

Tema 6: Equilibrio químico.

- Equilibrio en las reacciones químicas.
- Constante de equilibrio.
- Propiedades de las constantes de equilibrio.
- Constantes de equilibrio K_c y K_p .
- Equilibrio en mezclas heterogéneas.
- Evolución de la reacción antes del equilibrio: cociente de reacción Q .
- Factores que afectan al equilibrio: principio de Le Chatelier.
- Variación de la constante de equilibrio con la temperatura: ecuación de Van't Hoff
- Espontaneidad, energía libre y equilibrio químico.
- Ejemplos de equilibrios.

Equilibrio dinámico.

- **Presión de vapor:**

Cuando un líquido se evapora en un recipiente cerrado al cabo de un tiempo las moléculas de vapor se condensan a la misma velocidad que se evaporan las de líquido. Aunque las moléculas siguen pasando de líquido a vapor y viceversa la presión de vapor permanece constante.

- **Solubilidad:**

Cuando un soluto se disuelve llega un momento en el que la velocidad de disolución del soluto se iguala la de cristalización del soluto disuelto. La concentración de soluto disuelto permanece constante, aunque parte del soluto sigue disolviéndose y algo del soluto disuelto sigue cristalizando.

- **Reacción química:**



El equilibrio se alcanza cuando se igualan las velocidades de reacción en un sentido y en otro.

Constante de equilibrio.

- La reacción de formación del metanol a partir del óxido de carbono e hidrógeno es un proceso reversible. Mientras se forma metanol:



- también hay parte del metanol que se está descomponiendo:



- Inicialmente ocurre la reacción directa pero en cuanto se forma el etanol también empieza a transcurrir la reacción opuesta.
- Al principio las velocidades de formación y descomposición varían hasta que a una determinada composición del sistema ambas velocidades se igualan. Los componentes del sistema alcanzan un equilibrio dinámico en el que sus concentraciones permanecen constantes.

Esto se expresa con la **doble barra de reacción** :



- Las concentraciones que cada compuesto alcanza en el equilibrio dependen de muchos factores, entre ellas las concentraciones iniciales.

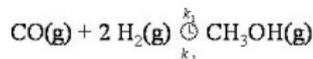
Constante de equilibrio.

TABLE 16.1 Three Approaches to Equilibrium in the Reaction^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)
Experiment 1			
Initial amounts, mol	1.000	1.000	0.000
Equilibrium amounts, mol	0.911	0.822	0.0892
Equilibrium concentrations, mol/L	0.0911	0.0822	0.00892
Experiment 2			
Initial amounts, mol	0.000	0.000	1.000
Equilibrium amounts, mol	0.753	1.506	0.247
Equilibrium concentrations, mol/L	0.0753	0.151	0.0247
Experiment 3			
Initial amounts, mol	1.000	1.000	1.000
Equilibrium amounts, mol	1.380	1.760	0.620
Equilibrium concentrations, mol/L	0.138	0.176	0.0620

The concentrations printed in blue are used in the calculations in Table 16.2.

^aReaction carried out in a 10.0-L flask at 483 K.



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

$K_{c(1)} =$	1.19 M^{-1}	0.596 M^{-1}	14.2 M^{-2}
$K_{c(2)} =$	2.17 M^{-1}	1.09 M^{-1}	14.2 M^{-2}
$K_{c(3)} =$	2.55 M^{-1}	1.28 M^{-1}	14.2 M^{-2}

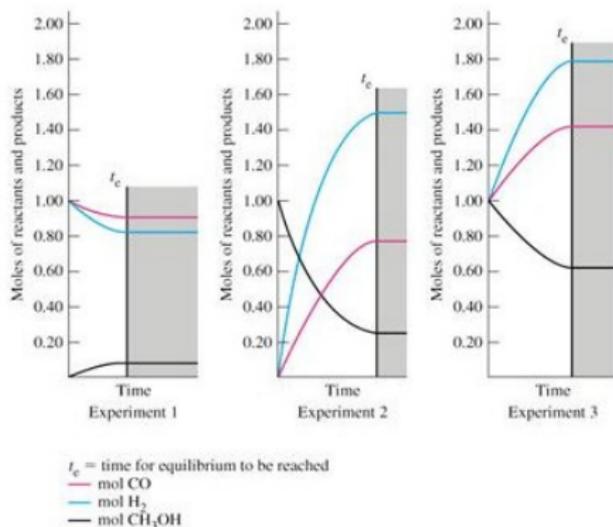
- Las concentraciones en el equilibrio de los compuestos no son nulas y varían en función de sus valores iniciales.
- Ajuste empíricos conducen a que las concentraciones en equilibrio cumplen con la regla de: $K_{eq} = \frac{[\text{CH}_3\text{OH}]}{[\text{H}_2]^2 [\text{CO}]} = 14,2$
- K_{eq} varía en función de la temperatura y presión. Permite conocer las concentraciones de cada sustancia en el equilibrio.

