

Tema 5: Equilibrio químico

- Concepto.
- Equilibrio y energía libre.
- Sistemas gaseosos.
- Ley de velocidad.
- Ley de acción de masas.
- Equilibrios heterogéneos.
- Aplicaciones de la constante de equilibrio.
- Cociente de reacción.
- Cambio de condiciones y equilibrio: Principio de Le Chatelier.

Equilibrio Material

Equilibrio material: Equilibrio de un sistema en el que no se producen reacciones químicas globales ni transferencia neta de materia.

Se puede clasificar en:

Equilibrio químico (de reacción): Equilibrio respecto de la transformación de unas especies en otras.

Equilibrio de fases: Equilibrio respecto al transporte de materia de una fase a otra.

Equilibrio Químico

Esto significa que para una reacción



A escala macroscópica: las concentraciones de todos los reactivos y productos permanecen constantes en el tiempo.

A escala microscópica (molecular): las velocidades de las reacciones directa e inversa son iguales (equilibrio dinámico).

Tipos de equilibrio Químico

Veremos los siguientes equilibrios químicos:

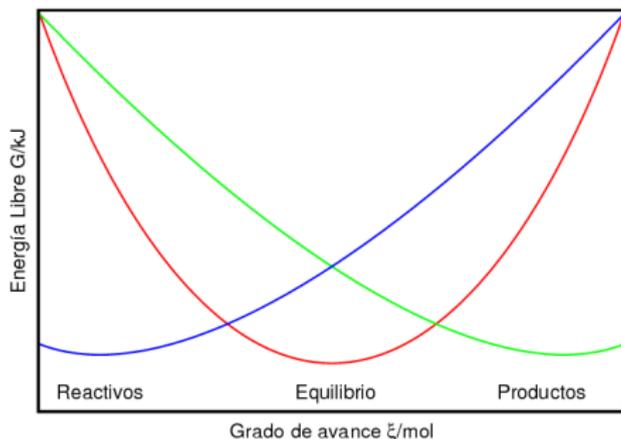
Reacciones ácido-base.

Equilibrios de solubilidad y de formación de complejos.

Reacciones de oxidación-reducción

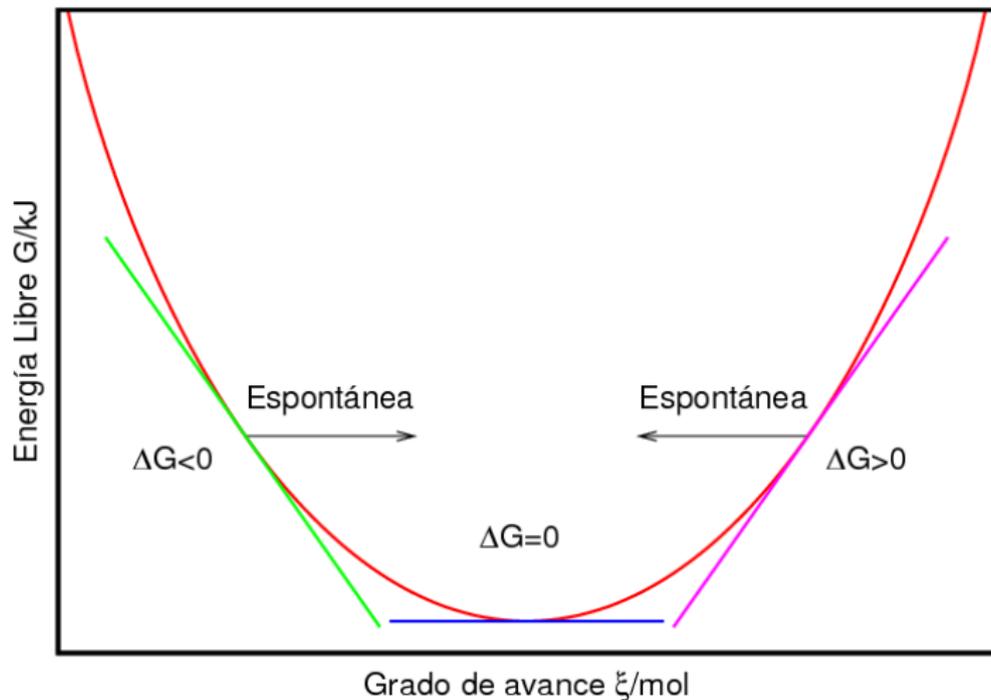
Equilibrio Termodinámico

La condición termodinámica de espontaneidad de un proceso en un sistema a P y T constantes se expresa en términos de la **energía libre de Gibbs**:



