

Tema 3. EL EQUILIBRIO EN LAS REACCIONES QUÍMICAS

Grupo B. Curso 2023/24

Contenidos

Aspectos básicos del equilibrio químico.

Condición general del equilibrio químico.

Equilibrio químico en sistemas gaseosos ideales.

Equilibrios heterogéneos.

Cálculos en el equilibrio

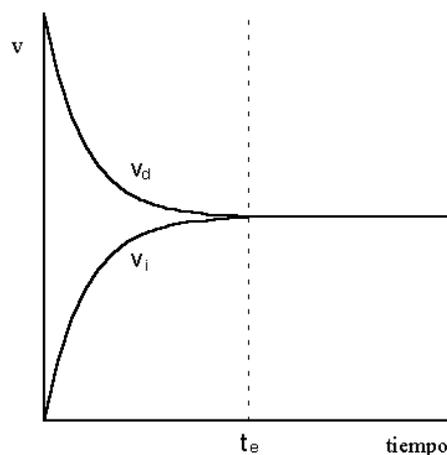
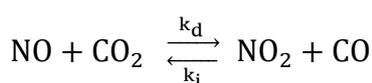
Variación de la constante de equilibrio con la temperatura.

Respuesta del equilibrio a un cambio de condiciones: principio de Le Châtelier.

1. Aspectos básicos del equilibrio químico.

Como se ha visto en el tema anterior, la segunda ley de la Termodinámica indica que todos los sistemas aislados tienden a evolucionar hacia un estado de máxima entropía en el cual se alcanza el equilibrio. Un sistema está en **estado de equilibrio** cuando las variables termodinámicas permanecen constantes. Así, alcanza el equilibrio térmico cuando su temperatura es constante y alcanza el equilibrio químico cuando su composición permanece fija.

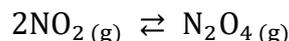
En reacciones reversibles se alcanza un equilibrio dinámico en el que los dos procesos opuestos tienen lugar a igual velocidad y, aunque no se observe a nivel macroscópico, a nivel molecular ocurren ambas reacciones y los reactivos siguen formando productos, y estos a su vez reaccionan para formar reactivos. Por ejemplo, si representamos la velocidad de las reacciones directa e inversa frente al tiempo para un proceso simple:



Se observa que en el equilibrio ambas velocidades se igualan, pero no se anulan pues los procesos directo e inverso siguen teniendo lugar. Se puede comprobar la naturaleza dinámica del equilibrio químico si se añade una disolución saturada de AgI radiactivo (el yoduro es I-131) sobre una mezcla de AgI(s) no radiactivo y su disolución saturada. Con el tiempo se encuentra que el yodo radiactivo también se ha distribuido por el sólido, lo que solo se explica que ambos procesos de precipitación y disolución tienen lugar de forma dinámica:



El equilibrio es un estado bien definido en el que se establece una relación constante entre las concentraciones de reactivos y productos. Si tomamos como ejemplo la descomposición del N_2O_4 :



Concentraciones iniciales (M)		Concentraciones en el equilibrio (M)		Relación de concentraciones en el equilibrio
$[NO_2]_o$	$[N_2O_4]_o$	$[NO_2]$	$[N_2O_4]$	$\frac{[N_2O_4]}{[NO_2]^2}$
0.2	0	0.0204	0.0898	215.8
0	0.2	0.0293	0.1854	216.0
0.2	0.2	0.0361	0.2820	216.4
0.4	0.1	0.0361	0.2820	216.4

En el equilibrio ninguna concentración es cero y, aunque las concentraciones en el equilibrio sean diferentes dependiendo de las concentraciones iniciales, se cumple una relación fija entre ellas conocida como constante de equilibrio. Por lo tanto, hay también una perspectiva cuantitativa que permite conocer las concentraciones de todos los compuestos cuando se alcanza el equilibrio. Esta información es de gran importancia para entender y controlar los procesos químicos, si es necesario modificar las condiciones para obtener el máximo producto posible, o evitar que la reacción tenga lugar si esta no es deseable.

2. Condición general del equilibrio químico.

Para que un proceso sea espontáneo debe producirse un aumento de la entropía del universo. Para un cambio del sistema que mantenga constantes T y P constantes, la variación de entropía del universo se relaciona con la variación de **energía libre del sistema**, G, de forma que el proceso será espontáneo si disminuye la energía libre. Así, la energía libre, una magnitud del sistema que no depende de los alrededores, puede ser utilizada como **criterio de espontaneidad** y equilibrio en procesos a T y P constante:

$$dG \leq 0$$

Puesto que la energía libre es una variable extensiva, también es una función homogénea de grado uno respecto a la composición. Aplicando el teorema de Euler (ver Apéndice I):

$$G = \sum \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} \times n_i = \sum \mu_i n_i$$

Donde n_i el número de moles de la sustancia i y μ_i es la energía libre de Gibbs molar parcial de la especie i, también conocida como **potencial químico** y que depende de la composición de la

disolución, de T y P. Para una sustancia pura $\mu = G/n$, el potencial químico es la energía libre molar. La energía libre actúa como un **potencial termodinámico** y el sistema evoluciona a estados de menor energía libre. Si suponemos un cambio infinitesimal en una reacción química a T y P constantes, la variación de energía libre viene dada por la siguiente ecuación (Apendice I):

$$dG = \sum \mu_i dn_i$$

Si consideramos el grado de avance (ξ):

$$\xi = \frac{n_i - n_i^0}{\nu_i}$$

Donde n_i^0 son los moles iniciales y ν_i el coeficiente estequiométrico con su signo (positivo para los productos y negativo para los reactivos). Diferenciando:

$$d\xi = \frac{dn_i}{\nu_i}$$

Sustituyendo en la ecuación de dG:

$$dG = \sum \nu_i \mu_i d\xi = \Delta G(\xi) d\xi$$

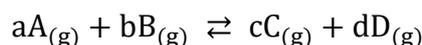
donde:

$$\left(\frac{dG}{d\xi}\right)_{T,P} = \sum \nu_i \mu_i = \Delta G(\xi)$$

Como vimos en el Tema 2, $\Delta G(\xi)$ es una energía libre de reacción, que indica la variación de G que tendría lugar si se produce un cambio en los moles de las sustancias igual al coeficiente estequiométrico ($\Delta\xi = 1$) suponiendo que los μ_i se mantuviesen constantes en cada grado de avance. Como esta magnitud es la derivada de G en un punto del avance de la reacción, es igual a cero en el equilibrio donde G es mínimo:

$$\Delta G(\xi_{eq}) = \left(\frac{dG}{d\xi}\right)_{T,P} = 0$$

Volvemos a recalcar que ΔG no es el incremento de G del sistema que se está estudiando (ver Problema 1), sino el incremento entre un estado inicial en el que solo hay reactivos que se transforman completamente en productos en el estado final calculado con los valores de los potenciales químicos en cada grado de avance, para diferenciar algunos textos utilizan la notación $\Delta_r G$ para estas variables de reacción. Si suponemos una reacción genérica:



Por lo que:

$$\Delta G(\xi) = c\mu_C(\xi) + d\mu_D(\xi) - a\mu_A(\xi) - b\mu_B(\xi)$$

Antes del equilibrio $\Delta G(\xi) < 0$ pues las concentraciones de productos son pequeñas y sus energías libres molares parciales serán pequeñas en comparación con las de los reactivos cuyas concentraciones son altas. Por ello, la reacción tendrá lugar para formar productos hasta que $\Delta G(\xi = \xi_{eq}) = 0$ y se iguale la energía libre de reactivos y productos:

$$a\mu_A(\xi_{eq}) + b\mu_B(\xi_{eq}) = c\mu_C(\xi_{eq}) + d\mu_D(\xi_{eq})$$

3. Equilibrio químico en sistemas gaseosos ideales.

Para gases ideales, la energía libre molar parcial es función de la presión parcial del gas:

$$\mu_i = \mu_i^{\circ} + RT \ln \frac{P_i}{P^{\circ}}$$

Donde μ_i° es la energía libre de Gibbs molar parcial en el estado estándar y P° la presión estándar (1 bar) y P_i es la presión parcial del componente i en la mezcla. Sustituyendo en la ecuación de ΔG :

$$\Delta G(\xi) = c\mu_C^{\circ} + d\mu_D^{\circ} - a\mu_A^{\circ} - b\mu_B^{\circ} + cRT \ln \frac{P_C}{P^{\circ}} + dRT \ln \frac{P_D}{P^{\circ}} - aRT \ln \frac{P_A}{P^{\circ}} - bRT \ln \frac{P_B}{P^{\circ}}$$

