



# Equilibrio químico

QUÍMICA APLICADA. TEMA 6

Ingeniería Técnica Naval



I. Introducción .....	2
II. Características .....	4
III. Constante de equilibrio y $\Delta G$ ....	12
IV. La constante de equilibrio .....	14
V. Relación entre $K_p$ y $\Delta G$ .....	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





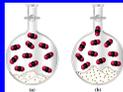
# Tipos de equilibrio



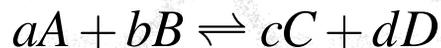
Equilibrio	material	→	químico de fases
	mecánico	→	equilibrio de presiones.
	térmico	→	equilibrio de T.

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  $\text{CO}_2$  marcado (con  $^{14}\text{C}$ ), al cabo de un tiempo, el  $\text{CaCO}_3$  también contiene  $^{14}\text{C}$ .

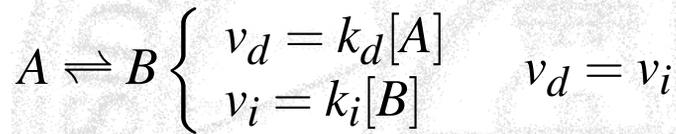




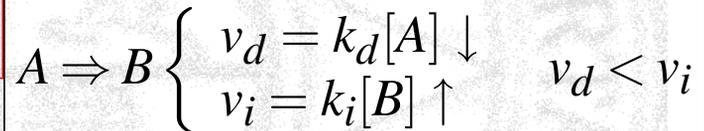
# Espontaneidad

Los sistemas van espontáneamente hacia el estado de equilibrio.

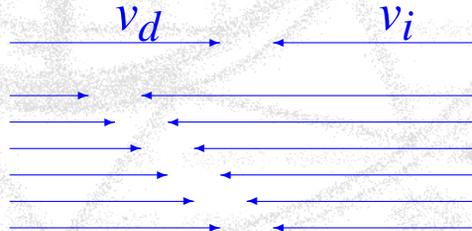
En el equilibrio:



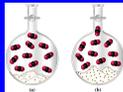
Si desplazamos el equilibrio hacia los productos:



*Equilibrio*  
*Desplazamiento*  
*hacia productos*



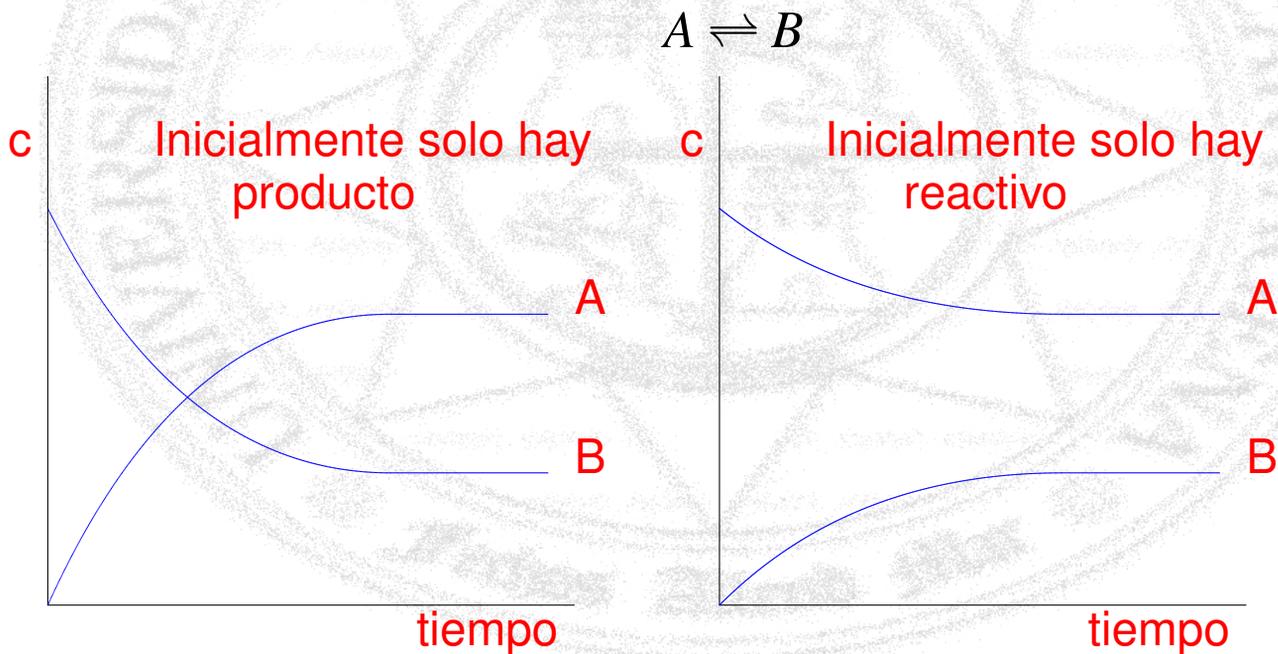
*Vuelta al equilibrio*



# 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.

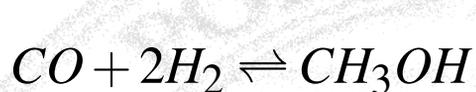
Ley de Guldberg y Waage o de Acción de Masas

