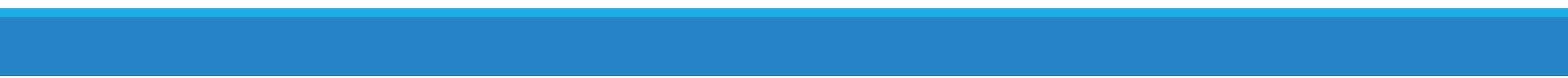


# Equilibrio químico

---

TEMA 5

A solid blue horizontal bar spanning the width of the slide, located at the bottom.

# Tema 5. Equilibrio químico

---

5.1. Concepto.

5.2. Sistemas gaseosos.

5.3. Ley de acción de masas.

5.4. Equilibrio y energía libre.

5.5. Equilibrios heterogéneos.

5.6. Aplicaciones de la constante de equilibrio.

5.7. Cociente de reacción.

5.8. Cambio de condiciones y equilibrio: Principio de Le Chatelier.

# Equilibrio químico: Concepto

---

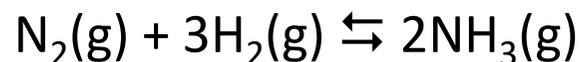
- ✓ No todas las reacciones transcurren hasta que se han consumido totalmente los reactivos y se han transformado por completo en productos.
- ✓ Las reacciones reversibles pueden darse en ambos sentidos, lo que se representa como  $\rightleftharpoons$ , y se produce reacción neta hasta que las **concentraciones de reactivos y productos se mantienen constantes** en el tiempo si no se altera ninguna condición.
- ✓ En ese momento, las **velocidades de las reacciones directa e inversa**, que se producen permanentemente, **son iguales**. Se alcanza el punto de equilibrio en una reacción química. Un **equilibrio dinámico**.

# Equilibrio químico: Concepto

---

- ✓ Existen numerosas reacciones de equilibrio utilizadas en la industria:

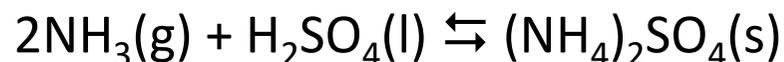
Síntesis de Haber



Síntesis de cal



Síntesis de fertilizantes



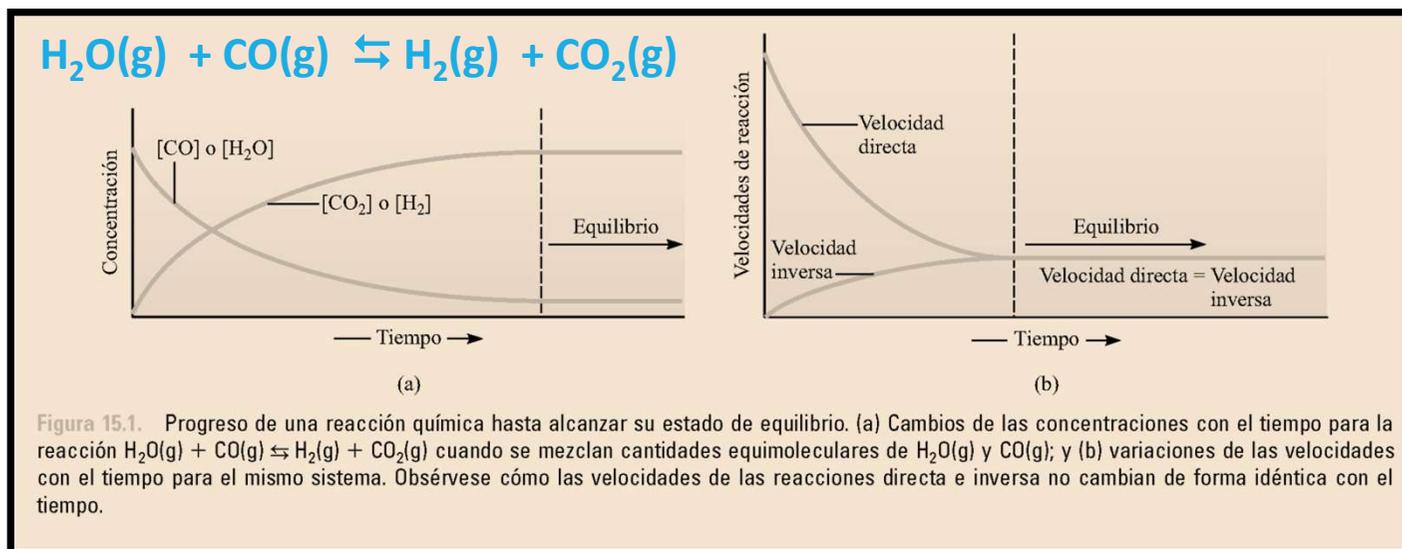
- ✓ En ellas no se llegan a consumir totalmente los reactivos, por ser reacciones de equilibrio. Es interesante conocer:

¿Cuánto producto puedo obtener?

