



Equilibrio químico



I. Introducción	2
II. Características	4
III. Constante de equilibrio y ΔG	12
IV. La constante de equilibrio	14
V. Relación entre K_p y ΔG	20
VI. Principio de Le Chatelier	25
VII. Temperatura y K_p	32
VIII. Producto de solubilidad	33
IX. Catalizadores	34



Definiciones

- **Sistema aislado en equilibrio:** sus propiedades macroscópicas no cambian en el tiempo.
- **Sistema no aislado en equilibrio:** sus propiedades no cambian y al eliminar el contacto con exterior, las propiedades no cambian.
- **Sistema en estado estacionario:** si sólo se cumple la primera condición anterior (varilla metálica con sus extremos en contacto con fuentes a distinta temperatura).

**Procesos espontáneos
tendencia al equilibrio:**

material
mecánico
térmico





Tipos de equilibrio



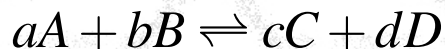
Equilibrio	material	→	químico de fases
	mecánico	→	equilibrio de presiones.
	térmico	→	equilibrio de T.

Los sistemas tienden espontáneamente a alcanzar todos los tipos de equilibrio. En este tema nos centramos en el **equilibrio químico**.





Dinámico



En equilibrio **coexisten todas las especies** manteniendo constante su concentración en el tiempo.

Continuamente se producen las reacciones directa e inversa, a la misma velocidad.



Si introducimos CO_2 marcado (con ^{14}C), al cabo de un tiempo, el CaCO_3 también contiene ^{14}C .

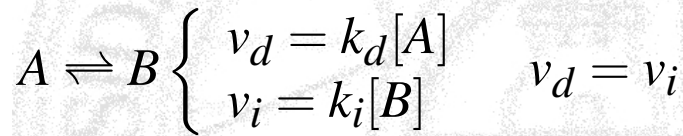




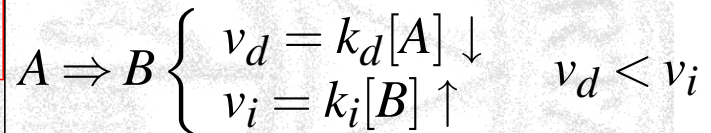
Espontaneidad

Los sistemas van espontáneamente hacia el estado de equilibrio.

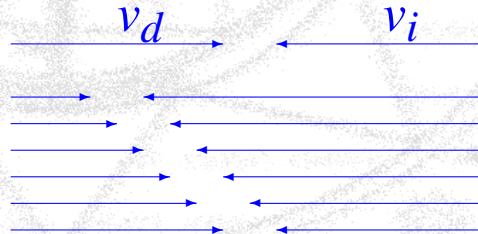
En el equilibrio:



Si desplazamos el equilibrio hacia los productos:



Equilibrio
Desplazamiento
hacia productos



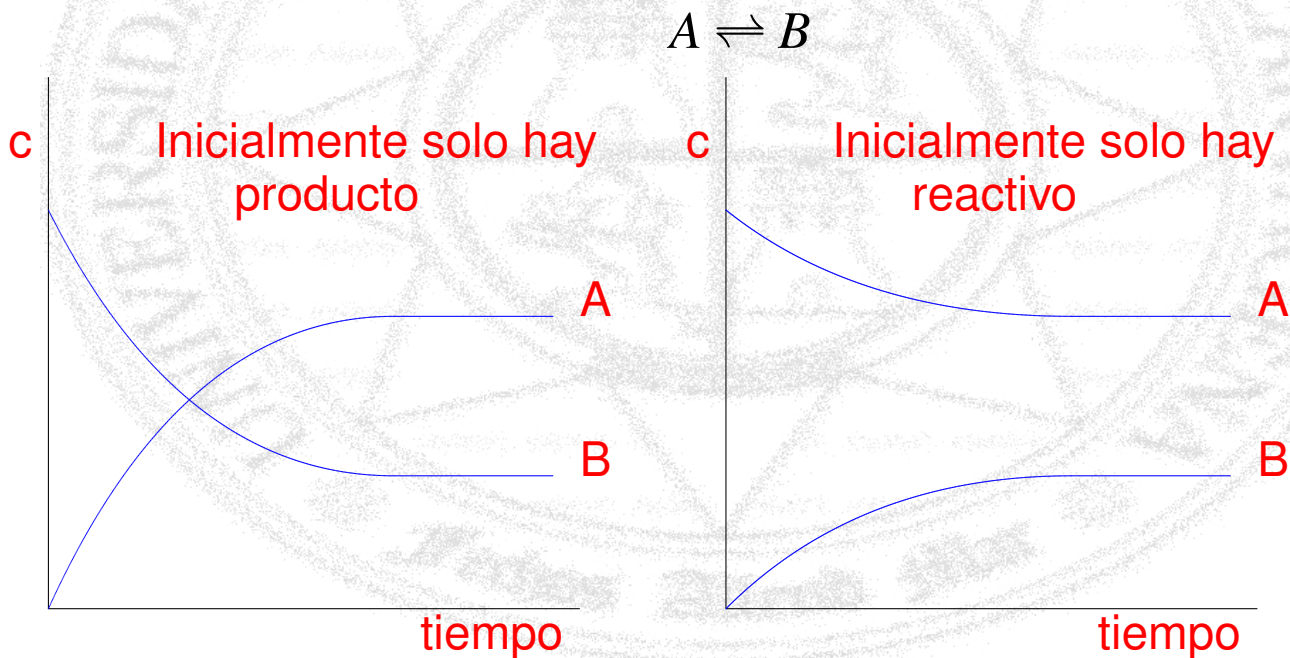
Vuelta al equilibrio



Direccionalidad



La naturaleza del equilibrio no depende de la dirección desde que es alcanzado





Ley de acción de masas

Discernir si se ha alcanzado el equilibrio:, se alcanza el mismo estado desde los productos y desde los reactivos.

