

Tema 1 Estequiometría

¿Cuánto se produce?
¿Cuánto reacciona?

Tema 12 Termoquímica

¿Desprende o absorbe calor?
¿Cuánto calor?
Criterio de espontaneidad
¿En qué dirección se produce?

Tema 13 Cinética

¿Cómo de rápido va?
¿Cómo acelerarla?

Tema 15 Equilibrio

¿Cuándo se alcanza?
¿Cómo modificarlo?



Reacciones Químicas

Tema 16: Eq. ácido-base

Tema 17: Eq. solubilidad

Tema 18: Eq. redox

TEMA 15.- EQUILIBRIO QUÍMICO.

1. INTRODUCCIÓN.
2. NATURALEZA DEL EQUILIBRIO QUÍMICO.
3. EQUILIBRIOS HOMOGÉNEOS Y HETEROGÉNEOS.
4. ECUACIÓN DE EQUILIBRIO Y CONSTANTE DE EQUILIBRIO.
5. DEDUCCIÓN TERMODINÁMICA DE LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO.
6. PREDICCIÓN DE DESPLAZAMIENTOS DE EQUILIBRIOS.

1.- INTRODUCCIÓN

Equilibrio \Rightarrow [reactivos] y [productos] constantes en el tiempo.

Todo sistema reaccionante finaliza en un estado en equilibrio.

2.- NATURALEZA DEL EQUILIBRIO QUÍMICO

Generalizaciones:

- ✓ Tiene carácter dinámico



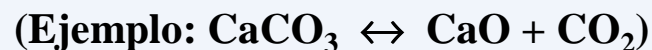
(a nivel molecular en el equilibrio ocurre tanto el proceso directo como el inverso. Ambos a la misma velocidad)

- ✓ Los sistemas tienden espontáneamente a estados de equilibrio.
- ✓ La naturaleza y propiedades del estado de equilibrio son las mismas, no importa cual sea la dirección desde la cual se ha alcanzado.



2.- NATURALEZA DEL EQUILIBRIO QUÍMICO

✓ El estado de equilibrio representa el balance de dos tendencias: la de las moléculas a asumir el estado de mínima energía y la tendencia hacia un caos molecular o entropía máximos.



Constante de equilibrio (gases y disoluciones ideales)



Concentraciones iniciales (M)		Concentraciones en equilibrio (M)		Relación de concentraciones en equilibrio	
[NO ₂]	[N ₂ O ₄]	[NO ₂]	[N ₂ O ₄]	[NO ₂]/[N ₂ O ₄]	[NO ₂] ² /[N ₂ O ₄]
0.000	0.670	0.0547	0.643	0.0851	4.65x10 ⁻³
0.050	0.446	0.0457	0.448	0.1020	4.66x10 ⁻³
0.030	0.500	0.0475	0.491	0.0967	4.60x10 ⁻³
0.040	0.600	0.0523	0.594	0.0880	4.60x10 ⁻³
0.800	0.000	0.0204	0.0898	0.2270	4.63x10 ⁻³

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

2.- NATURALEZA DEL EQUILIBRIO QUÍMICO

Para la reacción general: $aA + bB \leftrightarrow cC + dD$

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

$\left\{ \begin{array}{l} - \text{Si } K > 1 \Rightarrow \text{equilibrio desplazado a la derecha} \\ - \text{Si } K < 1 \Rightarrow \text{equilibrio desplazado a la izquierda} \end{array} \right.$

3.- EQUILIBRIOS HOMOGÉNEOS Y HETEROGÉNEOS

EQUILIBRIOS HOMOGÉNEOS

Las especies que intervienen en la reacción tienen igual fase:



$$K_c = [NO_2]^2 / [N_2O_4]$$

(las concentraciones en mol/l)

$$K_p = P^2(NO_2) / P(N_2O_4)$$

(las concentraciones en atm)

Relación entre K_c y K_p

Para el equilibrio: $aA (g) + bB (g) \leftrightarrow cC (g) + dD (g)$ $K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$

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

3.- EQUILIBRIOS HOMOGÉNEOS Y HETEROGÉNEOS

EQUILIBRIOS HETEROGÉNEOS

Las especies que intervienen en la reacción tienen distinta fase



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

$$[\text{Sólidos}] = \text{constante} \Rightarrow K'_c[\text{CaCO}_3]/[\text{CaO}] = K_c = [\text{CO}_2]$$

$$K_p = P(\text{CO}_2)$$

[Líquidos] = constante

EQUILIBRIOS MÚLTIPLES



$$K'_c$$



$$K_c''$$



$$K_c = K'_c \cdot K_c''$$

“Si una reacción se puede expresar como la suma de dos o más reacciones, la constante de equilibrio para la reacción global viene dada por el producto de las constantes de equilibrio de las reacciones individuales”.

