

CAPITULO 8: EQUILIBRIO y ESPONTANEIDAD

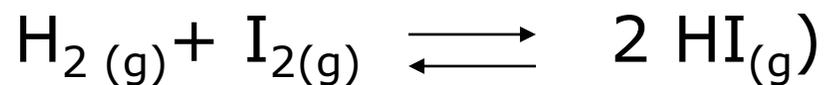
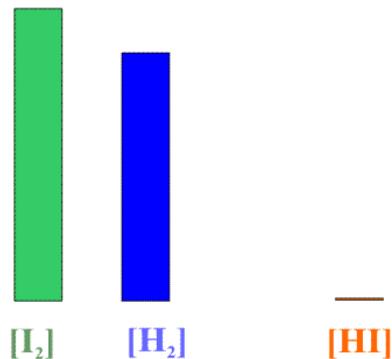
- 1. EQUILIBRIO QUIMICO**
- 2. COCIENTE DE REACCION (Q)**
- 3. PRINCIPIO DE LE CHATELIER**
- 4. ACCION DE LA TEMPERATURA**
- 5. ENERGIA LIBRE: EL CRITERIO DE ESPONTANEIDAD**
- 6. VARIACIONES DE ENERGIA LIBRE**
- 7. ENERGIA LIBRE y EQUILIBRIO**

1. EQUILIBRIO QUIMICO

El **equilibrio químico** es un estado en el que no se observan cambios visibles en el sistema.

Puede ser homogéneo (una fase) o heterogéneo (varias fases).

Variación de las concentraciones con el tiempo



Expresiones de las constantes de equilibrio

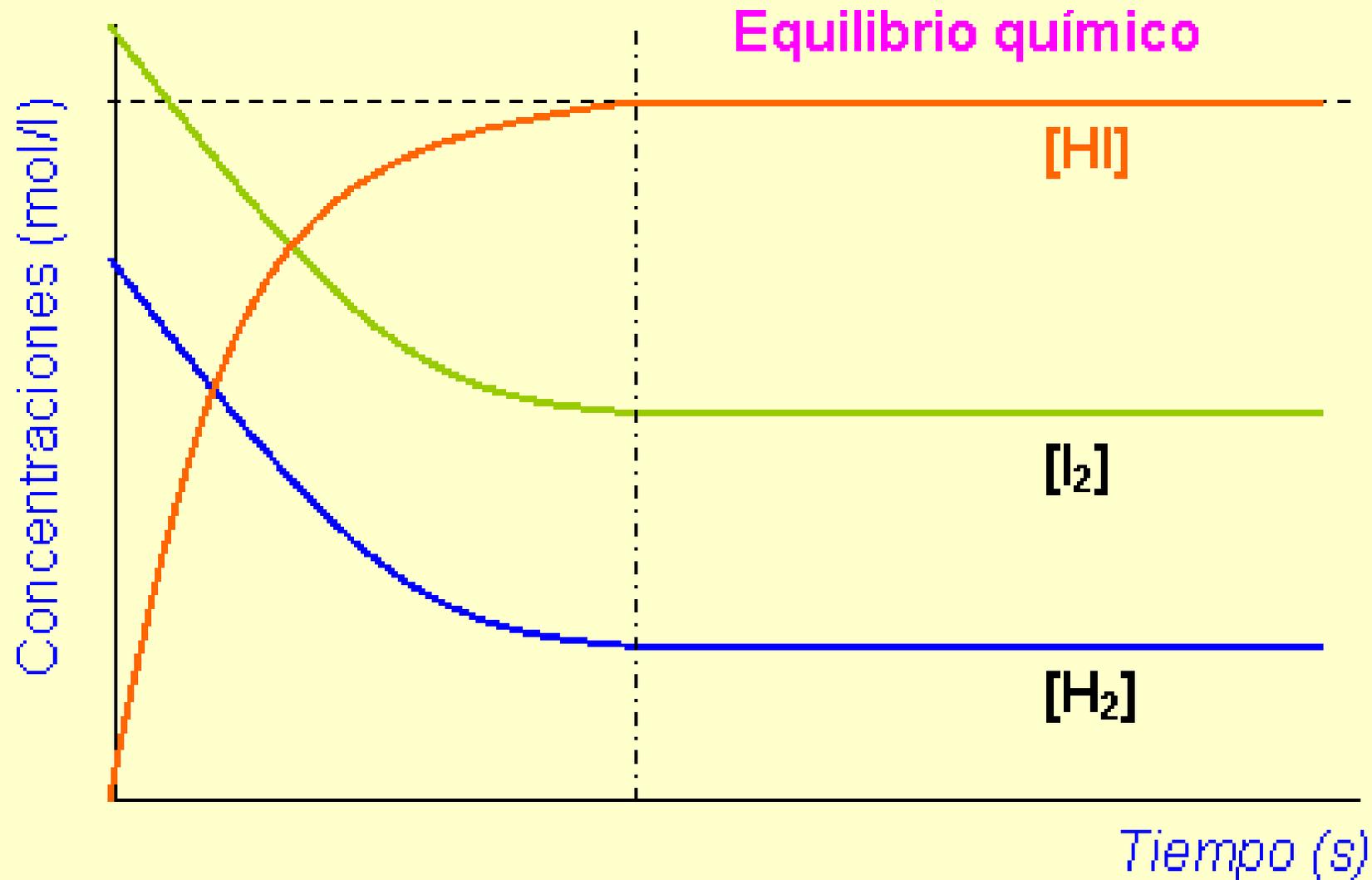


En un sistema en equilibrio los dos procesos opuestos tienen velocidades de reacción iguales.