La composición del equilibrio depende de las proporciones estequiométricas en que se introducen los reactivos y los productos, pero siempre se alcanza la constante de equilibrio.

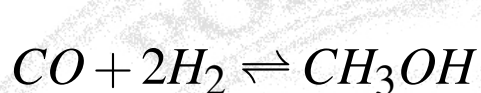
Ley de Guldberg y Waage o de Acción de Masas

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

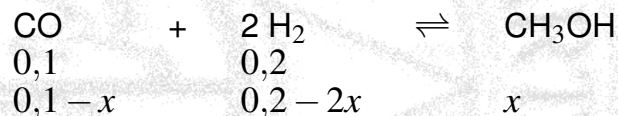
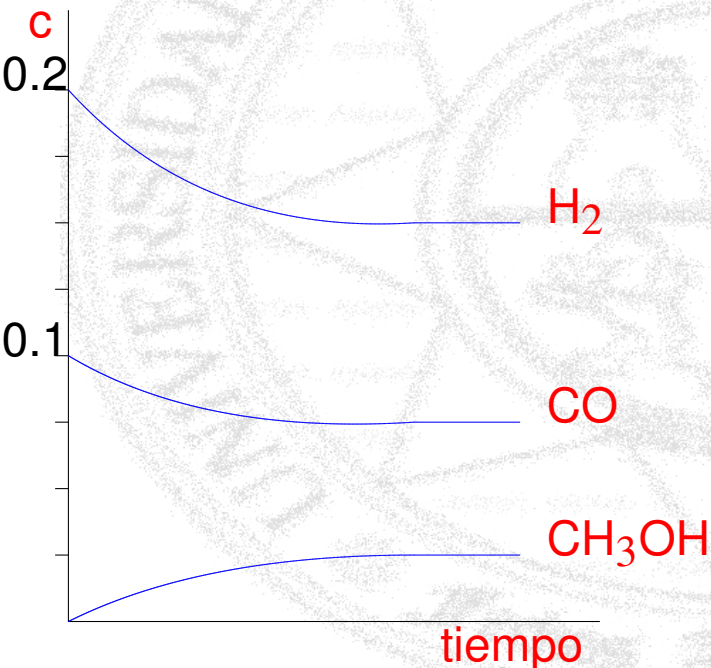
$$K_p = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b}$$



Ejemplo de ley de acción de masas

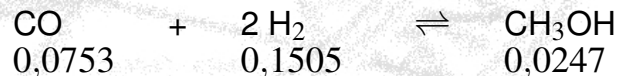


$$K_c = 14,5 = \frac{[CH_3OH]}{[CO][H_2]^2}$$



$$K_c = 14,5 = \frac{x}{(0,1-x)(0,2-2x)^2}$$

$$x = 0,024723$$

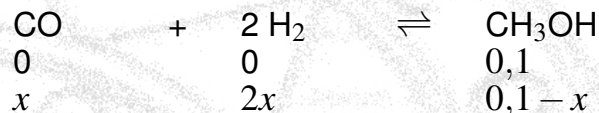
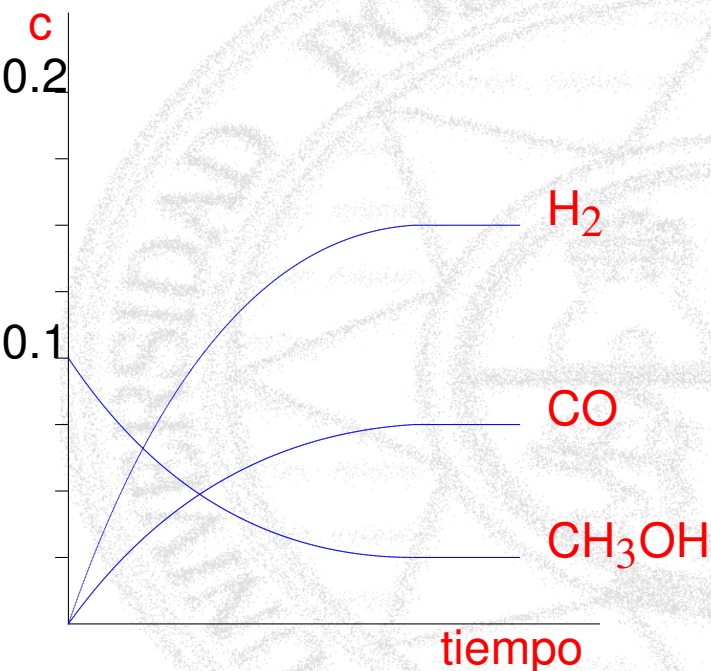