¿Cómo modificar el equilibrio para obtener más producto?

# Equilibrio químico: Concepto

Ejemplo: progreso de una reacción química hasta alcanzar el estado de equilibrio.  
[H<sub>2</sub>O(g)] y [CO(g)] iniciales = 0,010 M



Si realizamos varios experimentos partiendo de  $\neq$  concentraciones para:



Experimento	Cantidad inicial		Cantidad final		Equilibrio
	$\text{N}_2\text{O}_4$	$\text{NO}_2$	$\text{N}_2\text{O}_4$	$\text{NO}_2$	$[\text{NO}_2]^2/[\text{N}_2\text{O}_4]$
1	0,0500	0,0000	0,0430	0,0141	$4,62 \times 10^{-3}$
2	0,0000	0,0500	0,0202	0,00968	$4,62 \times 10^{-3}$
3	0,0500	0,0500	0,062	0,0175	$4,62 \times 10^{-3}$

La relación  $[\text{NO}_2]^2/[\text{N}_2\text{O}_4]$  en el equilibrio es siempre la misma : cte (K)

Si consideramos varios experimentos partiendo de  $\neq$  concentraciones para:



La relación  $[\text{NO}_2]^2/[\text{N}_2\text{O}_4]$  en el equilibrio es siempre la misma :  
cte de equilibrio(K)

$$K = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]}$$

# Equilibrio químico: Ley de acción de masas

---

Basándose en observaciones experimentales (C. M. Guldberg y P. Waage, 1864):

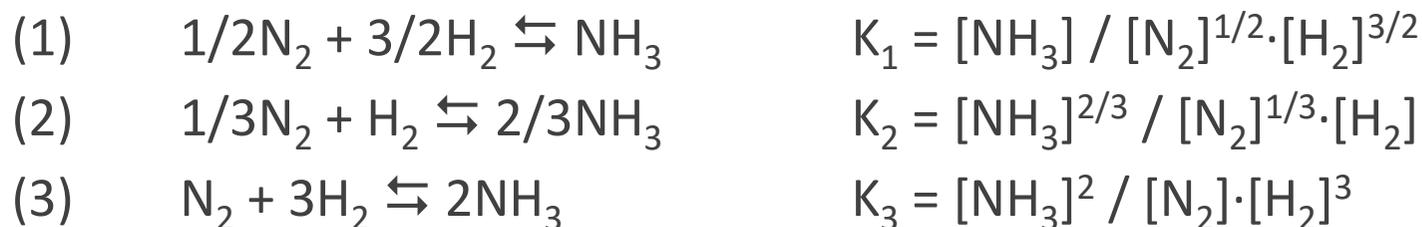
*“Para una reacción reversible en equilibrio y a una temperatura constante, una relación determinada de concentraciones de reactivos y productos tiene un valor constante  $K$  (constante de equilibrio)”*

La concentración de cada sustancia se eleva a un exponente igual a su coeficiente estequiométrico en la ecuación química ajustada.



## Relación entre K y la estequiometría (ecuación química ajustada) ¿Ajuste diferente = constante diferente?

EJEMPLO: la formación de amoníaco puede ajustarse para obtener 1 mol de  $\text{NH}_3$ , por mol de  $\text{N}_2$  o por mol de  $\text{H}_2$

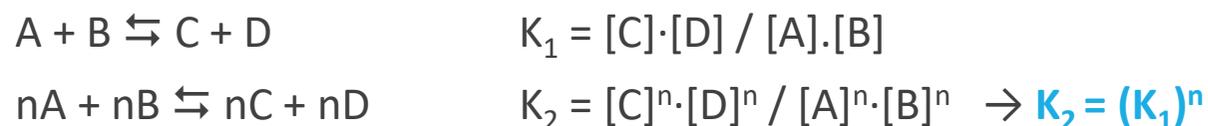


La reacción (3) es la reacción (1) multiplicada por 2, y la  $K_3$  es la  $K_1$  elevada al cuadrado.

La reacción (3) es la reacción (2) multiplicada por 3, y la  $K_3$  es la  $K_2$  elevada al cubo.