Constante de equilibrio.

- Por ejemplo si se sabe que: $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1,56 \text{ M}$ y $[\text{CO}] = 1,03 \text{ M}$ entonces la concentración de H_2 es la que cumple:

$$K_{eq} = \frac{[\text{CH}_3\text{OH}]}{[\text{H}_2]^2 [\text{CO}]} = 14,2 = \frac{1,56}{[\text{H}_2]^2 \cdot 1,03} \Rightarrow [\text{H}_2] = 0,322 \text{ M}$$

- En los tres casos el tiempo empleado para alcanzar el equilibrio es distinto (cinética).



Constante de equilibrio.

- En la expresión rigurosa de la constante de equilibrio se usan las actividades de los compuestos y no las concentraciones.
- Para una reacción genérica:



la constante de equilibrio tiene la forma (con K_{eq} adimensional):

$$K_{eq} = \frac{a_A^a a_B^b \dots}{a_C^c a_D^d \dots}$$

- Si A, B, C y D son compuestos disueltos en agua tendremos:

$K_{eq} = \frac{[A/c_0]^a [B/c_0]^b \dots}{[C/c_0]^c [D/c_0]^d}$ donde los c_0 son las unidades de la concentración (**moles/litro**).

- Si A es un sólido, B es un gas, C es un compuesto disuelto en agua y D es el disolvente agua entonces: $K_{eq} = \frac{[P_B/p_0]^b}{[C/c_0]^c}$ donde los p_0 son las unidades de presión (**bar**).

Propiedades de las constantes de equilibrio.

- Todas las reacciones tienen sus constantes de equilibrio, pero en alguna de ellas no se usa. Se supone que la reacción ha evolucionado completamente a productos o no lo ha hecho en absoluto y se han quedado los reactivos sin reaccionar.

TABLE 16.3 Equilibrium Constants of Some Common Reactions

Reaction	Equilibrium constant, K_p
$2 \text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	1.4×10^{83} at 298 K
$\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$	1.9×10^{-23} at 298 K 1.0 at about 1200 K
$2 \text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{SO}_3(\text{g})$	3.4 at 1000 K
$\text{C}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$	1.6×10^{-21} at 298 K 10.0 at about 1100 K

- Un valor muy grande de K_{eq} supone que la reacción transcurre por completo o casi por completo y que los productos son mucho más estables que los reactivos. Un valor muy pequeño nos dice justo lo contrario. Los reactivos son más estables que los productos y la reacción no evoluciona y se queda en reactivos.

Propiedades de las constantes de equilibrio.

- Para la reacción: $a A + b B + \dots \rightleftharpoons c C + d D + \dots$ la constante de equilibrio tiene la forma: $K_{eq} = \frac{[C]^c [D]^d \dots}{[A]^a [B]^b \dots}$
- Si la reacción se escribe en el otro sentido la constante de equilibrio se invierte: $c C + d D + \dots \rightleftharpoons a A + b B + \dots$ haciendo que:

$$K_{eq}^* = \frac{[A]^a [B]^b \dots}{[C]^c [D]^d \dots} = \frac{1}{K_{eq}}$$

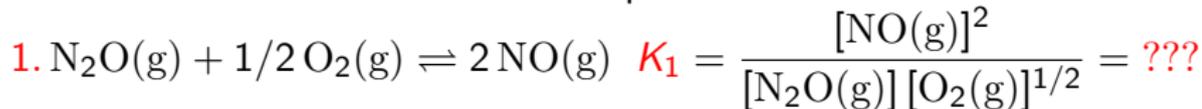
- Cuando la ecuación de la reacción se multiplica por un valor la constante de equilibrio queda elevada a la potencia de ese valor.
 $2a A + 2b B + \dots \rightleftharpoons 2c C + 2d D + \dots$ ya que:

$$K_{eq} = \frac{[C]^{2c} [D]^{2d} \dots}{[A]^{2a} [B]^{2b} \dots} = K_{eq}^2$$

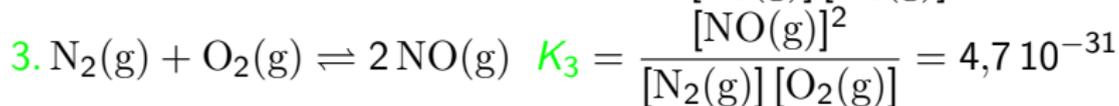
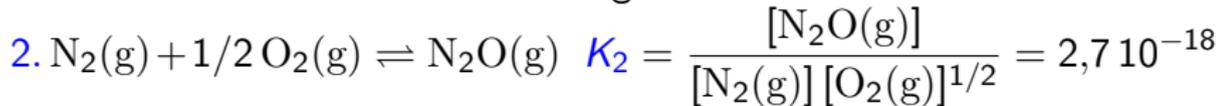
- Cuando la ecuación de la reacción se divide por un valor la K_{eq} queda como la raíz de ese valor. Es decir que según se opere con la ecuación se alcanza la correspondiente transformación de tipo logaritmo en la constante de equilibrio.

Propiedades de las constantes de equilibrio.

- Se desea conocer la constante de equilibrio de la ecuación:



- Se conocen las constantes de las siguiente ecuaciones:



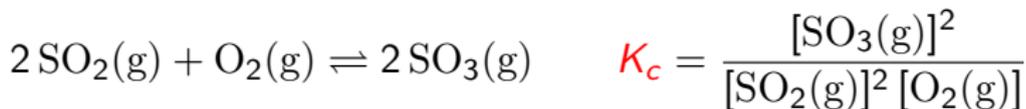
- La ecuación 1 se obtiene haciendo 3 - 2 luego: $K_1 = \frac{K_3}{K_2} = 1,7 \cdot 10^{-13}$
ya que cumple:

$$K_1 = \frac{[\text{NO}(\text{g})]^2}{[\text{N}_2\text{O}(\text{g})] [\text{O}_2(\text{g})]^{1/2}} = \frac{K_3}{K_2} = \frac{\frac{[\text{NO}(\text{g})]^2}{[\text{N}_2(\text{g})] [\text{O}_2(\text{g})]}}{\frac{[\text{N}_2\text{O}(\text{g})]}{[\text{N}_2(\text{g})] [\text{O}_2(\text{g})]^{1/2}}}$$

Constantes de equilibrio K_c y K_p .

- Para una reacción con compuestos gaseosos se puede usar la concentración (equilibrio en términos de K_c) o las presiones parciales (equilibrio en términos de K_p). Para pasar de una a otra se usa la ecuación de los gases ideales: $[c] = \frac{n}{V} = \frac{P}{RT}$

- Por ejemplo:



- $K_c = \frac{P_{\text{SO}_3(\text{g})}^2}{P_{\text{SO}_2(\text{g})}^2 P_{\text{O}_2(\text{g})}} (RT)^{-(2-2-1)} = K_p (RT)$

$$K_p = K_c (RT)^{-1}$$

- Si a 1000 K $K_c = 2,8 \cdot 10^2$ entonces $K_p = 3,4$.

- En general: $K_p = K_c (RT)^{\Delta ng} = K_c (RT)^{ng_{\text{productos}} - ng_{\text{reactivos}}}$

Equilibrio en mezclas heterogéneas.

- Conviene generalizar el estudio de las reacciones químicas en situaciones más reales: reacciones heterogéneas en varias fases, como por ejemplo sólidos o líquidos puros con solutos disueltos y gases.
- En estos casos hay que saber que la actividad de los sólidos y líquidos puros es la unidad por lo que las constantes de equilibrio no contienen términos de concentraciones para las fases sólidas o líquidas puras. En la constante de equilibrio sólo aparecen términos cuyos reactivos que puedan variar su presión parcial o concentración hasta alcanzar el equilibrio.