Ejemplo de ley de acción de masas

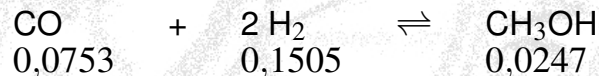
EQUILIBRIO QUÍMICO

II. Características



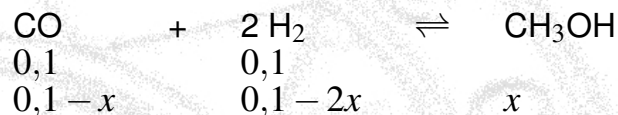
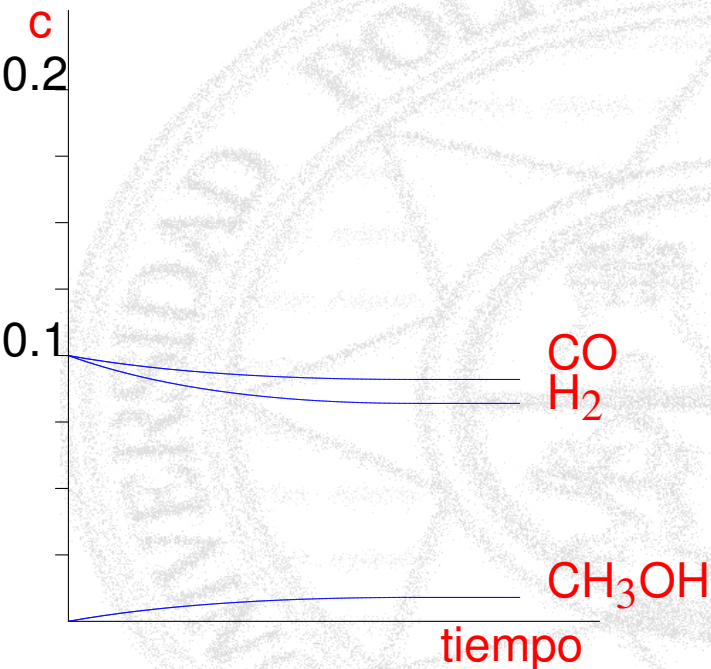
$$K_c = 14,5 = \frac{(0,1-x)}{x(2x)^2}$$

$$x = 0,075268$$



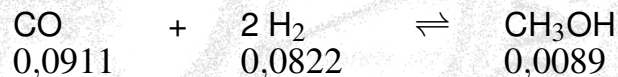


Ejemplo de ley de acción de masas



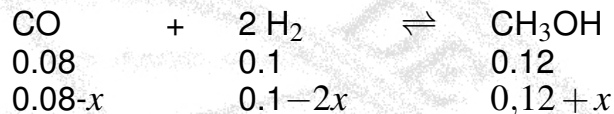
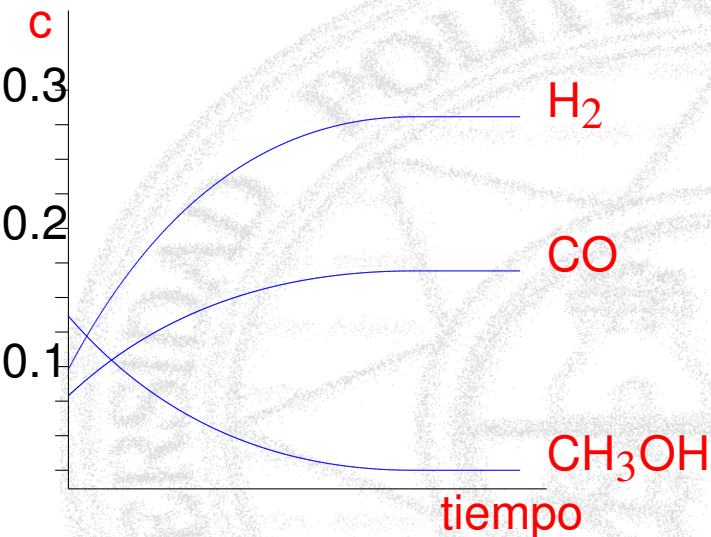
$$K_c = 14,5 = \frac{x}{(0,1-x)(0,1-2x)^2}$$