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



El equilibrio químico es un proceso dinámico



Variación de la concentración con el tiempo ($H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2 HI$)

Constante de equilibrio (K_c)

La **constante de equilibrio** (K) se expresa como la relación entre las concentraciones molares (mol/l) de reactivos y productos. Su valor en una reacción química depende de la temperatura, por lo que ésta siempre debe especificarse.



la constante K_c tomará el valor:

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

- Las especies en estado **sólido o líquido** tienen **concentración constante** y por tanto, se integran en la constante de equilibrio.

	Concentr. iniciales (mol/l)			Concentr. equilibrio (mol/l)			K_c
	[SO ₂]	[O ₂]	[SO ₃]	[SO ₂]	[O ₂]	[SO ₃]	
Exp 1	0,200	0,200	—	0,030	0,115	0,170	279,2
Exp 2	0,150	0,400	—	0,014	0,332	0,135	280,1
Exp 3	—	—	0,200	0,053	0,026	0,143	280,0
Exp 4	—	—	0,700	0,132	0,066	0,568	280,5
Exp 5	0,150	0,400	0,250	0,037	0,343	0,363	280,6

- En la reacción:



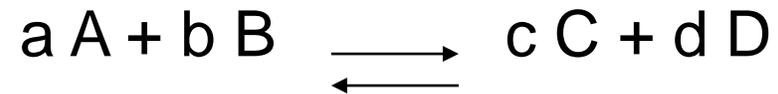
- K_c se obtiene aplicando la expresión:

$$K_c = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2 \times [\text{O}_2]}$$

- y como se ve es prácticamente constante.

Constante de equilibrio (K_p)

- En las reacciones en que intervengan **gases** es más sencillo medir presiones parciales que concentraciones:



y se observa la constancia de K_p viene definida por:

$$K_P = \frac{p_C^c \times p_D^d}{p_A^a \times p_B^b}$$

Si $PV = nRT$  $P = (n/V) RT = C RT$

Constante de equilibrio (K_p)

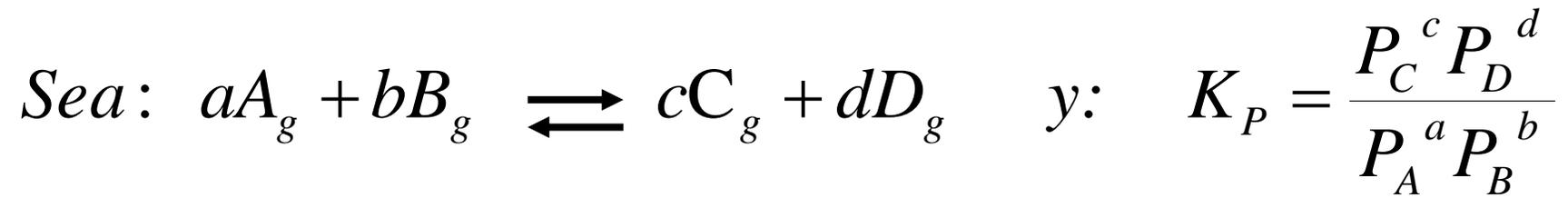
- Vemos, pues, que K_p puede depender de la temperatura siempre que haya un cambio en el n^0 de moles de gases.

$$K_p = \frac{p_c^c \cdot p_D^d}{p_A^a \cdot p_B^b} = \frac{[C]^c (RT)^c \cdot [D]^d (RT)^d}{[A]^a (RT)^a \cdot [B]^b (RT)^b}$$

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

en donde: Δn = incremento en n^0 de moles de gases

$$(n_{\text{productos}} - n_{\text{reactivos}})$$



Por la fórmula de las presiones parciales:

$$P_i = PX_i$$

Luego:

$$K_P = \frac{(PX_C)^c (PX_D)^d}{(PX_A)^a (PX_B)^b} = K_X P^{-a-b+c+d} = K_X P^{\Delta n}$$

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

$$K_X = \frac{X_C^c X_D^d}{X_A^a X_B^b} = K_P P^{-\Delta n}$$

X : fracción molar

Grado de disociación (α).

- Por lo general se utiliza en aquellas reacciones en las que existe un único reactivo que se disocia en dos o más.

