



Tema 8.

Equilibrio Químico (I):

Concepto y factores de influencia.



Tema 8

8.1. Reacciones reversibles e irreversibles.

8.2 Equilibrios homogéneos y heterogéneos.

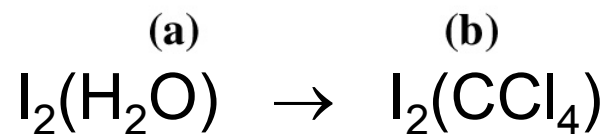
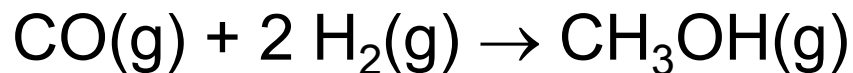
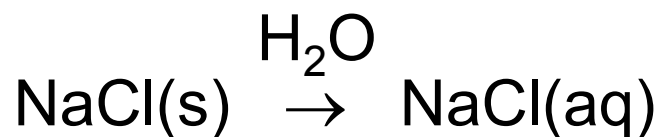
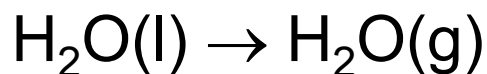
8.3. Constante de equilibrio. Grado de disociación.

8.4. Factores que afectan al equilibrio. Principio de Le Chatelier.

8.1. Reacciones reversibles e irreversibles

Equilibrio Dinámico

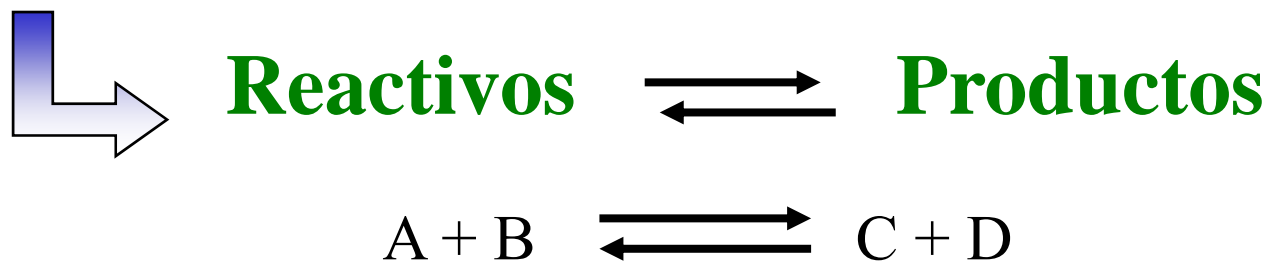
- **Equilibrio:** dos procesos opuestos que tienen lugar a velocidades iguales.



Equilibrio Químico

Reacciones reversibles:

Reacciones que no transcurren en su totalidad



Reacciones irreversibles:

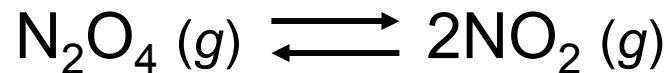
Reacciones que transcurren hasta el final

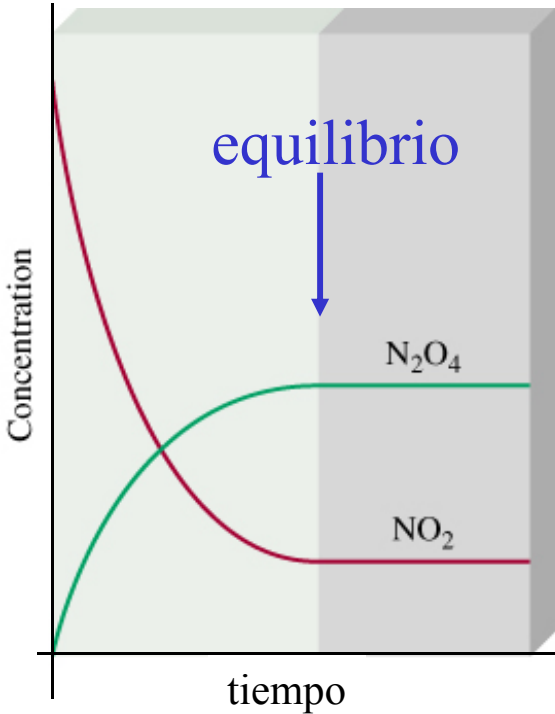
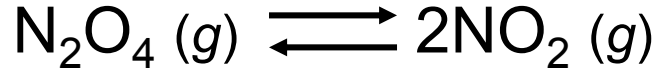