$$x = 0,108339$$



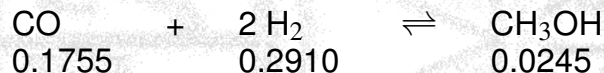


Ejemplo de ley de acción de masas



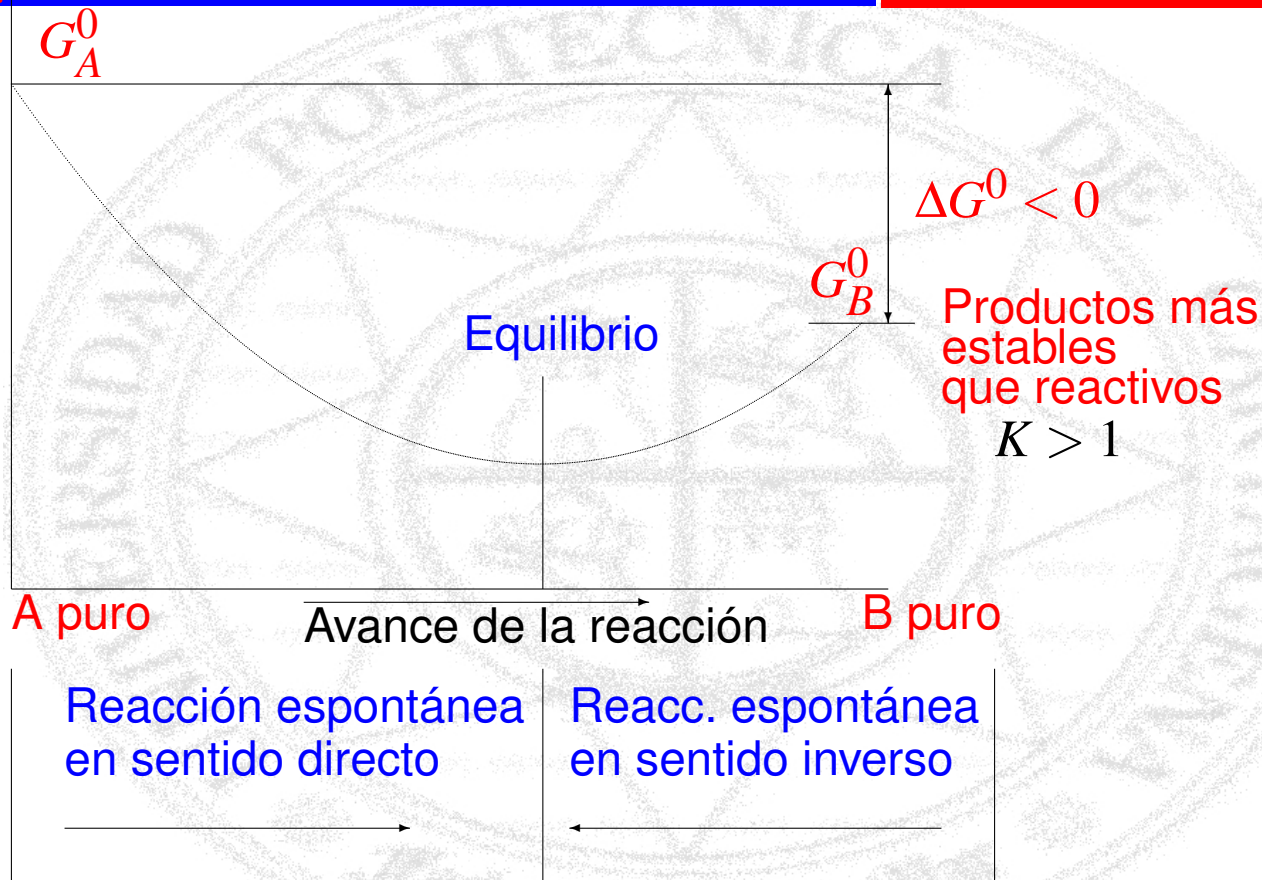
$$K_c = 14,5 = \frac{0,12-x}{(0,08-x)(0,1-2x)^2}$$

$$x = -0,0955025$$





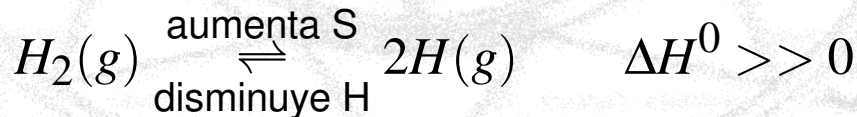
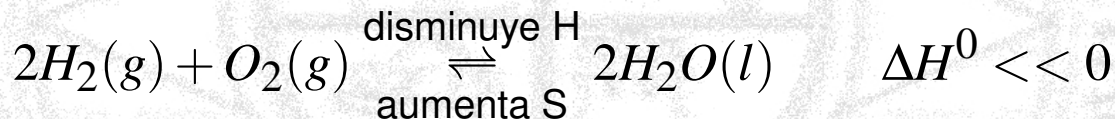
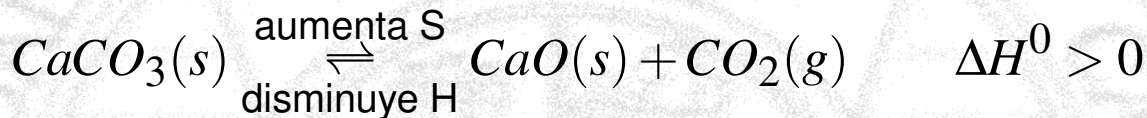
Equilibrio \Rightarrow mínima ΔG





Ejemplo de equilibrio y ΔG

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \text{Balance} \begin{cases} \text{mínima } H \\ \text{máxima } S \end{cases}$$





Ley de Guldberg y Waage o Ley de Acción de Masas

EQUILIBRIO QUÍMICO

IV. La constante de equilibrio

14

Determina la composición de la mezcla de reacción en el equilibrio (a una determinada temperatura).

En una reacción en equilibrio, el cociente

$$[C]^c [D]^d \dots / [A]^a [B]^b \dots$$

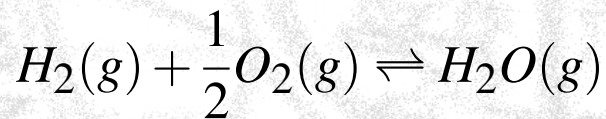
se mantiene constante a una determinada temperatura. Esta constante es la **constante de equilibrio**



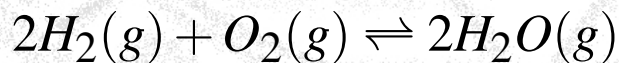
Reacciones entre gases

$$K_p = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} \quad K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$$

Cuando se da un valor de la constante de equilibrio, hay que especificar cómo está escrita la reacción:



$$K_p = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2} \sqrt{P_{O_2}}}$$

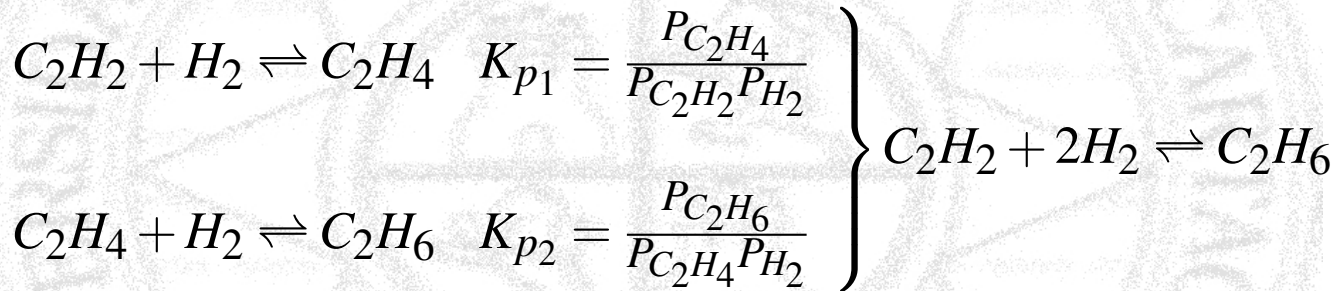


$$K_p = \frac{P_{H_2O}^2}{P_{H_2}^2 P_{O_2}}$$



Reacciones entre gases

Para reacciones obtenidas como suma de otras dos, K_{eq} es el producto $K_1 K_2$