## Relación entre K y la estequiometría (ecuación química ajustada)

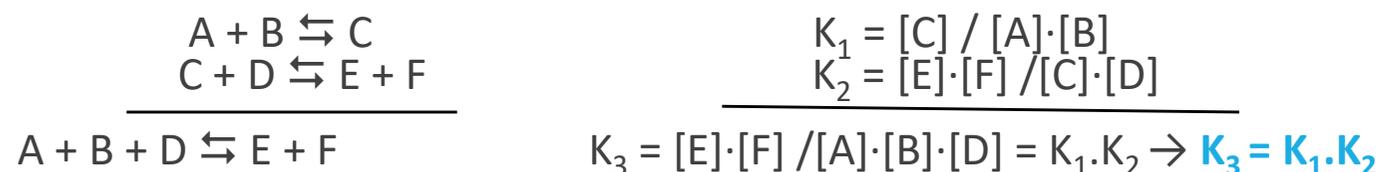
**1. Multiplicación:** En general, si se **multiplica** la ecuación de una reacción por **n**, la **constante de equilibrio** de la reacción resultante es la de la anterior **elevada a n**:



**2. Inversión:** Si consideramos **dos reacciones inversas**, la constante de equilibrio de una reacción es la inversa de la constante de equilibrio de la reacción inversa:



**3. Combinación:** Si se **suman dos reacciones** para dar una tercera, la constante de equilibrio de esta última es el producto de las constantes de equilibrio de las reacciones que se han sumado:



# Actividades y expresión de la constante de equilibrio

La actividad de un componente X ( $a_x$ ) de una disolución es el cociente adimensional  $[X]/[X]^0$ , donde  $[X]^0$  es la concentración en un estado de referencia estándar (1M para sustancias en disolución y 1 bar para los gases), de modo que la actividad queda adimensional. Para sólidos o líquidos puros, la actividad será 1.

En la siguiente tabla se muestra el concepto de actividad de una sustancia X y la forma simplificada que se puede emplear:

Sustancia	Actividad	Forma simplificada
Gas ideal	$a_x = P_x/P^0$	$a_x = P_x$
Soluto en una disolución ideal	$a_x = [X]/[X]^0$	$a_x = [X]$
Sólido o líquido puro (También disolvente en disoluciones diluidas)	$a_x = 1$	$a_x = 1$

## Actividades y expresión de la constante de equilibrio: ¿qué unidades tiene K?

---

- ✓ En la **constante de equilibrio termodinámica**, los términos utilizados son adimensionales: **actividades**.
- ✓ En las expresiones donde las sustancias están en **disolución acuosa**, pueden sustituirse por los valores numéricos de las **molaridades** de los solutos en disolución.
- ✓ Donde aparecen **gases**, se sustituyen por los valores de las **presiones parciales** en bares, que es como las  $k_{eq}$  están relacionadas con las magnitudes termodinámicas: energía libre, entalpía y entropía, aunque como 1 bar es casi igual a 1 atm, siguen utilizándose atmósferas.
- ✓ A los líquidos y sólidos puros se les asignan actividades = **1**.

# Actividades y expresión de la constante de equilibrio

---

La constante de equilibrio  $N_2O_{4(g)} \rightleftharpoons 2NO_{2(g)}$  quedaría:  $K = \frac{(a_{NO_2})^2}{(a_{N_2O_4})}$

Las sustancias son gases y sus actividades deben expresarse como las presiones parciales referidas al estado de referencia estándar, que es 1 atm (1 bar en realidad).

Por tanto:

$$K_P = \frac{\left(\frac{p_{NO_2}}{p^0_{NO_2}}\right)^2}{\left(\frac{p_{N_2O_4}}{p^0_{N_2O_4}}\right)}$$

También podría expresarse en función de las concentraciones molares, si bien tendría un valor distinto:

$$K_C = \frac{\left(\frac{[NO_2]}{[NO_2]^0}\right)^2}{\left(\frac{[N_2O_4]}{[N_2O_4]^0}\right)}$$

# Actividades y expresión de la constante de equilibrio

---

En una reacción química:  $\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q$

Donde:

$\Delta G$  es la variación de energía libre de la reacción con los reactivos y productos en un punto de la reacción no estándar y a la temperatura T.

$\Delta G^0$  es la variación de energía libre de la reacción con los reactivos y productos en condiciones estándar y a la temperatura T.

Q es el **cociente de reacción** termodinámico de la mezcla de reacción

$$Q = \frac{(a_{NO_2})^2}{(a_{N_2O_4})}$$

$$Q = \frac{(a_{\text{productos}})}{(a_{\text{reactivos}})}$$

Para cualquier reacción, las actividades de las sustancias que participan en la reacción se tomarán según el cuadro expuesto anteriormente

Ejemplo:



