

**CAPÍTULO VIII:
EQUILIBRIO Y
ESPONTANEIDAD**

CONTENIDO:

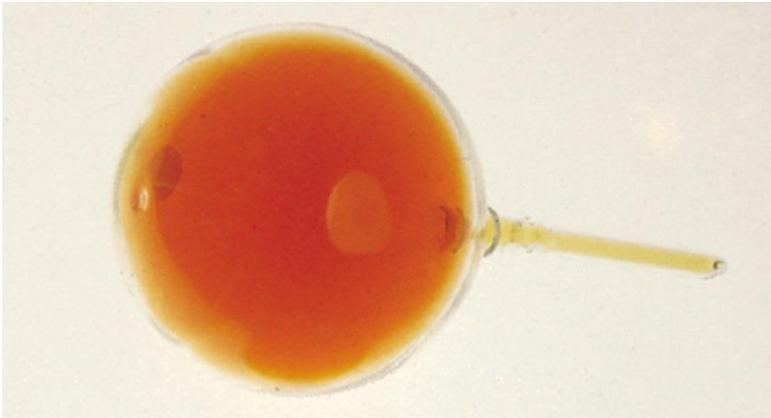
- Definición de Equilibrio Químico.
- Cociente de reacción.
- Principio de Le Chatelier.
- Acción de la temperatura.
- Energía libre: criterios de espontaneidad, variaciones.
- Energía libre y equilibrio.

DEFINICIÓN DE EQUILIBRIO

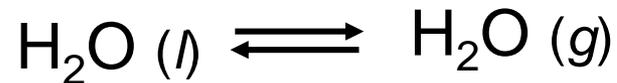
Es un estado en el cual no se observan cambios a medida que transcurre el tiempo.

EQUILIBRIO QUÍMICO, se alcanza cuando:

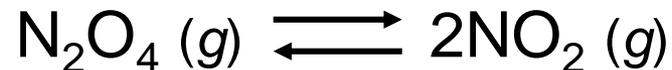
- Los reactivos se transforman en productos con la misma velocidad que los productos vuelven a transformarse en reactivos.
- La concentración de los reactivos y productos permanecen constantes.

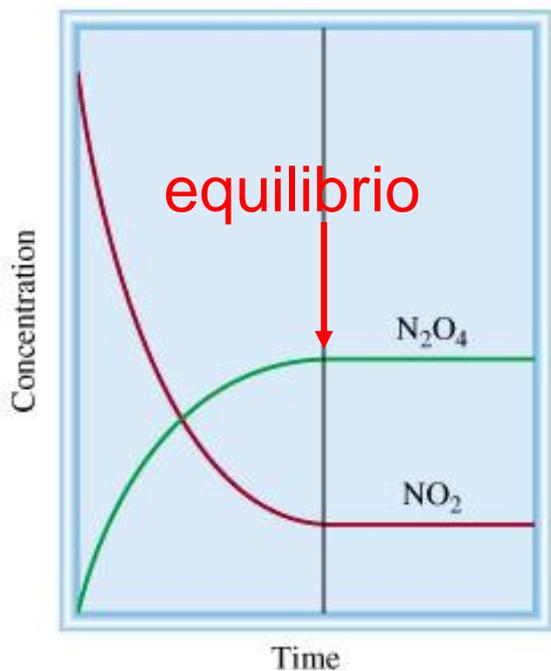
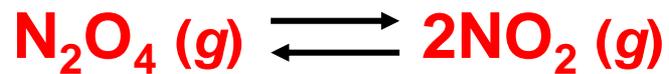


