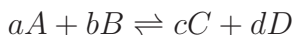


LEY DE ACCIÓN DE MASAS

Sea una reacción química en fase homogénea, representada por:

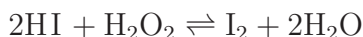


. La relación entre las concentraciones de los productos y la de los reactivos, elevada la concentración de cada una de las especies a su respectivo coeficiente estequiométrico, tiene un valor constante a una temperatura dada. Este enunciado pertenece a la Ley de Acción de Masas, formulada por Guldberg y Waage. La correspondiente expresión matemática es:

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

Para llegar al valor de esta constante de equilibrio, las velocidades de las reacciones directa e inversa deben igualarse. No obstante, en una reacción como la indicada anteriormente, la velocidad de la reacción directa puede ser expresada por una ecuación del tipo $v = k[A]^\alpha [B]^\beta$, donde los coeficientes α y β no tienen por qué coincidir con los coeficientes estequiométricos respectivos a y b . De forma análoga, podría suceder con la reacción inversa, por lo que la afirmación de que las velocidades de las reacciones directa e inversa deben igualarse podría ser contradictoria con el enunciado de la Ley de Acción de Masas. No obstante, dicha contradicción desaparece si tenemos en cuenta que la reacción puede tener un mecanismo de más de una etapa, e igualamos las velocidades de las reacciones directa e inversa **para cada una de dichas etapas**, combinando los resultados obtenidos para todas ellas.

Veamos, a título de ejemplo, la siguiente reacción:



Esta reacción es de segundo orden, siendo su ecuación de velocidad: $v = k[\text{HI}][\text{H}_2\text{O}_2]$. Así pues, se propone un mecanismo de reacción en dos etapas, que podrían ser las siguientes:



Para la etapa lenta, podremos poner: $v_{1d} = k_{1d}[\text{HI}][\text{H}_2\text{O}_2]$ y $v_{1i} = k_{1i}[\text{HIO}][\text{H}_2\text{O}]$. Si dividimos miembro a miembro las dos velocidades, teniendo en cuenta además que éstas se igualan en el equilibrio, tendremos:

$$\frac{v_{1d}}{v_{1i}} = 1 = \frac{k_{1d}[\text{HI}][\text{H}_2\text{O}_2]}{k_{1i}[\text{HIO}][\text{H}_2\text{O}]} \quad \text{de donde} \quad \frac{k_{1d}}{k_{1i}} = \frac{[\text{HIO}][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{HI}][\text{H}_2\text{O}_2]} = K_1$$

De forma análoga, podemos poner para la segunda etapa (rápida):



Procediendo al igual que anteriormente, tendremos:

$$\frac{v_{2d}}{v_{2i}} = 1 = \frac{k_{2d}[\text{HI}][\text{HIO}]}{k_{2i}[\text{I}_2][\text{H}_2\text{O}]} \quad \text{de donde} \quad \frac{k_{2d}}{k_{2i}} = \frac{[\text{I}_2][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{HI}][\text{HIO}]} = K_2$$

Si multiplicamos las constantes K_1 y K_2 , tendremos:

$$K_1 \cdot K_2 = \frac{[\text{HIO}][\text{H}_2\text{O}][\text{I}_2][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{HI}][\text{H}_2\text{O}_2][\text{HI}][\text{HIO}]} = \frac{[\text{I}_2][\text{H}_2\text{O}]^2}{[\text{HI}]^2[\text{H}_2\text{O}_2]} = K_c$$

que es la constante que surge de aplicar la Ley de Acción de Masas. De esta forma, se demuestra que la esta ley es aplicable, tanto a reacciones que tienen lugar en una sola etapa, como a las que tienen lugar en varias.

Otra posible forma de la constante de equilibrio es K_p . Definimos dicha constante, para la reacción $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ como:

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

representando la letra p la presión parcial de cada uno de los componentes.

Existe una relación entre las constantes de equilibrio K_c y K_p : Si aplicamos la ecuación de los gases, $PV = nRT$, podremos poner que $P = nRT/V = cRT$, siendo c la concentración de la especie correspondiente, expresada en moles/L. Si aplicamos al equilibrio anteriormente indicado, tendremos:

$$K_p = \frac{p_C^c \cdot p_D^d}{p_A^a \cdot p_B^b} = \frac{[C]^c (RT)^c [D]^d (RT)^d}{[A]^a (RT)^a [B]^b (RT)^b} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} (RT)^{\Delta n}$$

donde Δn es la diferencia entre el número de moles de productos, menos el número de moles de reactivos (todos ellos en estado gaseoso). Así pues, tendremos que:

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