Equilibrio Químico

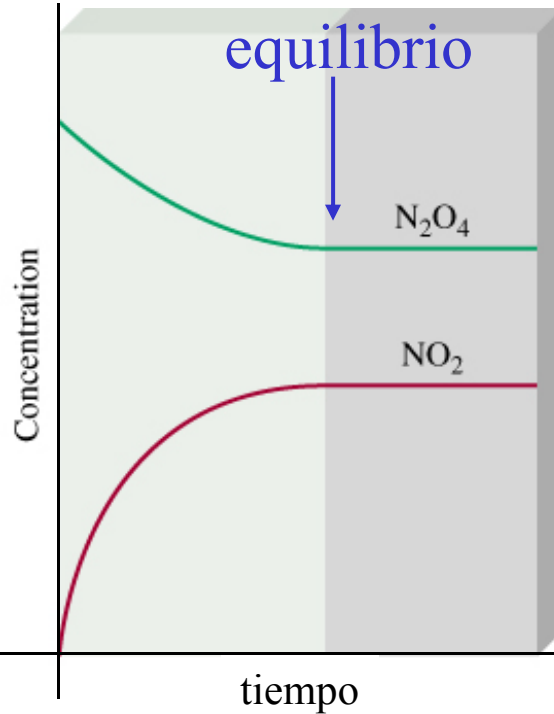


- Velocidades proceso directo e inverso iguales
- Concentración reactivos y productos invariables en el tiempo