Equilibrio físico

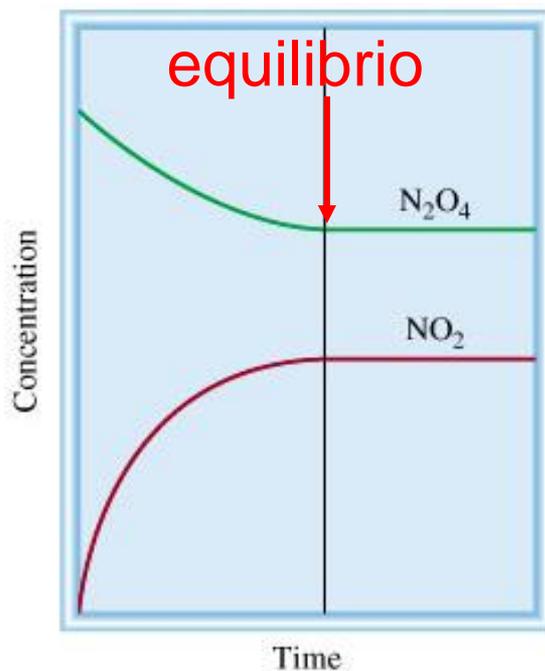


Equilibrio químico

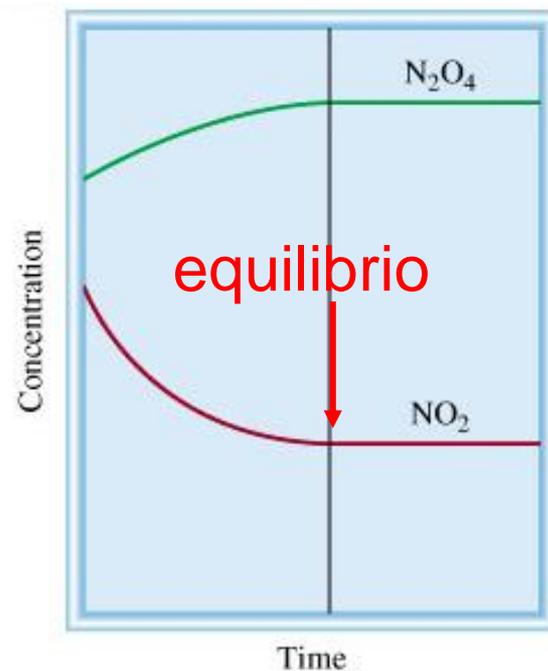




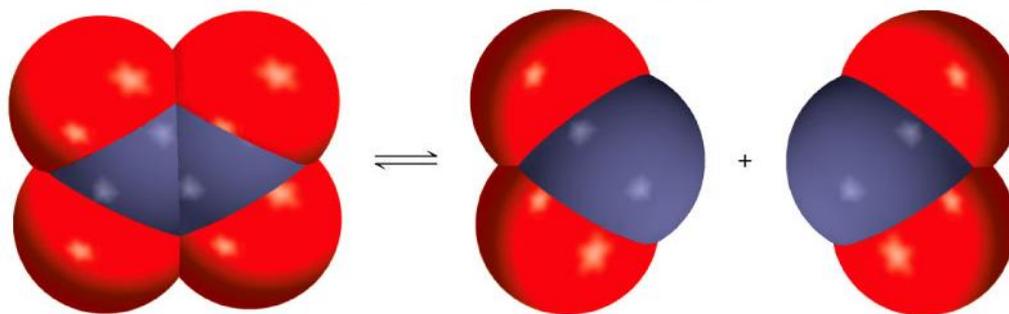
Empieza con NO_2

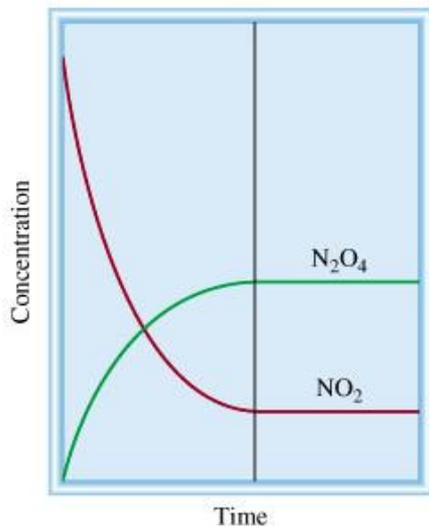


Empieza con N_2O_4

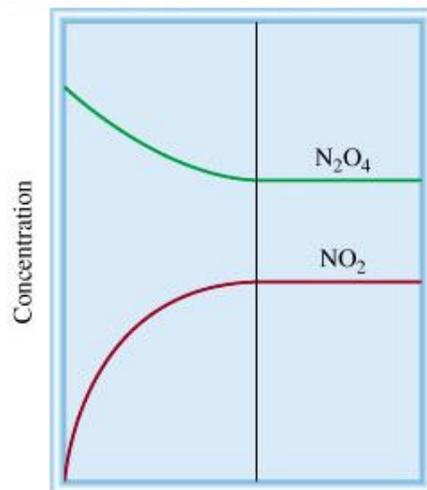


Empieza con NO_2 y N_2O_4

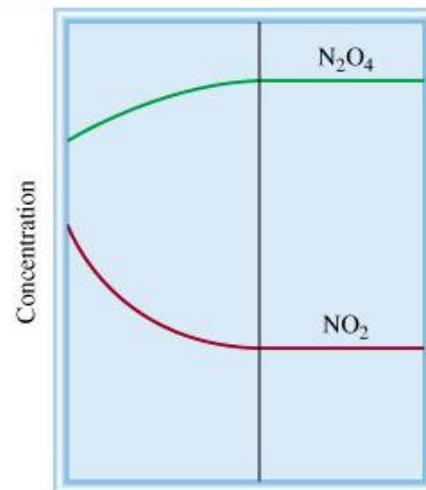




Time



Time



Time

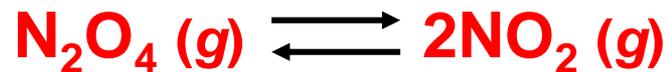
SISTEMA: NO₂ - NO₄ a 25 °C

Concentraciones Iniciales

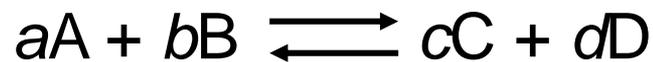
Concentraciones en Equilibrio

Ratio de Concentraciones en equilibrio

Concentraciones Iniciales		Concentraciones en Equilibrio		Ratio de Concentraciones en equilibrio	
[NO ₂]	[N ₂ O ₄]	[NO ₂]	[N ₂ O ₄]	$\frac{[\text{NO}_2]}{[\text{N}_2\text{O}_4]}$	$\frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]}$
0.000	0.670	0.0547	0.643	0.0851	4.65×10^{-3}
0.0500	0.446	0.0457	0.448	0.102	4.66×10^{-3}
0.0300	0.500	0.0475	0.491	0.0967	4.60×10^{-3}
0.0400	0.600	0.0523	0.594	0.0880	4.60×10^{-3}
0.200	0.000	0.0204	0.0898	0.227	4.63×10^{-3}

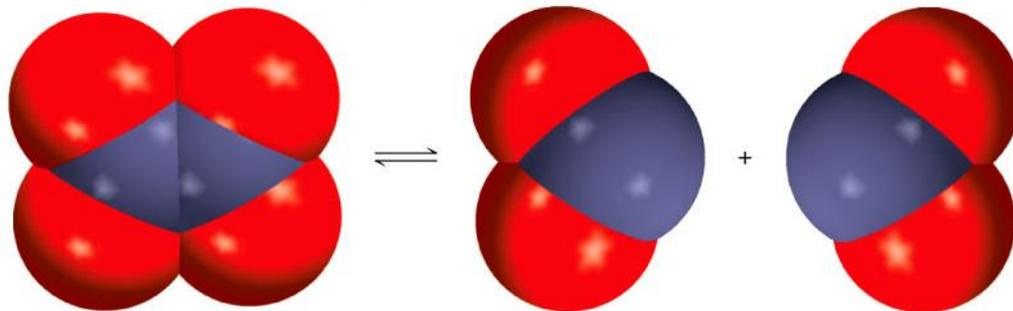


$$K = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} = 4.63 \times 10^{-3}$$

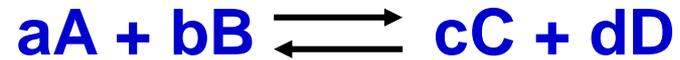


$$K = \frac{[\text{C}]^c[\text{D}]^d}{[\text{A}]^a[\text{B}]^b}$$

Ley de acción de masas



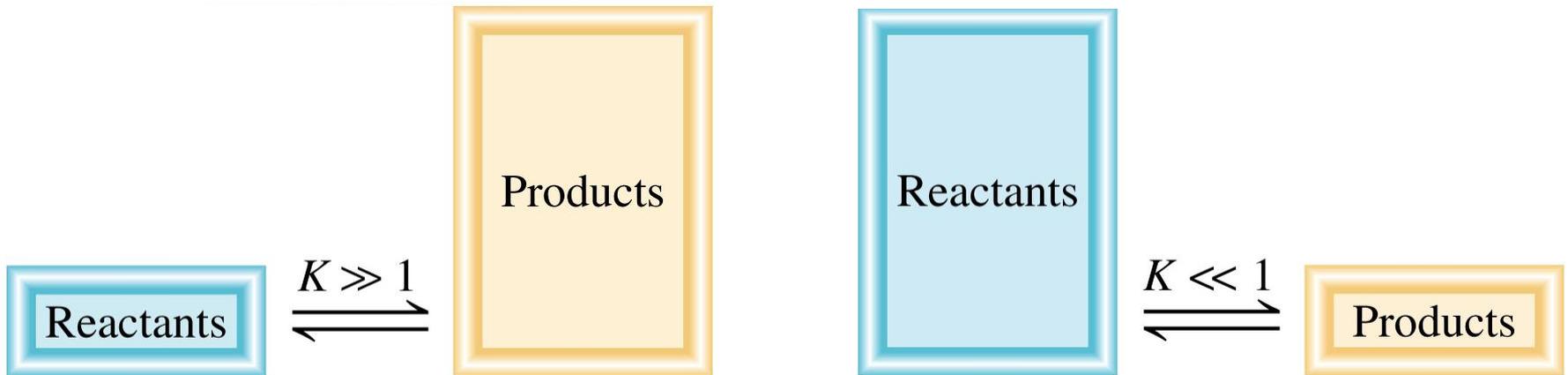
$$K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$



conclusión:

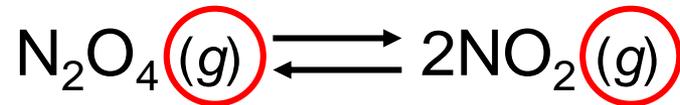
Si $K \gg 1$ se favorece la formación de productos

Si $K \ll 1$ se favorece la formación de reactivos



EQUILIBRIO HOMOGÉNEO

se aplica a las reacciones donde todas las especies reaccionantes se encuentran en la misma fase.

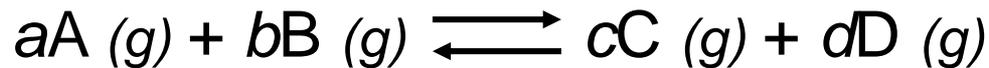


$$K_c = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]}$$

$$K_p = \frac{P_{\text{NO}_2}^2}{P_{\text{N}_2\text{O}_4}}$$

En la mayoría de los casos:

$$K_c \neq K_p$$



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

$$\begin{aligned} \Delta n &= \text{moles de productos gaseosos} - \text{moles de reactantes gaseosos} \\ &= (c + d) - (a + b) \end{aligned}$$

Equilibrio homogéneo



$$K'_c = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{H}_2\text{O}]} \quad [\text{H}_2\text{O}] = \text{constante}$$

$$K_c = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = K'_c [\text{H}_2\text{O}]$$

La constante de equilibrio es adimensional

Las concentraciones de equilibrio de la reacción entre monóxido de carbono y cloro molecular para formar COCl_2 (g) a una temperatura de 74°C son: $[\text{CO}] = 0.012 \text{ M}$, $[\text{Cl}_2] = 0.054 \text{ M}$, y $[\text{COCl}_2] = 0.14 \text{ M}$. Calcule las constantes de equilibrio K_c y K_p .



$$K_c = \frac{[\text{COCl}_2]}{[\text{CO}][\text{Cl}_2]} = \frac{0.14}{0.012 \times 0.054} = 220$$

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

$$\Delta n = 1 - 2 = -1 \quad R = 0.0821 \quad T = 273 + 74 = 347 \text{ K}$$

$$K_p = 220 \times (0.0821 \times 347)^{-1} = 7.7$$

La constante de equilibrio K_p para la reacción



es 158 a una temperatura de 1000K. ¿Cuál es la presión de equilibrio del O_2 si la $P_{\text{NO}_2} = 0.400$ atm y la $P_{\text{NO}} = 0.270$ atm?

$$K_p = \frac{P_{\text{NO}}^2 P_{\text{O}_2}}{P_{\text{NO}_2}^2}$$

$$P_{\text{O}_2} = K_p \frac{P_{\text{NO}_2}^2}{P_{\text{NO}}^2}$$

$$P_{\text{O}_2} = 158 \times (0.400)^2 / (0.270)^2 = 347 \text{ atm}$$

EQUILIBRIO HETEROGÉNEO

se aplica a las reacciones donde los reactantes y los productos están en **diferentes fases**.