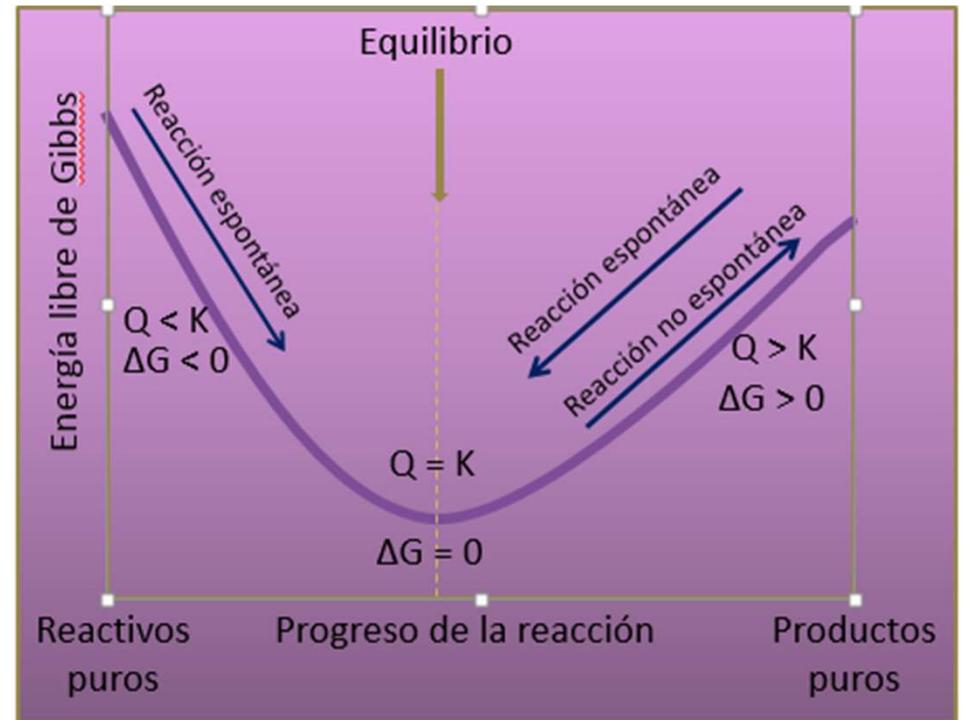
$$Q = \frac{\left(\frac{[\text{Ca}^{2+}]}{1M}\right) \cdot \left(\frac{p_{\text{CO}_2}}{1\text{bar}}\right) \cdot 1}{\left(\frac{[\text{H}^+]}{1M}\right)^2 \cdot 1}$$

$$Q \approx \frac{[\text{Ca}^{2+}] \cdot p_{\text{CO}_2}}{[\text{H}^+]^2}$$

# Representando G frente al transcurso de la reacción

Mínimo de la curva:  
punto de equilibrio, con una  $\Delta G = 0$  y un  
valor de  $Q = K$ .

Cualquier condición a ambos lados de la  
posición de equilibrio nos da una reacción  
espontánea (la directa a la izquierda, con  
 $\Delta G < 0$ , y la inversa a la derecha con  $\Delta G >$   
0) hacia dicha posición de equilibrio.



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

# Expresión termodinámica del equilibrio químico

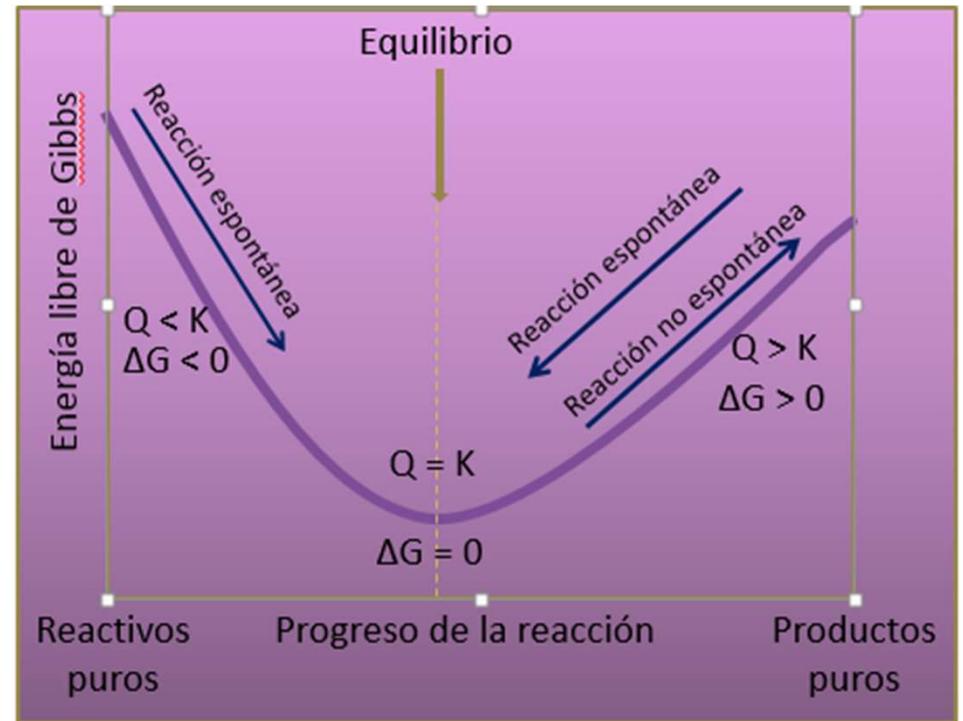
$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q$$

