

Tema 6

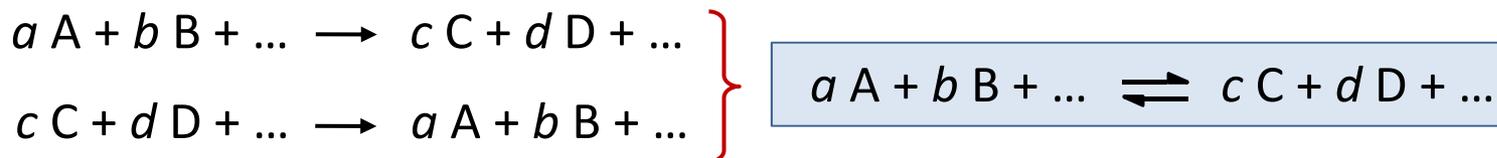
EQUILIBRIO QUÍMICO

- Equilibrio en las reacciones químicas: *equilibrio dinámico*
- Constante de equilibrio: K_{eq} , K_c , K_p
- Control cinético y control termodinámico
- Cociente de reacción
- Principio de *Le Châtelier*
- Energía de Gibbs y constante de equilibrio

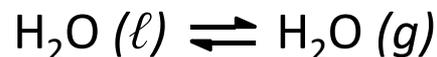
Equilibrio en las reacciones químicas

EQUILIBRIO DINÁMICO

- **Reacción reversible (*equilibrio*):**

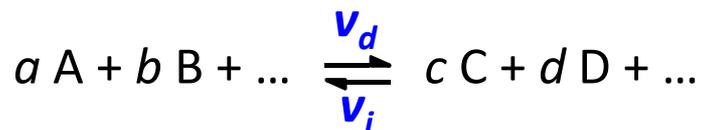


- ***Estado de equilibrio***: estado en que la composición del sistema permanece constante en el tiempo.
- ***Ejemplo***: un líquido en un recipiente cerrado, al cabo de un tiempo se establece el equilibrio con su vapor.

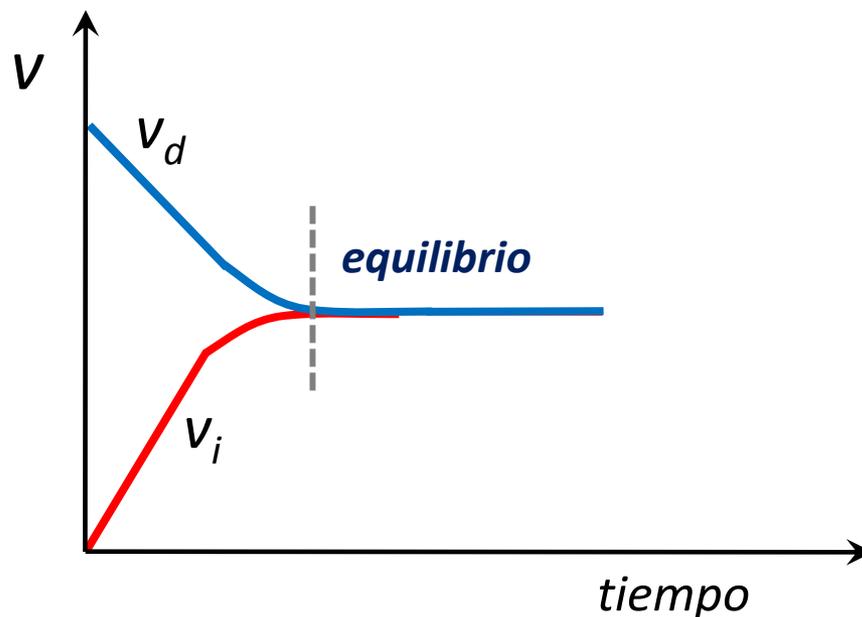


Equilibrio en las reacciones químicas

- El equilibrio se alcanza cuando se igualan las velocidades de reacción en ambos sentidos:



equilibrio: $v_d = v_i$



Equilibrio en las reacciones químicas

- *Ejemplo:* la reacción de formación del metanol a partir de hidrógeno y monóxido de carbono es un proceso reversible. Inicialmente se produce la **reacción directa:**



pero en cuanto se empieza a formar metanol, también se produce de forma SIMULTÁNEA la **reacción inversa:**



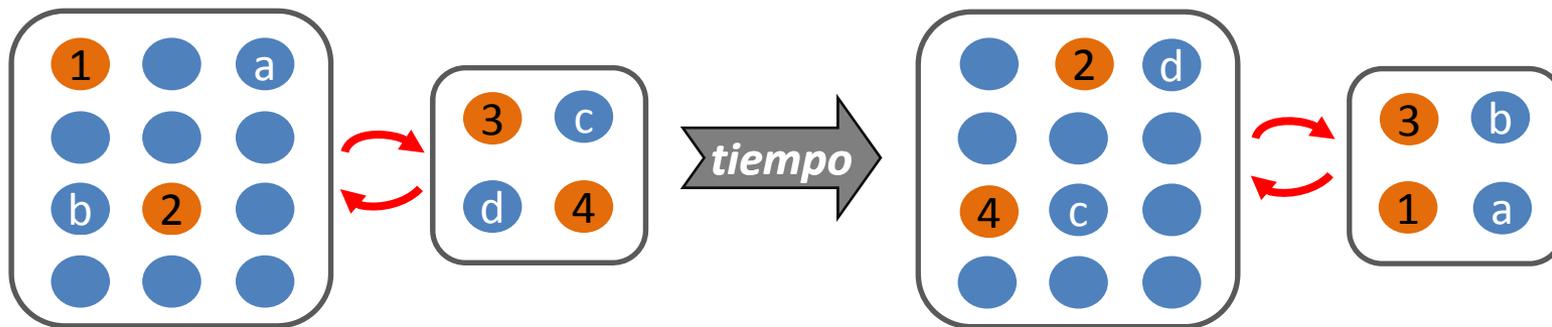
Al principio las velocidades de formación y descomposición varían hasta que a una determinada composición del sistema (*composición de equilibrio*), ambas velocidades se igualan.