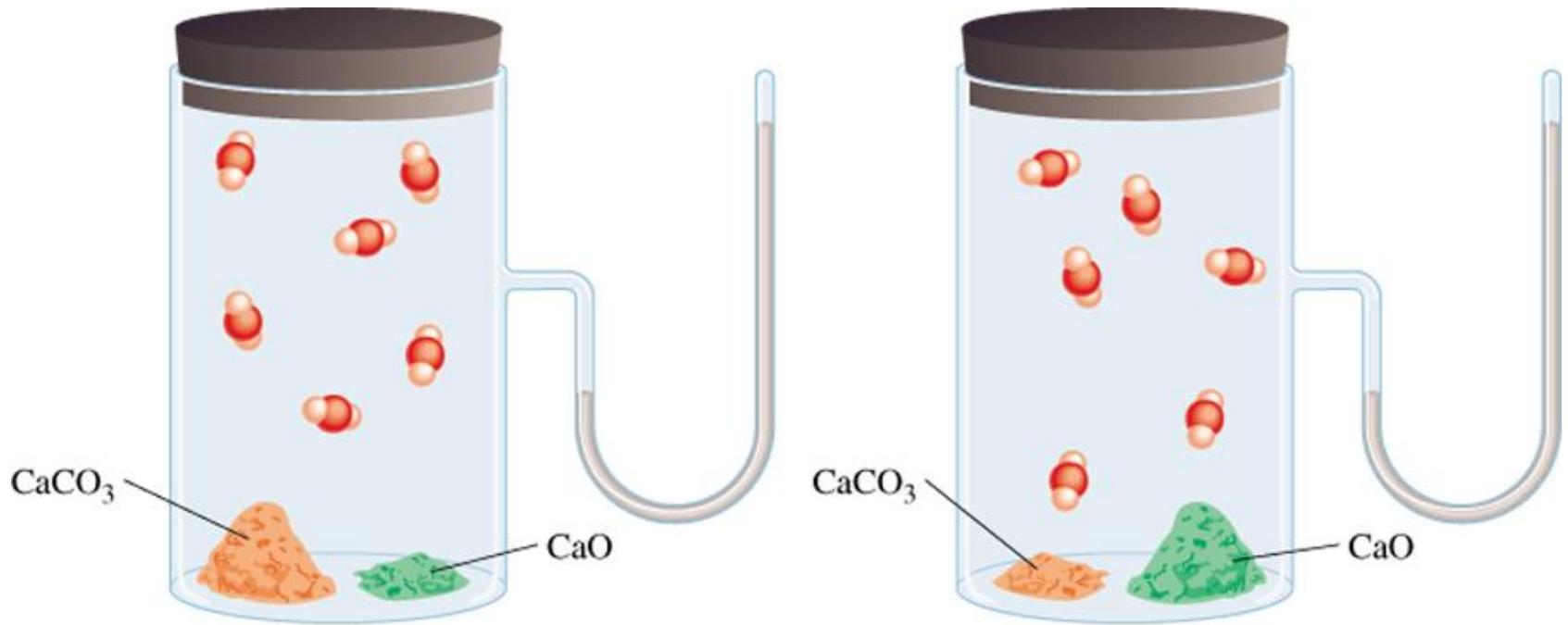
$$K'_c = \frac{[\text{CaO}][\text{CO}_2]}{[\text{CaCO}_3]}$$

$$[\text{CaCO}_3] = \text{constante}$$
$$[\text{CaO}] = \text{constante}$$

$$K_c = [\text{CO}_2] = K'_c \times \frac{[\text{CaCO}_3]}{[\text{CaO}]}$$

$$K_p = P_{\text{CO}_2}$$

La concentración de sólidos y líquidos puros no se considera en la expresión para la constante de equilibrio.



$$P_{\text{CO}_2} = K_p$$

P_{CO_2} no depende de la cantidad de: CaCO_3 o CaO

Considerar el siguiente equilibrio a 295 K:



La presión parcial de cada gas es de 0.265 atm.
Calcule K_p y K_c para la reacción.

$$K_p = P_{\text{NH}_3} P_{\text{H}_2\text{S}} = 0.265 \times 0.265 = 0.0702$$

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

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

$$\Delta n = 2 - 0 = 2 \quad T = 295 \text{ K}$$

$$K_c = 0.0702 \times (0.0821 \times 295)^{-2} = 1.20 \times 10^{-4}$$



$$K'_c = \frac{[C][D]}{[A][B]}$$

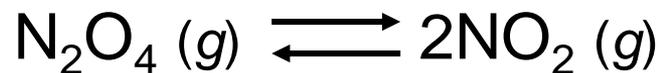
$$K''_c = \frac{[E][F]}{[C][D]}$$



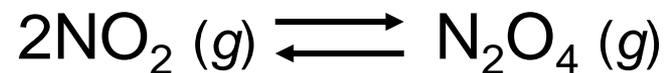
$$K_c = \frac{[E][F]}{[A][B]}$$

$$K_c = K'_c \times K''_c$$

Si una reacción puede ser expresada como la suma de dos o más reacciones, la constante de equilibrio de toda la reacción está dada por el producto de las constantes de equilibrio de cada reacción.



$$K = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} = 4.63 \times 10^{-3}$$



$$K' = \frac{[\text{N}_2\text{O}_4]}{[\text{NO}_2]^2} = \frac{1}{K} = 216$$

Cuando la ecuación de una reacción reversible está escrita en dirección opuesta, la constante de equilibrio se convierte en el recíproco de la constante de equilibrio original.