Equilibrio en mezclas heterogéneas.

- En la reacción: $C(s) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2(g)$
- las constantes de equilibrio son:

$$K_c = \frac{[CO(g)][H_2(g)]}{[H_2O(g)]} \quad K_p = \frac{P_{CO(g)} P_{H_2(g)}}{P_{H_2O(g)}}$$

por lo que: $K_c = K_p (R T)^{-(2-1)=-1}$

- En la reacción heterogénea de descomposición de la caliza:



- Las constantes de equilibrio son:

$$K_c = [CO_2(g)]; \quad K_p = P_{CO_2(g)}; \quad K_c = K_p (R T)^{-(1-0)} = K_p (R T)^{-1}$$

- Las constantes y el equilibrio no dependen de la cantidad de sólido que haya, aunque no puede ser nula ya que sino no habría reacción.

Equilibrio en mezclas heterogéneas.

- En la reacción heterogénea de equilibrio líquido-vapor del agua:



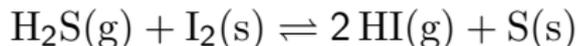
- Las constantes de equilibrio son:

$$K_c = [\text{H}_2\text{O}(g)] \quad K_p = P_{\text{H}_2\text{O}(g)}$$

$$K_c = K_p (R T)^{-(1-0)} = K_p (R T)^{-1}$$

Las constantes y el equilibrio no dependen de la cantidad de líquido que haya, aunque no puede ser nula ya que sino no habría reacción.

- Calcula la K_p y K_c a 60°C de la reacción:



si las presiones parciales en el equilibrio son:

$$P_{\text{HI}(g)} = 3,65 \cdot 10^{-3} \text{ atm} \quad P_{\text{H}_2\text{S}(g)} = 9,96 \cdot 10^{-1} \text{ atm}$$

$$K_p = \frac{P_{\text{HI}(g)}^2}{P_{\text{H}_2\text{S}(g)}} = 1,36 \cdot 10^{-5}$$

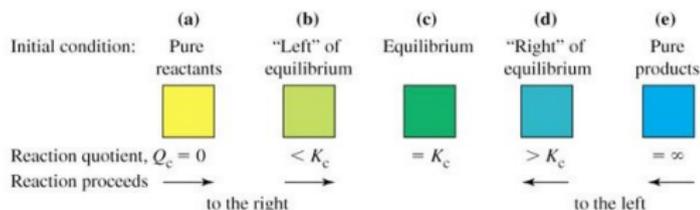
$$K_p = K_c (R T)^{\Delta n} = K_c (R T)^{2-1} = 1,36 \cdot 10^{-5} \cdot 8,32 \cdot 333 = 3,76 \cdot 10^{-2}$$

El cociente de reacción Q.

- Se define el cociente de reacción Q_c o Q_p para una reacción genérica:

$$a A + b B + \dots \rightleftharpoons c C + d D + \dots$$
$$Q_c = \frac{[C]_t^c [D]_t^d \dots}{[A]_t^a [B]_t^b \dots} \quad Q_p = \frac{P_{Ct}^c P_{Dt}^d \dots}{P_{At}^a P_{Bt}^b \dots}$$

- Q es el cociente de las concentraciones o presiones parciales elevadas a sus coeficientes estequiométricos a un tiempo t determinado.
- Cuando las concentraciones o presiones parciales son las del equilibrio entonces: $Q_p = K_p$ $Q_c = K_c$
- Si $Q_p > K_p$ o $Q_c > K_c$ la reacción evoluciona hacia la izquierda, hacia los reactivos. Si $Q_p < K_p$ o $Q_c < K_c$ la reacción evoluciona hacia la derecha, hacia los productos.



El cociente de reacción Q.