Equilibrio en las reacciones químicas

■ Equilibrio dinámico:

- Las velocidades directa e inversa se igualan pero no son nulas. *La cantidad de reactivos que se transforma en productos por unidad de tiempo es igual a la cantidad de productos que se transforma en reactivos.*
- No se consume por completo ninguna de las especies.
- En el equilibrio, las concentraciones de todos los reactivos y productos permanecen constantes. Las concentraciones en el equilibrio dependen de las concentraciones iniciales.



Equilibrio en las reacciones químicas

■ Ejemplo: $2 \text{H}_2 (g) + \text{CO} (g) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH} (g)$

experimento	concentración (M)	CO (g)	H ₂ (g)	CH ₃ OH (g)
1	<i>inicial</i>	0.1	0.1	0.0
	<i>equilibrio</i>	0.0911	0.0822	0.0089
2	<i>inicial</i>	0.0	0.0	0.1
	<i>equilibrio</i>	0.0753	0.1510	0.0247
3	<i>inicial</i>	0.1	0.1	0.1
	<i>equilibrio</i>	0.1380	0.1760	0.0620

■ Se observa que la siguiente relación es constante en los 3 experimentos:

$$\frac{[\text{CH}_3\text{OH}]_{\text{eq}}}{[\text{H}_2]_{\text{eq}}^2 [\text{CO}]_{\text{eq}}} = 14.5 \longrightarrow \text{relacionado con la constante de equilibrio}$$

Constante de equilibrio

■ Para una reacción genérica: $a A + b B + \dots \rightleftharpoons c C + d D + \dots$

la **constante de equilibrio** tiene la forma:

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

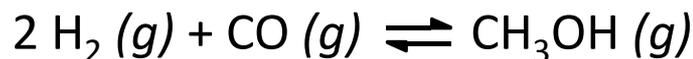
$a_i^{|v_i|}$ → actividad del componente i en el equilibrio elevada al coeficiente estequiométrico $|v_i|$

Las actividades son adimensionales → K_{eq} **ADIMENSIONAL SIEMPRE**

Sólidos y líquidos puros	$a = 1$	<i>La situación de equilibrio no se ve afectada por la cantidad de sólido o líquido puro, siempre y cuando estas sustancias estén presentes</i>
Disoluciones ideales	$a_x = \frac{[X]}{c^0}$ $c^0 = 1 \text{ mol/L}$	<i>La actividad es igual al valor numérico de la concentración en el equilibrio expresada en mol/L</i>
Gases ideales	$a_x = \frac{p_x}{p^0}$ $p^0 = 1 \text{ bar}$	<i>La actividad es igual al valor numérico de la presión parcial en el equilibrio expresada en bares</i>

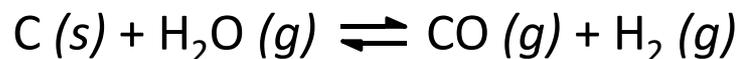
Constante de equilibrio

EJEMPLOS:



$$K_{eq} = \frac{a_{\text{CH}_3\text{OH}}}{a_{\text{H}_2}^2 a_{\text{CO}}} = \frac{\frac{p_{\text{CH}_3\text{OH}}}{p^0}}{\frac{p_{\text{H}_2}^2}{p^0} \frac{p_{\text{CO}}}{p^0}}$$

$p_{\text{CH}_3\text{OH}}, p_{\text{H}_2}$ y p_{CO} → presiones parciales en el *equilibrio*

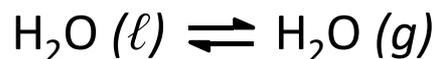


$$K_{eq} = \frac{a_{\text{CO}} a_{\text{H}_2}}{a_{\text{C}} a_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{\frac{p_{\text{CO}}}{p^0} \frac{p_{\text{H}_2}}{p^0}}{1 \cdot \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p^0}} = \frac{\frac{p_{\text{CO}}}{p^0} \frac{p_{\text{H}_2}}{p^0}}{\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p^0}}$$

$p_{\text{CO}}, p_{\text{H}_2}$ y $p_{\text{H}_2\text{O}}$ → presiones parciales en el *equilibrio*

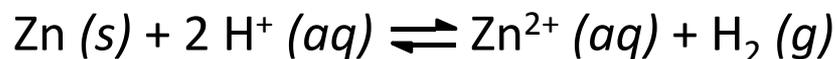
Constante de equilibrio

EJEMPLOS:



$$K_{eq} = \frac{a_{\text{H}_2\text{O},g}}{a_{\text{H}_2\text{O},\ell}} = \frac{\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p^0}}{1} = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p^0}$$