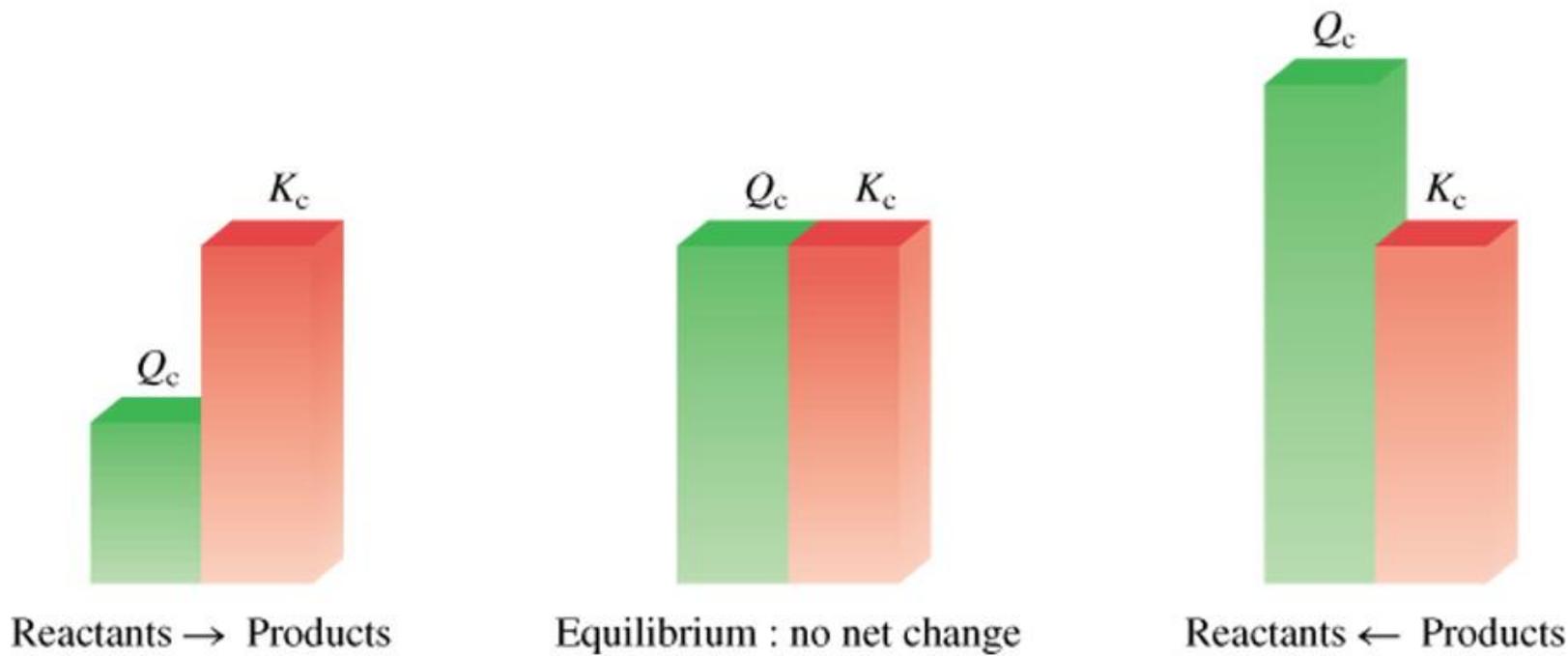
EXPRESIONES DE CONSTANTE DE EQUILIBRIO

1. Las concentraciones de las especies en reacción en la fase condensada se expresan en **Molaridad**. En la fase gaseosa, las concentraciones pueden ser expresadas en **Molaridad** o en presiones, atm, también puede ser en fracciones molares.
2. Las concentraciones de los sólidos puros, líquidos puros y solventes no aparecen en las expresiones de constante de equilibrio.
3. La constante de equilibrio es una cantidad sin dimensiones.
4. Al calcular el valor de la constante de equilibrio, se debe especificar la ecuación balanceada y la temperatura.
5. Si una reacción puede ser expresada como la suma de dos o más reacciones, la constante de equilibrio para toda la reacción está determinada por el producto de las constantes de equilibrio de cada una de las reacciones.

El **COCIENTE DE UNA REACCIÓN** (Q_c) se calcula sustituyendo las concentraciones iniciales de los reactantes y productos en la expresión de la constante de equilibrio (K_c)

Si:

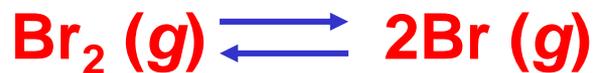
- $Q_c > K_c$ el sistema procede de derecha a izquierda para alcanzar el equilibrio
- $Q_c = K_c$ el sistema se encuentra en equilibrio
- $Q_c < K_c$ el sistema procede de izquierda a derecha para



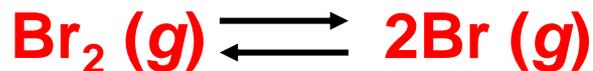
CÁLCULO DE CONCENTRACIONES DE EQUILIBRIO

1. Expresar las concentraciones de equilibrio de todas las especies en términos de las concentraciones iniciales y como una incógnita x , que representa el cambio de concentración.
2. Escribir la expresión de la constante de equilibrio en términos de las concentraciones de equilibrio. Sabiendo el valor de la constante de equilibrio, despejar x .
3. Teniendo el valor de x , calcular las concentraciones de equilibrio de todas las especies.

A 1280°C la constante de equilibrio (K_c) para la reacción



Es de 1.1×10^{-3} . Si las concentraciones iniciales son $[\text{Br}_2] = 0.063 \text{ M}$ y $[\text{Br}] = 0.012 \text{ M}$, calcule las concentraciones de estas especies en equilibrio.



Inicial (M)	0.063	0.012
Cambio (M)	-x	+2x
Equilibrio (M)	0.063 - x	0.012 + 2x

$$K_c = \frac{[\text{Br}]^2}{[\text{Br}_2]} \quad K_c = \frac{(0.012 + 2x)^2}{0.063 - x} = 1.1 \times 10^{-3} \quad \text{Para "x" ...}$$

$$K_c = \frac{(0.012 + 2x)^2}{0.063 - x} = 1.1 \times 10^{-3}$$

$$4x^2 + 0.048x + 0.000144 = 0.0000693 - 0.0011x$$

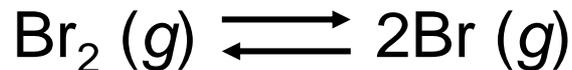
$$4x^2 + 0.0491x + 0.0000747 = 0$$

$$ax^2 + bx + c = 0$$

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

$$x = -0.0105$$

$$x = -0.00178$$



Inicial (M) 0.063 0.012

Cambio (M) -x +2x

Equilibrio (M) 0.063 - x 0.012 + 2x

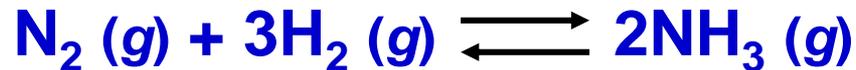
En equilibrio, $[\text{Br}] = 0.012 + 2x = \cancel{-0.009 \text{ M}}$ o 0.00844 M

En equilibrio, $[\text{Br}_2] = 0.062 - x = 0.0648 \text{ M}$

PRINCIPIO DE LE CHÂTELIER

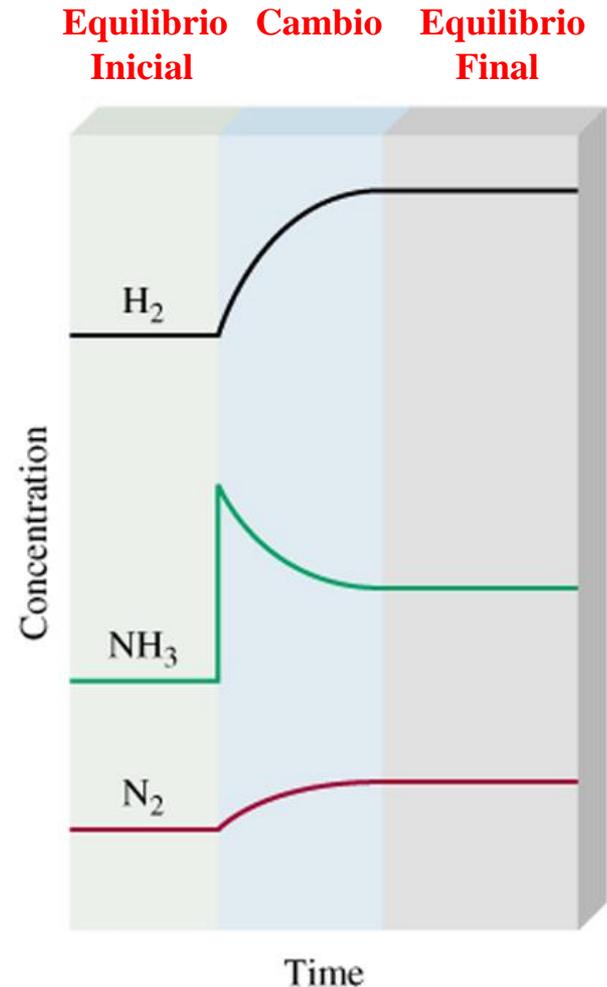
Si una perturbación externa se aplica a un sistema en equilibrio, el sistema se ajusta para que la perturbación se contrarreste parcialmente y el sistema pueda alcanzar una nueva posición de equilibrio.

- **Cambios en la concentración**

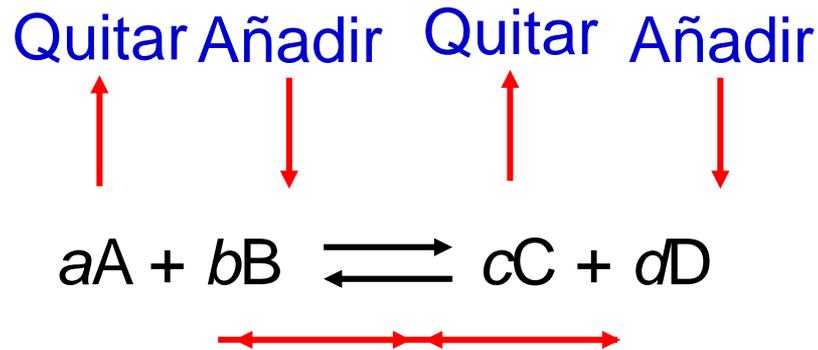


El equilibrio se desplaza hacia la izquierda para disminuir el cambio

↑
Se añade NH₃



- Cambios en la concentración**

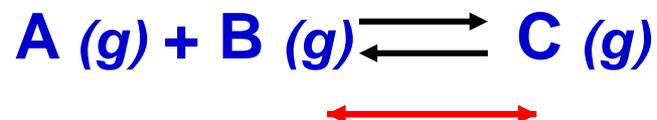


Cambio

Desplazamiento del equilibrio

Aumenta la concentración de producto(s)	izquierda
Decrece la concentración de producto(s)	derecha
Aumenta la concentración de reactante(s)	derecha
Decrece la concentración de reactante(s)	izquierda