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

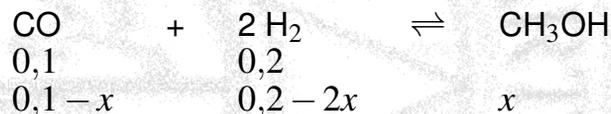
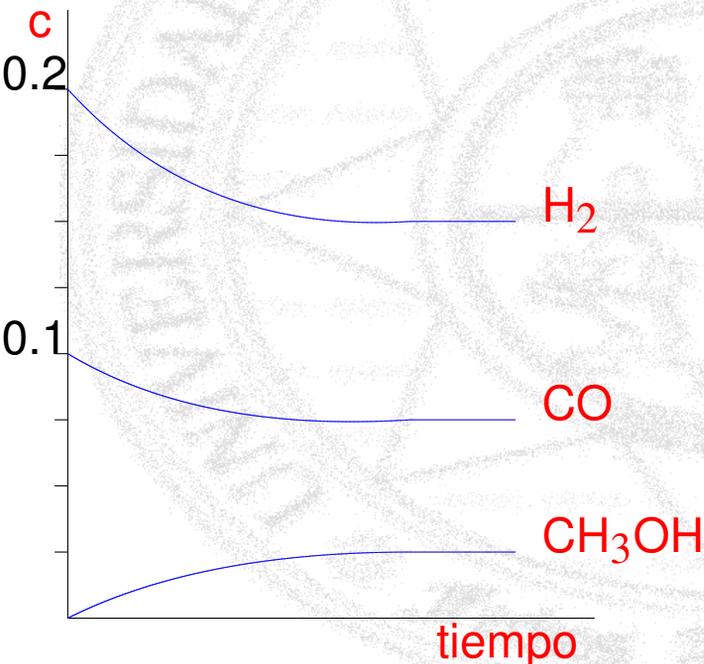
$$K_p = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b}$$



# Ejemplo de ley de acción de masas

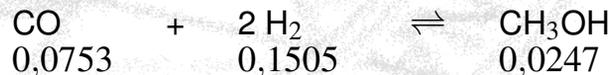


$$K_c = 14,5 = \frac{[CH_3OH]}{[CO][H_2]^2}$$



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

$$x = 0,024723$$

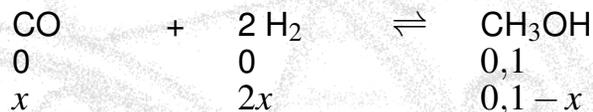
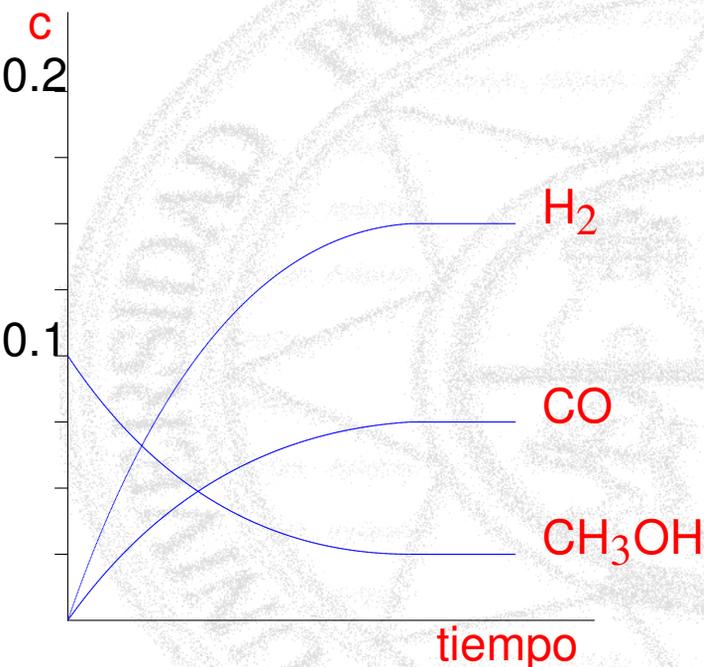




