

Tema 13: Equilibrio Químico

- 13.1. Estudio termodinámico de las condiciones de equilibrio
- 13.2. Expresiones de la constante de equilibrio
- 13.3. Constante de equilibrio y actividad
- 13.4. Factores que afectan al equilibrio. Principio de Le Chatelier-Braun

01/03/2006

Fundamentos de Química
Tema 13

1

13.1 Estudio termodinámico de las condiciones de equilibrio

Recordamos que la energía libre de Gibbs

Es la función de estado termodinámica fundamental que gobierna procesos que se realizan a temperatura y a presión constantes

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

$\Delta G < 0 \rightarrow$ proceso espontáneo

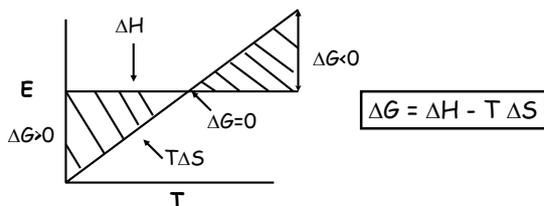
$\Delta G > 0 \rightarrow$ proceso no espontáneo

Si $\Delta G = 0$ los procesos directos e inversos tienen la misma tendencia a producirse \rightarrow el sistema está en equilibrio

01/03/2006

Fundamentos de Química
Tema 13

2



Nota: En esta figura ΔH y ΔS son siempre positivos y prácticamente independientes de T

Si $\Delta H < T \Delta S \rightarrow \Delta G < 0 \rightarrow$ proceso espontáneo (zona roja)

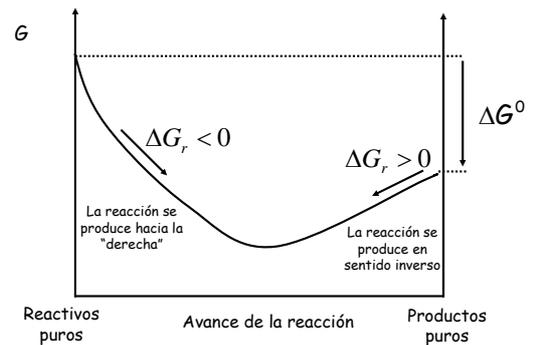
Si $\Delta H > T \Delta S \rightarrow \Delta G > 0 \rightarrow$ proceso no espontáneo (zona azul)

Equilibrio $\Delta G = 0 \rightarrow$ Se alcanza a la temperatura en la que se cortan ambas rectas

01/03/2006

Fundamentos de Química
Tema 13

3



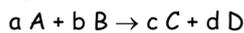
01/03/2006

Fundamentos de Química
Tema 13

4

$$\Delta G_r = \Delta G_r^0 + RT \ln Q$$

Reacción general:



Cociente de Reacción:

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

(concentraciones en moles/litro)

Si son mezclas de gases:

$$Q_p = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} \text{ (presiones parciales en atm)}$$

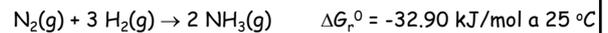
01/03/2006

Fundamentos de Química
Tema 13

5

Ejemplo:

La reacción de síntesis del amoníaco tiene el siguiente valor de su energía libre estándar:



¿En qué sentido se producirá la reacción si la presión inicial de cada gas es de 100 atm?

$$Q_p = \frac{P(NH_3)^2}{P(N_2) P(H_2)^3} = 10^{-4}$$

($RT = 2.479 \text{ kJ/mol a } 25^\circ C$)

$$\Delta G_r = \Delta G_r^0 + RT \ln Q_p = -55.7 \text{ kJ/mol}$$

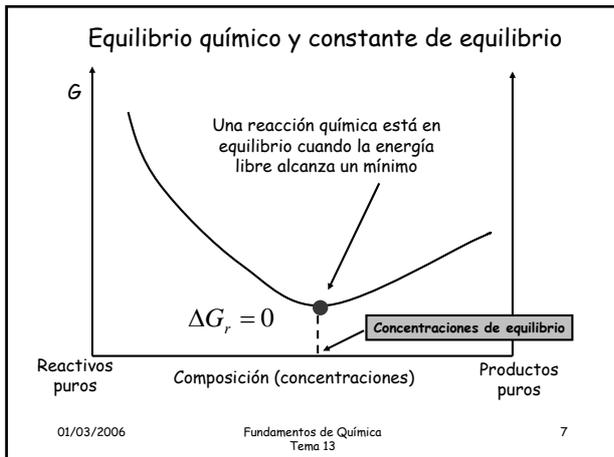


La reacción se produce en el sentido de formarse amoníaco

01/03/2006

Fundamentos de Química
Tema 13

6



Constante de equilibrio

Para concentraciones que no son las del equilibrio:

$$\Delta G_r = \Delta G_r^0 + RT \ln Q$$

En el equilibrio: $\Delta G_r = 0$

$$\Delta G_r^0 = -RT \ln K \quad \longleftrightarrow \quad K = Q_{eq}$$

Constante de equilibrio

01/03/2006 Fundamentos de Química Tema 13 8

13.2 Expresiones de las constantes de equilibrio

$$A + B \rightleftharpoons C + D$$

En un sistema en equilibrio los dos procesos opuestos tienen velocidades de reacción iguales.

$$\left. \begin{aligned} v_d &= k_d [A][B] \\ v_i &= k_i [C][D] \end{aligned} \right\} \frac{k_d}{k_i} = \frac{[C][D]}{[A][B]} = k_{eq}$$

↓

El equilibrio químico es un proceso dinámico

01/03/2006 Fundamentos de Química Tema 13 9

$$a A + b B \rightleftharpoons c C + d D$$

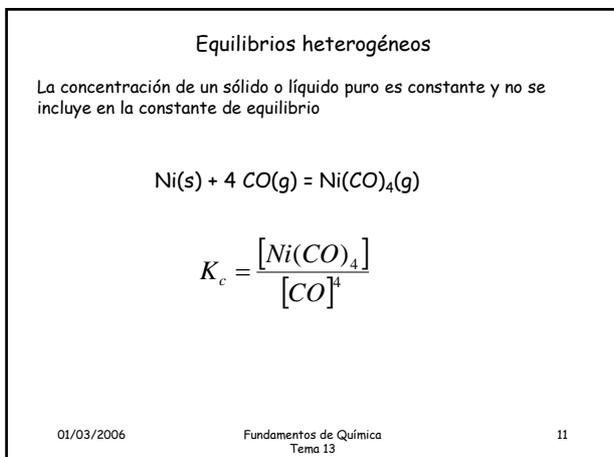
Constante de equilibrio en reacciones en disolución

$$K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad \left. \begin{array}{l} \nearrow \\ \searrow \end{array} \right\} \text{concentraciones en el equilibrio}$$

Constante de equilibrio en reacciones gaseosas

$$K_p = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} \quad \left. \begin{array}{l} \nearrow \\ \searrow \end{array} \right\} \text{Presiones parciales en el equilibrio}$$

01/03/2006 Fundamentos de Química Tema 13 10



Equilibrios gaseosos. Relación entre K_p y K_c

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

$\Delta n = \text{número moles productos} - \text{número de moles reactivos}$

Ejemplos:

$$2 NO_2(g) = N_2O_4(g) \quad K_p = K_c (RT)^{-1}$$

$$CaCO_3(s) = CaO(s) + CO_2(g) \quad K_c = [CO_2(g)]$$

$$K_p = K_c RT$$

01/03/2006 Fundamentos de Química Tema 13 12

13.3 Constantes de equilibrio y actividad

$\Delta G < 0$ Proceso directo espontáneo a unas condiciones dadas

$\Delta G^0 < 0$ Proceso directo espontáneo cuando reactivos y productos están en condiciones standard. Además $K_{eq} > 1$

$\Delta G = 0$ Reacción en equilibrio a unas condiciones dadas

$\Delta G^0 = 0$ Reacción en equilibrio cuando reactivos y productos están en condiciones standard. Además $K_{eq} = 1$

$\Delta G > 0$ Proceso directo no espontáneo a unas condiciones dadas

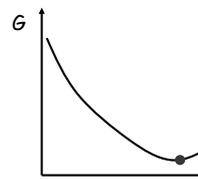
$\Delta G^0 > 0$ Proceso directo no espontáneo cuando reactivos y productos están en condiciones standard. Además $K_{eq} < 1$