En el equilibrio,  $\Delta G = 0$  y  $Q_{eq} = K$

$$0 = \Delta G^0 + RT \ln K$$

$$\Delta G^0 = - RT \ln K$$

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



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

## Equilibrios homogéneos. Equilibrios en disolución

---

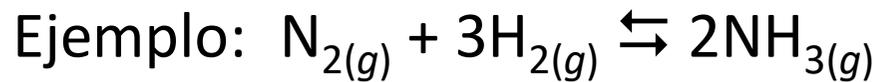
Ejemplo:



$$K_{eq} = K_c = \frac{[\text{F}^{-}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^{+}]}{[\text{HF}]}$$

## Equilibrios homogéneos. Equilibrios con gases.

---



$$K_P = \frac{p_{NH_3}^2}{p_{N_2} \cdot p_{H_2}^3}$$

$$K_P = \frac{[NH_3]^2 \cdot (RT)^2}{[N_2] \cdot (RT) \cdot [H_2]^3 \cdot (RT)^3} = K_C \cdot (RT)^{-2}$$

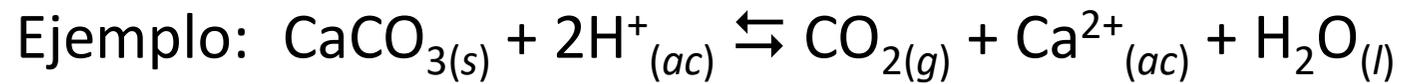
$$K_P = K_C \cdot (RT)^{\Delta n}$$

**Relación  $K_C \leftrightarrow K_P$ .**

$$p_x = n_x \cdot R \cdot T / V$$

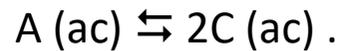
## Equilibrios heterogéneos.

---



$$K = \frac{[\text{Ca}^{2+}] \cdot p_{\text{CO}_2}}{[\text{H}^+]^2}$$

Se disuelven 1,0 moles de A en un de 1,0 L de agua, permitiendo que se alcance el equilibrio para la reacción



La constante de equilibrio a esa T es  $1.00 \times 10^{-4}$  .  
Calcula las concentraciones de cada una de las sustancias en el equilibrio.

	$A (ac)$	$\rightleftharpoons$	$2C (ac)$
Moles inic.	1,0		-
Reacción	-x		2x
moles fin.	1,0 - x		2x
[ ] fin	$\frac{1,0 - x}{1,0}$		$\frac{2x}{1,0}$

$$K = 1,00 \times 10^{-4} = \frac{\left(\frac{2x}{1,0}\right)^2}{\frac{1,0 - x}{1,0}} = \frac{4x^2}{1,0 - x}$$

$$1,00 \times 10^{-4} - 1,00 \times 10^{-4} x = 4x^2$$

$$4x^2 + 1,00 \times 10^{-4} x - 1,00 \times 10^{-4} = 0$$

$$x = \frac{-1,00 \times 10^{-4} \pm \sqrt{(1,00 \times 10^{-4})^2 - 4 \cdot 4 \cdot (-1,00 \times 10^{-4})}}{2 \cdot 4}$$

$$x \rightarrow \begin{cases} -5,0 \times 10^{-3} \rightarrow \text{NO} \\ 5,0 \times 10^{-3} \text{ M} \end{cases}$$

$$[A] = 0,995 \text{ M}$$

$$[C] = 1,0 \times 10^{-2} \text{ M}$$

Se disuelven 1,0 moles de A y 2,0 moles de B en un de 1,0 L de agua, permitiendo que se alcance el equilibrio para la reacción