- Si se estudia la reacción: $2 \text{H}_2(\text{g}) + \text{CO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$ tenemos

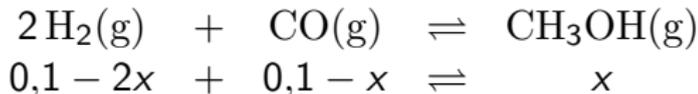
$$\text{que: } K_c = \frac{[\text{CH}_3\text{OH}]}{[\text{H}_2]^2 [\text{CO}]} = 14,2$$

- Cuando las concentraciones iniciales son:

$$[\text{CH}_3\text{OH}] = 0\text{M} \quad [\text{H}_2] = 0,1\text{M} \quad [\text{CO}] = 0,1\text{M}$$

- el cociente de equilibrio es: $Q_c = \frac{[\text{CH}_3\text{OH}]_t}{[\text{H}_2]_t^2 [\text{CO}]_t} = \frac{0}{0,1^2 \cdot 0,1} = 0$

- Entonces $Q_c < K_c$ la reacción transcurre hacia la derecha, los productos:



$$K_c = \frac{x}{(0,1 - 2x)^2 (0,1 - x)} = 14,2 \quad \text{que da } x = 0,00892 \text{ M.}$$

- Las concentraciones en el equilibrio son:

$$[\text{CH}_3\text{OH}] = 0,00892\text{M} \quad [\text{H}_2] = 0,0822\text{M} \quad [\text{CO}] = 0,0911\text{M}$$

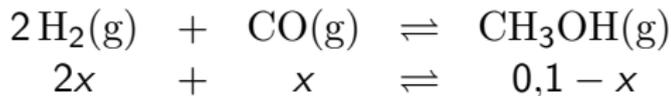
El cociente de reacción Q.

- Cuando las concentraciones iniciales son:



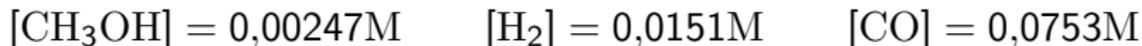
El cociente de equilibrio es: $Q_c = \frac{[\text{CH}_3\text{OH}]_t}{[\text{H}_2]_t^2 [\text{CO}]_t} = \frac{0,1}{0^2 \cdot 0} = \infty$

- Entonces $Q_c > K_c$ la reacción transcurre hacia la izquierda, los reactivos:



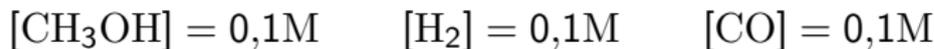
$$K_c = \frac{0,1 - x}{(2x)^2 x} = 14,2 \quad \text{que da } x = 0,0753 \text{ M.}$$

- Las concentraciones en el equilibrio son:

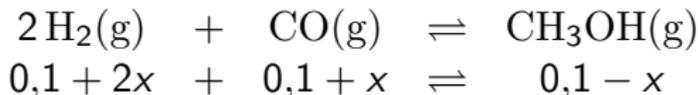


El cociente de reacción Q.

- Cuando las concentraciones iniciales son:

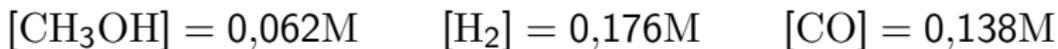


- El cociente de equilibrio es: $Q_c = \frac{[\text{CH}_3\text{OH}]_t}{[\text{H}_2]_t^2 [\text{CO}]_t} = \frac{0,1}{0,1^2 \cdot 0,1} = 100$
- Entonces $Q_c > K_c$ la reacción transcurre hacia la izquierda:

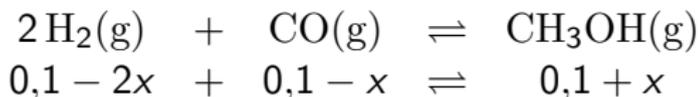


- $K_c = \frac{0,1 - x}{(0,1 + 2x)^2 (0,1 + x)} = 14,2$ que da $x = 0,038 \text{ M}$.

- Las concentraciones en el equilibrio son:



- Si se hubiera estimado mal el sentido de la reacción se pondría:

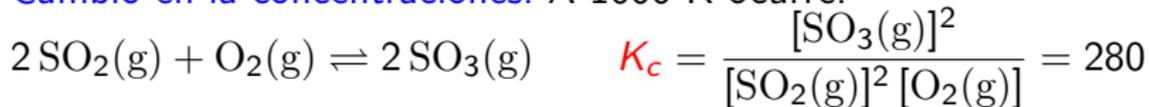


- $K_c = \frac{0,1 + x}{(0,1 - 2x)^2 (0,1 - x)} = 14,2$ que da $x = -0,038$, con lo que se corregiría el mal sentido previsto inicialmente.