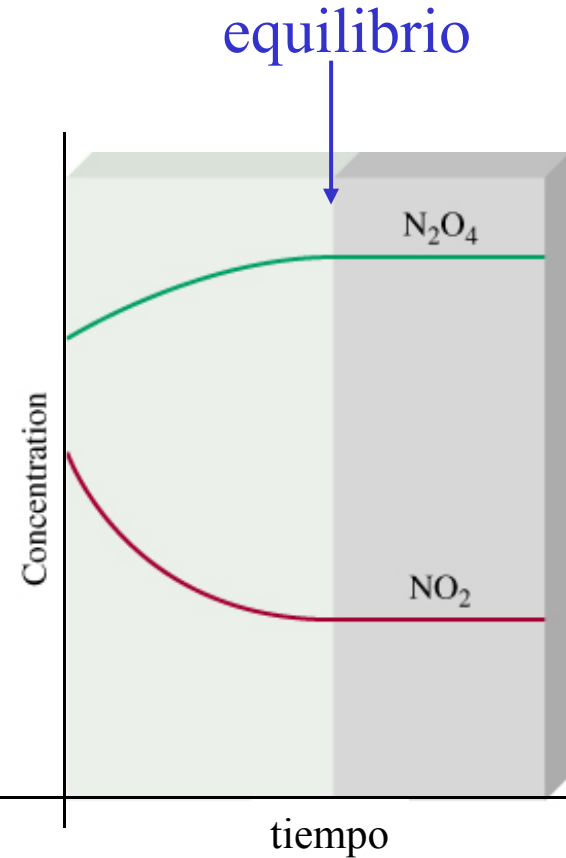




NO_2



N_2O_4



NO_2 y N_2O_4

Se llega al equilibrio, pero las concentraciones del equilibrio varían

Equilibrio Químico

Si tenemos el equilibrio: $a A + b B \rightleftharpoons c C + d D$

$$V_1 = k_1 [A]^a [B]^b$$

$$V_2 = k_2 [C]^c [D]^d$$

$$\frac{k_1}{k_2} = K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

Depende

Temperatura; $K_c = \text{cte}$ si $T = \text{cte}$

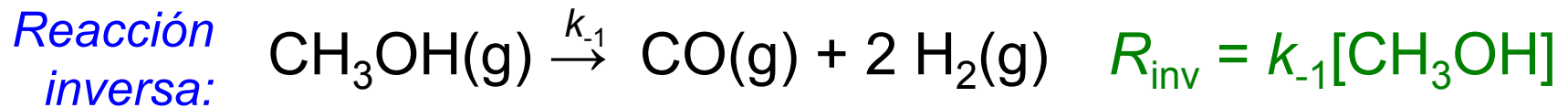
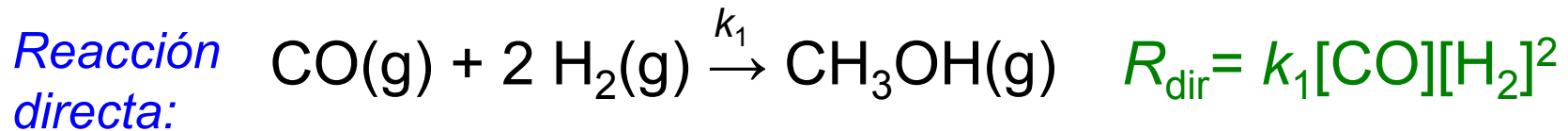
Naturaleza reactivos y productos

Constante de equilibrio

$K \gg 1$ Se desplaza hacia la derecha Favorece productos

$K \ll 1$ Se desplaza hacia la izquierda Favorece reactivos

Expresión de la constante de equilibrio



$$k_1 [\text{CO}][\text{H}_2]^2 = k_{-1} [\text{CH}_3\text{OH}]$$

$$K_c = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[\text{CH}_3\text{OH}]}{[\text{CO}][\text{H}_2]^2}$$

Aproximaciones al equilibrio

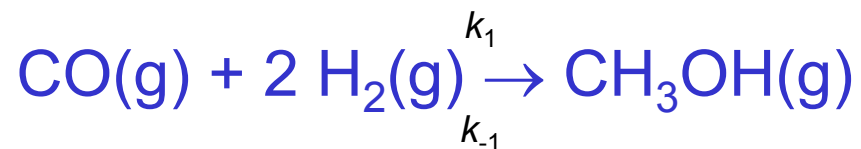
TABLA 16.1 Tres aproximaciones al equilibrio en la reacción^a
 $\text{CO(g)} + 2 \text{H}_2\text{(g)} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH(g)}$

	CO(g)	H ₂ (g)	CH ₃ OH(g)
Experimento 1			
Cantidades iniciales, mol	1,000	1,000	0,000
Cantidades de equilibrio, mol	0,911	0,822	0,0892
Concentraciones de equilibrio, mol/L	0,0911	0,0822	0,00892
Experimento 2			
Cantidades iniciales, mol	0,000	0,000	1,000
Cantidades de equilibrio, mol	0,753	1,506	0,247
Concentraciones de equilibrio, mol/L	0,0753	0,151	0,0247
Experimento 3			
Cantidades iniciales, mol	1,000	1,000	1,000
Cantidades de equilibrio, mol	1,380	1,760	0,620
Concentraciones de equilibrio, mol/L	0,138	0,176	0,0620

Las concentraciones impresas en azul se utilizan en los cálculos de la Tabla 16.2.

^aReacción llevada a cabo en un matraz de 10,0 L a 483 K.