• Cambios en volumen y presión



Cambio

Aumenta la presión
Disminuye la presión
Aumenta el volumen
Disminuye el volumen

Desplazamiento del equilibrio

Al lado con menos moles de gas
Al lado con más moles de gas
Al lado con más moles de gas
Al lado con menos moles de gas

- **Cambios en la temperatura**

Cambio

Aumenta la temperatura

Disminuye la temperatura

Rx Exotérmico

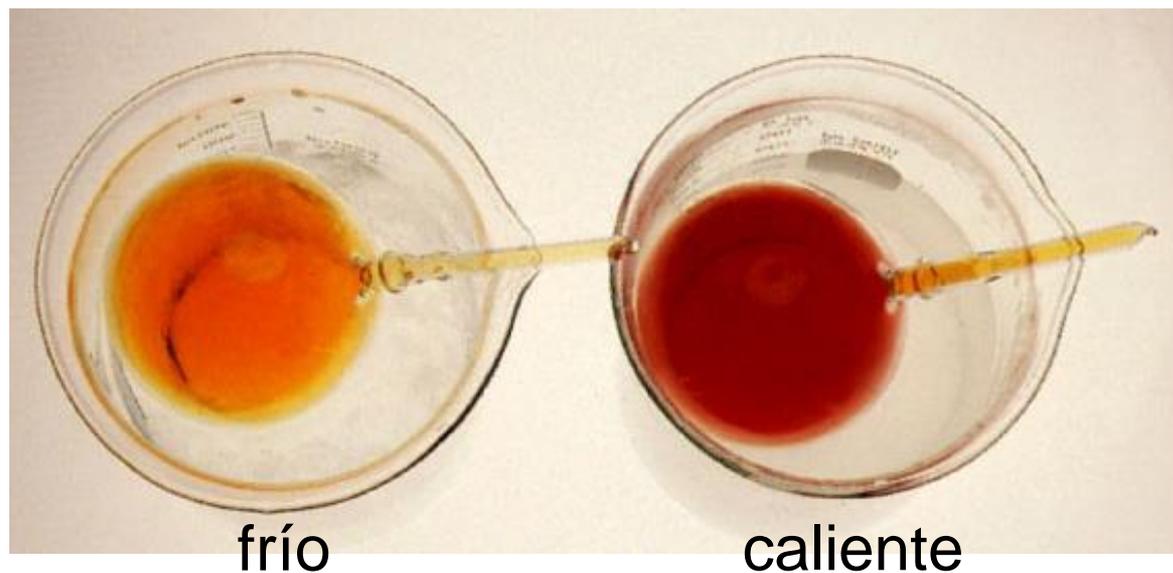
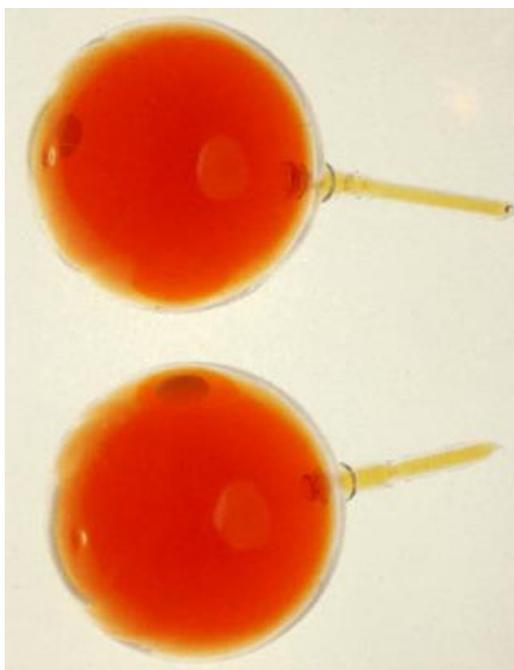
***K* decrece**

***K* aumenta**

Rx Endotérmico

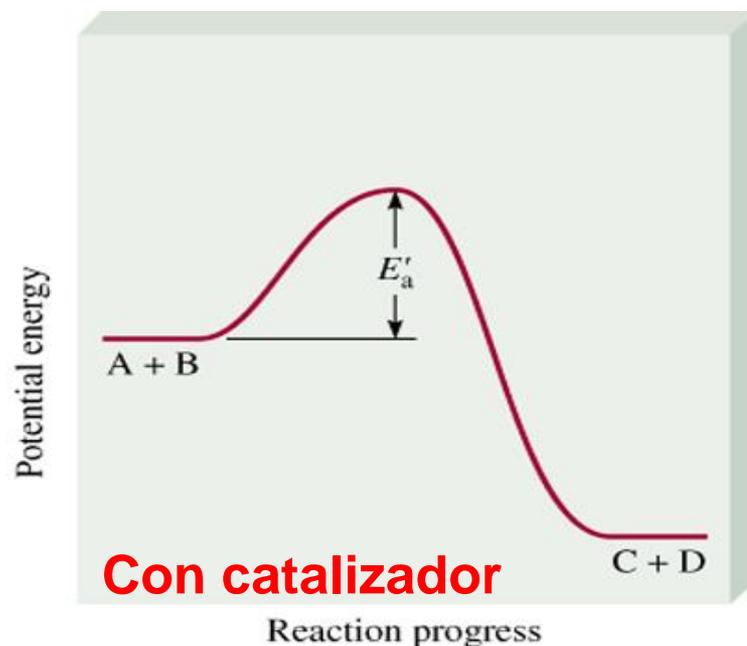
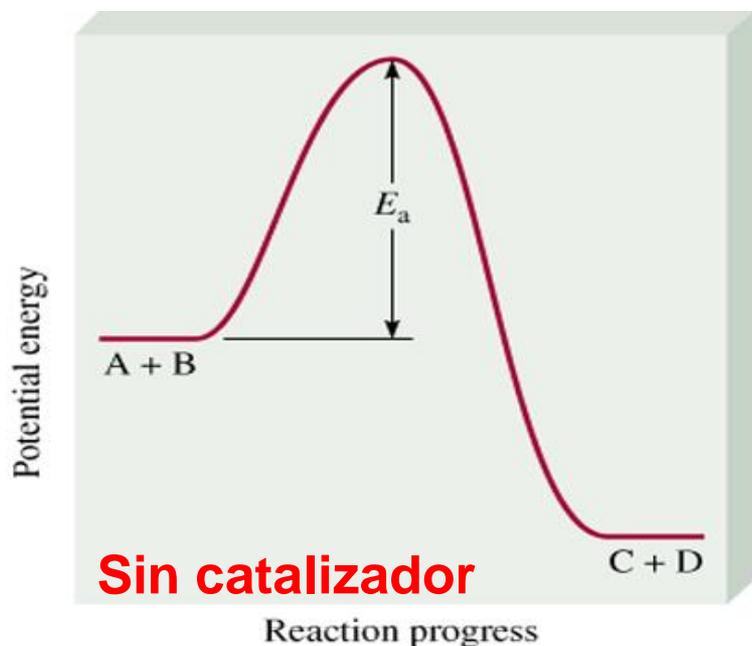
***K* aumenta**

