentes:* Maghémite

Archivo:AL hydrolysis.png *Fuente:* http://es.wikipedia.org/w/index.php?title=Archivo:AL_hydrolysis.png *Licencia:* Public Domain *Contribuyentes:* Original uploader was Petergans at en.wikipedia

Licencia

Creative Commons Attribution-Share Alike 3.0 Unported
[//creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/](http://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/)