Reorganizando:

$$\Delta G(\xi) = \Delta G^{\circ} + RT \ln Q$$

Donde Q es el cociente de reacción:

$$Q = \frac{\left(\frac{P_C}{P^{\circ}}\right)^c \left(\frac{P_D}{P^{\circ}}\right)^d}{\left(\frac{P_A}{P^{\circ}}\right)^a \left(\frac{P_B}{P^{\circ}}\right)^b}$$

En el equilibrio $Q=K_p$:

$$\Delta G(\xi_{eq}) = \Delta G^{\circ} + RT \ln K_p = 0$$

De donde:

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K_p$$

Operando:

$$K_p(T) = e^{-\frac{\Delta G^{\circ}(T)}{RT}} = \frac{(P_{C eq})^c (P_{D eq})^d}{(P_{A eq})^a (P_{B eq})^b} \quad (P^{\circ} = 1 \text{ bar o } 1 \text{ atm})$$

Donde las presiones son las del equilibrio. Para gases ideales la constante de equilibrio solo es función de la temperatura. Además, la constante es adimensional pues se utilizan cocientes de presiones parciales respecto a la de referencia, aunque esta no aparezca en la expresión por ser su valor igual a la unidad. Sin embargo, el valor de la constante depende de las unidades del estado estándar, por lo que pueden indicarse las unidades del estado estándar para evitar ambigüedades. Por comodidad, también es común tabular las constantes como el logaritmo decimal o el $pK = -\log K$.

Si combinamos las ecuaciones anteriores se obtiene:

$$\Delta G(\xi) = RT \ln \frac{Q}{K_p}$$

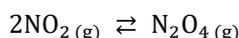
Así, el cociente de reacción varía durante la reacción hasta que se iguala a la constante de equilibrio. Si inicialmente $Q < K_p$ entonces $\Delta G < 0$ y la reacción procederá hacia los productos para que Q aumente su valor, mientras que si $Q > K_p$ entonces $\Delta G > 0$ y la reacción irá de productos a reactivos.

La energía libre de reacción estándar es el cambio en G al transformar los moles indicados por los coeficientes estequiométricos de reactivos y productos en sus estados estándar a una T dada. En el estado estándar las sustancias se comportan como sustancias puras separadas de las demás a la P estándar, por ello:

$$\Delta G^\circ = \sum v_i \mu_i^\circ = \sum v_i G_i^\circ$$

donde G_i° es la energía libre molar estándar de la sustancia que coincide con el potencial químico para sustancias puras. Como vimos en el Tema 2, la energía libre de reacción estándar puede calcularse a partir de las energías libres de formación estándar de las sustancias que intervienen en la reacción.

Problema 1. La siguiente reacción:



tiene una constante $K_p = 8.83$ a 25 °C. Inicialmente solo hay 0.2 moles de reactivo en un recipiente de 1 litro a 25 °C. Temperatura y volumen se mantienen constante. Estudia como varía $\Delta G(\xi)$ en función del grado de avance entre los valores de 0.02 y 0.1.

A partir del grado de avance se tiene:

$$\xi = n_{\text{N}_2\text{O}_4} = \frac{n_{\text{NO}_2} - n_{\text{NO}_2}^0}{-2}$$

Por lo tanto, los balances de reacción:

$$n_{\text{N}_2\text{O}_4} = \xi \quad n_{\text{NO}_2} = n_{\text{NO}_2}^0 - 2\xi$$

Para obtener la variación de ΔG con ξ , variaremos el grado de avance entre 0.02 y 0.1 y, para cada valor, calcularemos los moles de N_2O_4 formados y los de NO_2 que quedan sin reaccionar. Con los moles calcularemos la presión parcial de cada compuesto:

$$P = n \frac{RT}{V}$$

Con las presiones se calcula Q:

$$Q = \frac{P_{\text{N}_2\text{O}_4}}{(P_{\text{NO}_2})^2}$$

Finalmente:

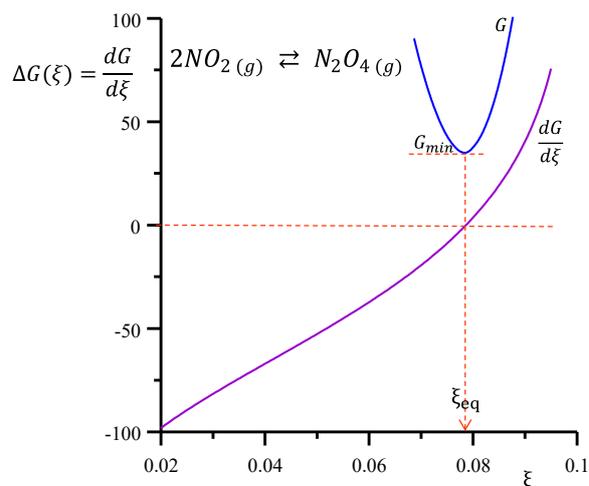
$$\Delta G(\xi) = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

donde

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

$$\Delta G^\circ = -8.314 \times 298 \times \ln(8.83)$$

$$\Delta G^\circ = 5397 \text{ J}$$



En ocasiones interesa tener la constante en función de la concentración. Para hacer el cambio de variable utilizaremos la ley de los gases ideales:

$$P = \frac{n}{V}RT = CRT$$

Sustituyendo en la K_p :

$$K_p = \frac{(P_C)^c(P_D)^d}{(P_A)^a(P_B)^b} = \frac{(C_C)^c(C_D)^d}{(C_A)^a(C_B)^b} \times (RT)^{\Delta n}$$

Donde:

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

es la variación del número de moles entre los productos y los reactivos. Finalmente:

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

Problema 2. Si para la reacción de obtención de N_2O_4 estudiada en el problema 1, $K_p=8.83$ a $25^\circ C$, determina el valor de K_c y discute las unidades de esta constante.

En esta reacción:

$$\Delta n = 1 - 2 = -1$$

Por lo que:

$$K_c = 8.83 \times (0.082 \times 298)^1 = 215.8$$

Respecto a las unidades, si consideramos que K_p es adimensional, podría pensarse que K_c tendría dimensiones en este caso igual a atm/M, sin embargo, en la transformación, para simplificar no se han indicado expresamente los estados estándares pues $C_0=1$ M y $P_0=1$ atm. Sin embargo, si los tenemos en cuenta:

$$K_p = \frac{(P_C/P^0)^c(P_D/P^0)^d}{(P_A/P^0)^a(P_B/P^0)^b} = \frac{(C_C/C^0)^c(C_D/C^0)^d}{(C_A/C^0)^a(C_B/C^0)^b} \times \left(RT \frac{C^0}{P^0} \right)^{\Delta n}$$

Por lo que K_c también es adimensional al estar referida a su estado estándar en concentraciones.

Problema 3: Se calientan a 700 K, 20 g de yodo, 0.1 g de hidrógeno y 12 g de yoduro de hidrógeno, en un matraz de 5 litros. Sabiendo que a esa temperatura la constante de equilibrio para la disociación del HI

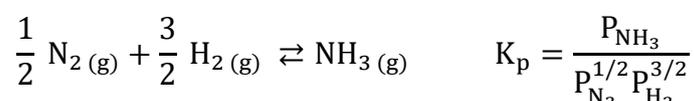


vale $K_p=1.53$, calcular:

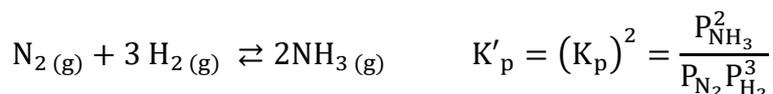
- El valor de ΔG en el momento de empezar la reacción y en el equilibrio.
- El valor de ΔG°
- El valor de K_c
- Las concentraciones en el equilibrio.

Estequiometría y constante de equilibrio

El valor de la constante de equilibrio está relacionado con la estequiometría definida. Por ejemplo, para la reacción de formación de amoníaco:

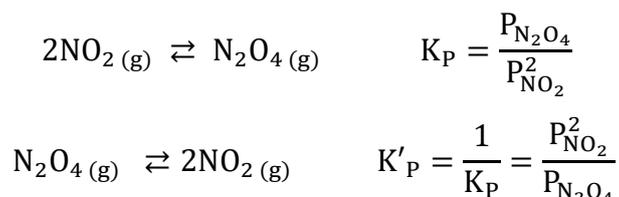


Pero si multiplicamos por dos todos los coeficientes estequiométricos:



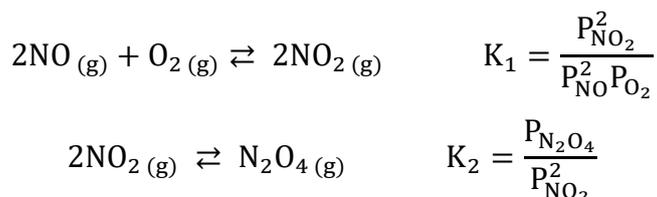
Una constante es el cuadrado de la otra. Por lo tanto, es muy importante conocer la estequiometría para la que se da el valor de la constante.