P y T constantes			
Proceso	Espontáneo	Equilibrio	imposible
ΔG	< 0	$= 0$	> 0

Equilibrio Termodinámico



Potencial químico

Potencial químico μ_i : Aumento de energía libre por mol de sustancia añadida (o por mol de avance de la reacción).

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_j} = \mu_i^0 + RT \ln a_i$$

Propiedad intensiva que depende de la **actividad, a_i , o fugacidad, f_i** , de la especie i , relacionada con la concentración según (para sistemas ideales):

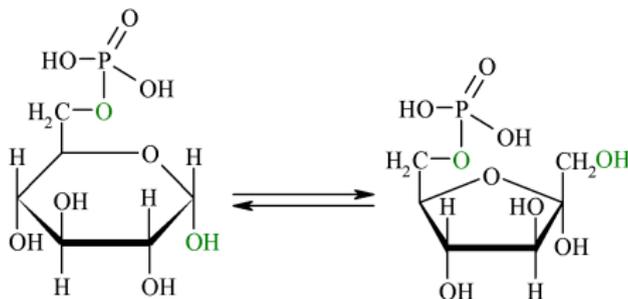
Gases $a_i = f_i = p_i/p^\circ$ ($p^\circ = 1 \text{ bar}$)

Líquidos $a_i = [i]/c^\circ$ ($c^\circ = 1 \text{ M}$)

Sólido o líquido puro $a_i = [i]/[i]_0 \approx 1 \rightarrow \mu_i = \mu_i^0$

Equilibrio Termodinámico: ejemplo

Ejemplo: La Reacción de isomerización entre la glucosa-6-fosfato (**R**ectivo) y la fructosa-6-fosfato (**P**roducto) está catalizada por la Glucosa-6-fosfato isomerasa:

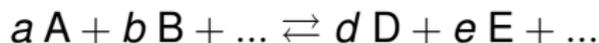


Cálculo de ΔG de la reacción:

$$G = n_P \mu_P + n_R \mu_R = (n_P^0 + \xi) \mu_P + (n_R^0 - \xi) \mu_R$$
$$\Delta_r G = \frac{\partial G}{\partial \xi} = \mu_P - \mu_R = \Delta_r G^0 + RT \ln \frac{a_P}{a_R}$$

Energía libre de una reacción

- La variación de energía libre de una sistema reactivo:



es:

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

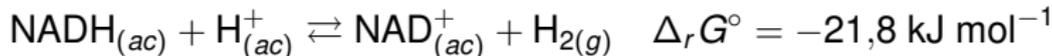
donde Q_r es el **cociente de la reacción**:

$$Q = \frac{a_D^d a_E^e \dots}{a_A^a a_B^b \dots} = \prod_i a_i^{\nu_i}$$

- Nótese que es una magnitud **adimensional**.

Ejemplo

Ejemplo: Consideremos la reacción biológica a 37 °C en la que interviene el coenzima dinucleótido de nicotinamida adenina (NAD⁺), presente en la vitamina B3 y cuya función principal es el intercambio de electrones e hidrogeniones en la producción de energía de todas las células:



En los sistema biológicos la concentración de H^+ es del orden de 10^{-7} M , consideraremos por simplicidad que $[\text{NADH}] \simeq [\text{NAD}^+]$ y que $P_{\text{H}_2} = 1 \text{ bar}$