$$K_p = \frac{P_{C_2H_6}}{P_{C_2H_2} P_{H_2}^2} = K_{p1} K_{p2}$$



Reacciones en disolución

No existe K_p . Utilizaremos K_c (también existen K_x y K_m)

$$P_i = x_i P$$

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

$$K_c \text{ y } K_p \Rightarrow f(T)$$

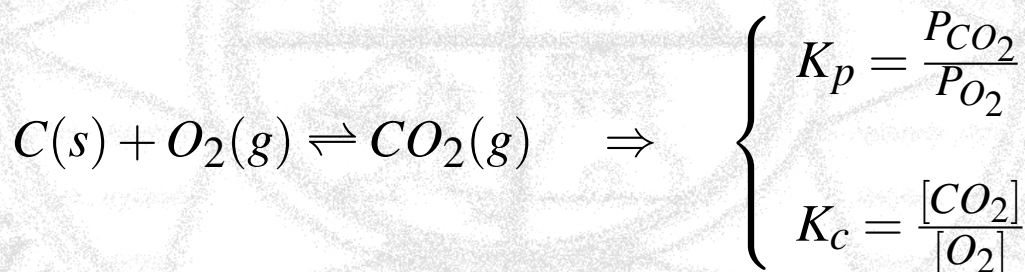
$$K_x \Rightarrow f(T, P)$$



Reacciones heterogéneas

- Mezclas de gases con sólidos y/o líquidos puros
- Mezclas de disoluciones con sólidos y/o líquidos puros

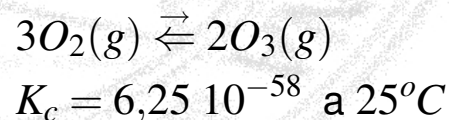
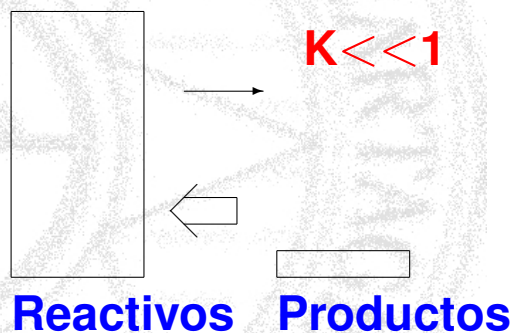
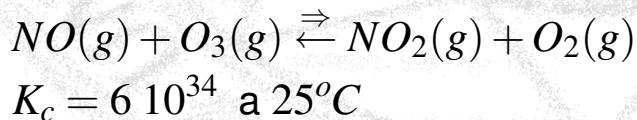
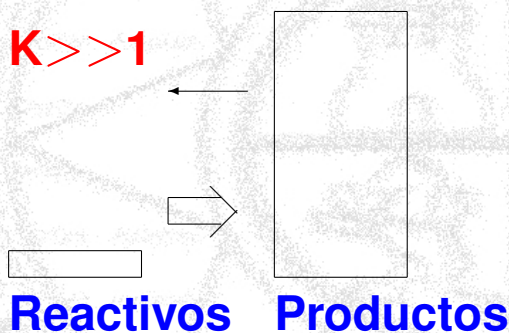
La concentración de los sólidos y líquidos puros es constante, por lo que no hay que incluirla en la expresión de K_c o K_p .





Significado de la constante de equilibrio

- K_c o $K_p \gg 1$, existen casi exclusivamente productos.
- K_c o $K_p > 1$, predominan los productos sobre los reactivos.
- K_c o $K_p < 1$, predominan los reactivos sobre los productos.
- K_c o $K_p \ll 1$, existen casi exclusivamente reactivos.





Deducción

Reacción química en equilibrio:

- no experimenta cambios espontáneamente.
- ante cualquier cambio infinitesimal se vuelve al equilibrio.

$$\Delta G^0_{\text{equilibrio}} = 0$$

Variación de G con la presión y la temperatura:

$$dG = V dP - S dT$$

Como tratamos el equilibrio a una temperatura fija, $dT = 0$

$$dG = V dP$$



Deducción

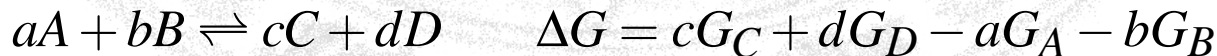
Integrando entre $P = 1$ atm y otra P cualquiera

$$\int_1^P dG = G^P - G^0 = \int_1^P V dP$$

Para un mol de gas ideal, escribimos el volumen en función de las demás variables ($V = RT/P$) e integramos, quedando

$$G^P = G^0 + RT \ln P$$

Aplicando esta expresión a una reacción química general entre gases:





Equilibrio

$$\Delta G = \Delta G^0 + R T \ln \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b}$$

ΔG de la reacción, estando reactivos a presión P_A y P_B , productos a P_C y P_D .