De igual forma, si se invierte la reacción se invierte la constante como es obvio al escribir ambos equilibrios:

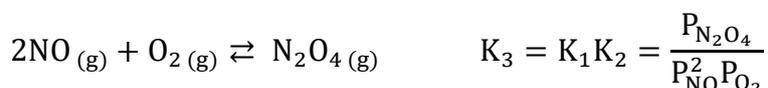


Es importante entender que tanto la constante directa como la inversa representan y permiten cuantificar el mismo equilibrio, pero visto desde la formación o la disociación en este caso.

En ocasiones se producen varias reacciones acopladas o sucesivas:



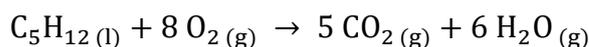
Si las sumamos podemos obtener otro equilibrio:



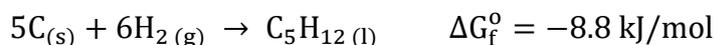
Por lo tanto, al sumar dos equilibrios se multiplican las constantes. Debe considerarse que el tercer equilibrio no es un equilibrio independiente, sino la suma de los dos primeros. El sistema anterior esta caracterizado solo por dos equilibrios independientes.

Reacciones irreversibles

Que pueda escribirse una reacción o calcularse una constante de equilibrio no quiere decir que esa reacción pueda tener lugar ni que ese equilibrio se alcance. Por ejemplo, la mayoría de las reacciones de combustión son irreversibles y la reacción inversa no tiene lugar. Por ejemplo, para el pentano:



Incluso muchas de las reacciones de formación no tienen lugar en ninguno de los dos sentidos, por ejemplo, la formación de pentano:



Los valores de las variables termodinámicas nos dan información útil de la diferencia entre el estado final (productos) y el estado inicial (reactivos), pero no informan de si hay un camino

entre ambos estados o si este es reversible. Por otro lado, podría haber otras reacciones laterales más favorables. Las energías libres de formación se tabulan para calcular los valores de reacciones factibles de interés, para las cuales tendrá sentido calcular una constante de equilibrio.

La constante termodinámica y el estado estándar

De acuerdo con la IUPAC, el estado estándar es “el estado de un sistema en unas condiciones de referencia elegidas por convenio. Para una fase gaseosa es el estado hipotético de una sustancia pura con comportamiento ideal a la presión estándar (P°). Para una fase pura, o una mezcla, o un disolvente en estado líquido o sólido es el estado de la sustancia pura en la fase líquida o sólida a la presión estándar. En el caso de un soluto en disolución, es el estado (hipotético) del soluto con una molalidad estándar (m°), una presión estándar o una concentración estándar (C°) y que presenta un comportamiento de solución infinitamente diluida. Para una sustancia pura, el concepto de estado estándar se aplica a la sustancia en un estado de agregación bien definido a una presión estándar bien definida pero elegida arbitrariamente” (IUPAC Gold Book, goldbook.iupac.org). En general, se toma para los valores estándar $P^\circ = 1$ bar, $m^\circ = 1$ m y $C^\circ = 1$ M. El comportamiento de solución infinitamente diluida implica que el soluto solo experimenta las fuerzas intermoleculares de solvatación en el disolvente, no hay otro tipo de interacciones con ninguna otra sustancia, ni siquiera entre el propio soluto.

Tabla 1. Valores de $\log K_p$ (atm) y $\log K_c$ (M) para algunas reacciones en fase gas.

Reacción	T K	$\log K_p$	$\log K_c$
$\text{CO}_{(g)} + 2\text{H}_2_{(g)} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}_{(g)}$	483	-2.04	1.16
$\text{N}_2_{(g)} + 3\text{H}_2_{(g)} \rightleftharpoons 2\text{NH}_3_{(g)}$	298	5.78	8.56
$\text{N}_2_{(g)} + 3\text{H}_2_{(g)} \rightleftharpoons 2\text{NH}_3_{(g)}$	723	-4.35	-0.803
$2\text{NO}_{(g)} + \text{O}_2_{(g)} \rightleftharpoons 2\text{NO}_2_{(g)}$	457	4.18	5.75
$2\text{NO}_2_{(g)} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4_{(g)}$	298	0.946	2.33
$2\text{SO}_2_{(g)} + \text{O}_2_{(g)} \rightleftharpoons 2\text{SO}_3_{(g)}$	700	4.65	6.56
$\text{N}_2_{(g)} + \text{O}_2_{(g)} \rightleftharpoons 2\text{NO}_{(g)}$	1800	-3.89	-3.89
$\text{CO}_{(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)} \rightleftharpoons \text{CO}_2_{(g)} + \text{H}_2_{(g)}$	1000	0.146	0.146
$\text{CH}_4_{(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)} \rightleftharpoons \text{CO}_{(g)} + 3\text{H}_2_{(g)}$	1000	1.55	-2.28
$2\text{NOBr}_{(g)} \rightleftharpoons 2\text{NO}_{(g)} + \text{Br}_2_{(g)}$	298	1.10	-0.292

La constante termodinámica depende de la temperatura y del estado estándar. Por esa razón, la aparición de fuerzas intermoleculares, en los sistemas reales, hace que las constantes obtenidas utilizando presiones y concentraciones difieran de las termodinámicas. Este efecto es

especialmente importante en las reacciones en disolución donde intervienen iones debido a las fuertes interacciones que se producen entre ellos. Esto da lugar a que la constante de equilibrio de concentraciones sea función de la concentración de iones incluso aunque no intervengan en la reacción. Otra fuente de discrepancia es la formación de pares iónicos, o asociación de dos iones hidratados, lo que reduce la concentración de iones. Finalmente, hay que recalcar que al cambiar de disolvente cambia el estado estándar pues las fuerzas intermoleculares de solvatación son diferentes y por lo tanto cambia la constante de equilibrio en ocasiones de forma importante. Por ejemplo, la disociación del ácido benzoico se reduce considerablemente al pasar de agua ($pK_a=4.2$) a metanol ($pK_a=9.3$) y mucho más en acetonitrilo ($pK_a=20.1$). Para incluir el efecto de las fuerzas intermoleculares se sustituye la presión por la fugacidad y la concentración por la actividad.

Problema 4. Dada la siguiente reacción:



A 298 K, cuando se alcanza el equilibrio las presiones parciales son $P_{\text{NOBr}(g)}=1858$ mmHg, $P_{\text{NO}}=4044$ mmHg y $P_{\text{Br}_2}=2022$ mmHg. Determinar la constante en unidades de presión, considerando el sistema estándar definido en 1 mmHg, 1 bar o 1 atm. Determinar K_c (mol/L).

$$K_p = \frac{(P_{\text{NO}}/P^\circ)^2 (P_{\text{Br}_2}/P^\circ)}{(P_{\text{NOBr}}/P^\circ)^2}$$

Si planteamos un estado estándar $P^\circ=1\text{mmHg}$:

$$K_p = \frac{(4044/1)^2 (2022/1)}{(1858/1)^2} = 9579 \quad (P^\circ = 1 \text{ mmHg})$$

Si elegimos un estado estándar $P^\circ = 1 \text{ atm} = 760 \text{ mmHg}$

$$K_p = \frac{(4044/760)^2 (2022/760)}{(1858/760)^2} = 12.60 \quad (P^\circ = 1 \text{ atm})$$

Y para el estado estándar $P^\circ = 1 \text{ bar} = 750 \text{ mmHg}$

$$K_p = \frac{(4044/750)^2 (2022/750)}{(1858/750)^2} = 12.77 \quad (P^\circ = 1 \text{ bar})$$

Y K_c ($C^\circ=1 \text{ mol/L}$)

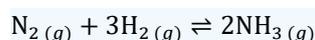
$$\Delta n = 3 - 2 = +1$$

$$K_c = K_p \times (RT)^{-\Delta n} = 12.60 \times \left(0.08206 \frac{\text{atm L}}{\text{mol K}} \times 298\text{K} \frac{\text{C}^\circ \text{ mol/L}}{\text{P}^\circ \text{ atm}}\right)^{-1} = 0.5153$$

$$K_c = K_p \times (RT)^{-\Delta n} = 12.77 \times \left(0.08314 \frac{\text{bar L}}{\text{mol K}} \times 298\text{K} \frac{\text{C}^\circ \text{ mol/L}}{\text{P}^\circ \text{ bar}}\right)^{-1} = 0.5153$$

El valor de K_c es el mismo se calcule utilizando la K_p en atm o en bar, pero en cada caso debe utilizarse el valor de R adecuado.