Principio de Le Chatelier.

- Si se modifica la P,T o las concentraciones de la especie en el equilibrio, el sistema responde con un nuevo equilibrio en el que la *reacción evoluciona amortiguando* parte de la perturbación.

- **Cambio en la concentraciones:** A 1000 K ocurre:



- y en el equilibrio encontramos:

$$[\text{SO}_3(\text{g})] = 0,068\text{M} \quad [\text{SO}_2(\text{g})] = 0,032\text{M} \quad [\text{O}_2(\text{g})] = 0,016\text{M}$$

- Si se perturba el equilibrio añadiendo 1 mol de SO_3 ($V_{\text{tot}}=10 \text{ L}$):

$$[\text{SO}_3(\text{g})]_0 = 0,168\text{M} \quad [\text{SO}_2(\text{g})]_0 = 0,032\text{M} \quad [\text{O}_2(\text{g})]_0 = 0,016\text{M}$$

$$Q_c = \frac{[\text{SO}_3(\text{g})]_t^2}{[\text{SO}_2(\text{g})]_t [\text{O}_2(\text{g})]_t} = \frac{0,168^2}{0,032 \cdot 0,016^2} = 1722$$

- Ya que $Q_c > K_c$ la reacción se despalza hacia los reactivos:

$$K_c = \frac{(0,168 - x)^2}{(0,032 + x)(0,016 + x)^2} = 280$$

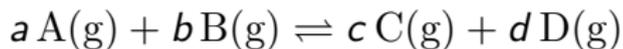
- Al final, en el nuevo equilibrio las concentraciones son:

$$[\text{SO}_3(\text{g})] = 0,146\text{M} \quad [\text{SO}_2(\text{g})] = 0,054\text{M} \quad [\text{O}_2(\text{g})] = 0,027\text{M}$$

Principio de Le Chatelier.

- Cambio en el volumen o la presión. Afectan a reactivos gaseosos principalmente; en los sólidos o líquidos las variaciones son despreciables frente a las de un gas: $P_1 V_1 = P_2 V_2 = n R T$

- Para la reacción:



- $K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} = \frac{n_C^c n_D^d}{n_A^a n_B^b} V^{-\Delta n = -(c+d-a-b)}$

- Si tras el equilibrio V cambia, el factor $V^{-\Delta n}$ de K_c cambia y $\frac{n_C^c n_D^d}{n_A^a n_B^b}$ variará para alcanzar un nuevo producto cte e igual a K_c .

- Con la K_p ocurre algo similar:

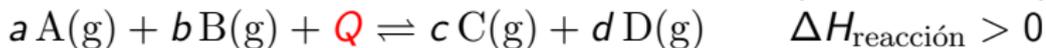
$$K_p = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} = \frac{\chi_C^c \chi_D^d}{\chi_A^a \chi_B^b} P^{\Delta n = c+d-a-b}$$

- Si P varía el factor $P^{\Delta n}$ hace que cambie $\frac{\chi_C^c \chi_D^d}{\chi_A^a \chi_B^b}$ para tener el producto cte en K_p .

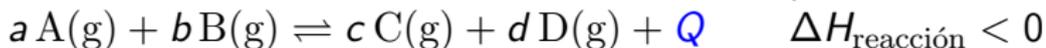
Variación de la K_{eq} con la T: ecuación de Van't Hoff

- **Cambio en la Temperatura:**

Podemos tratar el calor absorbido o desprendido a presión constante como un compuesto de la reacción. De este modo reacciones endotérmicas necesitan calor para producirse ($Q \approx$ reactivo):



- Las reacciones exotérmicas desprenden calor ($Q \approx$ producto)



- Si se aumenta la temperatura el nuevo equilibrio se alcanza cuando la reacción evoluciona hacia productos. Si disminuye la T la reacción evoluciona hacia reactivos.