# Ejemplo de ley de acción de masas

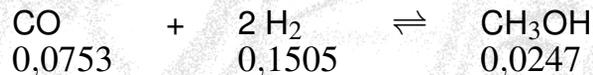
## EQUILIBRIO QUÍMICO

### II. Características



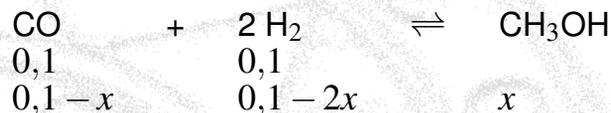
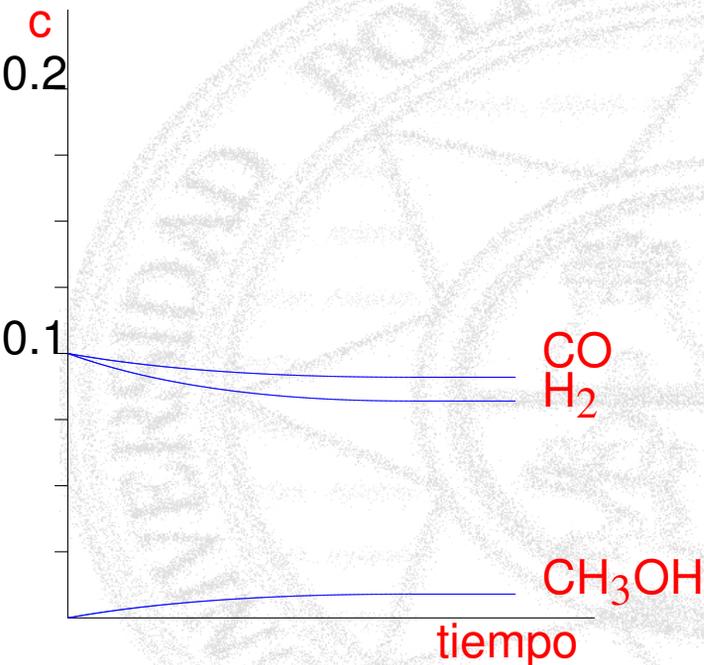
$$K_c = 14,5 = \frac{(0,1-x)}{x(2x)^2}$$

$$x = 0,075268$$



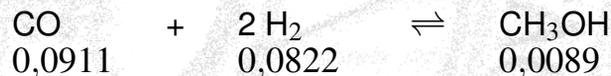


# Ejemplo de ley de acción de masas



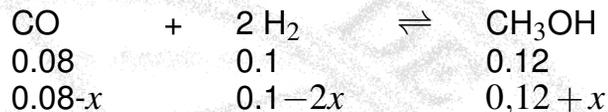
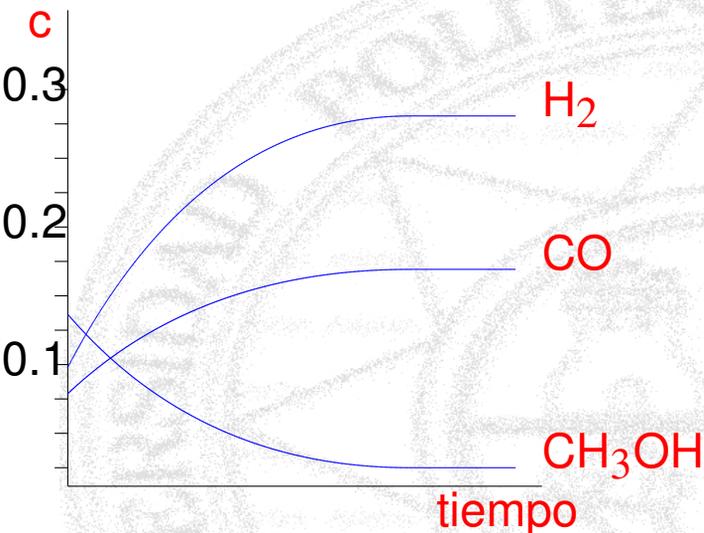
$$K_c = 14,5 = \frac{x}{(0,1-x)(0,1-2x)^2}$$