Problema 5. Dada la siguiente reacción:



En un recipiente de 5 litros se introducen 4.54 moles de nitrógeno y 1.21 moles de hidrógeno a 150 °C. Cuando se alcanza el equilibrio el porcentaje molar de NH_3 es de 15.3%. Determinar el valor de K_p .

En esta reacción:

$$\begin{aligned}n_{\text{N}_2} &= 4.54 - x \\n_{\text{H}_2} &= 1.21 - 3x \\n_{\text{NH}_3} &= 2x\end{aligned}$$

El porcentaje molar de amoníaco:

$$\frac{n_{\text{NH}_3}}{n_{\text{N}_2} + n_{\text{H}_2} + n_{\text{NH}_3}} \times 100 = \frac{2x}{5.75 - 2x} \times 100 = 15.3$$

$$200x = 88.0 - 30.6x \quad x = \frac{88.0}{230.6} = 0.382$$

Y los moles:

$$\begin{aligned}n_{\text{N}_2} &= 4.54 - 0.382 = 4.158 & P_{\text{N}_2} &= \frac{4.158 \times 0.082 \times 423}{5} = 28.84 \text{ atm} \\n_{\text{H}_2} &= 1.21 - 3 \times 0.382 = 0.064 & P_{\text{H}_2} &= 0.444 \text{ atm} \\n_{\text{NH}_3} &= 2 \times 0.382 = 0.764 & P_{\text{NH}_3} &= 5.30 \text{ atm}\end{aligned}$$

Finalmente, la constante:

$$K_p = \frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{N}_2} P_{\text{H}_2}^3} = \frac{5.30^2}{28.84 \times 0.444^3} = 11.13$$

Problema 6: Indica, justificando la respuesta, si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas:

- El equilibrio de una reacción se alcanza cuando $\Delta G^\circ = 0$.
- Si se emplea mayor cantidad de reactivo, la constante de equilibrio será mayor y la reacción irá más rápida.
- El cociente de reacción puede ser mayor que la constante de equilibrio.
- El equilibrio se alcanza cuando la cantidad de reactivos es igual a la de productos.
- La constante de equilibrio termodinámica K_p no tiene nunca unidades.
- Si para una reacción $K_p^\circ = 1$, entonces $\Delta G^\circ = 0$. Por tanto, independientemente de las cantidades iniciales que mezclamos, siempre estaremos en equilibrio.
- Si el número de moles gaseosos aumenta al pasar de reactivos a productos, K_p es mayor que K_c .
- El valor numérico del cociente de reacción va cambiando conforme la reacción se va produciendo hasta igualar el valor de ΔG° .

4. Equilibrios heterogéneos.

En los **equilibrios homogéneos**, todas las sustancias están en la misma fase, por ejemplo, en fase gas o en disolución. En los **equilibrios heterogéneos** intervienen sustancias que están en fases distintas:

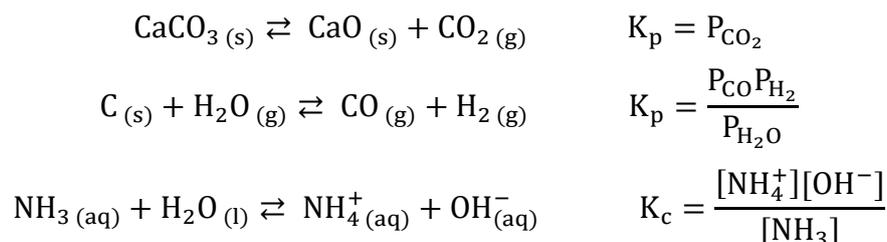


Como para una sustancia condensada pura el estado estándar es ella misma, en la reacción se encuentra en su estado estándar y por eso no aparecen en las constantes (podríamos decir que y $C/C^\circ=1$). Por ejemplo, en este caso:

$$\Delta G(\xi) = G_{\text{NH}_3(\text{g})}^{\circ} + RT \ln \frac{P_{\text{NH}_3}}{P^{\circ}} + G_{\text{HCl}(\text{g})}^{\circ} + RT \ln \frac{P_{\text{HCl}}}{P^{\circ}} - G_{\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})}^{\circ}$$

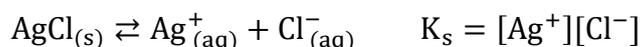
$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln \left(\frac{P_{\text{NH}_3}}{P^{\circ}} \times \frac{P_{\text{HCl}}}{P^{\circ}} \right)$$

La situación de equilibrio no se ve afectada por la cantidad de sólido o líquido, siempre que estas sustancias estén presentes, pues de lo contrario no hay equilibrio. Pero el valor de la constante de equilibrio si que depende de la sustancia y de su energía libre molar estándar. La cantidad de sólido puede afectar a la velocidad a la que se alcanza el equilibrio al haber más superficie para reaccionar, pero no afecta al equilibrio. Otros ejemplos son:

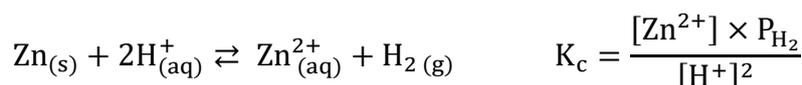


En el último ejemplo se muestra una reacción homogénea en fase acuosa. El disolvente tampoco aparece pues su estado estándar es el disolvente puro y se cuantifica por su presión de vapor que $P/P^{\circ} \approx 1$ solo en el caso de disoluciones muy concentradas y reactivos voluminosos donde la presión de vapor del disolvente sea significativamente menor a la del disolvente puro, la constante se vería afectada.

En disolución acuosa también tienen lugar equilibrios heterogéneos de precipitación:

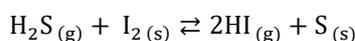


Finalmente, en las reacciones en disolución en las que intervienen gases pueden escribirse constantes combinadas:



Puesto que los gases saturan la disolución y pasan a la fase gaseosa donde la presión de vapor es proporcional a la concentración de gas en la disolución como veremos en el Tema 5.

Problema 7: En un recipiente cerrado de volumen constante que contiene $\text{I}_2(\text{s})$ en exceso y una presión inicial de H_2S de 1 atm, tiene lugar la reacción:



Calcular el valor de K_p y K_c , si en el equilibrio, a 75 °C, la presión parcial de HI es 0.004 atm.

$$P_{\text{HI}} = 2x = 0.004 \text{ atm} \quad \rightarrow \quad x = 0.002$$

$$P_{\text{H}_2\text{S}} = 1 - x = 1 - 0.002 = 0.998 \text{ atm}$$

$$K_p = \frac{P_{\text{HI}}^2}{P_{\text{H}_2\text{S}}} = \frac{0.004^2}{0.998} = 1.6 \times 10^{-5}$$

$$K_c = 1.6 \times 10^{-5} \times (0.082 \times 348)^{-(2-1)} = 5.6 \times 10^{-7}$$

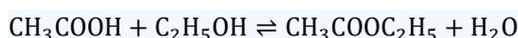
5. Cálculos en el equilibrio

Los cálculos en el equilibrio consisten en obtener las concentraciones, moles o presiones en el equilibrio dadas unas condiciones iniciales. Cuando hay un solo equilibrio el problema se resuelve de forma más sencilla mediante los balances de grado de avance de la reacción (ver Tema 0 apartado 7). El procedimiento general es el siguiente:

- Obtener los moles, concentraciones o presiones iniciales.
- Plantear balances de grado de avance de la reacción, que relacionan las condiciones de equilibrio con las iniciales mediante el grado de avance.
- Sustituir estos balances en la constante de equilibrio lo que da lugar a una ecuación con una sola incógnita (el grado de avance).
- Resolver. Si la estequiometría es simple se obtiene una ecuación de primer o segundo grado cuya resolución nos dará el grado de avance alcanzado en el equilibrio. Con estequiometría compleja será necesario recurrir a métodos numéricos para resolver la ecuación.
- Simplificaciones: Con **reacciones muy poco cuantitativas** con constantes de equilibrio pequeñas el grado de avance puede ser muy pequeño en comparación con las concentraciones iniciales y se puede despreciar. Por otra parte, con **reacciones muy cuantitativas** puede aplicarse la simplificación del reactivo limitante suponiendo que la reacción se ha desplazado completamente hacia los productos.
- Una vez obtenido el grado de avance en el equilibrio se sustituye su valor en los balances de grado de avance para obtener los valores de las concentraciones en el equilibrio.
- Verificar que el resultado es coherente.