- La forma rigurosa de tratar este caso es tomar la ecuación:

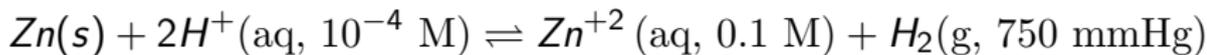
$\log_e \left[\frac{K_{eq}(T_2)}{K_{eq}(T_1)} \right] = -\frac{\Delta H_{\text{reacción}}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$ que nos da la variación de la K_{eq} en función de la T y de $\Delta H_{\text{reacción}}$. El que la constante aumente o disminuya hace que el nuevo equilibrio esté más desplazado hacia productos o reactivos.

Espontaneidad, energía libre y equilibrio químico.

- Para determinar la energía libre de reacción y conocer si una reacción es espontánea hay que hallar $\Delta G = \Delta G^0 + R T \log_e Q$ para unos valores de T, P y Q. (R= 8,32 Jul/(mol K)).
- Para calcular la K en el equilibrio $\Delta G = 0$ y Q pasa a ser K:
 $\Delta G = \Delta G_0 + R T \log_e K = 0 \Rightarrow \Delta G_0 = -R T \log_e K$
- Para deducir la ecuación de Van't Hoff hay que usar $\Delta G_0 = \Delta H_0 - T \Delta S_0$ y considerar que ΔH_0 y ΔS_0 no cambia con T o su cambio no afecta significativamente a ΔG_0 :

$$\log_e K = -\frac{\Delta H_0}{R T} + \frac{\Delta S_0}{R} \Rightarrow \log_e \left[\frac{K_{eq}(T_2)}{K_{eq}(T_1)} \right] = -\frac{\Delta H_0}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

- **Ejemplo 1:** La reacción del zinc con un ácido fuerte:



tiene a 25° C el siguiente cociente de reacción:

$$Q = \frac{[\text{Zn}^{+2}] P_{\text{H}_2}}{[\text{H}^+]^2} = 1,01 \cdot 10^7$$

Para calcular $\Delta G_0 = \Delta H_0 - T \Delta S_0$ hay que considerar que:

- Para el cambio de entalpía estándar sólo interviene el catión de Zinc:

$$\Delta H_0 = \Delta H_0 \text{Zn}^{+2} = -153,9 \text{ kJ/mol}$$

Para el cambio de entropía estándar intervienen todas las especies:

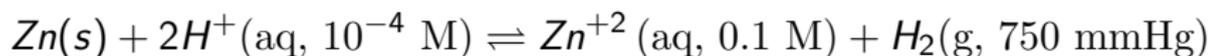
$$\Delta S_0 = S_0 \text{Zn}^{+2} + S_0 \text{H}_2 + S_0 \text{Zn} = -0,0231 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{Con lo que: } \Delta G_0 = \Delta H_0 - T \Delta S_0 = -147,0 \text{ kJ/mol}$$

Espontaneidad, energía libre y equilibrio químico.

- $K = \exp \left\{ -\frac{\Delta G^0}{R T} \right\} = 6,47 \cdot 10^{25}$

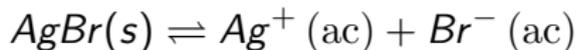
Como $Q < K$ la reacción esta muy desplazada hacia la izquierda y evolucionará hacia productos.



- La energía libre con esas presiones parciales y concentraciones queda: $\Delta G = \Delta G_0 + R T \log_e Q = -107,1 \text{ kJ}$ Es decir $\Delta G < 0$ con lo que la reacción espontánea.
- Para saber como quedan las concentraciones en equilibrio hay que evaluar el desplazamiento hacia productos de los reactivos:

$$K = 6,47 \cdot 10^{25} = \frac{(0,1 - x) \cdot ((750/760) \cdot 1,013 + x \cdot 8,32 \cdot 298)}{(0,0001 - x)^2}$$

- **Ejemplo 2:** La reacción de solubilidad del Bromuro de plata es:



tiene a 25° C la siguiente ΔG_0 :

$$\Delta G_0 = \Delta G_0 \text{Ag}^+(\text{ac}) + \Delta G_0 \text{Br}^-(\text{ac}) - \Delta G_0 \text{AgBr}(s) =$$

$$77,1 - 104,0 + 96,9 = 70,0 \text{ kJ/mol}$$

$$\frac{70000}{$$

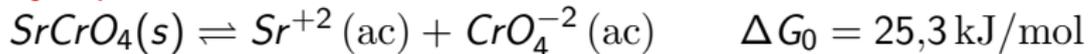
- $K = E^{-8,32 \cdot 298} = 5 \cdot 10^{-13}$ esta constante se llama constante del producto de solubilidad K_{ps} .