$$x = 0,108339$$



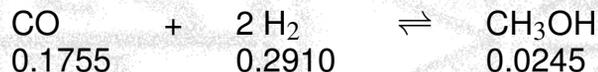


# Ejemplo de ley de acción de masas



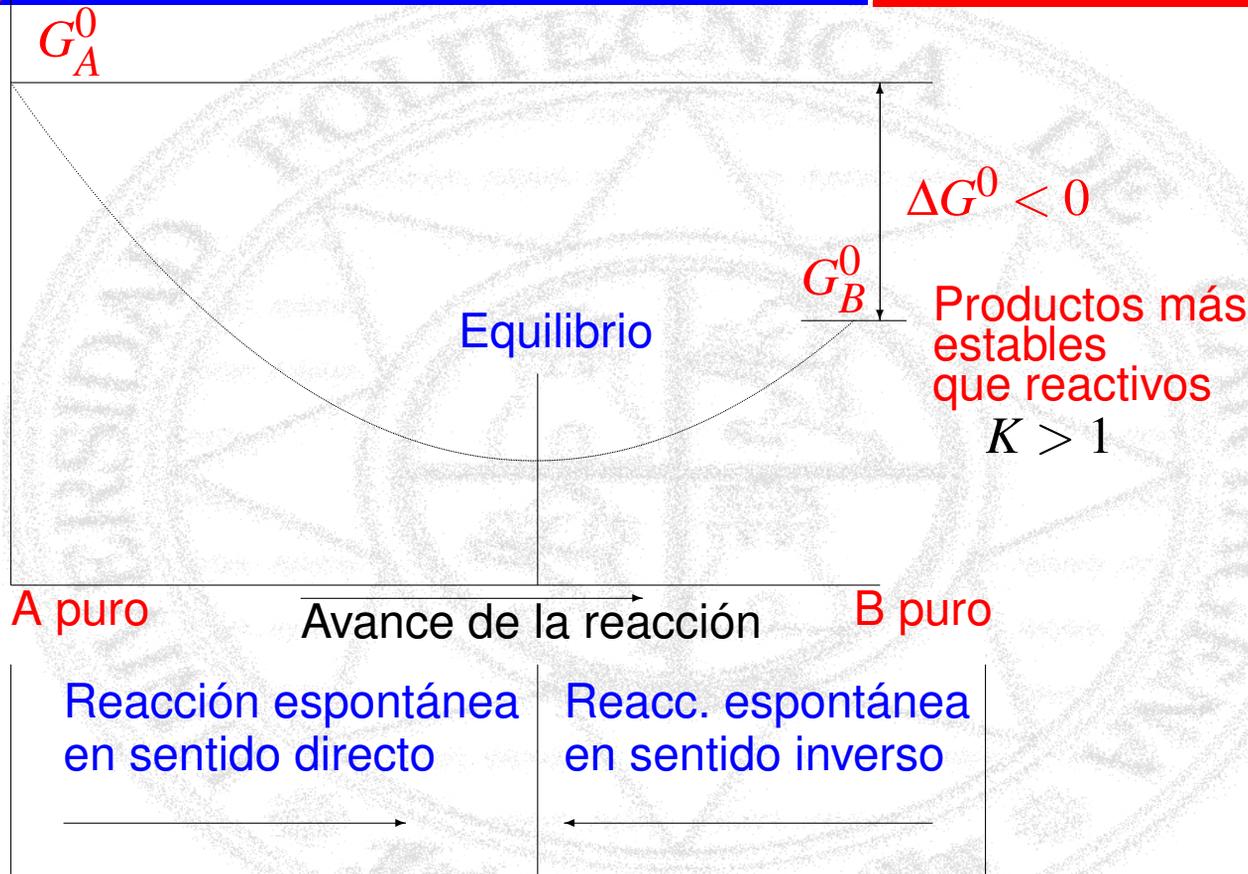
$$K_c = 14,5 = \frac{0,12-x}{(0,08-x)(0,1-2x)^2}$$

$$x = -0,0955025$$





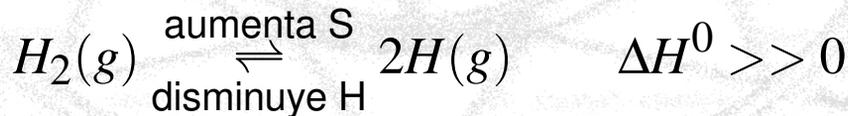
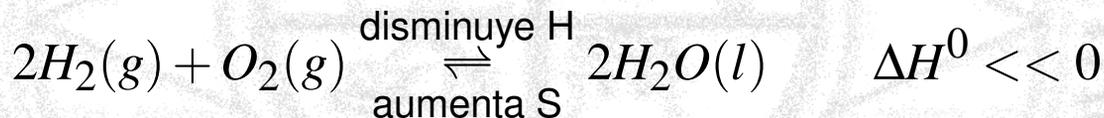
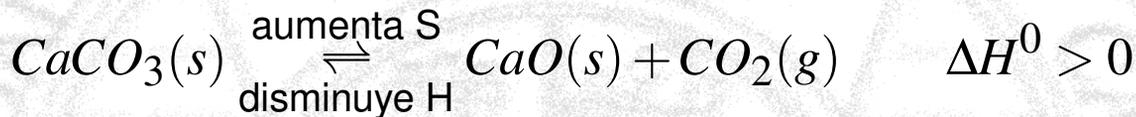
Equilibrio  $\Rightarrow$  mínima  $\Delta G$