4.- ECUACIÓN DE EQUILIBRIO Y CONSTANTE DE EQUILIBRIO

LA FORMA DE K LA ECUACIÓN DE EQUILIBRIO



$$K_c$$



$$K_c' = 1/K_c$$



$$K_c'' = (K_c)^2$$

RELACIÓN ENTRE CINÉTICA QUÍMICA Y EQUILIBRIO QUÍMICO



Reacción directa (paso elemental): $v_d = k_d[A][B]^2$

Reacción inversa (paso elemental): $v_i = k_i[AB_2]$

$$\text{Equilibrio} \Rightarrow v_d = v_i \quad K_c = k_d/k_i$$

5.- DEDUCCIÓN TERMODINÁMICA DE LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO

$$\Delta G_f^0 = \Delta H_f^0 - T\Delta S_f^0$$

$$G = H - TS$$

$$H = E + PV \Rightarrow G = E + PV - TS$$

$$dG = dE + PdV + VdP - TdS - SdT$$

$$\text{Si } P = \text{cte} \Rightarrow dE = dQ - PdV$$

$$\text{Si el proceso es reversible} \Rightarrow dQ = TdS$$

$$dG = TdS - VdP + PdV + VdP - TdS - SdT$$

$$\text{Si } T = \text{cte} \Rightarrow dG = VdP$$

Para un mol (minúsculas):

$$dg = (RT/P) dP$$

integrando entre los límites g^0 y g para dg y entre P^0 y P para $(RT/P) dP$

$$g - g^0 = RT \ln P/P^0 = RT \ln P$$

5.- DEDUCCIÓN TERMODINÁMICA DE LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO

Para la reacción global:



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

$$\text{En el equilibrio} \Rightarrow \Delta G = 0 \Rightarrow \Delta G^0 = - RT \ln K_p$$

$$K = \exp(-\Delta G^0/RT)$$

$$\text{Si } \Delta G^0 < 0 \Rightarrow K > 1 \quad (\text{reacción } \rightarrow)$$

$$\text{Si } \Delta G^0 > 0 \Rightarrow K < 1 \quad (\text{reacción } \leftarrow)$$

$$\text{Como } \Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$

Entonces

$$K = \exp(\Delta S^0/R) \exp(-\Delta H^0/RT)$$

6.- PREDICCIÓN DE DESPLAZAMIENTOS EN EQUILIBRIOS

CÁLCULO DE LAS CONCENTRACIONES DE EQUILIBRIO

Problema n°

EFFECTOS EXTERNOS SOBRE LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO

Principio de LeChatelier

Efectos de la concentración

Para el sistema:

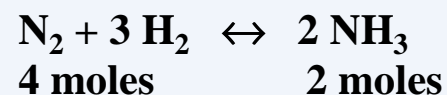


¿Cómo evoluciona el sistema si en el equilibrio se modifica la concentración de alguna de las especies?

6.- PREDICCIÓN DE DESPLAZAMIENTOS EN EQUILIBRIOS

Efecto de la presión

Un aumento de la presión hace que un equilibrio (en el que intervienen gases) se desplace hacia el lado de la ecuación en el que existan menos moles de gases.



Alta presión

Baja presión

Efecto de la temperatura



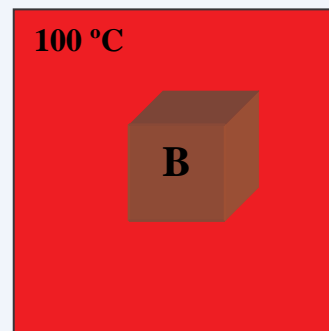
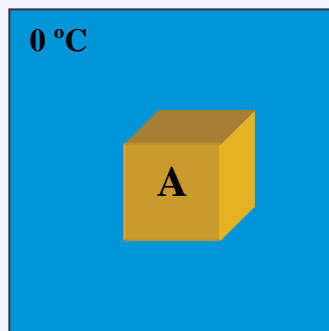
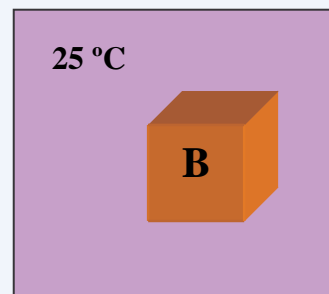
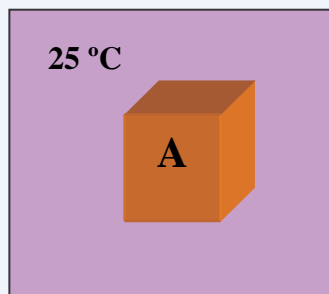
$$\Delta H_0 = 57,1 \text{ kJ}$$

6.- PREDICCIÓN DE DESPLAZAMIENTOS EN EQUILIBRIOS

Efecto de la temperatura



$$\Delta H_0 = 57,1 \text{ kJ}$$



Equilibrios en sistemas no ideales

Actividad \Rightarrow concentración efectiva

	EQUILIBRIO QUÍMICO	EQ. ÁCIDO-BASE	EQ. SOLUBILIDAD	EQ. REDOX
Reacción general	$aA + bB \leftrightarrow cC + dD$			
Especies químicas	cualesquiera			
Cociente de reacción	$Q = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$ <p> Q < K: a la derecha Q = K: sist. En equilibrio Q > K: a la izquierda </p>			
Constante de equilibrio	$K = \frac{[C]_{eq}^c [D]_{eq}^d}{[A]_{eq}^a [B]_{eq}^b}$ <p> Equilibrio: Q = K K >> 1: predominan Prod K << 1: predominan Reac </p>			
Factores afectan EQ. Ppio. Le Chatelier	<ul style="list-style-type: none"> - Temperatura - Concentración - Presión 			
Criterio de espontaneidad	$\Delta G = \Delta G^\ominus + RT \ln K$ $\Delta G < 0$			