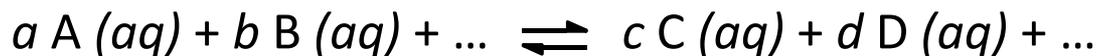
$p_{\text{H}_2\text{O}} \rightarrow$ presión parcial en el *equilibrio*



$$K_{eq} = \frac{a_{\text{Zn}^{2+}} a_{\text{H}_2}}{a_{\text{Zn}} a_{\text{H}^+}^2} = \frac{\frac{[\text{Zn}^{2+}]}{c^0} \frac{p_{\text{H}_2}}{p^0}}{\left(\frac{[\text{H}^+]}{c^0}\right)^2}$$

$p_{\text{H}_2} \rightarrow$ presión parcial en el *equilibrio*
 $[\text{Zn}^{2+}]$ y $[\text{H}^+] \rightarrow$ concentraciones en el *equilibrio*

Constante de equilibrio



- Constante de equilibrio en función de las concentraciones: K_c

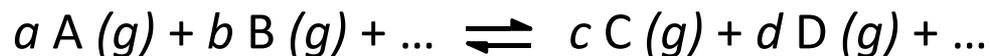
$$K_c = \frac{\left(\frac{[C]}{c^0}\right)^c \left(\frac{[D]}{c^0}\right)^d \dots}{\left(\frac{[A]}{c^0}\right)^a \left(\frac{[B]}{c^0}\right)^b \dots} = \frac{[C]^c [D]^d \dots}{[A]^a [B]^b \dots} (c^0)^{-\Delta n} \quad (\Delta n = c + d - a - b)$$

Si las concentraciones se expresan en mol/L, K_c es igual al **valor numérico** de:

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

¡¡¡¡¡IMPORTANTE!!! $K_c \rightarrow$ concentraciones en el **EQUILIBRIO**

Constante de equilibrio



- Constante de equilibrio en función de las presiones: K_p

$$K_p = \frac{\left(\frac{p_C}{p^0}\right)^c \left(\frac{p_D}{p^0}\right)^d \dots}{\left(\frac{p_A}{p^0}\right)^a \left(\frac{p_B}{p^0}\right)^b \dots} = \frac{p_C^c p_D^d \dots}{p_A^a p_B^b \dots} (p^0)^{-\Delta n}$$

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

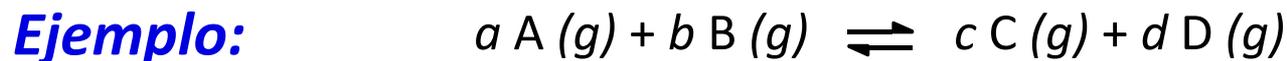
Si las presiones parciales se expresan en bares, K_p es igual al **valor numérico** de:

$$K_p [=] \frac{p_C^c p_D^d \dots}{p_A^a p_B^b \dots}$$

¡¡¡¡¡IMPORTANTE!!! $K_p \rightarrow$ presiones parciales en el **EQUILIBRIO**

Constante de equilibrio

■ Relación entre K_c y K_p :



Gases ideales: $PV = nRT \rightarrow P_X = \frac{n_X RT}{V} = [X]RT$

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

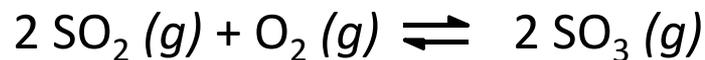
En general:

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

en esta expresión utilizar siempre $\left\{ \begin{array}{l} R = 0.083 \text{ bar L mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \\ T [=] \text{ K} \end{array} \right.$

Constante de equilibrio

■ Ejemplo:



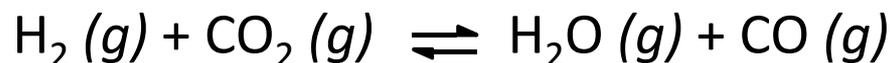
$$* K_c = \frac{\left(\frac{[\text{SO}_3]}{c^0}\right)^2}{\left(\frac{[\text{SO}_2]}{c^0}\right)^2 \left(\frac{[\text{O}_2]}{c^0}\right)} = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2 [\text{O}_2]} (c^0)^{-(2-2-1)} [=] \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2 [\text{O}_2]}$$

$$* K_p = \frac{\left(\frac{p_{\text{SO}_3}}{p^0}\right)^2}{\left(\frac{p_{\text{SO}_2}}{p^0}\right)^2 \left(\frac{p_{\text{O}_2}}{p^0}\right)} = \frac{p_{\text{SO}_3}^2}{p_{\text{SO}_2}^2 p_{\text{O}_2}} (p^0)^{-(2-2-1)} [=] \frac{p_{\text{SO}_3}^2}{p_{\text{SO}_2}^2 p_{\text{O}_2}} =$$
$$= \frac{([\text{SO}_3]RT)^2}{([\text{SO}_2]RT)^2 ([\text{O}_2]RT)} = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2 [\text{O}_2]} (RT)^{2-2-1} = K_c (RT)^{\Delta n}$$

Constante de equilibrio

COMPOSICIÓN EN EL EQUILIBRIO

- **Ejemplo:** la constante de equilibrio K_c de la reacción:



es 4.2 a 1650 °C. Para iniciarla se inyectan 0.80 moles de H_2 y 0.90 moles de CO_2 en un recipiente de 5 L.