***K* decrece**



- **Añadiendo un catalizador**

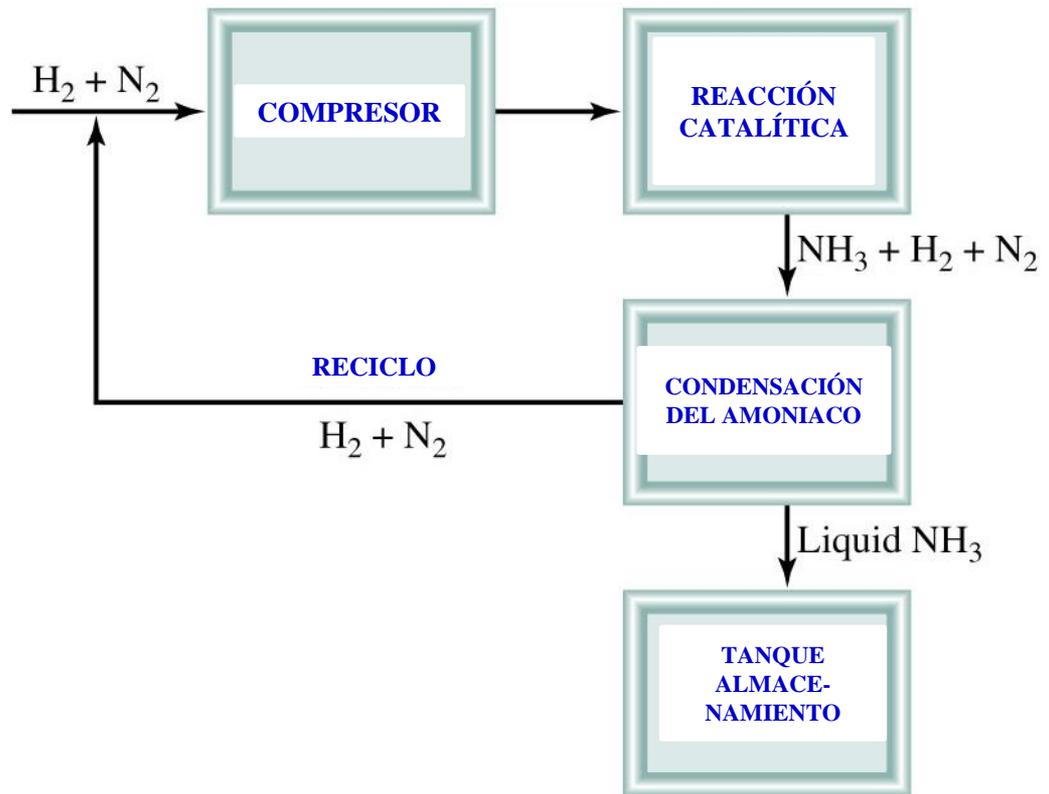
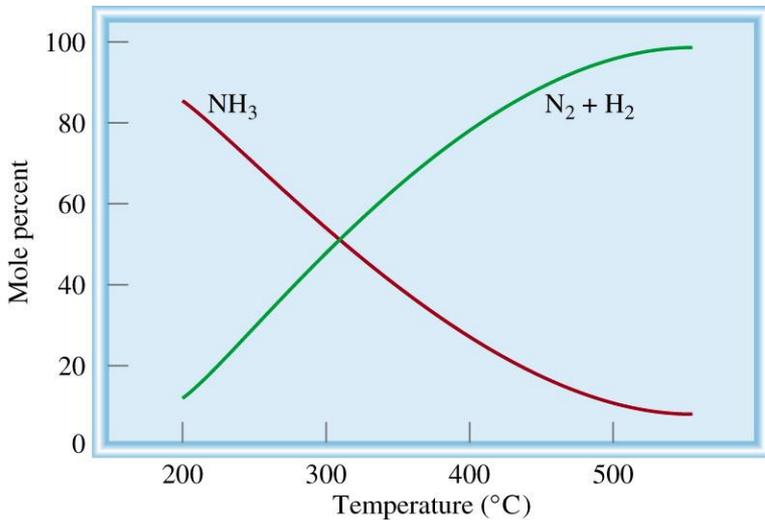
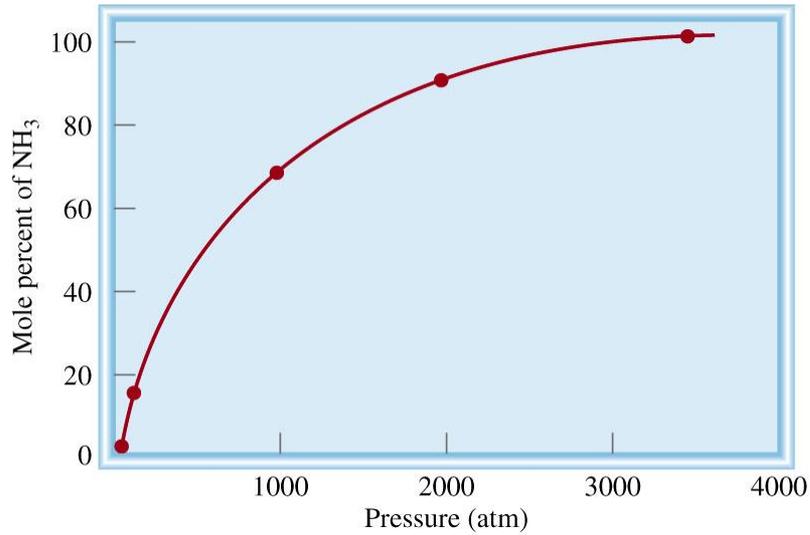
- no cambia el valor de K
- no cambia la posición de un sistema en equilibrio
- el sistema alcanzará más rápido el equilibrio



Un catalizador baja E_a para ambas reacciones.

Un catalizador no cambia la constante de equilibrio ni cambia el equilibrio.

El Proceso Haber: PRODUCCIÓN DE AMONIACO



PERTURBACIONES Y CAMBIOS EN EL SISTEMA DE EQUILIBRIO

<u>Cambio</u>	<u>Desplazamiento del equilibrio</u>	<u>Cambio en la constante de equilibrio</u>	
Concentración	sí		no
Presión	sí		no
Volumen	sí		no
Temperatura	sí		sí
Con catalizador	no		no

ENERGÍA LIBRE, EQUILIBRIO QUÍMICO Y ESPONTANEIDAD DE LAS REACCIONES

PROCESOS FÍSICOS Y QUÍMICOS ESPONTÁNEOS

- Una cascada va hacia abajo.
- Un terrón de azúcar se disuelve en agua.
- A 1 atm, el agua se congela debajo de 0°C y el hielo se derrite arriba de 0°C .
- El calor fluye de un objeto caliente a un objeto frío.
- Un gas se expande en un espacio libre vacío.
- El hierro expuesto al oxígeno y al agua forma óxido.

Espontáneo →

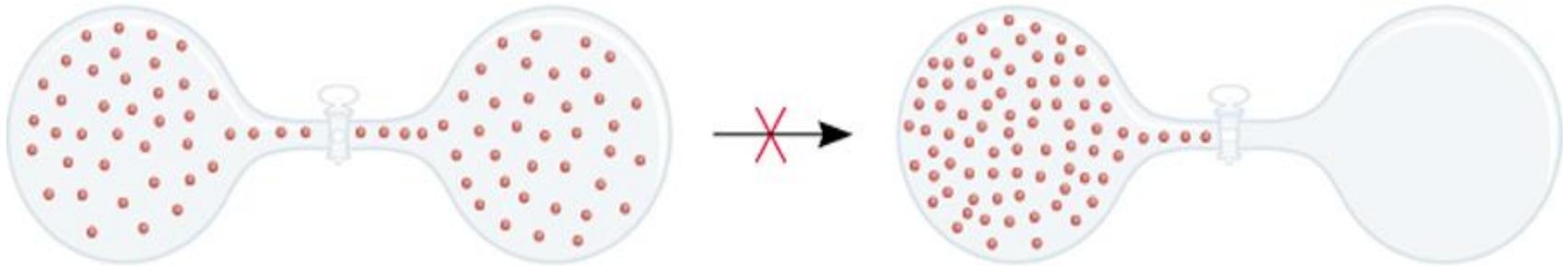
No espontáneo →



Proceso Espontáneo



Proceso no espontáneo



LA ENERGÍA LIBRE y EL EQUILIBRIO QUÍMICO

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

R es la constante de los gases ideales (8.314 J/K•mol).

T es la temperatura absoluta (K).

Q es el cociente de reacción.

CONDICIONES:

$\Delta G < 0$ La reacción es espontánea

$\Delta G > 0$ La reacción no es espontánea, es inducida.

$\Delta G = 0$ La reacción está en equilibrio

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

$$Q = K$$

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

ENERGÍA LIBRE Y EQUILIBRIO QUÍMICO

RELACIÓN ENTRE ΔG° y K PARA PREDECIR LA REACCIÓN

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

K	$\ln K$	ΔG°	Comportamiento del sistema
> 1	Positivo	Negativo	Se favorece la formación de los productos
$= 1$	0	0	Sistema en equilibrio completo.
< 1	Negativo	Positivo	Se desfavorece la formación de productos

$$K = \exp \left[\frac{-\Delta G^\circ}{RT} \right]$$

La energía libre estándar de reacción (ΔG_{rxn}^0) es el cambio de energía libre para una reacción cuando esta ocurre en condiciones estándar.



$$\Delta G_{\text{rxn}}^0 = [c\Delta G_f^0(\text{C}) + d\Delta G_f^0(\text{D})] - [a\Delta G_f^0(\text{A}) + b\Delta G_f^0(\text{B})]$$

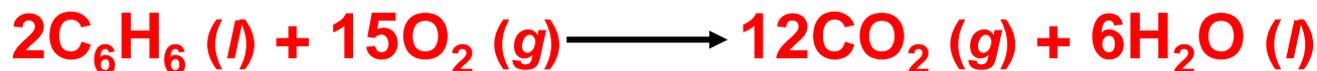
$$\Delta G_{\text{rxn}}^0 = \Sigma n\Delta G_f^0(\text{productos}) - \Sigma m\Delta G_f^0(\text{reactantes})$$

La energía libre estándar de formación (ΔG_f^0) es el cambio de energía libre que ocurre cuando 1 mol del compuesto se forma a partir de sus elementos en condiciones estándar.