Veamos algunos ejemplos:

Problema 8: El alcohol etílico y el ácido acético reaccionan según:



Se mezcla un mol de alcohol y un mol de ácido acético y se alcanza el equilibrio cuando se han formado $2/3$ moles de éster y $2/3$ moles de agua. Calcular:

a) La constante de equilibrio.

b) Los moles de cada compuesto en el equilibrio cuando al equilibrio anterior se añade 1 mol de ácido y 1 mol de alcohol.

a) No nos dan el volumen, pero como hay igual moles de sustancias en los reactivos y en los productos, si planteamos la constante de equilibrio:

$$K_c = \frac{[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]} = \frac{n_{\text{éster}}/V \times n_{\text{agua}}/V}{n_{\text{ácido}}/V \times n_{\text{alcohol}}/V} = \frac{n_{\text{éster}} \times n_{\text{agua}}}{n_{\text{ácido}} \times n_{\text{alcohol}}}$$

Balances de reacción:

$$\begin{aligned} n_{\text{ácido}} &= n_{\text{ácido}}^0 - x & n_{\text{éster}} &= n_{\text{éster}}^0 + x = x = \frac{2}{3} \\ n_{\text{alcohol}} &= n_{\text{alcohol}}^0 - x & n_{\text{agua}} &= n_{\text{agua}}^0 + x = x = \frac{2}{3} \end{aligned}$$

luego:

$$n_{\text{ácido}} = 1 - \frac{2}{3} = \frac{1}{3} \qquad n_{\text{alcohol}} = 1 - \frac{2}{3} = \frac{1}{3}$$

Sustituyendo en la constante:

$$K_c = \frac{2/3 \times 2/3}{1/3 \times 1/3} = 4.0$$

b) Si partimos del equilibrio obtenido:

$$\begin{aligned} n_{\text{ácido}} &= 4/3 - x & n_{\text{éster}} &= 2/3 + x \\ n_{\text{alcohol}} &= 4/3 - x & n_{\text{agua}} &= 2/3 + x \end{aligned}$$

Por lo tanto:

$$K_c = \frac{(2/3 + x)(2/3 + x)}{(4/3 - x)(4/3 - x)} = 4$$

Resolviendo:

$$\frac{2/3 + x}{4/3 - x} = 2 \quad x = \frac{2}{3}$$

$$n_{\text{ácido}} = \frac{4}{3} - \frac{2}{3} = \frac{2}{3}$$

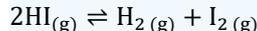
$$n_{\text{alcohol}} = \frac{4}{3} - \frac{2}{3} = \frac{2}{3}$$

$$n_{\text{éster}} = \frac{2}{3} + \frac{2}{3} = \frac{4}{3}$$

$$n_{\text{agua}} = \frac{2}{3} + \frac{2}{3} = \frac{4}{3}$$

Puede comprobarse que se obtendría el mismo resultado suponiendo un estado inicial compuesto por 2 moles de ácido y 2 moles de alcohol sin productos, es decir partir del punto inicial del apartado a) añadiendo los moles adicionales.

Problema 9: A 700 K se tiene que $K_p = K_c = 1.53$ para la reacción



Se calientan hasta 700 K 25.4 g de yodo y 0.25 g de hidrógeno en un matraz de 5 litros. ¿Cuáles son las concentraciones en el equilibrio expresadas en mol/L?

Las concentraciones iniciales serán:

$$n_{\text{H}_2} = \frac{0.25}{2.0} = 0.125 \text{ moles} \quad C_{\text{H}_2} = \frac{0.125}{5} = 0.025 \text{ M}$$

$$n_{\text{I}_2} = \frac{25.4}{253.8} = 0.100 \text{ moles} \quad C_{\text{I}_2} = \frac{0.100}{5} = 0.020 \text{ M}$$

Balances de reacción:

$$[\text{HI}] = -2x$$

$$[\text{H}_2] = 0.025 + x$$

$$[\text{I}_2] = 0.020 + x$$

Vemos que x debe ser negativo para que las concentraciones sean positivas. Sustituyendo en la constante de equilibrio:

$$K_c = \frac{[\text{H}_2][\text{I}_2]}{[\text{HI}]^2} = \frac{(0.025 + x)(0.020 + x)}{(-2x)^2} = 1.53$$

$$(0.025 + x)(0.020 + x) = 1.53 \times 4 \times x^2$$

$$x^2 + 0.045x + 0.0005 = 6.12 \times x^2$$

$$5.12 \times x^2 - 0.045x - 0.0005 = 0$$

$$x = \frac{0.045 \pm \sqrt{0.045^2 - 4 \times 5.12 \times (-0.0005)}}{2 \times 5.12} = \frac{0.045 \pm 0.1107}{10.24} = -0.00642$$

Sustituyendo en los balances de reacción:

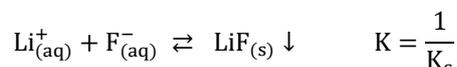
$$[\text{HI}] = -2x = 2 \times 0.00642 = 0.01284 \text{ M}$$

$$[\text{H}_2] = 0.025 + x = 0.025 - 0.00642 = 0.01858 \text{ M}$$

$$[\text{I}_2] = 0.020 + x = 0.020 - 0.00642 = 0.01358 \text{ M}$$

Problema 10: Se mezclan 25 mL de una disolución de nitrato de litio 0.5 M y 20 mL de fluoruro sódico 0.5 M. Indicar los moles de LiF que precipitarán ($\text{p}K_s = 2.42$).

Reacción de precipitación:



Las concentraciones iniciales se obtienen aplicando la dilución:

$$C_{\text{Li}}^0 \times V_0 = C_{\text{Li}} \times V$$

$$0.5 \times 25 = C_{\text{Li}} \times (25 + 20)$$

$$C_{\text{Li}} = \frac{0.5 \times 25}{25 + 20} = 0.278 \text{ M}$$

y para el cloruro

$$C_{\text{F}} = \frac{0.5 \times 20}{25 + 20} = 0.222 \text{ M}$$

El cociente de reacción (también llamado producto iónico cuando solo aparecen los iones que forman un compuesto, en general en reacciones de precipitación):

$$Q = C_{\text{Li}} \times C_{\text{F}} = 0.278 \times 0.222 = 6.2 \times 10^{-2} > K_s = 10^{-2.42} = 3.8 \times 10^{-3}$$

por lo tanto, precipitará el LiF. Para resolver el equilibrio planteamos los balances de reacción serán:

$$[\text{Li}^+] = C_{\text{Ag}} - x = 0.278 - x$$

$$[\text{F}^-] = C_{\text{F}} - x = 0.222 - x$$

$$[\text{LiF}_{(\text{s})}] = x$$

Donde $[\text{LiF}_{(\text{s})}]$ indica los moles de precipitado dispersos por litro.