01/03/2006

Fundamentos de Química
Tema 13

13

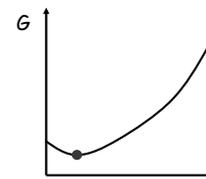
$K \gg 1$



Reactivos puros Productos puros

La formación de productos está favorecida
(equilibrio "desplazado a la derecha")

$K \ll 1$



Reactivos puros Productos puros

La formación de reactivos está favorecida
(equilibrio "desplazado a la izquierda")

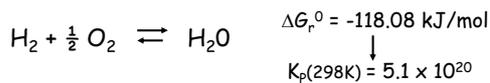
01/03/2006

Fundamentos de Química
Tema 13

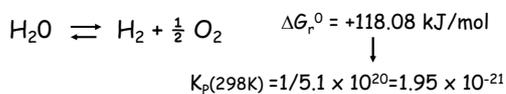
14

Ejemplo:

La formación de agua a partir de hidrógeno y oxígeno es una reacción muy favorecida:



La descomposición del agua a partir de hidrógeno y oxígeno es por tanto una reacción muy poco favorecida:



(la cte de equilibrio de la reacción opuesta es el número inverso)

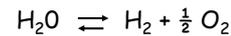
01/03/2006

Fundamentos de Química
Tema 13

15

Uso de constantes de equilibrio

Ejemplo: ¿cuál sería el grado de descomposición del agua en hidrógeno y oxígeno a 298 K y una atmósfera?



Moles iniciales: n 0 0

Moles en el equilibrio: n - nα nα 1/2 nα (0 < α < 1, es el grado de descomposición)

Fraciones molares: (1 - α) / (1 + 1/2 α) α / (1 + 1/2 α) 1/2 α / (1 + 1/2 α)

Presiones parciales: (1 - α)P / (1 + 1/2 α) αP / (1 + 1/2 α) 1/2 αP / (1 + 1/2 α) (P es la presión total)

01/03/2006

Fundamentos de Química
Tema 13

16

Constante de equilibrio:

$$K_p = \frac{P_{\text{H}_2} P_{\text{O}_2}^{1/2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{\alpha^{3/2} P^{1/2}}{(1-\alpha)(2+\alpha)^{1/2}}$$

Si α es muy pequeño (como es este caso):

$$K_p = \frac{P_{\text{H}_2} P_{\text{O}_2}^{1/2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{\alpha^{3/2} P^{1/2}}{2^{1/2}} \rightarrow \alpha = K_p^{2/3} (2/P)^{1/3}$$

$$\left. \begin{array}{l} P=1\text{atm} \\ K_p(298\text{K}) = 1.95 \times 10^{-21} \end{array} \right\} \rightarrow \alpha = 1.97 \times 10^{-14} \quad \text{Sólo una fracción muy pequeña de agua se descompone}$$

01/03/2006

Fundamentos de Química
Tema 13

17

13.4 Factores que afectan al equilibrio

Principio de Le Chatelier:

Cuando a un sistema en equilibrio se le aplica una perturbación:

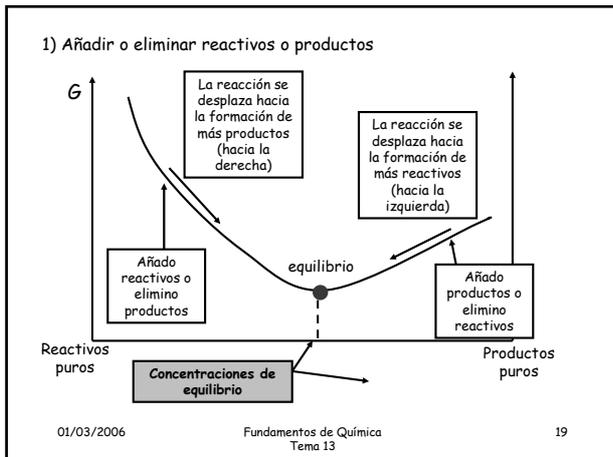
1. Eliminación o adición de reactivos o productos
2. Variaciones de presión o volumen
3. Variación de temperatura.

El sistema reacciona de forma que los efectos de la perturbación se compensan o minimizan.