Cálculo de $\Delta_r G$:

$$\begin{aligned} \Delta_r G &= \Delta_r G^\circ + RT \ln \frac{a_{\text{H}_2} a_{\text{NAD}^+}}{a_{[\text{NADH}]} a_{\text{H}^+}} = -21,8 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \\ &+ 8,3145 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kJ}}{\text{K mol}} \cdot 310 \text{ K} \ln \frac{1 \cdot a_{\text{NAD}^+}}{a_{[\text{NADH}]} \cdot 10^{-7}} = +19,7 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \end{aligned}$$

Condición de equilibrio

- En el equilibrio $\Delta_r G = 0 \text{ kJ mol}^{-1}$:

$$\begin{aligned}\Delta_r G &= \Delta_r G^\circ + RT \ln Q \\ 0 &= \Delta_r G^\circ + RT \ln Q_{\text{eq}} \\ \ln Q_{\text{eq}} &= -\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\end{aligned}$$

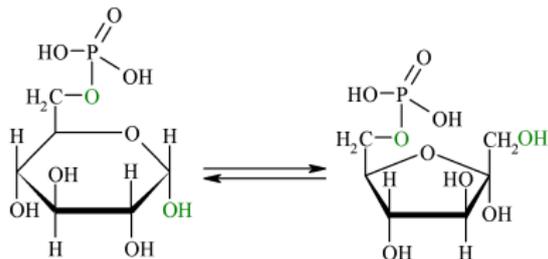
- Que nos permite definir la **constante de equilibrio**:

$$K_{\text{eq}, T} \equiv Q_{\text{eq}} = e^{-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}} = \prod_i (a_i^{\nu_i})_{\text{eq}}$$

- Nótese que es una magnitud **adimensional**.

Ejemplo

Ejemplo: Calculemos la composición en equilibrio de la reacción a 25 °C:



Datos: La energía libre de la reacción en condiciones normales es $\Delta_r G^\circ = +1,7 \text{ kJ mol}^{-1}$.

$$\begin{aligned} K_{\text{eq}, T} &= \frac{a_P}{a_R} = \frac{[P]}{[R]} = e^{-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}} \\ &= e\left(-\frac{1700 \text{ J mol}^{-1}}{8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 298 \text{ K}}\right) = 0,50 \end{aligned}$$

Así, la fracción de moléculas de fructosa-6-fosfato en equilibrio es:

$$f = \frac{[P]}{[R] + [P]} = \frac{0,50[R]}{[R] + 0,50[R]} = \frac{1}{3}$$

Significado de $K_{\text{eq}, T}$

Constante de equilibrio: **Ley de acción de masas.**

$$K_{\text{eq}, T} \equiv Q_{\text{eq}} = e^{-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}} = \prod_i (a_i^{\nu_i})_{\text{eq}}$$

Magnitud **adimensional.**

Valor muy pequeño: En el equilibrio [Reactivos] \gg [Productos].

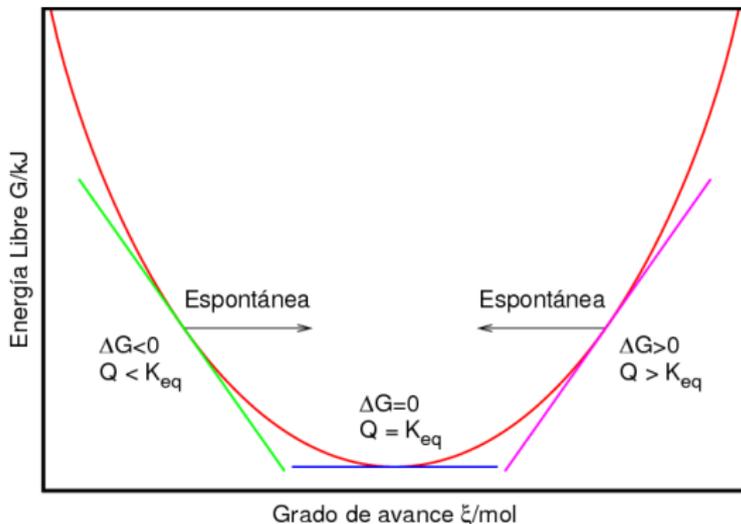
Valor muy grande: En el equilibrio [Reactivos] \ll [Productos].