Aunque la reacción que tiene lugar es la precipitación, puede utilizarse la constante de solubilidad (que es más sencilla y es la que aparece en las tablas) pues ambas definen el mismo equilibrio dado que uno es el inverso del otro:

$$K_s = [\text{Li}^+][\text{F}^-] = (0.278 - x)(0.222 - x) = 3.8 \times 10^{-3}$$

Que da lugar a la ecuación de segundo orden:

$$x^2 - 0.5x + 0.0579 = 0$$

Resolviendo:

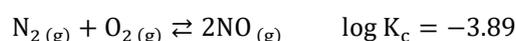
$$x = 0.182$$

$$[\text{LiF}_{(\text{s})}] = x = 0.182 \text{ moles/L}$$

$$n_{\text{LiF}} = C \times V = 0.182 \frac{\text{moles}}{\text{L}} \times 45 \text{ mL} \times \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} = 0.00819 \text{ moles}$$

Veamos un ejemplo de **reacción muy poco cuantitativa**:

Problema 11: En un recipiente de volumen constante se introduce una concentración 0.2 M de $\text{N}_{2(\text{g})}$ y 0.5 M de $\text{O}_{2(\text{g})}$ a 1800 °C. Determinar las concentraciones cuando se alcance el equilibrio considerando que a esa temperatura:



Los balances de reacción:

$$[\text{N}_2] = 0.2 - x$$

$$[\text{O}_2] = 0.5 - x$$

$$[\text{NO}] = 2x$$

Sustituyendo en la constante:

$$K_c = \frac{[\text{NO}]^2}{[\text{N}_2][\text{O}_2]} = \frac{(2x)^2}{(0.2 - x)(0.5 - x)}$$

Podría resolverse sin simplificar, pero como la constante es pequeña supondremos que x es despreciable en relación a las concentraciones iniciales que permanecerían constantes:

$$[\text{N}_2] = 0.2 - x \cong 0.2 \text{ M}$$

$$[\text{O}_2] = 0.5 - x \cong 0.5 \text{ M}$$

$$K_c = \frac{(2x)^2}{(0.2 - x)(0.5 - x)} \cong \frac{(2x)^2}{0.2 \times 0.5} = 10^{-3.89} \rightarrow x = 0.00179 \text{ M}$$

Y las concentraciones finales:

$$[\text{N}_2] = 0.2 - x = 0.2 - 0.00179 = 0.1982 \text{ M}$$

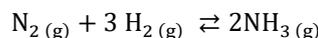
$$[\text{O}_2] = 0.5 - x = 0.5 - 0.00179 = 0.4982 \text{ M}$$

$$[\text{NO}] = 2x = 2 \times 0.00179 = 0.00358 \text{ M}$$

Veamos un ejemplo de **reacción cuantitativa**:

Problema 12: En un recipiente de volumen constante se introduce una concentración 1.2 M de $\text{H}_2(\text{g})$ y 0.5 M de $\text{N}_2(\text{g})$ a 25 °C. Determinar las concentraciones cuando se alcance el equilibrio suponiendo que la reacción de formación del amoníaco es cuantitativa a esa temperatura ($\log K_c=8.56$).

La reacción que tiene lugar es:



Los balances de reacción:

$$[\text{N}_2] = 0.5 - x$$

$$[\text{H}_2] = 1.2 - 3x$$

$$[\text{NH}_3] = 2x$$

Suponiendo que la reacción es cuantitativa, el reactivo limitante será el que antes se acabe y por lo tanto el que alcance un menor grado de avance con la concentración inicial:

$$\begin{aligned} [\text{N}_2] = 0.5 - x = 0 & \quad x_{\text{N}_2} = \frac{0.5}{1} = 0.5 \\ [\text{H}_2] = 1.2 - 3x = 0 & \quad x_{\text{H}_2} = \frac{1.2}{3} = 0.4 \rightarrow x = 0.4 \end{aligned}$$

El reactivo limitante es el hidrógeno y el grado de avance al que se alcanza la cuantitatividad $x=0.4$, sustituyendo en los balances:

$$[\text{N}_2] = 0.5 - x = 0.5 - 0.4 = 0.1 \text{ M}$$

$$[\text{H}_2] = 1.2 - 3x = 1.2 - 3 \times 0.4 = 0$$

$$[\text{NH}_3] = 2x = 2 \times 0.4 = 0.8 \text{ M}$$

Para obtener la concentración del reactivo limitante supondremos la reacción inversa con las concentraciones anteriores como iniciales y aplicando la suposición de que el avance será muy pequeño, lo que equivale a sustituir en la constante de equilibrio:

$$K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3} = \frac{0.8^2}{0.1[\text{H}_2]^3} = 10^{8.56} \rightarrow [\text{H}_2] = 0.00260 \text{ M}$$

6. Variación de la constante de equilibrio con la temperatura.

Consideraremos la relación entre la constante de equilibrio y la variación de energía libre estándar:

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ}$$

De donde despejando:

$$\ln K(T) = -\frac{\Delta H^{\circ}(T)}{RT} + \frac{\Delta S^{\circ}(T)}{R}$$

Donde tenemos una ecuación isoterma donde tanto la constante, la variación de entalpia y la de entropía están evaluados a la temperatura T. Si consideramos que tanto la entalpia como la entropía de reacción no varían en el intervalo de temperatura de trabajo también se utiliza para estudiar los factores entálpico y entrópico de la reacción como se ve en la figura siguiente en la disociación del amonio.

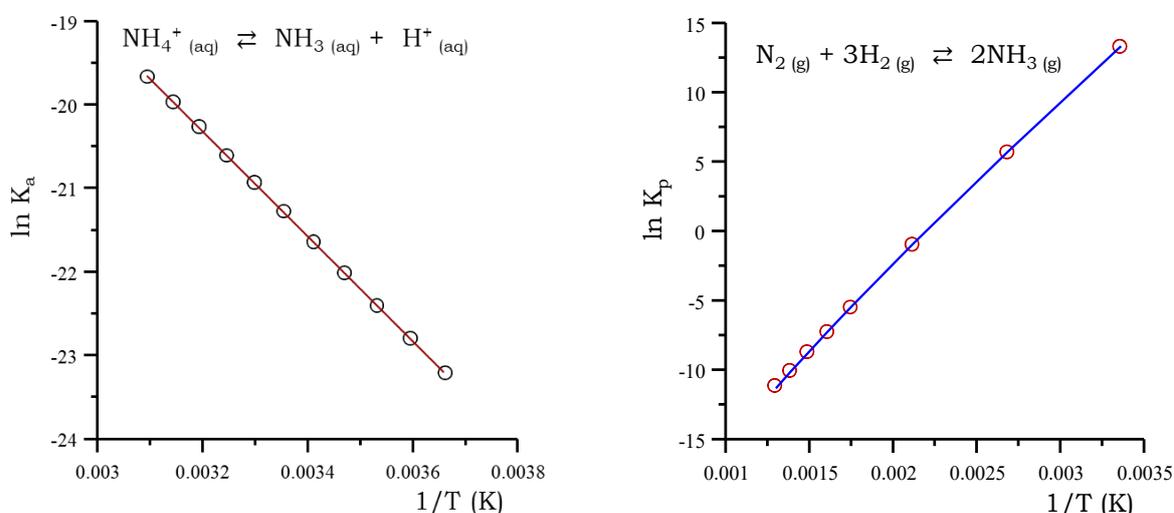


Figura 2. Variación de $\ln K_p$ con $1/T$. La línea azul en es la predicción de acuerdo con la ecuación desarrollada en el apéndice II. La línea roja es el ajuste lineal.

En el caso del equilibrio de acidez del amonio en medio acuoso, el intervalo de temperatura es pequeño, 0 – 50 °C y por ello el comportamiento es lineal (la línea roja es el ajuste del $\ln K$ frente a $1/T$ y de la pendiente y la ordenada en el origen se obtiene $\Delta H^{\circ}=52.21$ kJ/mol y $\Delta S^{\circ}=2.05$ J mol⁻¹ K⁻¹ valores muy cercanos a los tabulados de 52.16 y 2.1 respectivamente). En el caso de la formación del amoníaco, se observa una ligera curvatura debido a el amplio intervalo de temperaturas estudiado que va de 25 a 500 °C. En este caso la línea azul muestra la predicción de $\ln K$ usando un modelo más completo (ver problema 20). Por otro lado, se observa como la pendiente es positiva para reacciones exotérmicas ($\Delta H^{\circ} < 0$ para la formación del amoníaco) y negativa para reacciones endotérmicas ($\Delta H^{\circ} > 0$ para la desprotonación del amonio).

Si consideramos la constante de equilibrio a dos temperaturas obtenemos la ecuación de van't Hoff:

$$\ln \frac{K(T_2)}{K(T_1)} = -\frac{\Delta H^{\circ}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Donde se considera que la entalpía de la reacción no varía con la temperatura. Para un desarrollo más detallado ver el Apéndice II.