- **Ejemplo 3:** Los cambios de presión o concentración pueden ser decisivos en ΔG :



- En cambio si $P_{\text{NH}_3} = 0,1 \text{ atm} = P_{\text{HCl}}$: $\Delta G = \Delta G_0 + R T \log_e Q = 13 \text{ kJ} + 8,32 \text{ kJ/mol/K} \cdot 298 \text{ K} \cdot \log_e (0,1)^2 = -8,9 \text{ kJ/mol}$ se hace espontáneo hacia los productos.

- **Ejemplo 4:** Para la reacción a 25° C:



- En cambio si $[\text{Sr}^{+2}] = 0,001 \text{ M} = [\text{CrO}_4^{-2}]$ entonces: $\Delta G = \Delta G_0 + R T \log_e Q = 25,3 + 8,32 \cdot 298 \log_e (0,001)^2 = -8,9 \text{ kJ/mol}$ se hace espontáneo hacia los productos.
- Cuando las concentraciones de los iones sean menores que 0.06 molar la sal se disuelve y si son mayores no:
 $\Delta G = \Delta G_0 + R T \log_e Q = 25,3 + 8,32 \cdot 298 \cdot \log_e (0,06)^2 = 0$

Espontaneidad, energía libre y equilibrio químico.

- La ecuación $\Delta G_0 = -R T \log_e K$ permite conocer la constante de reacción a partir de la variación de la energía libre. Por ejemplo si $\Delta G_0 = -20 \text{ kJ/mol} = -R T \log_e K$

entonces:

$$\log_e K = 8,06 \quad K = 3186$$

y por tanto la reacción empieza a estar volcada hacia los productos; si $\Delta G_0 < -20 \text{ kJ/mol}$ lo estará todavía más.

- Si por el contrario

$$\Delta G_0 = 20 \text{ kJ/mol} = -R T \log_e K$$

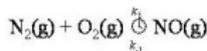
$$\log_e K = -8,06 \quad K = 3,186 \cdot 10^{-4}$$

y por tanto la reacción empieza a estar volcada hacia los reactivos; si $\Delta G_0 > 20 \text{ kJ/mol}$ lo estará todavía más.

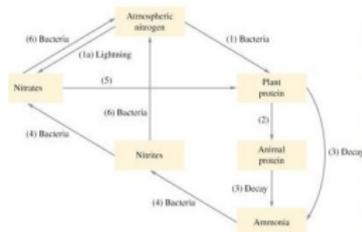
- Se puede concluir que en el equilibrio, si $-20 \text{ kJ/mol} < \Delta G_0 < 20 \text{ kJ/mol}$ hay cantidades significativas de reactivos y productos, $\Delta G_0 > 20 \text{ kJ/mol}$ hay únicamente reactivos y si $\Delta G_0 < -20 \text{ kJ/mol}$ hay únicamente productos.

Ejemplos de equilibrios.

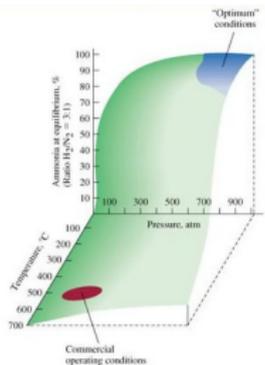
- El NO se forma a partir de nitrógeno y oxígeno a las altas T que se producen en la descarga de un rayo.



$$K_p = 4.7 \cdot 10^{-31} \text{ at } 298\text{K} \text{ and } 1.3 \times 10^{-4} \text{ at } 1800\text{K}$$



- La formación del amoníaco mejora a altas T y P.



The optimum conditions are only for the equilibrium position and do not take into account the *rate* at which equilibrium is attained.