Aproximaciones al equilibrio



$$K_c = \frac{[\text{CH}_3\text{OH}]}{[\text{CO}][\text{H}_2]^2}$$

$$K_{c(1)} = 14,2 \text{ M}^{-2}$$

$$K_{c(2)} = 14,2 \text{ M}^{-2}$$

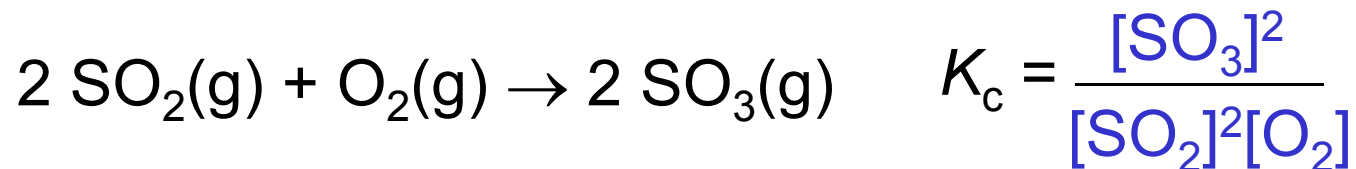
$$K_{c(3)} = 14,2 \text{ M}^{-2}$$

Relaciones entre las constantes de equilibrio

- Cuando se invierte una ecuación, se invierte el valor de K .
- Cuando se multiplican los coeficientes de una ecuación ajustada por un factor común, la constante de equilibrio se eleva a la correspondiente potencia.
- Cuando se dividen los coeficientes de una ecuación ajustada por un factor común, se extrae la correspondiente raíz de la constante de equilibrio.
- Cuando una reacción química se puede expresar como suma de varias reacciones químicas, el valor de K es el producto de las K_i

Gases: la constante de equilibrio, K_p

- Las mezclas de gases son disoluciones semejantes a las mezclas con un disolvente líquido.
- Utilice K_p , basada en las *presiones parciales* de los gases.



$$[\text{SO}_3] = \frac{n_{\text{SO}_3}}{V} = \frac{P_{\text{SO}_3}}{RT} \quad [\text{SO}_2] = \frac{n_{\text{SO}_2}}{V} = \frac{P_{\text{SO}_2}}{RT} \quad [\text{O}_2] = \frac{n_{\text{O}_2}}{V} = \frac{P_{\text{O}_2}}{RT}$$

La constante de equilibrio K_P



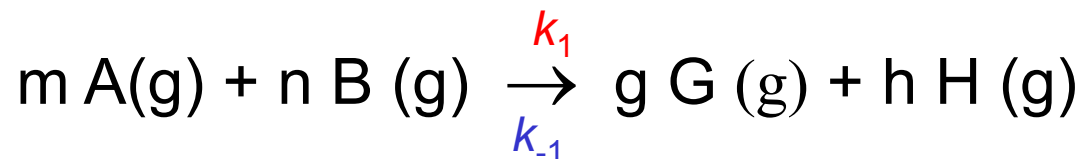
$$K_c = \frac{[\text{SO}_3]}{[\text{SO}_2]^2[\text{O}_2]} = \frac{\left(\frac{P_{\text{SO}_3}}{RT}\right)^2}{\left(\frac{P_{\text{SO}_2}}{RT}\right)^2 \frac{P_{\text{O}_2}}{RT}} = \frac{P_{\text{SO}_3}^2}{P_{\text{SO}_2}^2 P_{\text{O}_2}} RT$$

$$K_c = K_P(RT) \quad \longrightarrow \quad K_P = K_c(RT)^{-1}$$

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

$$\Delta n = (c + d) - (a + b)$$

El cociente de reacción, Q



Es necesario establecer la determinación cualitativa del cambio de las condiciones iniciales al establecerse el equilibrio.

$$Q_c = \frac{[\text{G}]_t^g [\text{H}]_t^h}{[\text{A}]_t^m [\text{B}]_t^n} \quad \text{En equilibrio} \quad Q_c = K_c$$

Condiciones	Reactivo Puro	Izquierda a derecha	Equilibrio	Derecha a izquierda	Producto Puro
Cociente	$Q = 0$	$Q < K$	$Q = K$	$Q > K$	$Q = \infty$

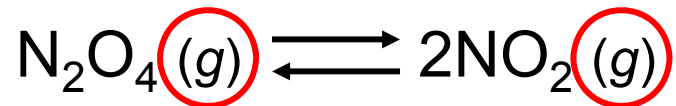
8.2

Equilibrios homogéneos y heterogéneos.

Equilibrio Químico

Fase: Parte de un sistema homogénea tanto física como químicamente

Equilibrio Homogéneo: Todas las especies en la misma fase

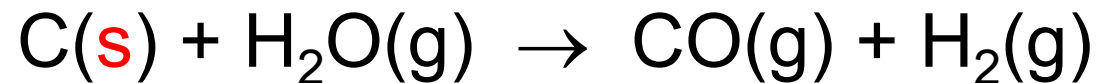


Equilibrio Heterogéneo: Las especies están en varias fases



Sólidos y Líquidos puros

- Las expresiones de las constantes de equilibrio no contienen términos de concentración para las fases sólidas o líquidas de un solo componente (sólidos y líquidos puros).