# Ejemplo de equilibrio y $\Delta G$

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





# 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**



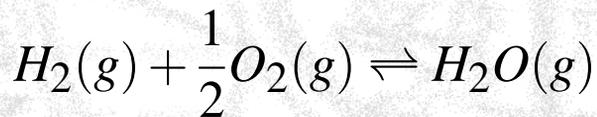
# Reacciones entre gases

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

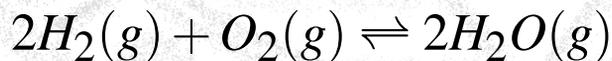
$$K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

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

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



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

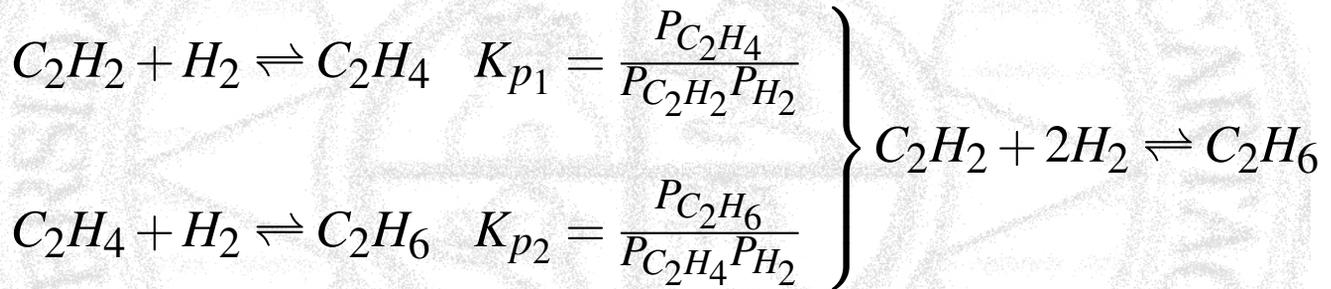


$$K_p = \frac{P_{H_2O}^2}{P_{H_2}^2 P_{O_2}}$$



# 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  $K_m$ )

$$P_i = x_i P$$

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

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

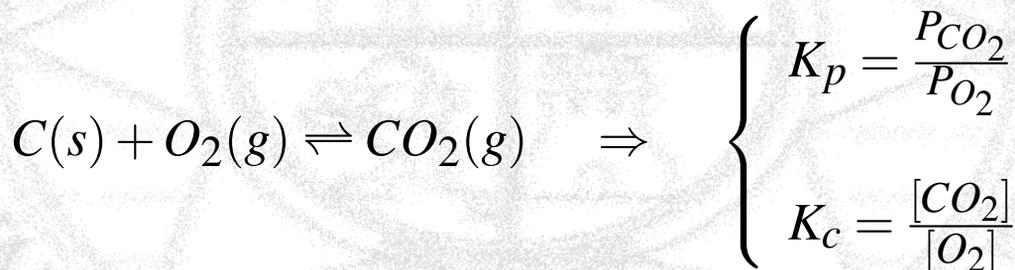
$$K_x \Rightarrow f(T, P)$$



# Reacciones heterogéneas

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

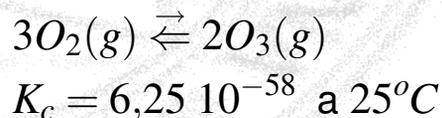
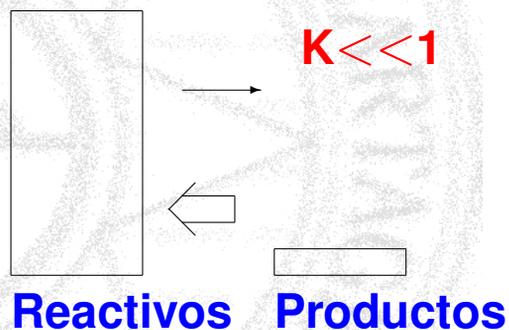
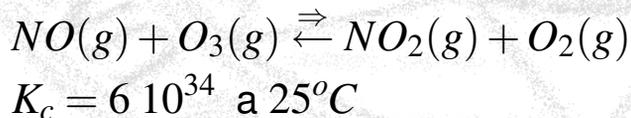
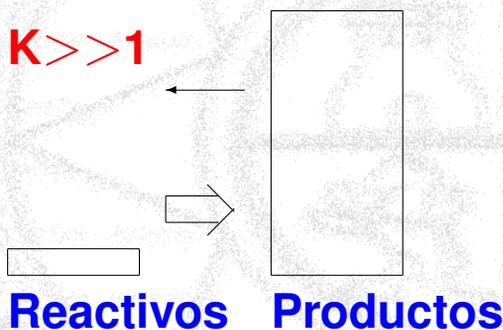
La concentración de los sólidos y líquidos puros es constante, por lo que no hay que incluirla en la expresión de  $K_c$  o  $K_p$ .