- Calcula la concentración de cada sustancia en el equilibrio.
- Determina el valor de la constante de equilibrio termodinámica y de K_p .

$$K_c = \frac{[\text{H}_2\text{O} (g)][\text{CO} (g)]}{[\text{H}_2 (g)][\text{CO}_2 (g)]} = 4.2$$

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

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n} = K_c (RT)^{1+1-1-1} = K_c = 4.2$$

Constante de equilibrio

	$\text{H}_2 (g)$	+	$\text{CO}_2 (g)$	\rightleftharpoons	$\text{H}_2\text{O} (g)$	+	$\text{CO} (g)$
$C_{inic} (M)$	$\frac{0.80}{5} = 0.16 M$		$\frac{0.90}{5} = 0.18 M$		0		0
<i>cambios</i> (M)	-x		-x		+x		+x
$C_{eq} (M)$	$0.16 - x$		$0.18 - x$		x		x

$$K_c = \frac{[\text{H}_2\text{O} (g)][\text{CO} (g)]}{[\text{H}_2 (g)][\text{CO}_2 (g)]} = 4.2 = \frac{x \cdot x}{(0.16 - x)(0.18 - x)} \quad \rightarrow \quad x = \begin{cases} \cancel{0.3326} \\ 0.1137 \end{cases}$$

$$[\text{H}_2 (g)]_{eq} = 0.16 - 0.11 = 0.05 M$$

$$[\text{CO}_2 (g)]_{eq} = 0.18 - 0.11 = 0.07 M$$

$$[\text{H}_2\text{O} (g)]_{eq} = [\text{CO} (g)] = 0.11 M$$

Constante de equilibrio

GRADO DE DISOCIACIÓN

- El **grado de disociación**, α , indica el tanto por uno (o en tanto %) de una sustancia que se disocia, es decir, es la relación entre el número de moles disociados para alcanzar el equilibrio (n_d) y el número de **moles totales antes de la disociación** (n_0):

$$\alpha = \frac{\text{moles disociados}}{\text{moles totales}} = \frac{n_d}{n_0}$$

- Se pueden expresar las concentraciones en el equilibrio en función de α . *Ejemplo:*

	AB ₂	⇌	A	+	2B
<i>inicial</i> (mol)	n_0		0		0
<i>cambios</i> (mol)	$-n_d = -n_0\alpha$		$+n_0\alpha$		$+2n_0\alpha$
<i>equilibrio</i> (mol)	$n_0 - n_0\alpha = n_0(1 - \alpha)$		$n_0\alpha$		$2n_0\alpha$

Constante de equilibrio

- Ejemplo:** en un recipiente de 1.3 L se tienen 2.6 g de N_2O_4 a 300 K y una presión de 0.6 atm. Calcula el grado de disociación del equilibrio:
$$\text{N}_2\text{O}_4(g) \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2(g)$$

	$\text{N}_2\text{O}_4(g) \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2(g)$	
<i>inicial</i> (moles)	n_0	0
<i>cambios</i> (moles)	$-n_0\alpha$	$+2n_0\alpha$
<i>equilibrio</i> (moles)	$n_0(1-\alpha)$	$2n_0\alpha$

moles N_2O_4 en el equilibrio:

$$n_0(1-\alpha) = \frac{2.6 \text{ g}}{92 \text{ g/mol}} = 0.02826 \text{ mol}$$

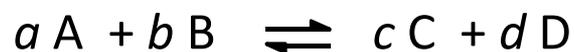
moles totales en el equilibrio:

$$n_0(1-\alpha) + 2n_0\alpha = n_0(1+\alpha) = \frac{PV}{RT} = \frac{0.6 \cdot 1.3}{0.082 \cdot 300} = 0.03171 \text{ mol}$$

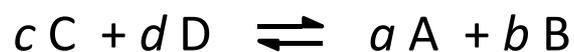
$$\left. \begin{array}{l} n_0 = 0.030 \text{ mol} \\ \alpha = 0.058 \text{ (5.8 \%)} \end{array} \right\}$$

Constante de equilibrio

- La constante de equilibrio es *específica de cada ecuación química tal y como está escrita*.
- Cuando se realizan “operaciones” sobre la ecuación química, la constante varía.
- *Ejemplos:*



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



$$K_c' = \frac{[A]^a [B]^b}{[C]^c [D]^d} = K_c^{-1}$$

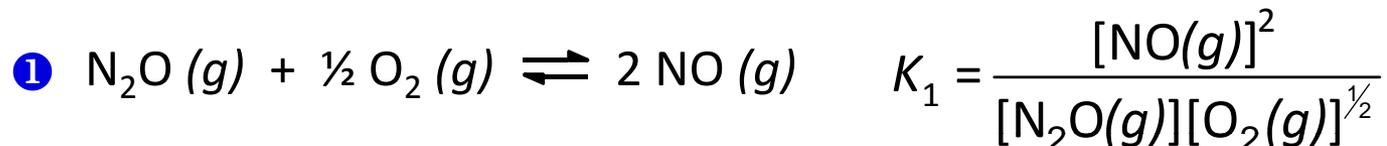


$$K_c'' = \frac{[C]^{2c} [D]^{2d}}{[A]^{2a} [B]^{2b}} = K_c^2$$

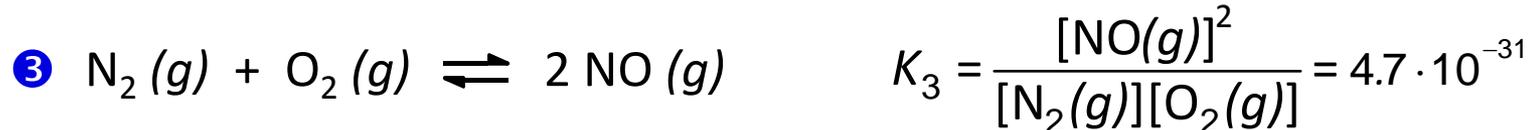
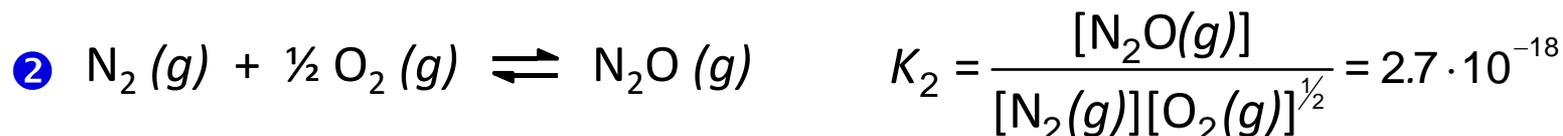
Constante de equilibrio