Valor intermedio: En el equilibrio [Reactivos] \sim [Productos].

Evolución espontánea hacia el equilibrio

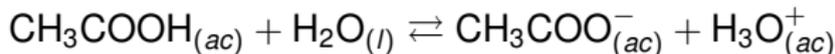
Como ya hemos visto:

$$\left. \begin{aligned} \Delta_r G &= \Delta_r G^\circ + RT \ln Q \\ 0 &= \Delta_r G^\circ + RT \ln K_{\text{eq}} \end{aligned} \right\} \Delta_r G = RT \ln \frac{Q}{K_{\text{eq}}}$$



Equilibrio homogéneo

Disoluciones:



$$K_{eq,T} = \frac{a_{\text{CH}_3\text{COO}^-,eq} \cdot a_{\text{H}_3\text{O}^+,eq}}{a_{\text{CH}_3\text{COOH},eq} \cdot a_{\text{H}_2\text{O},eq}}$$

- En este caso todas las actividades se obtienen a partir de las molaridades.

$$a_{\text{CH}_3\text{COO}^-,eq} = [\text{CH}_3\text{COO}^-]/c^\circ$$

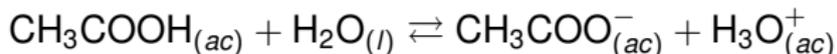
$$a_{\text{H}_3\text{O}^+,eq} = [\text{H}_3\text{O}^+]/c^\circ$$

$$a_{\text{H}^+,eq} = [\text{H}^+]/c^\circ$$

$$a_{\text{H}_2\text{O},eq} = 1$$

Equilibrio homogéneo: Disoluciones

Disoluciones:



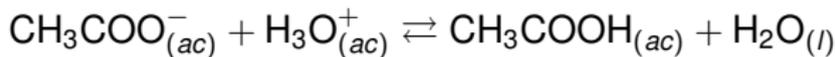
La expresión anterior se reduce a la expresión en función de las concentraciones

$$K_c = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{eq} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{eq}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{eq}}$$

- Donde las concentraciones son **molaridades** sin incluir unidades, consecuencia de utilizar un patrón de referencia.
- Como la actividad del disolvente es 1, no aparecen los disolventes
- K_c es adimensional.

Relación con la ecuación estequiométrica inversa

Si escribimos la ecuación estequiométrica de la reacción inversa



La expresión de la constante de equilibrio K_c en función de las concentraciones es

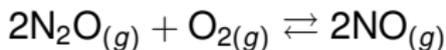
$$K'_c = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{eq}}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{eq} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{eq}}$$

Relación:

$$K'_c = \frac{1}{K_c}$$

Equilibrio homogéneo: Gases

Gases:



En este caso,

$$K_{eq,T} = \frac{a_{\text{NO},eq}^2}{a_{\text{N}_2\text{O},eq}^2 \cdot a_{\text{O}_2,eq}}$$

- Las actividades se obtienen a partir de las presiones parciales.

$$\left. \begin{aligned} a_{\text{NO},eq} &= p_{\text{NO},eq}/p^\circ \\ a_{\text{N}_2\text{O},eq} &= p_{\text{N}_2\text{O},eq}/p^\circ \\ a_{\text{O}_2,eq} &= p_{\text{O}_2,eq}/p^\circ \end{aligned} \right\} K_p = \frac{p_{\text{NO},eq}^2}{p_{\text{N}_2\text{O},eq}^2 \cdot p_{\text{O}_2,eq}}$$

- Donde las presiones se miden en **bar** sin incluir unidades, consecuencia de utilizar un patrón de referencia.
- K_p es adimensional.