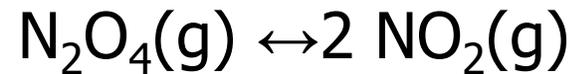


- Es la fracción de un mol que se disocia (tanto por 1).
- En consecuencia, el % de sustancia disociada es igual a $100 \cdot \alpha$.

$$\% \alpha = (\text{moles disociadas} / \text{moles iniciales}) \times 100$$

Ejemplo.

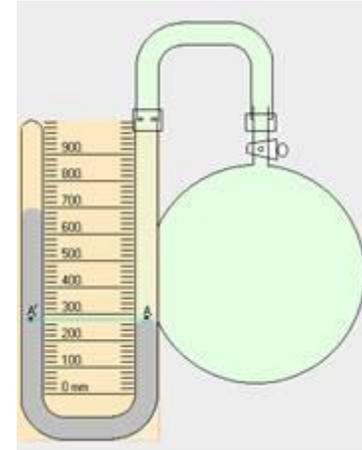
Calcula el grado de disociación, a 30 °C y 5 atm de presión, que presenta el tetraóxido de dinitrógeno, si se sabe que en esas condiciones el valor de K_p es de 0,15.



Rta. $\alpha = 0,0862$

Principio de Le Chatelier

El **Principio de Le Chatelier** establece que, si en un sistema en equilibrio se modifican los factores externos, el sistema evoluciona en el sentido de oponerse a dicha modificación.



Factores que modifican el equilibrio

- ✓ Cambio en la concentración de alguno de los reactivos o productos.
- ✓ Cambio en la presión (o volumen)
- ✓ Cambio en la temperatura.



Variaciones en el equilibrio



- $\Delta [\text{reactivos}] > 0$ 
- $\Delta [\text{reactivos}] < 0$ 
- $\Delta [\text{productos}] > 0$ 
- $\Delta [\text{productos}] < 0$ 
- $\Delta T > 0$ (exotérmicas) 
- $\Delta T > 0$ (endotérmicas) 
- $\Delta T < 0$ (exotérmicas) 
- $\Delta T < 0$ (endotérmicas) 
- $\Delta p > 0$ Hacia donde hay menos n° moles de gases
- $\Delta p < 0$ Hacia donde hay más n° moles de gases

Variación en el equilibrio

EFECTO DE LAS CONCENTRACIONES

La variación de la concentración de cualquiera de las especies que intervienen en el equilibrio no afecta en absoluto al valor de la constante de equilibrio; no obstante, el valor de las concentraciones de las restantes especies en el equilibrio sí se modifica.



Una disminución del NH_3 , retirándolo a medida que se va obteniendo, hará que el equilibrio se desplace hacia la derecha y se produzca más NH_3 , con el fin de que K_c siga permaneciendo constante.

EFECTO DE LA PRESIÓN Y DEL VOLUMEN

Si aumenta p , el sistema se desplazará hacia donde exista menor número de moles para así contrarrestar el efecto de disminución de V , y viceversa.



Para las reacciones en las que **no cambia el número de moles** de gases ($\Delta n = 0$), el **cambio de presión** (o de volumen) **no altera la posición** de equilibrio.

EFEECTO DE LA TEMPERATURA

El valor de las constantes de equilibrio cambia con la temperatura.

ENDOTÉRMICA:



EXOTÉRMICA:



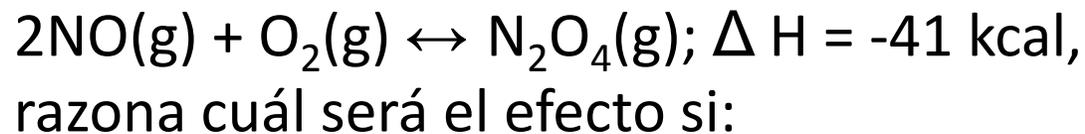
Cuando se aumenta la temperatura al sistema en equilibrio, el equilibrio se desplaza en el sentido que consume el reactivo (o producto), esto es, el calor en exceso.

Ejemplo1. En la reacción de formación del amoniacaco, ¿cómo influirá un aumento de temperatura en el rendimiento de la misma?



Sol: Cuando aumenta la temperatura el sistema evoluciona hacia la izquierda en el sentido en que la reacción se hace endotérmica, es decir, se produce menos NH_3 .

Ejemplo 2. Si tenemos el equilibrio:



- a) añadimos oxígeno;
- b) aumentamos la temperatura;
- c) aumentamos la presión.

Importancia en procesos industriales.

Es muy importante en la industria el saber qué condiciones favorecen el desplazamiento de un equilibrio hacia la formación de un producto, pues se conseguirá un mayor rendimiento, en dicho proceso.



- En la síntesis de Haber, la formación de amoníaco está favorecida por altas presiones y por una baja temperatura.
- Por ello esta reacción se lleva a cabo a altísima presión y a una temperatura relativamente baja, aunque no puede ser muy baja para que la reacción no sea muy lenta.
- Hay que mantener un equilibrio entre rendimiento y tiempo de reacción.

video

- <https://www.youtube.com/watch?v=Sd1hx2kl8L0>