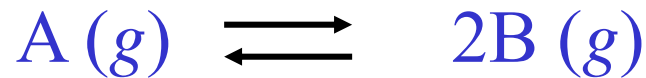


$$K_c = \frac{[\text{CO}][\text{H}_2]}{[\text{H}_2\text{O}]^2} = \frac{P_{\text{CO}}P_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}^2} (RT)^1$$

8.3.

Constante de equilibrio. Grado de disociación.

Grado de Disociación, α



Inicial (M)

$$C_{A_0}$$

--

Cambio (M)

$$- x$$

$$+ 2x$$

Equilibrium (M)

$$C_{A_0} - x$$

$$2x$$

$$C_{A_0} - C_{A_0} \alpha$$

$$2 C_{A_0} \alpha$$

$$\alpha = \frac{x}{C_{A_0}}$$

$$K_c = \frac{[B]^2}{[A]}$$

$$K_c = \frac{(2 C_{A_0} \alpha)^2}{(C_{A_0} - C_{A_0} \alpha)}$$

8.4.

Factores que afectan al equilibrio:
Principio de Le Chatelier.

Principio de Le Châtelier

- Cuando se somete un sistema en equilibrio a una modificación de la **temperatura**, la **presión** o la **concentración** de una de las especies reaccionantes, el sistema responde alcanzando un nuevo equilibrio que contrarresta *parcialmente* el efecto de la modificación.

Factores que
modifican el
Equilibrio

- Cambios en la Concentracion
- Cambios en el volumen y la presión
- Cambios en la temperatura

Efecto de la modificación en la Concentración



Cambios

Aumenta conc. productos

Disminuye conc. productos

Aumenta conc. reactivos

Disminuye conc. reactivos

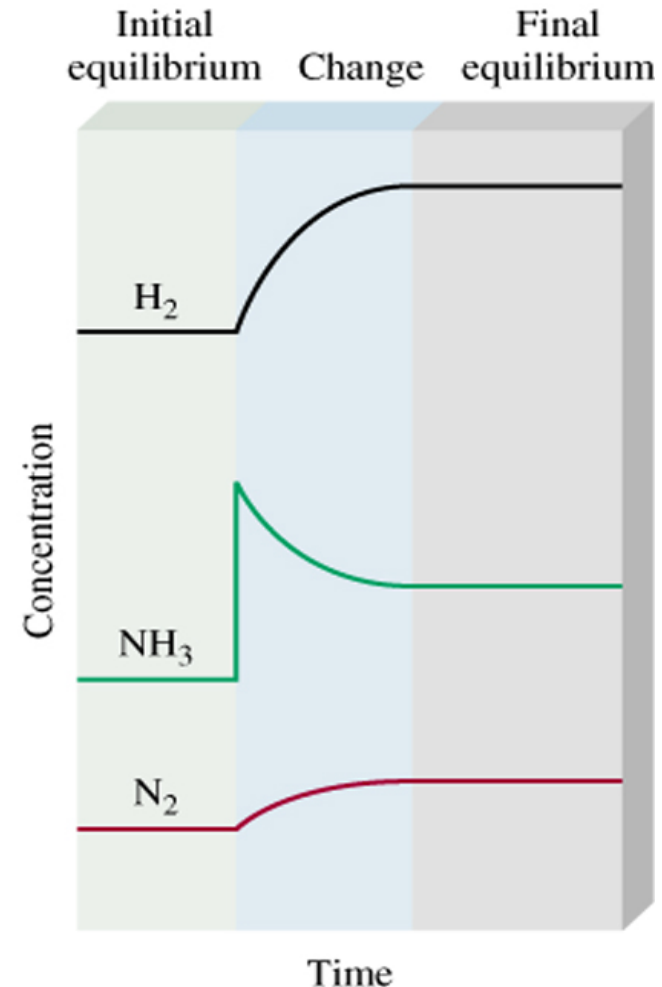
El Equilibrio se desplaza

izquierda

derecha

derecha

izquierda



Efecto de la modificación en el volumen

$$K_c = \frac{[G]^g[H]^h}{[C]^c[D]^d} = \frac{n_G^g n_H^h}{n_A^a n_B^a} V^{(a+b)-(g+h)} = \frac{n_G^g n_H^h}{n_A^a n_B^a} V^{-\Delta n}$$