Equilibrio homogéneo: Gases

Relación entre K_c y K_p : Si suponemos un comportamiento ideal para los gases:

$$p_{i,eq} = \frac{n_{i,eq}}{V} RT = [i]_{eq} RT$$

de tal manera que se puede obtener la relación entre K_c y K_p

$$\begin{aligned} K_p &= \frac{p_{\text{NO},eq}^2}{p_{\text{N}_2\text{O},eq}^2 \cdot p_{\text{O}_2,eq}} = \frac{([\text{NO}]_{eq} RT)^2}{([\text{N}_2\text{O}]_{eq} RT)^2 \cdot ([\text{O}_2]_{eq} RT)} \\ &= \frac{[\text{NO}]_{eq}^2}{[\text{N}_2\text{O}]_{eq}^2 \cdot [\text{O}_2]_{eq}} (RT)^{2-(2+1)} = K_c (RT)^{-1} \end{aligned}$$

En general

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n_{\text{gas}}}$$

$$\Delta n_{\text{gas}} = n_{\text{gas, Productos}} - n_{\text{gas, Reactivos}}$$

con $R = 0,082 \text{ atm L K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

Equilibrio heterogéneo



$$K_{eq,T} = \frac{a_{\text{CO},eq} \cdot a_{\text{H}_2,eq}}{a_{\text{C},eq} \cdot a_{\text{H}_2\text{O},eq}}$$

$$K_p = K_{eq,T} = \frac{p_{\text{CO},eq} \cdot p_{\text{H}_2,eq}}{p_{\text{H}_2\text{O},eq}}$$

$$K_c = \frac{[\text{CO}]_{eq} \cdot [\text{H}_2]_{eq}}{[\text{H}_2\text{O}]_{eq}} \quad \text{con } K_p = K_c RT$$

- En las constantes no aparecen las concentraciones de líquidos y sólidos **puros**, como consecuencia de que su actividad vale 1.

Dependencia de $K_{eq,T}$ con la temperatura

Como ya hemos visto

$$\ln K_{eq,T} = -\frac{\Delta_r G_T^\circ}{RT} \longleftrightarrow K_{eq,T} = e^{-\frac{\Delta_r G_T^\circ}{RT}}$$

Para obtener la dependencia con la temperatura, utilizaremos la definición de $\Delta G_T = \Delta H_T - T\Delta S_T$

$$\ln K_{eq,T} = -\frac{\Delta_r H_T^\circ}{R} \frac{1}{T} + \frac{\Delta_r S_T^\circ}{R} \simeq -\frac{\Delta_r H_{298}^\circ}{R} \frac{1}{T} + \frac{\Delta_r S_{298}^\circ}{R}$$

Podemos eliminar $\Delta_r S^\circ$ si consideramos dos experimentos a temperaturas distintas T_1 y T_2 .

$$\ln \frac{K_{eq,T_2}}{K_{eq,T_1}} \simeq -\frac{\Delta_r H_{298}^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad \text{Ec. de Van't Hoff}$$

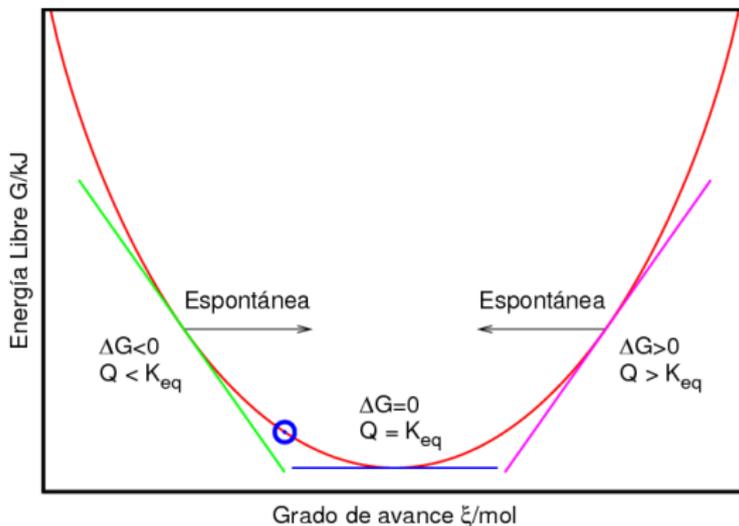
Cambio de condiciones y equilibrio



Principio de Le Chatelier: Si un sistema en equilibrio es perturbado por un cambio de presión o concentración de uno de sus componentes, el sistema desplazará su posición de equilibrio de modo que se contrarreste el efecto de la perturbación.