Problema 13: Calcular la constante de equilibrio para la síntesis de NH_3 a 100°C , sabiendo que a 25°C , $K_p = 6.03 \times 10^5$ y $\Delta H^\circ = -92,2 \text{ kJ/mol}$:

Se calculan las temperaturas absolutas:

$$T_1 = 273.15 + 25 = 298.15 \text{ K}$$

$$T_2 = 273.15 + 100 = 373.15 \text{ K}$$

Se aplica directamente la ecuación de van't Hoff:

$$\ln(K(100^\circ\text{C})) = \ln(6.03 \times 10^5) - \frac{(-92200)}{8.314} \left(\frac{1}{373.15} - \frac{1}{298.15} \right)$$

$$\ln(K(100^\circ\text{C})) = 13.31 - 7.48 = 5.83$$

Problema 14: Sabiendo que para la formación del amoníaco a 25°C , $\Delta H^\circ = -92,2 \text{ kJ/mol}$. Calcular la temperatura a la que la constante se reduce a la mitad

A partir de la ecuación de van't Hoff:

$$\ln\left(\frac{K(T)}{K(25^\circ\text{C})}\right) = \ln\left(\frac{1}{2}\right) = -\frac{(-92200)}{8.314} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298.15}\right)$$

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{298.15} + \frac{-\ln(2) \times 8.314}{92200} = 0.00329 \quad T = 303.81 \text{ K} \equiv 30.7^\circ\text{C}$$

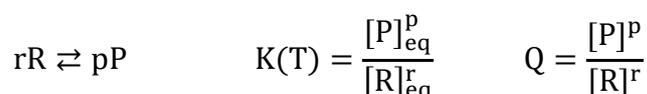
7. Respuesta del equilibrio a un cambio de condiciones. Principio de Le Châtelier.

Hemos visto que cambios en la temperatura modifican la constante de equilibrio lo que provoca un desplazamiento de este. Otros factores como la composición, la presión o el volumen pueden desplazar el equilibrio sin modificar la constante. Controlar estos cambios con el fin de formar una mayor cantidad de productos o, al contrario, evitar que la reacción tenga lugar, es importante en muchos campos de la química. Un ejemplo es el proceso Haber de formación del amoníaco, donde se tiene que buscar una combinación óptima de composición, temperatura, presión y condiciones cinéticas para lograr la producción de amoníaco de forma suficientemente rápida y eficiente.

De forma cualitativa, es posible conocerse la dirección del desplazamiento del equilibrio, al modificar un factor experimental, aplicando el principio de Le Châtelier que puede enunciarse de la siguiente forma:

“Si se produce una perturbación sobre un sistema en equilibrio que cambie cualquiera de las variables que determina el estado de equilibrio, el sistema evolucionará hacia una nueva posición de equilibrio en la dirección que cancele parcialmente dicha perturbación”.

Apliquemos este principio a varias perturbaciones suponiendo el resto de los factores constantes. Supongamos un equilibrio genérico simple:



Y la energía libre de reacción:

$$\Delta G(\xi) = RT \ln \frac{Q}{K(T)}$$

Vemos que la energía libre será positiva o negativa dependiendo del valor de Q y de la variación de T que afecta a K, por lo tanto, el equilibrio se alterará si cambiamos la composición de productos o reactivos y si cambia la temperatura. El equilibrio **no se alterará** si:

- Se adiciona un reactivo o producto sólido.
- La adición de un gas inerte a temperatura y volumen constantes pues las concentraciones y presiones parciales de las sustancias en equilibrio no se alteran.
- El cambio en la velocidad de la reacción por adición de un catalizador. El aumento de la velocidad hace que el equilibrio se alcance antes, pero no se modifica.

Efecto del cambio de temperatura

Como se vio en el apartado 3.5, la temperatura modifica el valor de la constante de equilibrio. Si consideramos la ecuación de van't Hoff, en su forma diferencial (apéndice II):

$$d \ln K_p = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} dT$$

como RT^2 es positivo siempre, el signo de $d \ln K$ es igual al del producto $\Delta H^\circ dT$, por lo que:

- Si $\Delta H^\circ > 0$ (reacción endotérmica) y T aumenta ($\Delta H^\circ dT > 0$) la constante aumenta desplazándose el equilibrio de Reactivos a Productos. Si T disminuye ($\Delta H^\circ dT < 0$) la constante disminuye y se desplazará de Productos a Reactivos.
- $\Delta H^\circ < 0$ (reacción exotérmica) y T aumenta ($\Delta H^\circ dT < 0$) la constante disminuye y el equilibrio se desplaza de Productos a Reactivos. Si T disminuye ($\Delta H^\circ dT > 0$) la constante aumenta desplazándose de Reactivos a Productos.
- $\Delta H^\circ = 0$, la constante no depende de la temperatura pues $\Delta H^\circ dT = 0$.

Efecto del cambio de composición de la mezcla de reacción en el equilibrio

El cambio de composición modifica Q y el equilibrio se desplazará hasta que Q coincida con la constante de equilibrio. El cambio de composición puede realizarse añadiendo o quitando moles de reactivo o productos o cambiando el volumen del sistema.

Cambio de concentración de reactivos o productos

Un cambio de composición altera el equilibrio y para saber la dirección en la que se moverá el sistema debe calcularse Q, de forma que:

- Si se añaden reactivos o se eliminan productos, $Q < K$ $\Delta G < 0$ reacción espontánea de reactivos a productos se desplazará hacia la derecha: $R \rightarrow P$
- Si se añaden productos o se eliminan reactivos $Q > K$ $\Delta G > 0$ reacción espontánea de productos a reactivos se desplazará hacia la izquierda: $P \rightarrow R$
- Si $Q = K$ $\Delta G = 0$ reacción en equilibrio.

Cambio de volumen

En sistemas gaseosos el cambio de volumen modifica las concentraciones en igual proporción, dando lugar a un cambio en Q que dependerá de los coeficientes estequiométricos. Para el equilibrio simple:

$$K = \frac{[P]_{eq}^p}{[R]_{eq}^r} = \frac{n_P^p}{n_R^r} V_{eq}^{r-p} \quad Q = \frac{[P]^p}{[R]^r} = \frac{n_P^p}{n_R^r} V^{r-p} \quad Q = K \left(\frac{V_{eq}}{V} \right)^{p-r}$$

- Si $p > r$ y V aumenta respecto al volumen de equilibrio, $Q < K$ y el desplazamiento será de Reactivos a Productos
- Si $p < r$ y V aumenta $Q > K$ y el desplazamiento será de Productos a Reactivos.

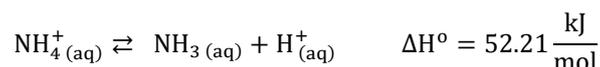
Por lo tanto, al aumentar el volumen las concentraciones disminuyen y el sistema se desplaza hacia donde más moles haya para aumentar la concentración global.

- Si $p > r$ y V disminuye $Q > K$ y el desplazamiento será de Productos a Reactivos.
- Si $p < r$ y V disminuye $Q < K$ y el desplazamiento será de Reactivos a Productos.

En este caso, al disminuir el volumen las concentraciones aumentan y el sistema se desplaza hacia donde menos moles haya para disminuir la concentración global.

En sistemas en fase gas un aumento de volumen implica una disminución de presión y una disminución de volumen un aumento de presión, por lo que, el mismo efecto puede producirse variando la presión total. En sistemas en disolución solo podemos aumentar el volumen añadiendo disolvente (diluyendo la disolución).

Problema 15: Estudia cómo se desplaza el siguiente equilibrio:



Si se producen los siguientes cambios:

- Se aumenta la temperatura a 40 °C desde los 25 °C iniciales.
- Se aumenta la concentración de H^+ añadiendo ácido clorhídrico.
- Se disminuye la concentración de NH_3 formando un complejo con Ag^+
- Se dobla el volumen de disolución añadiendo agua.

a) Al aumentar T la constante aumenta por ser una reacción endotérmica y el equilibrio se desplaza hacia los productos.

b) Al añadir un producto el equilibrio se desplaza a los reactivos

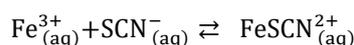
c) Al quitar un producto el equilibrio se desplaza hacia los productos.

d) Al doblar el volumen, se reducen todas las concentraciones por igual a la mitad:

$$Q = K \left(\frac{V_{eq}}{V} \right)^{p-r} = K \left(\frac{V_{eq}}{2V_{eq}} \right)^{2-1} = \frac{K}{2}$$

Luego $Q < K$ y se desplazará hacia los productos aumentando la disociación.

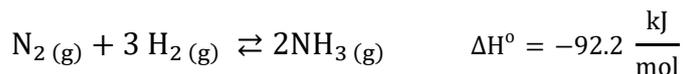
Problema 16: El hierro (III) forma un complejo rojo con el tiocianato



Indica como se desplaza el equilibrio si se añade F^- que también forma un complejo con Fe^{3+} pero incoloro.

Al añadir fluoruro parte del hierro (III) formará el complejo incoloro y la reacción se desplazará hacia la izquierda reduciendo la concentración de complejo con tiocianato. Si la cantidad de fluoruro es suficiente puede impedirse la formación del complejo con tiocianato, esto se conoce como enmascaramiento.