- La combinación adecuada de ecuaciones químicas permite obtener una constante desconocida. *Ejemplo:*

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



- Se conocen las constantes de las siguientes ecuaciones:



- La ecuación $\textcircled{1}$ se obtiene como: $\textcircled{3} - \textcircled{2}$, y la relación entre las constantes de equilibrio es:

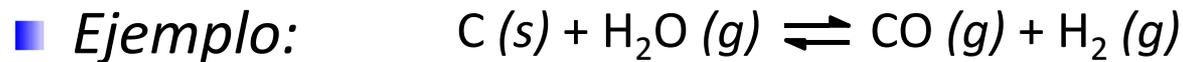
$$K_1 = \frac{K_3}{K_2} = 1.7 \cdot 10^{-13}$$

Constante de equilibrio

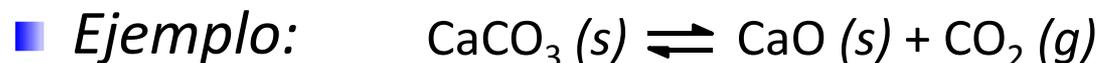
Equilibrio en reacciones heterogéneas

- **Reacciones heterogéneas:** aquéllas en las que intervienen una o más fases condensadas (sólidos y líquidos) en contacto con una fase gaseosa o una disolución.
- ✱ La actividad de los sólidos y líquidos puros es la unidad por lo que las constantes de equilibrio no contienen términos para las fases sólidas o líquidas puras.
- ✱ En la constante de equilibrio solo aparecen términos cuyos compuestos (reactivos o productos) puedan variar su presión parcial o concentración hasta alcanzar el equilibrio.

Constante de equilibrio



$$K_{eq} = K_p = \frac{p_{\text{CO(g)}} p_{\text{H}_2\text{(g)}}}{p_{\text{H}_2\text{O(g)}}} \quad K_c = \frac{[\text{CO (g)}][\text{H}_2\text{(g)}]}{[\text{H}_2\text{O (g)}]}$$



$$K_{eq} = K_p = p_{\text{CO}_2\text{(g)}} \quad K_c = [\text{CO}_2\text{(g)}]$$



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

- *Las constantes de equilibrio no dependen de la cantidad de sólidos o líquidos puros que haya, pero no puede ser nula ya que en ese caso no habría reacción.*
- *Las presiones de vapor no dependen de las cantidades de líquido o vapor en equilibrio, siempre y cuando haya alguna cantidad de ambos presente.*

Constante de equilibrio

Equilibrio vs irreversibilidad

- Un **valor muy grande de K_{eq}** implica que la reacción transcurre casi por completo y que los productos son mucho más estables que los reactivos. Un **valor muy pequeño de K_{eq}** implica que los reactivos son más estables que los productos y la reacción evoluciona poco.
- Todas las reacciones tienen constantes de equilibrio, pero cuando los valores son muy grandes o muy pequeños, no se utiliza. Se considera que la reacción ha evolucionado completamente a productos o no lo ha hecho en absoluto y se han quedado los reactivos sin reaccionar.
- En general, cuando el valor de K_{eq} está en el intervalo $10^{-10} - 10^{10}$, es probable que se alcance un estado de equilibrio con cantidades apreciables tanto de reactivos como de productos.

Constante de equilibrio

Equilibrio vs irreversibilidad

■ Ejemplo:

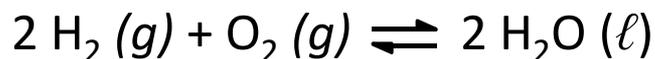
reacción	K_p	sentido
$\text{CaCO}_3 (s) \rightleftharpoons \text{CaO} (s) + \text{CO}_2 (g)$	$1.9 \cdot 10^{-23}$ a 298 K	a 298 K → ←
	1.0 a 1200 K	a 1200 K → ←
$2 \text{H}_2 (g) + \text{O}_2 (g) \rightleftharpoons 2 \text{H}_2\text{O} (\ell)$	$1.4 \cdot 10^{83}$ a 298 K	a 298 K → ← →

- ¿Por qué la mezcla $\text{H}_2(g) + \text{O}_2(g)$ es estable a temperatura ambiente?