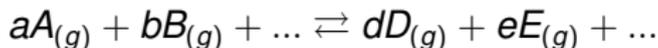
Cambio de concentración: aumento de reactivos

- Si añadimos más **reactivos**, entonces Q disminuye ($Q < K_{eq}$). Como consecuencia tiene que aumentar hasta alcanzar el valor de K_{eq} y, por tanto, consumir reactivos.



Cambio de volumen o presión

- Veamos como afecta el **cambio de volumen** en reacciones con gases.



Para esta reacción

$$Q_c = \frac{[D]^d \cdot [E]^e \dots}{[A]^a \cdot [B]^b \dots} = \frac{(n_D/V)^d \cdot (n_E/V)^e \dots}{(n_A/V)^a \cdot (n_B/V)^b \dots} = \frac{n_D^d \cdot n_E^e \dots}{n_A^a \cdot n_B^b \dots} \cdot V^{a+b-e-d}$$

Es decir

$$Q_c = \frac{n_D^d \cdot n_E^e \dots}{n_A^a \cdot n_B^b \dots} \cdot V^{-\Delta n_{\text{gas}}} \rightarrow \frac{Q_c}{K_{\text{eq}}} = \left(\frac{V}{V_{\text{eq}}} \right)^{-\Delta n_{\text{gas}}}$$

Si $\Delta n_{\text{gas}} > 0$ entonces, un aumento de volumen hará que el equilibrio se desplace hacia la producción de productos, ya que en este caso $\frac{Q_c}{K_{\text{eq}}} < 1$

Ejemplo: Cambio de volumen o presión

- Veamos como afecta el **cambio de volumen** en la reacción:



Para esta reacción, en el equilibrio

$$K_c = \frac{n_{\text{SO}_3,eq}^2}{n_{\text{SO}_2,eq}^2 \cdot n_{\text{O}_2,eq}} \cdot V^{+1} = 2,8 \times 10^2$$

Si V disminuye en un factor 10, entonces el cociente entre número de moles tiene que aumentar en un factor 10. Sólo puede ocurrir aumentando el número de moles de SO_3

- Un aumento de **presión**, tiene el mismo efecto que una disminución de volumen, debido que en el caso de gases (ideales) está relacionados mediante $PV = nRT$.

Influencia de un gas inerte

Veamos el efecto de añadir **un gas inerte** a una reacción entre gases.

- a P y T constantes.
Al añadir un gas inerte se produce un aumento de volumen.
- a V y T constantes.
Al permanecer el volumen constante, no hay efecto sobre el equilibrio.

Efecto de la temperatura

Efecto de cambiar la temperatura. Este es un caso distinto de los anteriores, porque al cambiar la temperatura, **cambia la constante de equilibrio**. Si vemos cómo varía la constante con la temperatura T_1 y T_2 .

$$\ln \frac{K_{eq.T_2}}{K_{eq.T_1}} \simeq -\frac{\Delta_r H_{298}^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad \text{Ec. de Van't Hoff}$$

Para una reacción **endotérmica**, $\Delta_r H^\circ > 0$. Un aumento de temperatura $T_2 > T_1$ implica un aumento de la constante de equilibrio $K_2 > K_1$ y por tanto el cociente de la reacción Q tiene que aumentar hasta alcanzar el valor de K_2 .

Como consecuencia, en general, el equilibrio se desplaza en la dirección de la reacción endotérmica.

Efecto de los catalizadores sobre el equilibrio

Efecto de los catalizadores sobre el equilibrio

Los catalizadores cambian la energía de activación de la reacción directa e inversa, pero no modifican las variables de estado, como energía libre de Gibbs $\Delta_r G^\circ$, entalpía de la reacción $\Delta_r H^\circ$ o entropía de la reacción $\Delta_r S^\circ$. Por tanto, **no cambian la constante de equilibrio K_{eq}** .

Como tampoco cambian el cociente de la reacción Q , no tienen efecto sobre el equilibrio.