ΔG de la reacción, estando todas las especies en su estado estándar ($P = 1 \text{ atm}$).

No es la constante de equilibrio, sólo es el cociente entre las presiones de productos y reactivos.

En el estado de equilibrio se cumple que:

$$\left. \begin{array}{l} \Delta G = 0 \\ K_P = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} \end{array} \right| \Rightarrow \Delta G^0 = -R T \ln K_P$$



Importancia de la relación

$$K_P, \Delta G^0$$

- Se relaciona la reactividad química con la termodinámica.
- Para una temperatura, ΔG^0 es constante K_P también es constante
- Podemos calcular K_P a partir de ΔG^0 de la reacción, es decir, a partir de las tablas de ΔG_f^0 de las especies químicas que intervienen en la reacción.

$$K_P = e^{-\Delta G^0/RT}$$





Consideraciones

- $\Delta G^0 < 0$, $K_P > 1$. Reacción desplazada hacia los productos.
- $\Delta G^0 > 0$, $K_P < 1$. Reacción desplazada hacia los reactivos.
- $\Delta G^0 \gg 0$, K_P es muy pequeña, pero nunca cero. El equilibrio estará muy desplazado hacia los reactivos, habrá una pequeñísima proporción de productos formados.
- $\Delta G^0 = 0$, $K_P = 1$

Para reacciones en disolución se cumple una ecuación similar:

$$\Delta G^0 = -R T \ln K_C$$

En este caso, el estado estándar de reactivos y productos corresponde a sus disoluciones de concentración 1M.



Definiciones

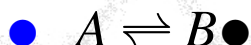
Cuando un sistema en equilibrio se somete a una perturbación que lo altera, el sistema cambia de manera que se tiende a reducir la perturbación.

Factores que alteran el equilibrio {
Presión
Concentración
Temperatura

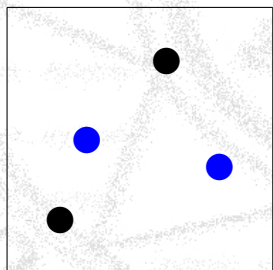


Efecto del cambio de concentración

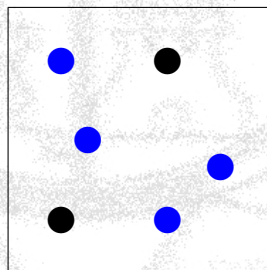
Supongamos una reacción sencilla en equilibrio:



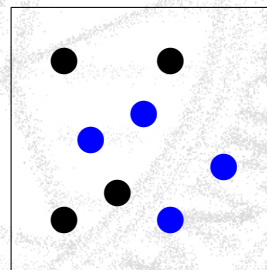
Sistema en equilibrio
 $A \rightleftharpoons B$



Aumentamos [A]



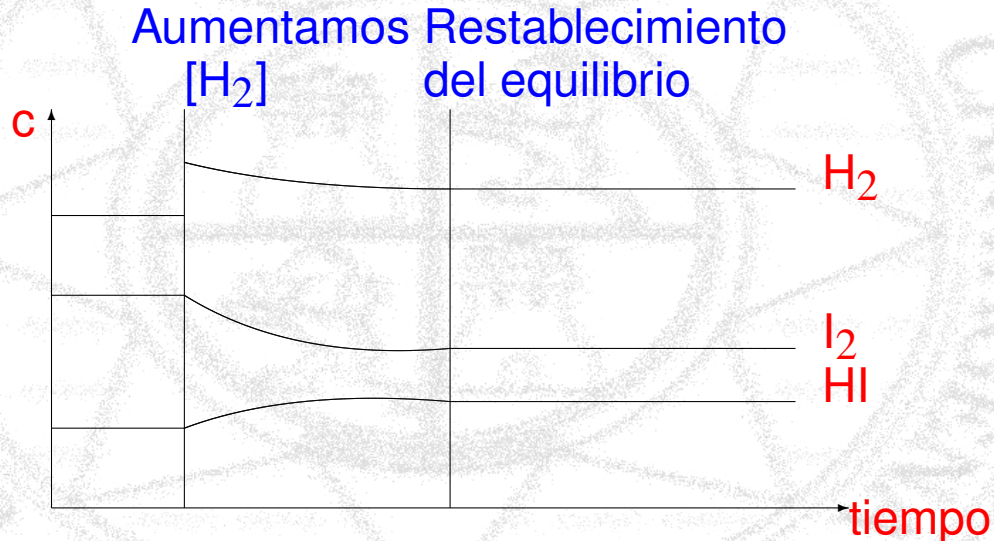
Se restablece el equilibrio
 $A \longrightarrow B$





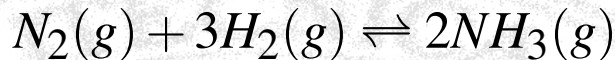
Ejemplo del efecto del cambio de concentración

Adición de H_2 al equilibrio: $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$