# 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

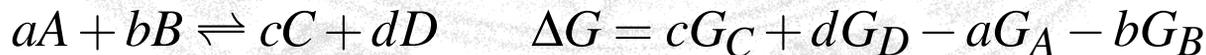
Integrando entre  $P = 1$  atm y otra  $P$  cualquiera

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

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

$$G^P = G^0 + R T \ln P$$

Aplicando esta expresión a una reacción química general entre gases:





# Equilibrio

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

$\Delta G$  de la reacción, estando reactivos a presión  $P_A$  y  $P_B$ , productos a  $P_C$  y  $P_D$ .

$\Delta G$  de la reacción, estando todas las especies en su estado estándar ( $P = 1$  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,  $\Delta G^0$  es constante  $K_P$  también es constante
- Podemos calcular  $K_P$  a partir de  $\Delta G^0$  de la reacción, es decir, a partir de las tablas de  $\Delta G_f^0$  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

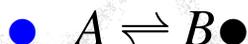
Cuando un sistema en equilibrio se somete a una perturbación que lo altera, el sistema cambia de manera que se tiende a reducir la perturbación.

Factores que alteran el equilibrio {  
Presión  
Concentración  
Temperatura

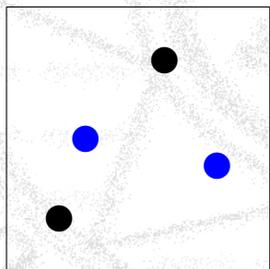


# Efecto del cambio de concentración

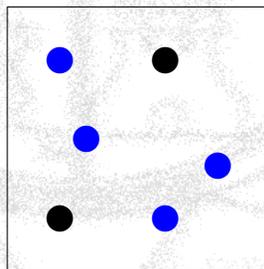
Supongamos una reacción sencilla en equilibrio:



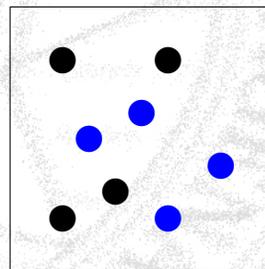
Sistema  
en equilibrio  
 $A \rightleftharpoons B$



Aumentamos [A]



Se restablece  
el equilibrio  
 $A \longrightarrow B$





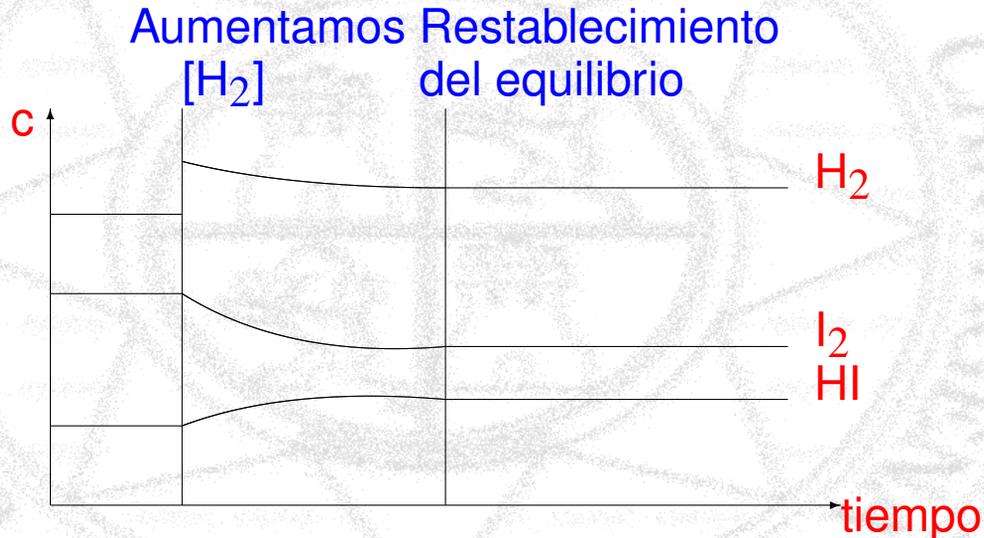
# Ejemplo del efecto del cambio de concentración