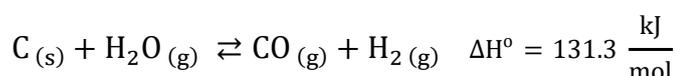
Problema 17: El amoníaco se forma de acuerdo con la siguiente reacción



Indica como se desplaza el equilibrio si: a) Se aumenta la temperatura b) Se aumenta la presión total (se disminuye el volumen) c) Se añade más nitrógeno.

- a) La reacción es exotérmica por lo que al aumentar T la constante disminuye y la reacción se desplaza hacia los reactivos.
- b) Al aumentar la presión se reduce el volumen y se aumentan las presiones parciales por igual. El equilibrio se desplazará hacia los productos (hay menos moles) para reducir la presión total.
- c) Al añadir un reactivo se desplazará hacia los productos formando más amoníaco.

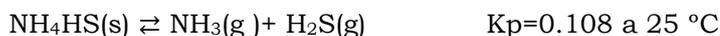
Problema 18: Puede obtenerse hidrógeno a partir de carbon de acuerdo con la siguiente reacción



Indica como se desplaza el equilibrio si:

- a) Se aumenta la temperatura a presión constante.
- b) Se disminuye el volumen de reactor
- c) Se añade más monóxido de carbono
- d) Se añade grafito
- e) Se añade un adsorbente de agua

Problema 19: El hidrogenosulfuro de amonio es inestable y se descompone a temperatura ambiente:



Se conocen los siguientes datos a 25 °C:

Sustancia	ΔH_f° (kJ·mol ⁻¹)	S° (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)
NH ₃ (g)	-46.11	192.5
H ₂ S (g)	-20.63	205.8
NH ₄ HS (s)	-157.4	¿?

- a) Calcular la energía libre de Gibbs estándar de reacción a 25 °C.
- b) Calcular la entropía absoluta del NH₄HS (s) a 25 °C
- c) Calcular la K_p de la reacción a 80 °C suponiendo que la entalpia y la entropía estándar de la reacción no varían en ese intervalo de temperatura.
- d) Se introducen 0,20 moles de NH₄HS (s) en un recipiente de 1 litro en el que se ha hecho el vacío y a 80 °C. Calcular la presión total del gas cuando se alcance el equilibrio.
- e) Una vez alcanzado el equilibrio indicar en qué dirección se modificaría si: (i) se añade más NH₄HS(s). (ii) Se reduce el volumen a la mitad. (iii) Se añade un catalizador.

Apéndice I: Teorema de Euler

Las variables extensivas son homogéneas de grado uno pues si se multiplica el tamaño del sistema por un valor, manteniendo todas las demás variables constantes, la función aumentara en el mismo valor (por ejemplo, si tenemos una botella de un litro con n moles, 2 botellas tendrán $2n$ moles y la suma de las variables extensivas de ambas botellas serán el doble). Como G es una variable extensiva también es una función homogénea de grado uno respecto a la composición. Por ello, si tenemos un parámetro arbitrario λ , se cumple que:

$$G_\lambda(T, P, \lambda n_1, \lambda n_2, \dots) = \lambda \times G(T, P, n_1, n_2, \dots)$$

Derivando respecto a λ aplicando la regla de la cadena:

$$\frac{dG_\lambda}{d\lambda} = \frac{dG_\lambda}{d(\lambda n_1)} \frac{d(\lambda n_1)}{d\lambda} + \frac{dG_\lambda}{d(\lambda n_2)} \frac{d(\lambda n_2)}{d\lambda} + \dots = G(T, P, n_1, n_2, \dots)$$

Como:

$$\frac{dG_\lambda}{d(\lambda n)} = \frac{d(\lambda G)}{d(\lambda n)} = \frac{dG}{dn} \quad \frac{d(\lambda n)}{d\lambda} = n$$

Finalmente:

$$G(T, P, n_1, n_2, \dots) = \frac{dG}{dn_1} n_1 + \frac{dG}{dn_2} n_2 + \dots = \sum \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j \neq i} \times n_i = \sum \mu_i n_i$$

Donde:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j \neq i}$$

es el potencial químico o energía libre molar parcial que coincide con la energía libre molar para sustancias puras. Como G es una función de P , T , n_1 , n_2, \dots , su diferencial total considerando T y P constantes será:

$$dG = \sum \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j \neq i} \times dn_i = \sum \mu_i dn_i$$

Sin embargo, si realizamos la diferencial del sumatorio de los productos $\mu_i n_i$:

$$dG = \sum \mu_i dn_i + \sum n_i d\mu_i$$

Comparando ambos resultados se llega a la ecuación de Gibbs-Duhem:

$$\sum n_i d\mu_i = 0 \quad (\text{a } T \text{ y } P \text{ constantes})$$

Apéndice II. Ecuación de van't Hoff

En primer lugar, obtendremos la derivada de la variación de la energía libre de reacción respecto a la temperatura a P constante:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

Derivando:

$$\frac{d\Delta G^\circ}{dT} = \frac{d\Delta H^\circ}{dT} - \Delta S^\circ - T \frac{d\Delta S^\circ}{dT}$$

Y como vimos al estudiar la variación de entalpía de reacción con la temperatura en el Tema 1.7 y de entropía de reacción en el Tema 2.6:

$$\frac{d\Delta G^\circ}{dT} = \Delta C_p - \Delta S^\circ - T \frac{\Delta C_p}{T} = -\Delta S^\circ$$

Ahora, a partir de la relación entre energía libre estándar de reacción y la constante de equilibrio:

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

Derivando respecto a T:

$$\frac{d\Delta G^\circ}{dT} = -R \ln K_p - RT \frac{d \ln K_p}{dT}$$

Sustituyendo la derivada y multiplicando por T:

$$-T\Delta S^\circ = -RT \ln K_p - RT^2 \frac{d \ln K_p}{dT}$$

Como

$$-RT \ln K_p = \Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

Sustituyendo:

$$-T\Delta S^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ - RT^2 \frac{d \ln K_p}{dT}$$

Por lo que finalmente:

$$\left(\frac{d \ln K_p}{dT} \right)_p = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}$$

Que es la forma diferencial de la ecuación de van't Hoff. Integrado tendremos:

$$\int_{K_1}^{K_2} d \ln K_p = \ln \left(\frac{K_p(T_2)}{K_p(T_1)} \right) = \frac{1}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H^\circ}{T^2} dT$$

Si se supone que la entalpía de reacción es constante y no varía con la temperatura obtenemos:

$$\ln \left(\frac{K_p(T_2)}{K_p(T_1)} \right) = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Que es la ecuación que utilizaremos en esta asignatura.

Si suponemos que la entalpía de reacción varía con la temperatura, tal como vimos en el Tema 1.7, para una ΔC_p constante con T:

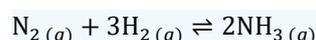
$$\ln \left(\frac{K_p(T_2)}{K_p(T_1)} \right) = \frac{1}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H^\circ(T_1) - \Delta C_p T_1 + \Delta C_p T}{T^2} dT$$

Integrando:

$$\ln \left(\frac{K_p(T_2)}{K_p(T_1)} \right) = -\frac{\Delta H^\circ(T_1) - \Delta C_p T_1}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) + \frac{\Delta C_p}{R} \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right)$$

Ecuación que puede utilizarse para intervalos de temperatura algo mayores. Para un análisis más exacto, habría que considerar la variación de las capacidades caloríficas molares con la temperatura.

Problema 20: Estudiar la variación de la constante de equilibrio de la síntesis de amoníaco con la temperatura sabiendo que a 25 °C, $K_p = 6.03 \times 10^5$



Datos: a 25° C

Compuesto	ΔH_f° (kJ/mol)	C_p (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
NH ₃ (g)	-46.11	35.64
H ₂ (g)	0	28.84
N ₂ (s)	0	29.12

$$\ln(6.03 \times 10^5) = 13.31$$

$$\Delta H_{298}^\circ = 2 \times (-46.11) = 92.22$$

$$\Delta C_{p,298} = 2 \times 35.64 - 29.12 - 3 \times 28.84 = -44.36$$

Representaremos la función:

$$\ln(K_p(T)) = 13.31 - \frac{-92220 + 44.36 \times 298}{8.314} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right) - \frac{44.36}{8.314} \ln \left(\frac{T}{298} \right)$$

$$\ln(K_p(T)) = 11.83 + 9501 \left(\frac{1}{T} \right) - 5.336 \times \ln(T)$$

Esta función es la línea azul de la figura 2.