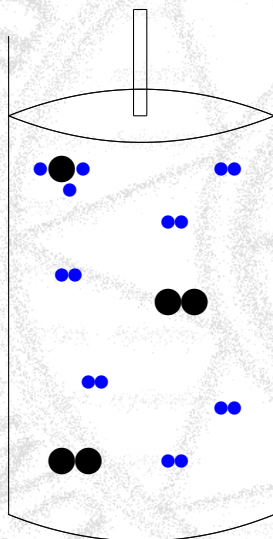




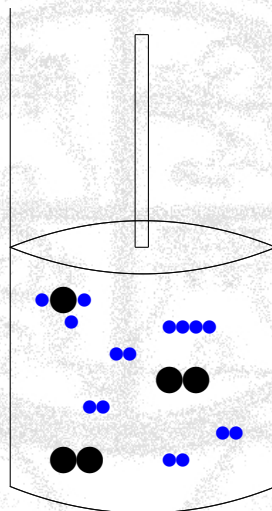
Efecto del cambio de presión



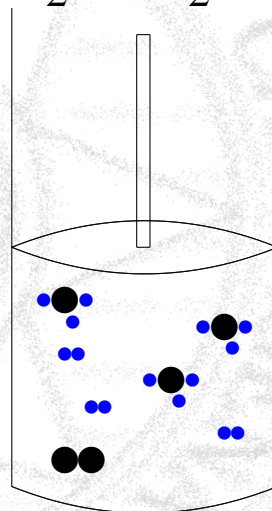
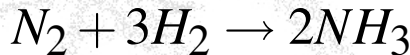
Sistema en equilibrio



Aumento de la presión



Restablecimiento del equilibrio

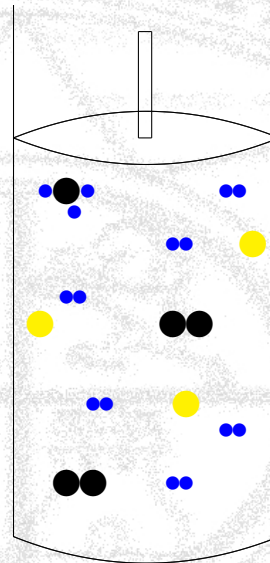


Ante un aumento de presión el equilibrio se desplaza hacia donde hay menos moles gaseosas, y viceversa.



Adición de un gas inerte

Provoca un aumento de la presión total, pero las presiones parciales de los reactivos y productos no se modifican, por lo que el equilibrio no se altera.

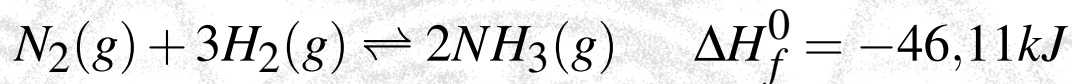


● Helio

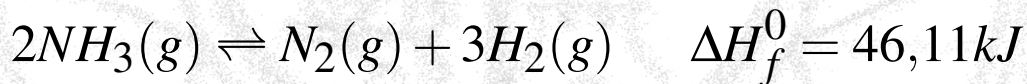


Efecto del cambio de temperatura

Un aumento de la temperatura provoca un desplazamiento del equilibrio en el sentido en que la reacción absorbe calor, y viceversa.



- Si \uparrow T, desplazamiento hacia reactivos.
- Si \downarrow T, desplazamiento hacia productos.



- Si \uparrow T, desplazamiento hacia productos.
- Si \downarrow T, desplazamiento hacia reactivos.



Efecto del cambio de temperatura

EQUILIBRIO QUÍMICO

VI. Principio de Le Chatelier

31

Un cambio de temperatura va asociado a un cambio en el valor de la constante de equilibrio, ya que hay una distinta para cada temperatura.

Un cambio en la presión y en la concentración de alguna especie no va asociado a cambio alguno en el valor de la constante de equilibrio, a pesar de que se produzca un desplazamiento del equilibrio.



Ley de Van't Hoff

$$\Delta G^0 = -R T \ln K_p \quad \Delta H^0 - T \Delta S^0 = -RT \ln K_p$$

Dividimos por $R T$, escribimos la expresión para T_1 y T_2 ($T_1 \neq T_2$) y ΔH^0 y ΔS^0 varían poco con T (constantes)

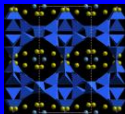
$$\frac{\Delta H^0}{R T_1} - \frac{\Delta S^0}{R} = -\ln K_{P,T_1}$$

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

$$\frac{\Delta H^0}{R T_2} - \frac{\Delta S^0}{R} = -\ln K_{P,T_2}$$

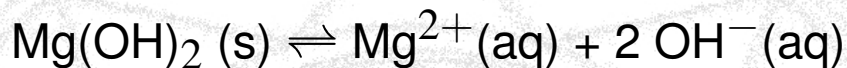
Ley de Van't Hoff

Validez: ΔH^0 ha de mantenerse constante en el rango de T_1 a T_2 .



Definición

El **producto de solubilidad** da la solubilidad de una sal iónica.

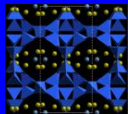


$$K_{ps} = [\text{Mg}^{2+}] [\text{OH}^{-}]^2$$

$$K_{ps} = s(2s)^2 = 4s^3 = 1,6 \cdot 10^{-11}$$

$$s = 1,6 \cdot 10^{-4} \text{M}$$

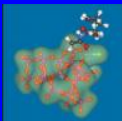




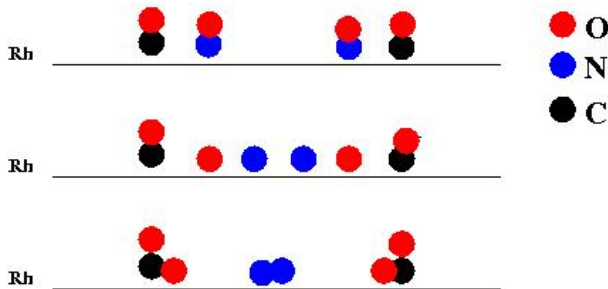
Sustancias que hacen que la reacción transcurra por un camino distinto, modificando la velocidad de la reacción.