EQUILIBRIO QUÍMICO

VI. Principio de Le Chatelier

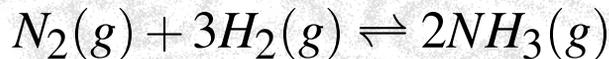
27

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

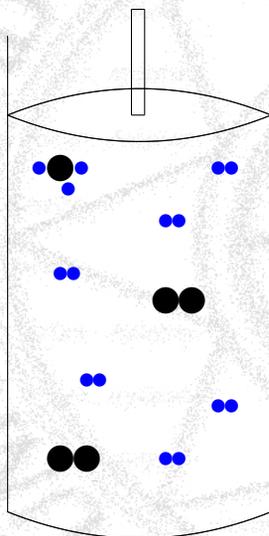




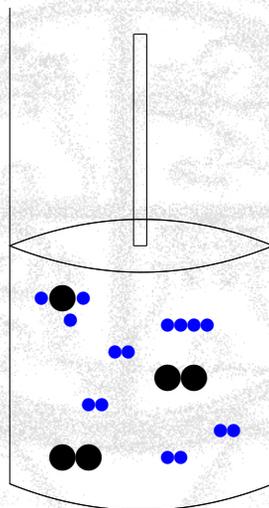
# Efecto del cambio de presión



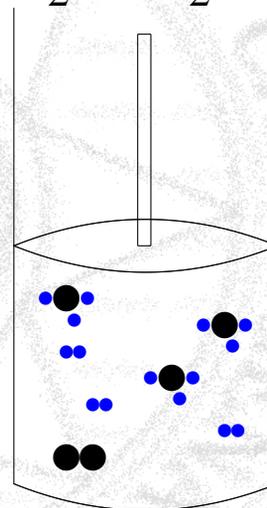
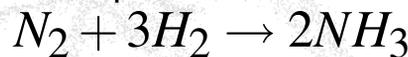
Sistema en equilibrio



Aumento de la presión



Restablecimiento del equilibrio

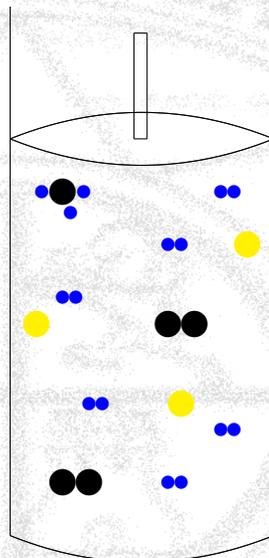


Ante un aumento de presión el equilibrio se desplaza hacia donde hay menos moles gaseosas, y viceversa.



## 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.

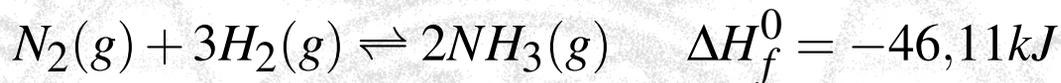


● Helio

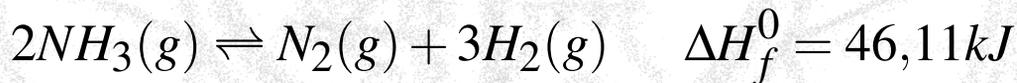


## Efecto del cambio de temperatura

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  $\Delta H^0$  y  $\Delta S^0$  varían poco con T (constantes)

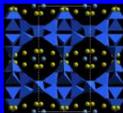
$$\frac{\Delta H^0}{R T_1} - \frac{\Delta S^0}{R} = -\ln K_{P,T_1}$$

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

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

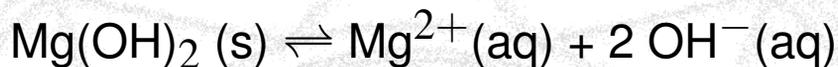
Ley de Van't Hoff

Validez:  $\Delta H^0$  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.

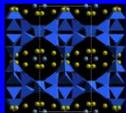


$$K_{ps} = [\text{Mg}^{2+}] [\text{OH}^{-}]^2$$

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

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

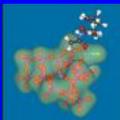




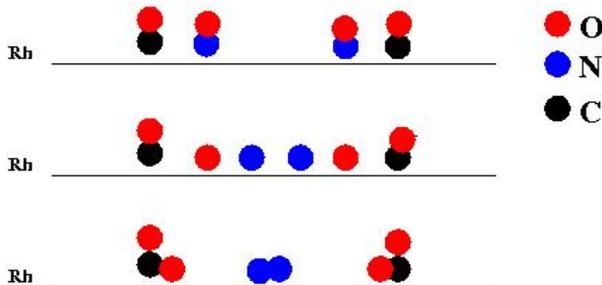
Sustancias que hacen que la reacción transcurra por un camino distinto, modificando la velocidad de la reacción.

- 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.