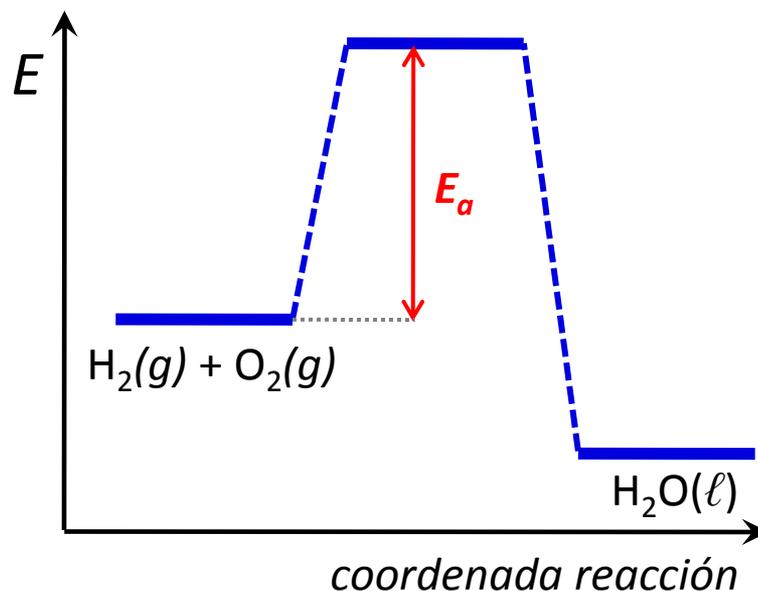
Control cinético y control termodinámico

- El valor de la constante de equilibrio está relacionado con la estabilidad termodinámica: el $\text{H}_2\text{O}(\ell)$ es mucho más estable desde el punto de vista termodinámico que una mezcla de $\text{H}_2(\text{g})$ y $\text{O}_2(\text{g})$ porque está en un estado de energía más bajo.
- Sin embargo, la velocidad de una reacción química depende, entre otros factores, de la **energía de activación**, E_a . El valor de E_a para esta reacción es muy grande, por lo que la velocidad de reacción a 298 K es despreciable.

- Esta reacción a 298 K está ***controlada cinéticamente***.

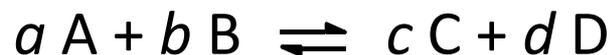


$$K_p = 1.4 \cdot 10^{83} \text{ a } 298 \text{ K}$$



Cociente de reacción

- **Cociente de reacción, Q** : relación entre concentraciones o presiones parciales de productos y reactivos elevadas a sus coeficientes estequiométricos, con la misma forma que la expresión de la constante de equilibrio, pero que es válida también en condiciones de no equilibrio.



$$K_{eq} = \frac{a_{C,eq}^c a_{D,eq}^d}{a_{A,eq}^a a_{B,eq}^b}$$

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

$$K_p [=] \frac{p_{C,eq}^c p_{D,eq}^d}{p_{A,eq}^a p_{B,eq}^b}$$

$$Q = \frac{a_{C,t}^c a_{D,t}^d}{a_{A,t}^a a_{B,t}^b}$$

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

$$Q_p [=] \frac{p_{C,t}^c p_{D,t}^d}{p_{A,t}^a p_{B,t}^b}$$

$t \rightarrow$ cualquier instante (*en el equilibrio o fuera del equilibrio*)

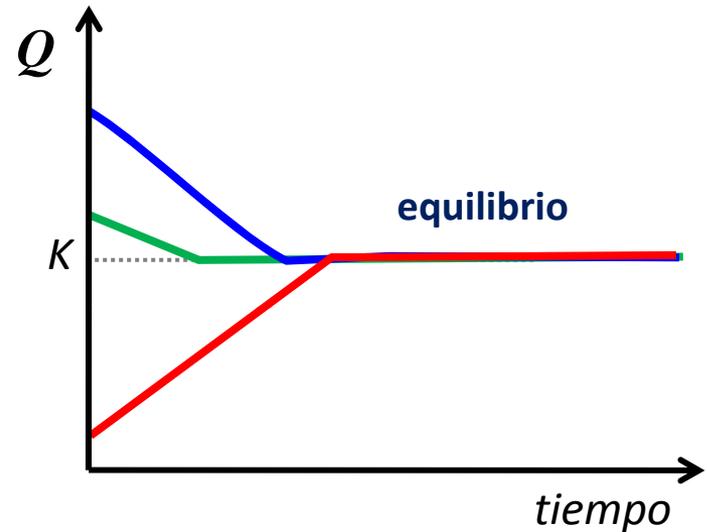
Cociente de reacción

* *En el equilibrio:*

$$\left\{ \begin{array}{l} a_{X,t} = a_{X,eq} \rightarrow Q_{eq} = K_{eq} \\ [X]_t = [X]_{eq} \rightarrow Q_c = K_c \\ p_{X,t} = p_{X,eq} \rightarrow Q_p = K_p \end{array} \right.$$

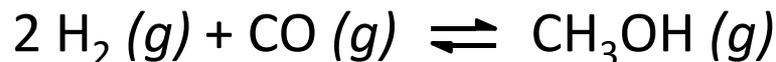
* *Fuera del equilibrio:* la reacción evolucionará en el sentido adecuado para alcanzar el equilibrio, es decir, Q tiende a igualarse a K .

- Si $Q < K$, la reacción evolucionará hacia la derecha, es decir, hacia la **formación de productos**.
- Si $Q > K$, la reacción evolucionará hacia la izquierda, es decir, hacia la **formación de reactivos**.