- Permanecen inalterados químicamente al final de la reacción, y la velocidad del proceso no depende de la cantidad de catalizador empleada.
- Puede actuar de forma útil toda la masa del catalizador (catálisis homogénea) cuando los componentes del sistema son gases o líquidos, o bien, actuar solo en superficie cuando el catalizador sea sólido (catálisis heterogénea).
- Aumentan la velocidad de reacción rebajando la energía de activación.

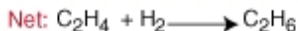




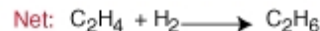
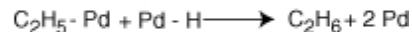
Definición y propiedades



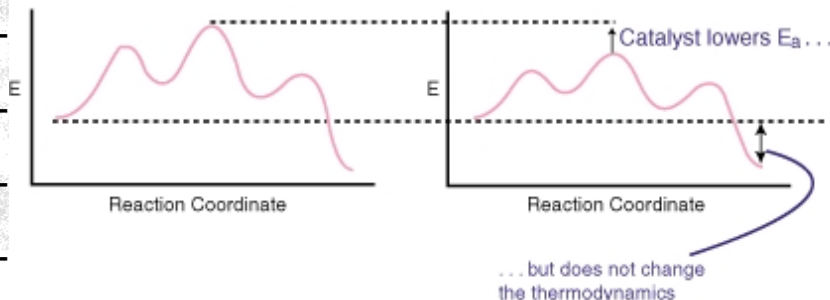
Uncatalyzed mechanism:

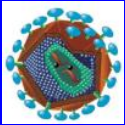


Pd catalyzed mechanism



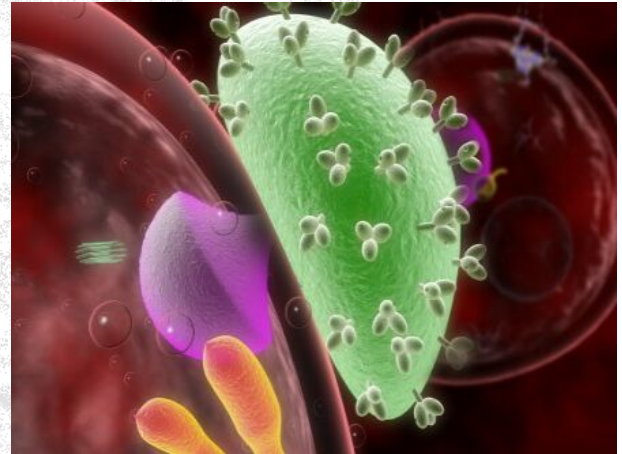
La presencia de un catalizador no modifica la condición de equilibrio de un proceso (constante, concentraciones o presiones, espontaneidad), pero ayuda a alcanzarlo antes.





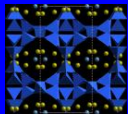
Inhibidores

Sustancias que hacen que el sistema evolucione más lentamente, bien eliminando uno de los reactivos, o actuando sobre el catalizador...



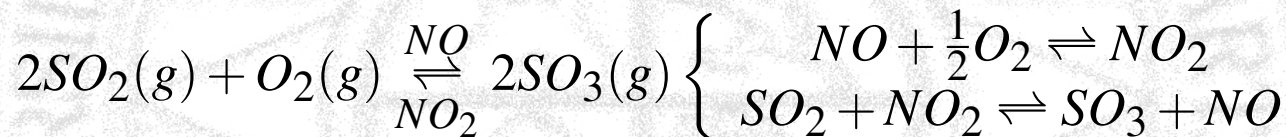
La catálisis es de gran importancia en el desarrollo de la industria química (petróleo, aceites vegetales, plásticos...) y en todos los procesos vitales (clorofila, enzimas).

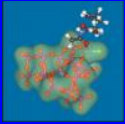




Catálisis homogénea

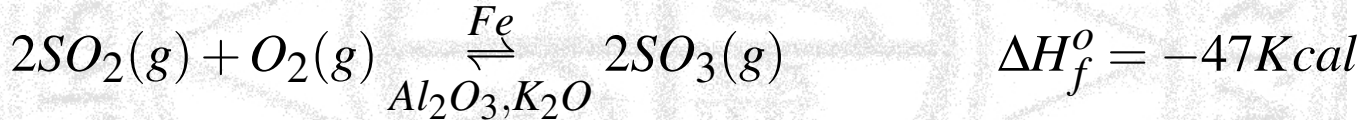
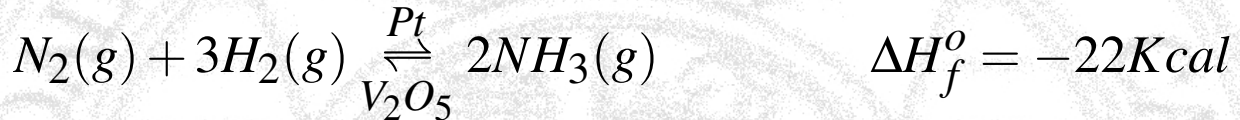
Una sola fase \Rightarrow los catalizadores forman con los reactivos ciertos productos intermedios inestables, que después se descomponen regenerando el catalizador.





Catálisis heterogénea

Se emplean catalizadores de contacto o superficie. Metales finamente divididos (Fe, Ni, Pt, Pd) u óxidos metálicos (Al_2O_3 , Fe_2O_3 , ThO_2 , V_2O_5).



La producción se incrementa al disminuir la T y elevar la P. Al bajar la T disminuye la velocidad de reacción (tarda mucho en alcanzar el equilibrio). En la práctica se utilizan temperaturas intermedias (400-600 °C) y presiones elevadas en el caso del amoníaco (200-1000 atm), con rendimientos aceptables.