La ΔG_f^0 de cualquier elemento químico solo en su forma estable es cero.

Condiciones Estándar	
Estado de la Materia	Estado Estándar
Gas	1 atm pressure
Liquid	Pure liquid
Solid	Pure solid
Elements*	$\Delta G_f^0 = 0$
Solution	1 molar concentration

¿Cuál es el cambio de energía libre estándar para la siguiente reacción química a 25 °C?



$$\Delta G_{\text{rxn}}^0 = \sum n\Delta G_{\text{f}}^0 (\text{productos}) - \sum m\Delta G_{\text{f}}^0 (\text{reactantes})$$

$$\Delta G_{\text{rxn}}^0 = [12\Delta G_{\text{f}}^0 (\text{CO}_2) + 6\Delta G_{\text{f}}^0 (\text{H}_2\text{O})] - [2\Delta G_{\text{f}}^0 (\text{C}_6\text{H}_6)]$$

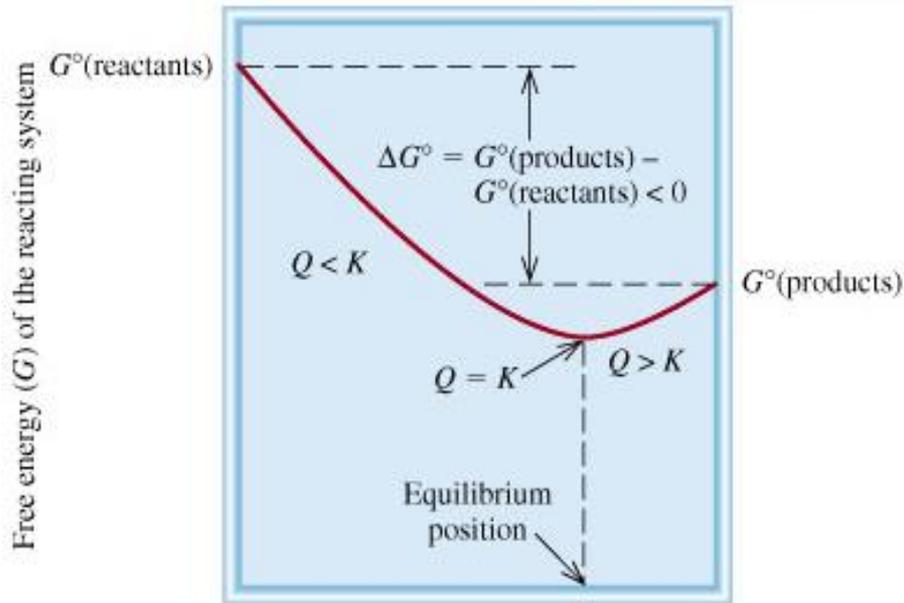
$$\Delta G_{\text{rxn}}^0 = [12(-394.4) + 6(-237.2)] - [2(124.5)] = -6405 \text{ kJ}$$

¿Es la reacción espontánea a 25 °C?

$$\Delta G^0 = -6405 \text{ kJ} < 0$$

Sí es espontánea la reacción química

ENERGÍA LIBRE CONTRA EL AVANCE DE REACCIÓN

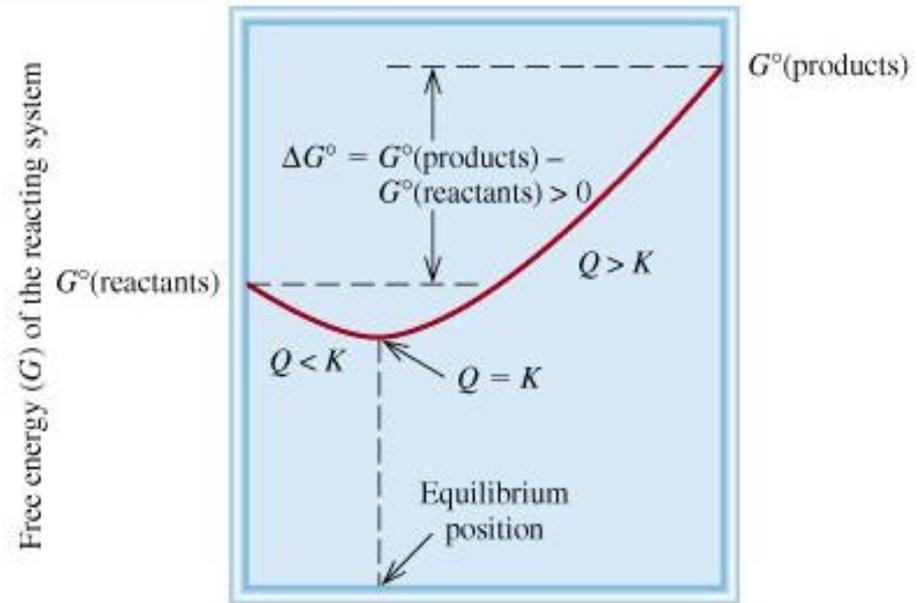


REACTANTES
PUROS

AVANCE DE
LA REACCIÓN

PRODUCTOS
PUROS

$$\Delta G^\circ < 0$$



REACTANTES
PUROS

AVANCE DE
LA REACCIÓN

PRODUCTOS
PUROS

$$\Delta G^\circ > 0$$

Espontaneidad de Reacciones Redox

$$\Delta G = -nFE_{\text{cell}} \quad \Delta G^0 = -nFE_{\text{cell}}^0$$

n = número de moles de electrones en la reacción

$$F = 96,500 \text{ C/mol}$$

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

Si: $\Delta G=0$

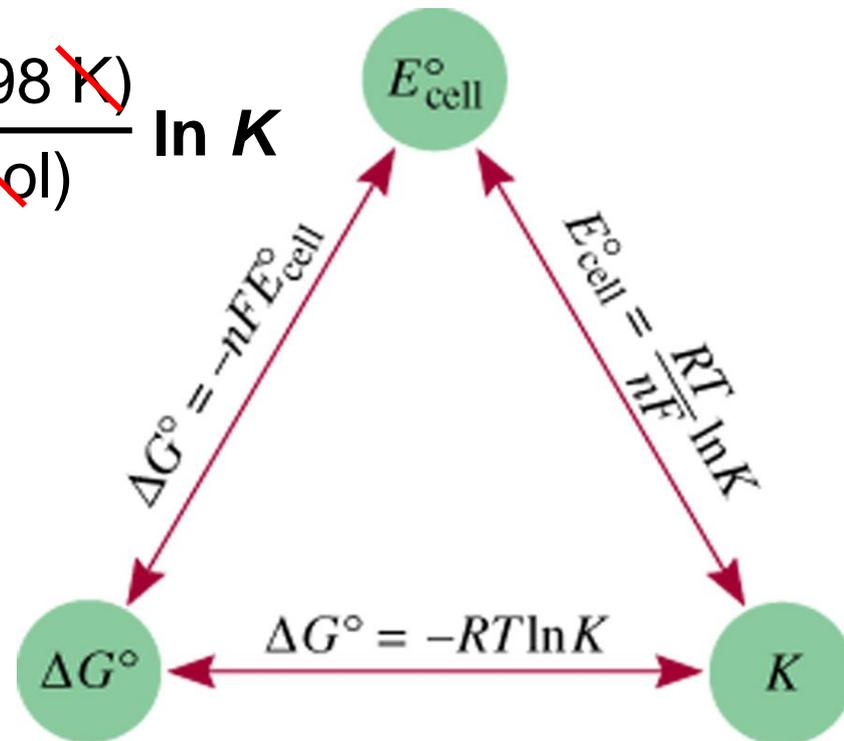
$$\Delta G^0 = -RT \ln K = -nFE_{\text{cell}}^0$$

$$E_{\text{cell}}^0 = \frac{RT}{nF} \ln K = \frac{(8.314 \text{ J/K}\cdot\text{mol})(298 \text{ K})}{n (96,500 \text{ J/V}\cdot\text{mol})} \ln K$$