Cociente de reacción

- **Ejemplo:** el valor de K_c para la reacción:



es 14.5 a cierta temperatura. Si las concentraciones iniciales de H_2 , CO y CH_3OH son todas 0.1 M, determina la concentración de cada especie en el equilibrio.

$$Q_c = \frac{[\text{CH}_3\text{OH}]}{[\text{H}_2]^2 [\text{CO}]} = \frac{0.1}{0.1^2 \cdot 0.1} = 100 > K_c \quad \text{hacia la formación de reactivos}$$

	$2 \text{H}_2 (g)$	+	$\text{CO} (g)$	\rightleftharpoons	$\text{CH}_3\text{OH} (g)$
$C_{inic} (M)$	0.1		0.1		0.1
<i>cambios (M)</i>	+2x		+x		-x
$C_{eq} (M)$	$0.1 + 2x$		$0.1 + x$		$0.1 - x$

Cociente de reacción

$$K_c = \frac{[\text{CH}_3\text{OH}]}{[\text{H}_2]^2 [\text{CO}]} = \frac{(0.1 - x)}{(0.1 + 2x)^2 (0.1 + x)} = 14.5 \quad \rightarrow \quad x = 0.038$$

$$[\text{H}_2]_{eq} = 0.1 + 2 \cdot 0.038 = 0.176 \text{ M}$$

$$[\text{CO}]_{eq} = 0.1 + 0.038 = 0.138 \text{ M}$$

$$[\text{CH}_3\text{OH}]_{eq} = 0.1 - 0.038 = 0.062 \text{ M}$$

Si hubiéramos considerado el sentido contrario, obtendríamos el mismo valor de x pero con signo negativo:

	2 H ₂ (g)	+	CO (g)	⇌	CH ₃ OH (g)	
<i>C_{inic}</i> (M)	0.1		0.1		0.1	
<i>cambios</i> (M)	-2x		-x		+x	→ x = -0.038
<i>C_{eq}</i> (M)	0.1 - 2x		0.1 - x		0.1 + x	

Principio de *Le Châtelier*

Modificación de las condiciones de equilibrio

- Los factores que se pueden manipular para alterar la composición de una mezcla en equilibrio son la concentración de uno o varios reactivos o productos, la presión, el volumen y la temperatura.
- Utilizando el *Principio de Le Châtelier*, se puede predecir el efecto cualitativo que estos cambios pueden producir sobre la composición de la mezcla en estado de equilibrio.
- ***Principio de Le Châtelier***: si se impone un cambio en las condiciones sobre las que se encuentra un equilibrio, la posición de éste se desplazará en el sentido que tiende a mitigar dicho cambio.

Principio de *Le Châtelier*

Modificación de las condiciones de equilibrio

Perturbación: concentración, P o V

Punto de equilibrio 1
 K

evolución

Punto de equilibrio 2
 K

$Q \neq K$

Perturbación: $T \rightarrow K_{eq}$ varía con T

Punto de equilibrio 1
 K_{T_1}

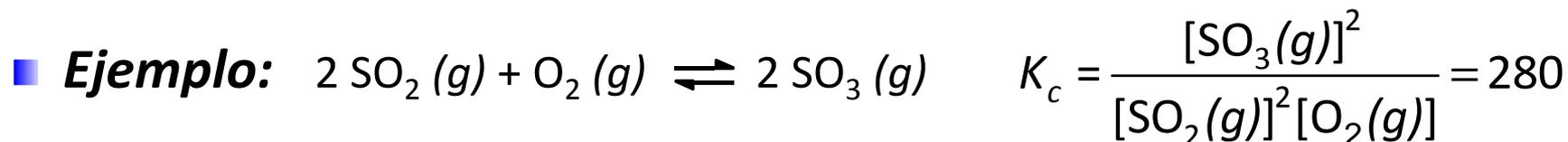
evolución

Punto de equilibrio 2
 K_{T_2}

$Q \neq K$

Principio de *Le Châtelier*

a) Modificación de las concentraciones



- Concentraciones en el equilibrio:

$$[\text{SO}_3(g)] = 0.068 \text{ M} \quad [\text{SO}_2(g)] = 0.032 \text{ M} \quad [\text{O}_2(g)] = 0.016 \text{ M}$$

- Se perturba el equilibrio añadiendo 1 mol de SO_3 ($V_{\text{total}} = 10 \text{ L}$). Las concentraciones cuando se produce la perturbación son:

$$[\text{SO}_3(g)] = \mathbf{0.168 \text{ M}} \quad [\text{SO}_2(g)] = 0.032 \text{ M} \quad [\text{O}_2(g)] = 0.016 \text{ M}$$

$$Q_c = \frac{[\text{SO}_3(g)]_t^2}{[\text{SO}_2(g)]_t^2 [\text{O}_2(g)]_t} = \frac{0.168^2}{0.032^2 \cdot 0.016} = 1723 > K_c$$

El equilibrio se desplaza hacia la formación de reactivos

Principio de *Le Châtelier*

- Concentraciones en el nuevo equilibrio:

	$2 \text{SO}_2 (g)$	+	$\text{O}_2 (g)$	\rightleftharpoons	$2 \text{SO}_3 (g)$
$C_{inic} (M)$	0.032		0.016		0.168
$C_{eq} (M)$	$0.032 + 2x$		$0.016 + x$		$0.168 - 2x$

$$K_c = \frac{(0.168 - 2x)^2}{(0.032 + 2x)^2 (0.016 + x)} = 280 \quad x = 0.010758$$

$$[\text{SO}_2 (g)] = 0.054 \text{ M} \quad [\text{O}_2 (g)] = 0.027 \text{ M} \quad [\text{SO}_3 (g)] = 0.146 \text{ M}$$

Principio de *Le Châtelier*

b) Modificación de la presión o el volumen

- Afecta a gases fundamentalmente, en sólidos y líquidos las variaciones son despreciables frente a las de los gases.
- Podemos modificar la presión de una mezcla en equilibrio:
 - 1) *Añadiendo o extrayendo un reactivo o producto gaseoso.* Supone la modificación de las concentraciones de reactivos o productos de la misma forma que ya se ha descrito.
 - 2) *Añadiendo un gas inerte a la mezcla.* Esto modifica la presión total pero no las presiones parciales. La adición de un gas inerte a una mezcla en equilibrio a volumen constante no tiene efecto sobre la composición del equilibrio.
 - 3) *Modificando la presión por cambio del volumen del sistema.*

Principio de *Le Châtelier*

- *Modificación de la presión por cambio del volumen del sistema:* la presión aumenta si se disminuye el volumen y disminuye si se aumenta el volumen.