- Cuando *disminuye* el volumen de una mezcla de gases en equilibrio, el cambio neto tiene lugar en el sentido en que se producen un *número menor de moles de gases*.
- Cuando el volumen *aumenta*, el cambio neto tiene lugar en el sentido en que se produce un *número mayor de moles de gases*.

Cambios

Aumenta volumen

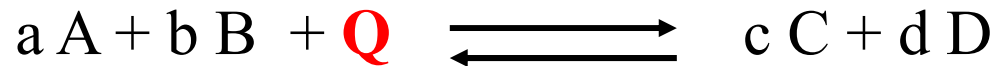
Disminuye volumen

El Equilibrio se desplaza

Hacia donde haya más moles

Hacia donde haya menos moles

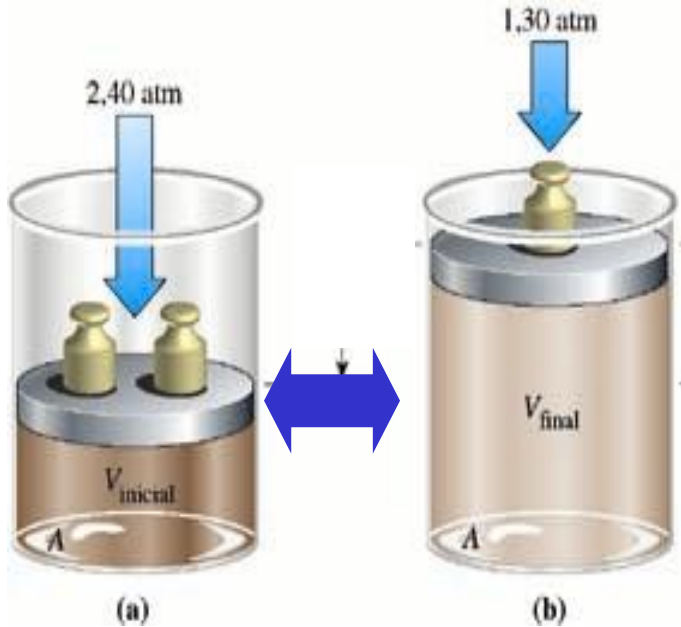
Efecto de la temperatura sobre el equilibrio



- *El **aumento** de la temperatura de una mezcla en equilibrio desplaza la situación de equilibrio en el sentido de la **reacción endotérmica**.*
- *El **descenso** de la temperatura ocasiona un desplazamiento en el sentido de la **reacción exotérmica**.*

Cambios	Reacc. Exotérmica	Reacc. Endotérmica
Aumenta temperatura	K disminuye	K aumenta
Disminuye temperatura	K aumenta	K disminuye