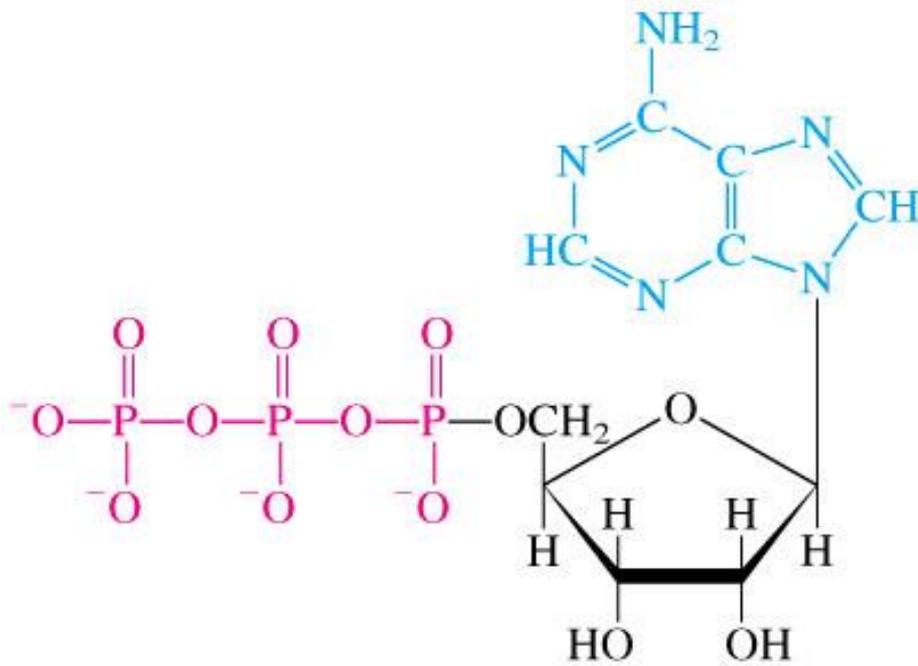
a 25 °C

$$E_{\text{cell}}^0 = \frac{0.0592}{n} \log K$$

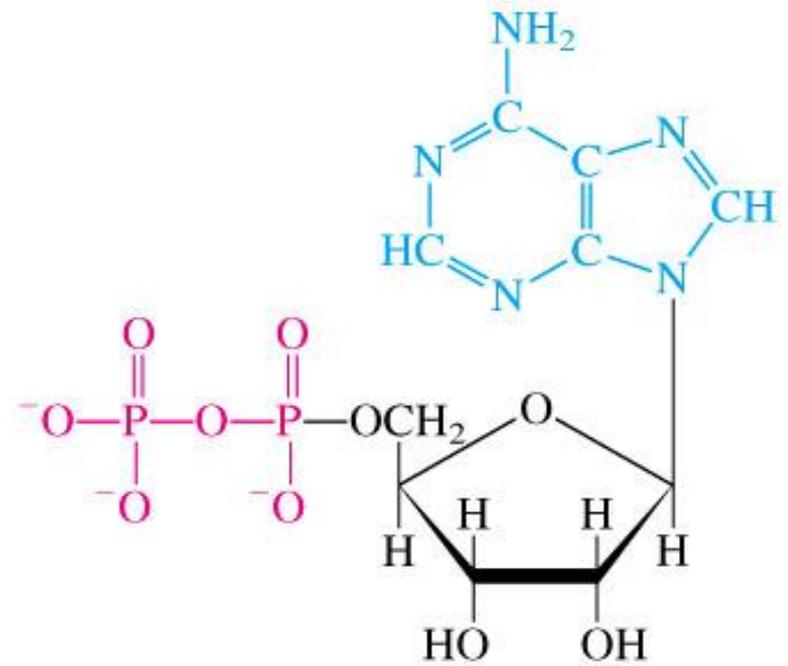
$$K = \log \left[\frac{n E_{\text{celda}}^0}{0.0592} \right]$$



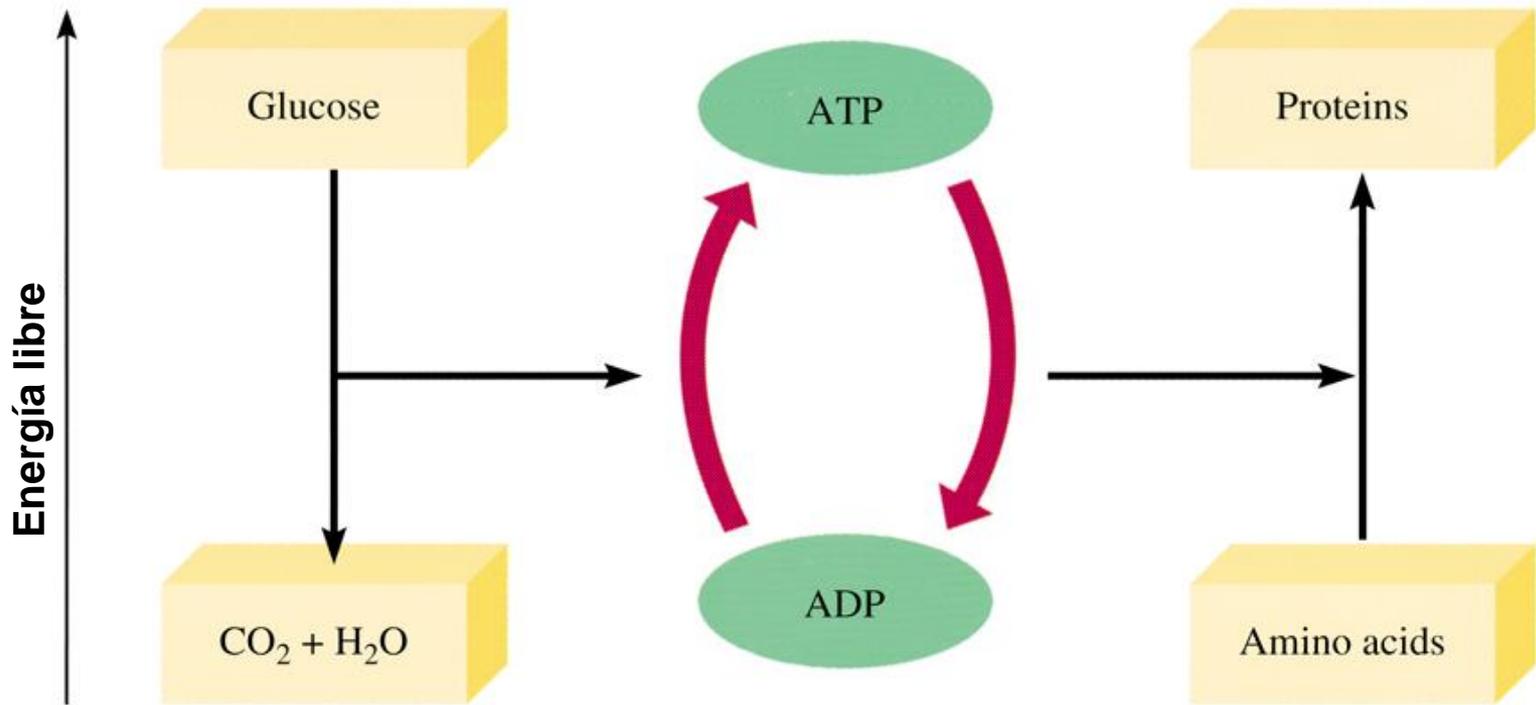
La estructura del ATP y del ADP en formas ionizadas



Adenosine triphosphate
(ATP)



Adenosine diphosphate
(ADP)



$$\Delta G^0 = +29 \text{ kJ}$$

$$K < 1$$

Se desfavorece la formación del producto



$$\Delta G^0 = -2 \text{ kJ}$$

$$K > 1$$

Se favorece la formación de productos

Calcule el cambio de energía libre en la siguiente reacción química a 25°C, con los datos indicados:



Presión: 4 atm

4 atm

4 atm

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

$$Q_p = \frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{H}_2}^3 P_{\text{N}_2}} = \frac{(4)^2}{(4)^3 (4)} = 0,0625$$

$$\Delta G = -33000 \text{ J} + 8,314 \text{ (J/mol xK)} \times 298 \text{ K} \times \ln 0,0625$$

$$\Delta G = -39869 \text{ J} = 39,9 \text{ kJ} < 0 \rightarrow \text{Reacción ESPONTANEA}$$