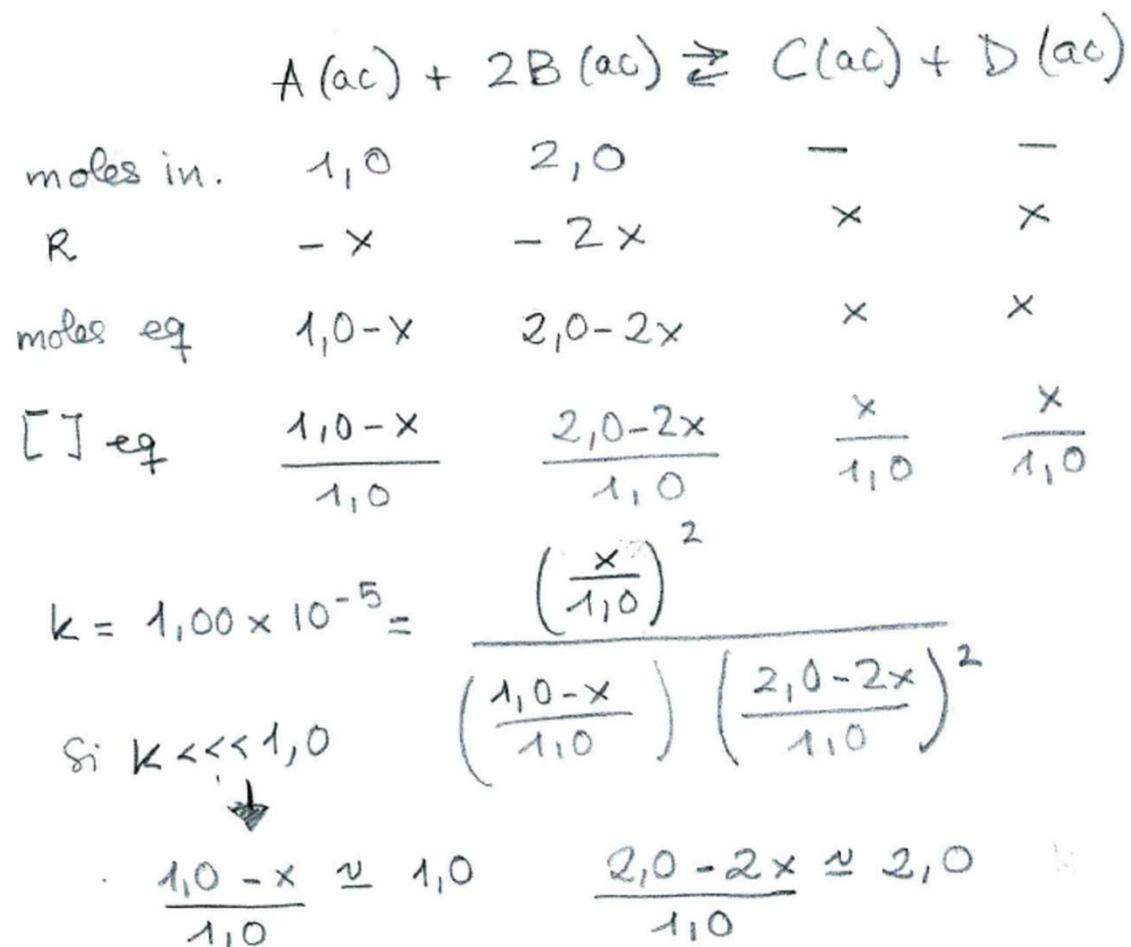
La constante de equilibrio a esa T es  $1.00 \times 10^{-5}$ .

Calcula las concentraciones de cada una de las sustancias en el equilibrio.

En general:

Si  $M/K > 100-1000$

Se puede aproximar (error 5%)



Se disuelven 1,0 moles de A y 2,0 moles de B en un de 1,0 L de agua, permitiendo que se alcance el equilibrio para la reacción  $A(ac) + 2B(ac) \rightleftharpoons C(ac) + D(ac)$ . La constante de equilibrio a esa T es  $1,00 \times 10^{-5}$ . Calcula las concentraciones de cada una de las sustancias en el equilibrio.

$$\frac{1,0 - x}{1,0} \approx 1,0 \quad \frac{2,0 - 2x}{1,0} \approx 2,0$$

$$1,00 \times 10^{-5} = \frac{x^2}{1 \cdot 2^2} = \frac{x^2}{4}$$

$$x = \pm \sqrt{4,00 \times 10^{-5}} = \pm 6,3 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$[C] = [D] = 6,3 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$[A] = 1 - 6,3 \times 10^{-3} = 0,994 \text{ M}$$

$$[B] = 2 - 2 \times 6,3 \times 10^{-3} = 1,99 \text{ M}$$

Comprobación:

$$\text{Error} = 6,3 \times 10^{-3} / 1,0 = 0,006$$

% Error: 0,6% (<5%)

OK aproximación

## Principio de Le Châtelier.

---

***“Si un sistema en equilibrio químico se perturba, el sistema se desplazará de forma que se contrarresten los efectos de la acción aplicada”***

- Sirve para predecir, cualitativamente, la dirección en que se desplazará el equilibrio cuando lo perturbamos de cualquier forma.
- La amplitud del desplazamiento (cambios cuantitativos) se puede determinar por medio de la constante de equilibrio.

## Principio de Le Châtelier: Cambios de concentración.

---

Adición de un reactivo  $\Rightarrow Q \downarrow \Rightarrow$   
(Sustracción de un producto)

$\Rightarrow$  Desplazamiento del equilibrio:  $\rightarrow$

Adición de un producto  $\Rightarrow Q \uparrow \Rightarrow$   
(Sustracción de un reactivo)

$\Rightarrow$  Desplazamiento del equilibrio:  $\leftarrow$



## Principio de Le Châtelier: cambios de volumen o presión

---

**Aumento de volumen** (Disminución de la presión)

⇒ Desplazamiento del equilibrio aumentando el nº de moles totales de gas

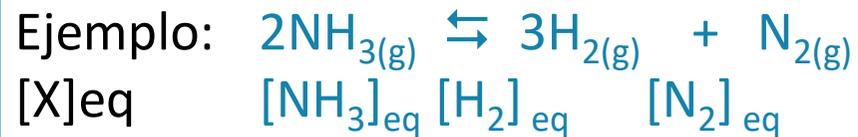
⇒ ⇒ **hacia** donde haya **mayor nº de moles gaseosos**.