Efecto de la Presión sobre el equilibrio



Cambios

Aumenta presión
Disminuye presión

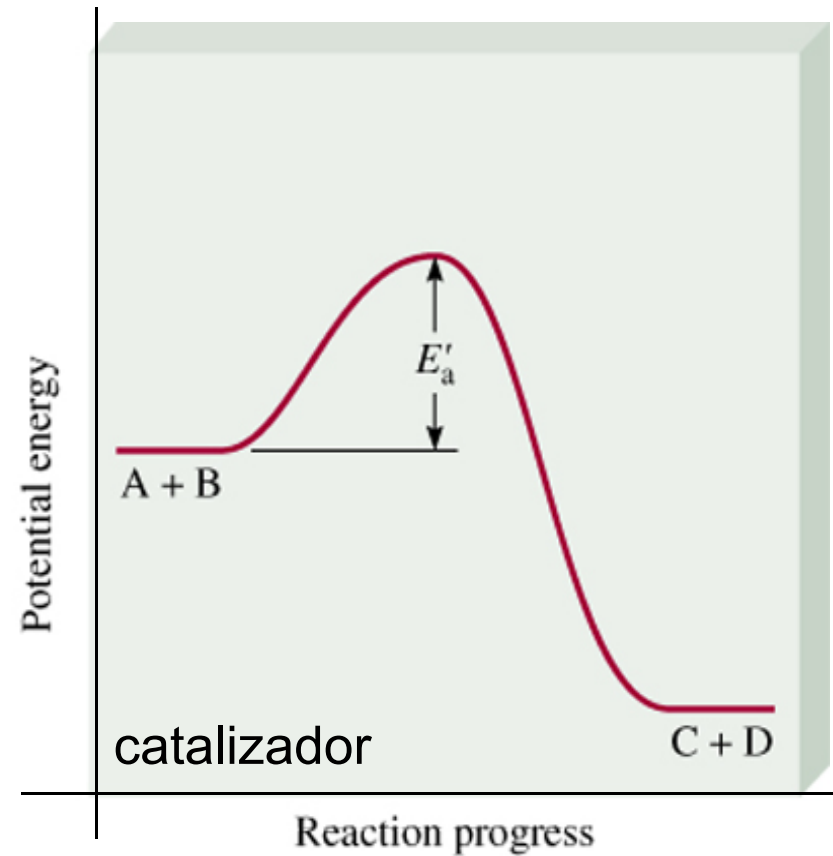
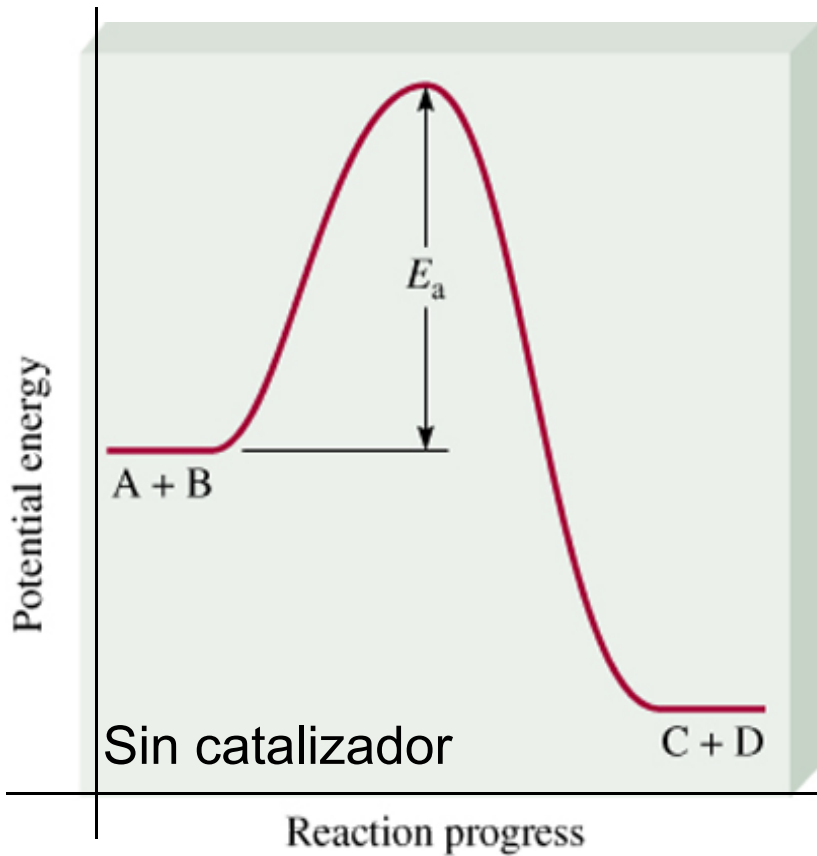
El Equilibrio se desplaza

Hacia donde haya menos moles
Hacia donde haya mas moles

Efecto de un catalizador sobre el equilibrio

K no cambia

No afecta al equilibrio



Relación entre ΔG y la constante de equilibrio K_{eq}

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

Si la reacción está en equilibrio, entonces:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln K_{eq} = 0$$