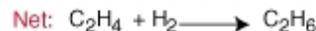
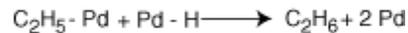
# Definición y propiedades



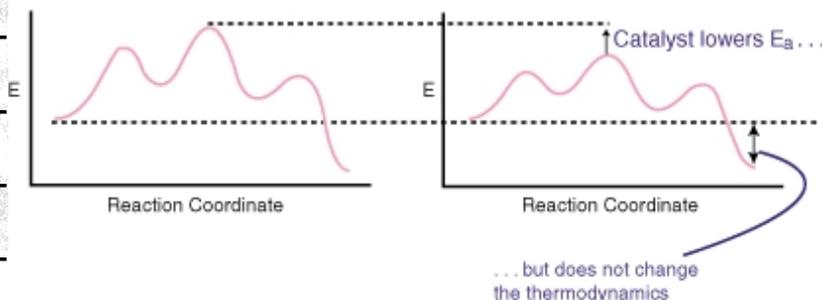
Uncatalyzed mechanism:

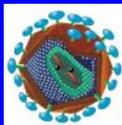


Pd catalyzed mechanism



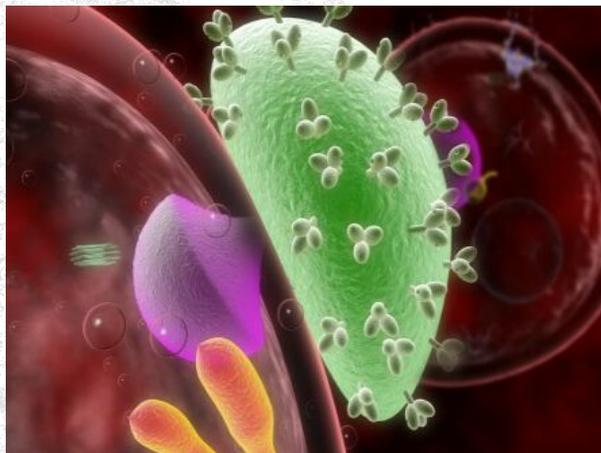
La presencia de un catalizador no modifica la condición de equilibrio de un proceso (constante, concentraciones o presiones, espontaneidad), pero ayuda a alcanzarlo antes.





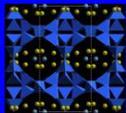
# Inhibidores

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



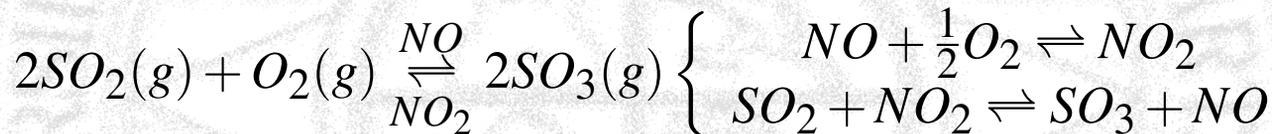
La catálisis es de gran importancia en el desarrollo de la industria química (petróleo, aceites vegetales, plásticos...) y en todos los procesos vitales (clorofila, enzimas).

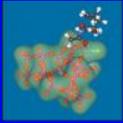




# Catálisis homogénea

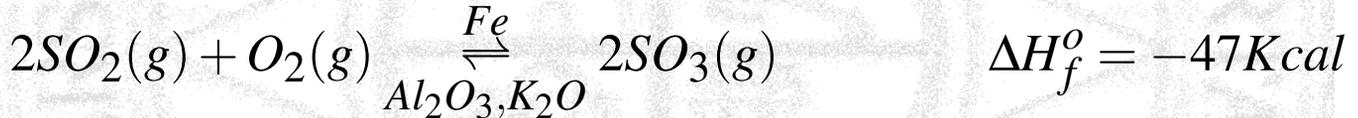
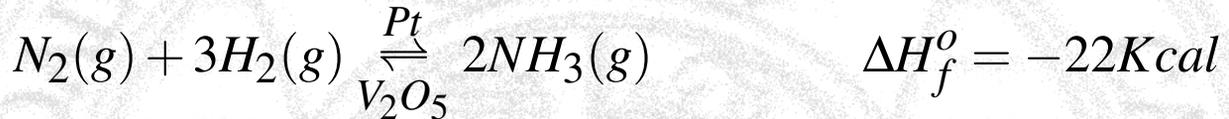
**Una sola fase**  $\Rightarrow$  los catalizadores forman con los reactivos ciertos productos intermedios inestables, que después se descomponen regenerando el catalizador.





# Catálisis heterogénea

Se emplean catalizadores de contacto o superficie. Metales finamente divididos (Fe, Ni, Pt, Pd) u óxidos metálicos ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ThO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ).



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.