**Disminución del volumen** (Aumento de la presión)

⇒ Desplazamiento del equilibrio disminuyendo el nº de moles totales de gas

⇒ ⇒ **hacia** donde haya **menor nº de moles gaseosos**.

## Principio de Le Châtelier: cambios de volumen o presión



$$Q_{\text{eq}} = K = \frac{[\text{H}_2]_{\text{eq}}^3 \cdot [\text{N}_2]_{\text{eq}}}{[\text{NH}_3]_{\text{eq}}^2}$$



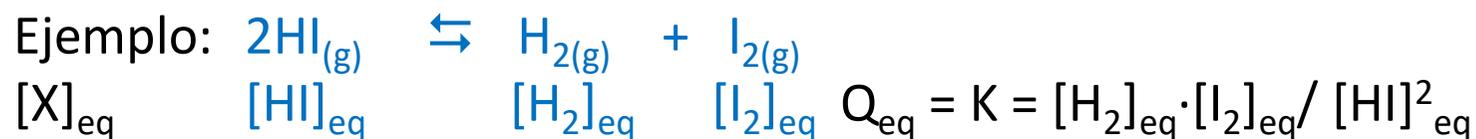
$$Q = \frac{2^3 [\text{H}_2]_{\text{eq}}^3 \cdot 2 [\text{N}_2]_{\text{eq}}}{2^2 [\text{NH}_3]_{\text{eq}}^2} = 2^2 K$$

$$Q = 4K$$

Como  $Q > K$ , la reacción transcurrirá espontáneamente hacia la izquierda.

## Principio de Le Châtelier: cambios de volumen o presión

Si en la reacción **no varía el número de moles de gas**, la variación de volumen produce el mismo cambio en las concentraciones a ambos lados de la reacción y no hay desplazamiento del equilibrio. **La variación de volumen o presión no afectará al equilibrio**



$p \times 2$  ó  $V/2$   $2x [\text{HI}]_{\text{eq}} \quad 2[\text{H}_2]_{\text{eq}} \quad 2[\text{I}_2]_{\text{eq}} \quad Q = 2[\text{H}_2]_{\text{eq}} \cdot 2[\text{I}_2]_{\text{eq}} / 2^2[\text{HI}]_{\text{eq}}^2 = K$

**Como  $Q = K$ , el sistema permanece en equilibrio. No hay perturbación.**

## Principio de Le Châtelier: cambios de temperatura

---

**Un aumento de T favorecerá la reacción endotérmica.**  
**Una disminución de la T favorecerá la reacción exotérmica.**

Si la reacción directa es **endotérmica**:

- ↑ T ⇒ **reacción directa** ⇒ la reacción se desplazará hacia la formación de productos
- ↓ T ⇒ **reacción inversa** ⇒ la reacción se desplazará hacia la formación de reactivos

Si la reacción directa es **exotérmica**:

- ↑ T ⇒ **reacción inversa** ⇒ la reacción se desplazará hacia la formación de reactivos
- ↓ T ⇒ **reacción directa** ⇒ la reacción se desplazará hacia la formación de productos

## Principio de Le Châtelier: cambios de temperatura

**Variación de la constante de equilibrio con la temperatura:**

**Ecuación de van't Hoff**

$$K = e^{-\Delta G^0 / RT} \quad \ln K = -\Delta G^0 / RT$$

$$\ln K = -(\Delta H^0 - T\Delta S^0) / RT \quad \ln K = -\Delta H^0 / RT + \Delta S^0 / R$$

Para dos temperaturas, restando las ecuaciones:

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = -\frac{\Delta H^0}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

**La T modifica el valor de K**

# Principio de Le Châtelier: cambios de temperatura

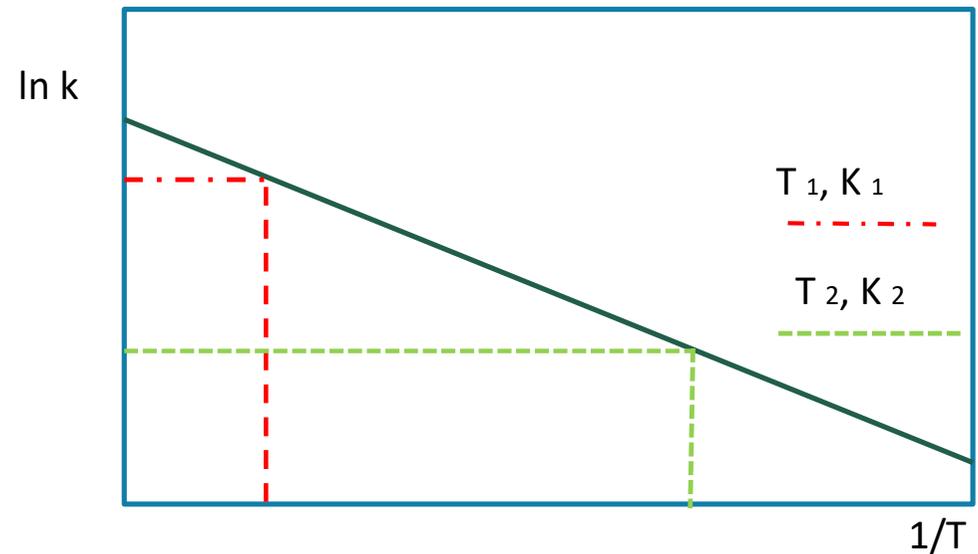
$$\ln K = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R}$$