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

Dependencia de ΔG° y K_{eq} con la temperatura

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

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

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

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

$$\ln \frac{K_{\text{eq}2}}{K_{\text{eq}1}} = \left(\frac{-\Delta H^\circ}{RT_2} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \right) - \left(\frac{-\Delta H^\circ}{RT_1} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \right) = \frac{-\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Dependencia de K_{eq} con la temperatura

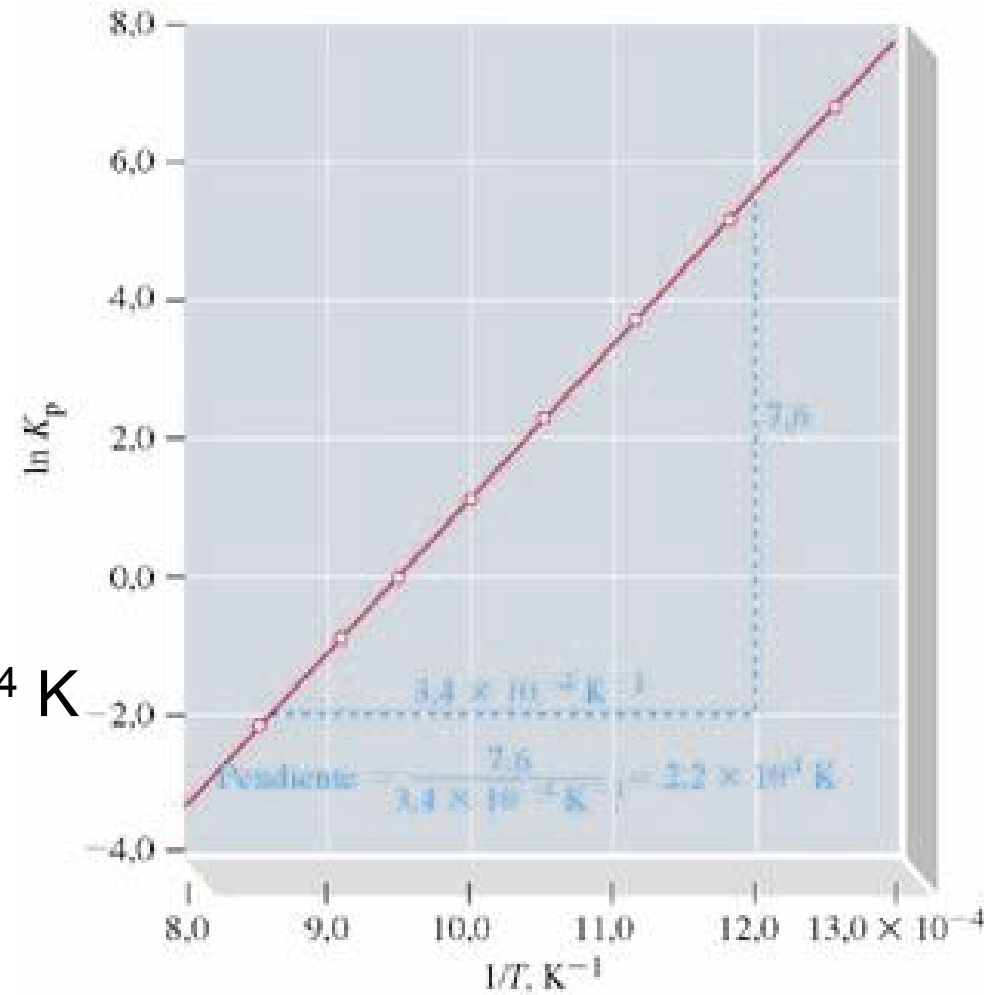
$$\ln K_{eq} = \frac{-\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R}$$

$$pendiente = \frac{-\Delta H^\circ}{R}$$

$$-\Delta H^\circ = R \times pendiente$$

$$= -8,3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 2,2 \cdot 10^4 \text{ K}$$

$$= -1,8 \cdot 10^2 \text{ kJ mol}^{-1}$$





Fin de Capítulo