01/03/2006

Fundamentos de Química
Tema 13

18



Ejemplo

$$2 \text{SO}_{2(g)} + \text{O}_{2(g)} \rightleftharpoons 2 \text{SO}_{3(g)}$$

Cantidad Inicial (mol)	0,32	0,16	0,68	(V = 10 l)
Adición	-	-	1	
Cantidad Final (mol)	0,54	0,27	1,46	(V = 10 l)

Si se añade 1 mol de productos, el sistema debe contrarrestar este aumento en los moles de reactivos, favoreciendo la reacción hacia la izquierda.

01/03/2006 Fundamentos de Química Tema 13 20

2) Cambios de volumen o presión

La constante de equilibrio no depende ni de la presión o del volumen, pero sí las concentraciones. El efecto depende de si en la reacción en concreto se incrementa o no el volumen

$$\text{N}_2\text{O}_4(g) \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2(g)$$

$$K_p = \frac{P_{\text{NO}_2}^2}{P_{\text{N}_2\text{O}_4}} = \frac{(n_{\text{NO}_2}/V)^2}{(n_{\text{N}_2\text{O}_4}/V)} = \frac{n_{\text{NO}_2}^2}{n_{\text{N}_2\text{O}_4}} \frac{1}{V}$$

Si V aumenta: $n_{\text{NO}_2} > n_{\text{N}_2\text{O}_4}$ equilibrio hacia la derecha

Si V disminuye: $n_{\text{NO}_2} < n_{\text{N}_2\text{O}_4}$ equilibrio hacia la izquierda

01/03/2006 Fundamentos de Química Tema 13 21

0,32 moles SO_2
0,16 moles O_2
0,68 moles SO_3

10 l

0,17 moles SO_2
0,085 moles O_2
0,83 moles SO_3

1 l

$$2 \text{SO}_{2(g)} + \text{O}_{2(g)} \rightleftharpoons 2 \text{SO}_{3(g)} \quad K_c = 2,8 \times 10^2$$

$$K_c = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2 [\text{O}_2]} = \frac{(n_{\text{SO}_3}/V)^2}{(n_{\text{SO}_2}/V)^2 (n_{\text{O}_2}/V)}$$

Si V se reduce en un factor de 10, el cociente de los moles debe aumentar en un factor de 10.

Es decir, el n_{SO_3} debe aumentar y el equilibrio se desplazará a la derecha.

01/03/2006 Fundamentos de Química Tema 13 22

3) Cambios de temperatura

Los cambios de concentración, presión o volumen, pueden alterar la posición de equilibrio, pero no cambian el valor de la constante de equilibrio. Sólo un cambio en la T puede alterar esta constante.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{eq}$$

$$\ln K_{eq} = \frac{\Delta G^\circ}{-RT}$$

La constante de equilibrio sí depende de la temperatura

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$$

$$\ln K_{eq} = \frac{\Delta H^\circ}{-RT} - \frac{T \Delta S^\circ}{-RT} \longrightarrow \ln K_{eq} = \frac{-\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R}$$

01/03/2006 Fundamentos de Química Tema 13 23

Ejemplo:

La formación de NO_2 a partir de N_2O_4 es un proceso ENDOTÉRMICO

$$\text{N}_2\text{O}_{4(g)} \longrightarrow 2 \text{NO}_{2(g)} \quad \Delta H^\circ = 58 \text{ kJ}$$

y la reacción inversa es EXOTÉRMICA

$$2 \text{NO}_{2(g)} \longrightarrow \text{N}_2\text{O}_{4(g)} \quad \Delta H^\circ = -58 \text{ kJ}$$

En equilibrio, el efecto térmico neto es cero porque no existe reacción neta.

$$\text{N}_2\text{O}_{4(g)} \rightleftharpoons 2 \text{NO}_{2(g)}$$

Según el principio de Le Chatelier, el suministro de calor favorece la reacción en la que se absorbe calor (reacción endotérmica) y la extracción de calor favorece la reacción en la que se desprende calor (reacción exotérmica).

01/03/2006 Fundamentos de Química Tema 13 24

4) Introducción de catalizadores

Un catalizador en una mezcla de reacción, acelera tanto la reacción directa como la inversa. El equilibrio se alcanza con más rapidez, pero el catalizador no modifica las cantidades de equilibrio.