$$y = b x + a$$

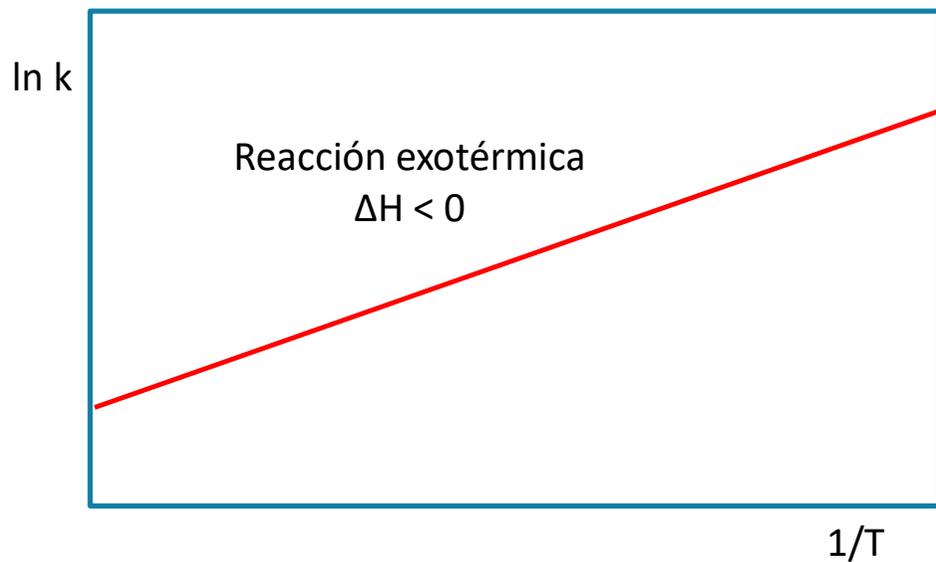
$$a = + \frac{\Delta S^0}{R}$$

$$b = - \frac{\Delta H^0}{RT}$$

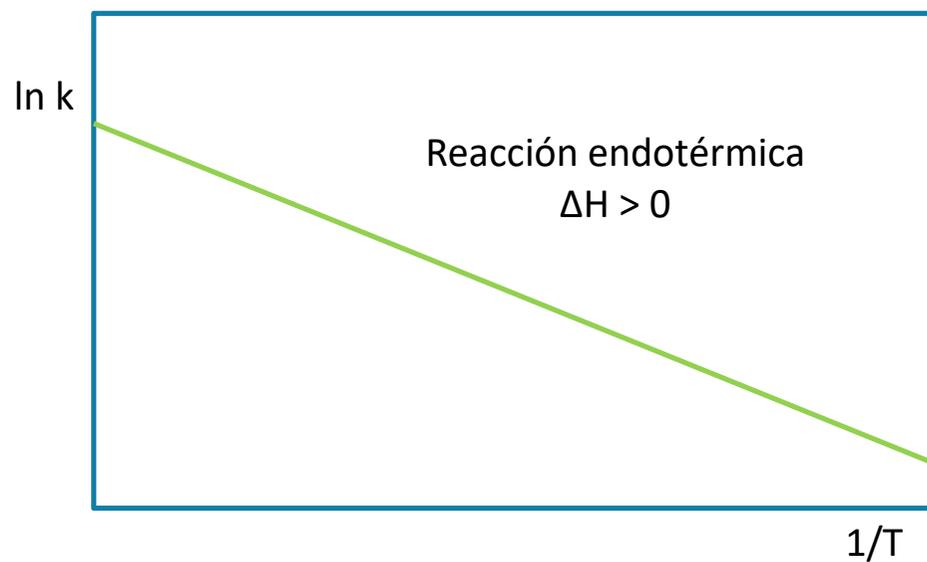
$$\ln \frac{k_1}{k_2} = -\frac{\Delta H^0}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$



# Principio de Le Châtelier: cambios de temperatura



Al aumentar T,  $1/T$  disminuye, K disminuye,



Al aumentar T,  $1/T$  disminuye, K aumenta,