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

$$K_p = \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b} = \frac{x_C^c x_D^d}{x_A^a x_B^b} P_T^{\Delta n}$$

- Si **aumenta el volumen (disminuye la presión)**, el equilibrio se desplazará hacia aquel sentido en el que haya mayor número de moles de gases.
- Si **disminuye el volumen (aumenta la presión)**, el equilibrio se desplazará hacia aquel sentido en el que haya menor número de moles de gases.

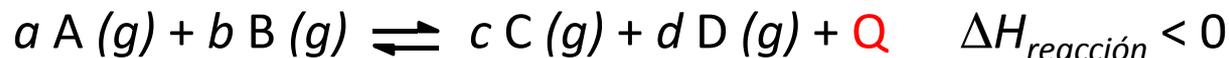
Principio de *Le Châtelier*

c) Modificación de la temperatura

- La constante de equilibrio de una reacción determinada varía con la temperatura, según la **ecuación de Van't Hoff**:

$$\ln K = \frac{-\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad \longrightarrow \quad \boxed{\ln \frac{K_{T_2}}{K_{T_1}} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)}$$

- Podemos considerar el calor absorbido o desprendido como un reactivo (reacciones endotérmicas) o producto (exotérmicas):



- *El aumento de temperatura de una mezcla en equilibrio desplaza la situación de equilibrio en el sentido de la reacción **endotérmica**.*
- *El descenso de la temperatura provoca un desplazamiento en el sentido de la reacción **exotérmica**.*

Energía de Gibbs y constante de equilibrio

- Relación entre la energía Gibbs y el cociente de reacción:

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

- Cuando se alcanza el equilibrio: $Q = K_{eq}$ $\Delta G = 0$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{eq} \quad \longrightarrow \quad K_{eq} = \exp\left(\frac{-\Delta G^\circ}{RT}\right)$$

- Deducción de la ecuación de Van't Hoff:

$$\ln K_{eq} = \frac{-\Delta G^\circ}{RT} = \frac{-\Delta H^\circ}{RT} + T \frac{\Delta S^\circ}{RT} = \frac{-\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R}$$

suponiendo que ΔH° y ΔS° son independientes de la temperatura:

$$\left. \begin{aligned} \ln K_{T_1} &= \frac{-\Delta H^\circ}{RT_1} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \\ \ln K_{T_2} &= \frac{-\Delta H^\circ}{RT_2} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \end{aligned} \right\} \ln \frac{K_{T_2}}{K_{T_1}} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Energía de Gibbs y constante de equilibrio

- **Ejemplo:** reacción del zinc con un ácido fuerte a 2000 K



- $\Delta H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{Zn}^{2+}) + \Delta_f H^\circ(\text{H}_2) - \Delta_f H^\circ(\text{Zn}) - 2 \cdot \Delta_f H^\circ(\text{H}^+) = -153.9 \text{ kJ mol}^{-1}$
- $\Delta S^\circ = \Delta S^\circ(\text{Zn}^{2+}) + \Delta S^\circ(\text{H}_2) - \Delta S^\circ(\text{Zn}) - 2\Delta S^\circ(\text{H}^+) = 201.2 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
- $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = -153.9 \cdot 10^3 - 2000 \cdot 201.2 = -556.3 \cdot 10^3 \text{ J mol}^{-1}$
- $K_{eq} = \exp\left(\frac{-\Delta G^\circ}{RT}\right) = \exp\left(\frac{556.3 \cdot 10^3}{8.3145 \cdot 2000}\right) = 3.4 \cdot 10^{14}$
- $Q = \frac{[\text{Zn}^{2+}] p_{\text{H}_2}}{[\text{H}^+]^2} = \frac{0.1 \cdot 1}{(10^{-4})^2} = 10^7 \ll K_{eq} \rightarrow$ *el equilibrio se desplazará hacia la formación de productos*
- $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q = -556.3 + 8.3145 \cdot 2000 \cdot \ln(10^7) \cdot 10^{-3} = -288.3 \text{ kJ mol}^{-1}$
 $\Delta G < 0 \rightarrow$ *reacción espontánea en el sentido de formación de productos*

Energía de Gibbs y constante de equilibrio

- Concentraciones en el equilibrio:

	Zn (s)	+ 2H ⁺ (aq)	⇌	Zn ²⁺ (aq)	+ H ₂ (g)
<i>inicial:</i>	---	10 ⁻⁴ M		0.1 M	1 bar
<i>equilibrio:</i>	---	10 ⁻⁴ - 2x (M)		0.1 + x (M)	1 + x·0.082·2000·1.013 (bar)

$$K_{eq} = \frac{[Zn^{+2}] p_{H_2}}{[H^+]^2} = \frac{(0.1 + x) \cdot (1 + x \cdot 0.082 \cdot 2000 \cdot 1.013)}{(10^{-4} - 2x)^2} = 3.4 \cdot 10^{14}$$