

Tema 2. El equilibrio en las Reacciones Químicas

*El potencial químico

*Condición general de equilibrio químico

*La Constante de Equilibrio.
Expresiones para la Constante de Equilibrio

*Factores que afectan al equilibrio

*Equilibrios en Sistemas Heterogéneos

*Equilibrios Acido-Base

1- El potencial químico

Supongamos un sistema formado por una mezcla de dos sustancias 1 y 2. La energía libre se puede expresar como:

$$G = \mu_1 n_1 + \mu_2 n_2$$

n_i es el número de moles de cada componente

A μ_i se le denomina potencial químico del componente i en el sistema, es una magnitud intensiva que indica el desplazamiento espontáneo de la materia (de μ_i altos a μ_i bajos)

Para una sustancia pura

$$G = \mu \cdot n$$

El potencial químico es entonces una energía libre molar
 $\mu = G / n$

En general, el potencial químico de una mezcla se define como una energía libre molar parcial

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

El potencial químico de una sustancia se puede expresar como:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$$

μ_i^0 es el potencial químico en condiciones estándar

a_i es la 'actividad' de la sustancia. Para sistemas ideales es la concentración relativa a las condiciones estándar

* Gases ideales $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \left(\frac{P_i}{P^0} \right)$ $P^0 = 1 \text{ bar} \sim 1 \text{ atm}$

* Disoluciones ideales $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \left(\frac{C_i}{C^0} \right)$ $C^0 = 1 \text{ M}$

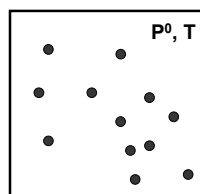
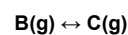
$$\mu = \mu^\circ + RT \ln(P/P^\circ)$$

En una mezcla de gases ideales (Dalton: $P_i = P_T X_i$)

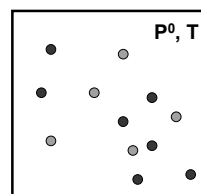
$$\begin{aligned}\mu_i &= \mu_i^\circ + RT \ln(P_i/P^\circ) = \mu_i^\circ + RT \ln(P_T X_i/P^\circ) = \\ &= \mu_i^\circ + RT \ln(P_T/P^\circ) + RT \ln X_i = \\ &= \mu_i(\text{puro a } P_T) + RT \ln X_i\end{aligned}$$

Como X_i (fracción molar) < 1:
 μ_i en la mezcla es menor que en el gas puro

$$\mu_i = \mu_i(\text{puro a } P_T) + RT \ln X_i$$



$$\mu_i = \mu_i^\circ$$



$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln X_i < \mu_i^\circ$$

2- Condición general de equilibrio químico

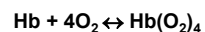
A P, T constantes la condición de equilibrio se puede expresar como:

$$dG=0$$

A P, T constantes la variación de energía libre se debe al cambio en el número de moles. Para una mezcla de dos sustancias

$$dG = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2$$

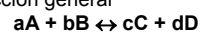
Supongamos una reacción química:



Si la reacción avanza y reaccionan un dn moles de Hb, reaccionarán $4dn$ moles de O_2 y se formarán dn moles de $Hb(O_2)_4$. El cambio de energía libre será

$$dG = -\mu_{Hb} dn_{Hb} - 4\mu_{O_2} dn_{O_2} + \mu_{Hb(O_2)_4} dn_{Hb(O_2)_4}$$

En una reacción general



$$dG = -a \cdot \mu_a dn - b \cdot \mu_b dn + c \cdot \mu_c dn + d \cdot \mu_d dn$$

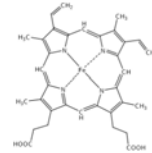
$$dG = \sum_i \mu_i (v_i dn)$$

La hemoglobina es una proteína que forma parte de los glóbulos rojos sanguíneos



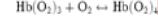
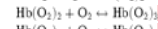
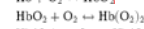
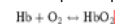
Contiene 4 unidades o globinas (2 de tipo alfa y 2 de tipo beta)

Cada unidad de hemoglobina contiene 4 grupos hemo

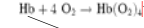


Cada átomo de hierro puede unirse a una molécula de oxígeno

Reacción paso a paso:



Reacción total:



Oxihemoglobina, color rojo vivo

Hemoglobina reducida, color rojo oscuro

$$dG = \sum_i \mu_i (v_i dn)$$

Definimos la energía libre de reacción como el cambio de energía libre con el avance de la reacción

$$\Delta G_R = \frac{dG}{dn} = \sum_i v_i \mu_i$$

Sustituyendo el potencial químico por su expresión:

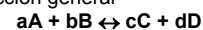
$$\Delta G_R = \sum_i v_i \mu_i = \sum_i v_i \mu_i^0 + RT \sum_i v_i \ln a_i$$

$$\Delta G_R = \sum_i v_i \mu_i = \sum_i v_i \mu_i^0 + RT \sum_i \ln a_i^{v_i}$$

$$\Delta G_R = \sum_i v_i \mu_i = \sum_i v_i \mu_i^0 + RT \ln \prod_i a_i^{v_i}$$

$$\Delta G_R = \sum_i v_i \mu_i = \sum_i v_i \mu_i^0 + RT \ln \prod_i a_i^{v_i}$$

En una reacción general



$$\Delta G_R = c\mu_C^0 + d\mu_D^0 - a\mu_A^0 - b\mu_B^0 + RT \ln \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b}$$

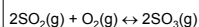
$$1) c\mu_C^0 + d\mu_D^0 - a\mu_A^0 - b\mu_B^0 = \Delta G_R^0$$

Es la diferencia de potenciales químicos estándar (energías libres molares estándar) de productos y reactivos: variación de energía libre asociada a la conversión de cantidades estequiométricas de reactivos en productos en condiciones estándar: es la energía libre de reacción estándar

$$2) \quad Q = \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b}$$

Es el cociente de reacción: nos da la relación entre actividades (presiones, concentraciones) de productos y reactivos elevadas a sus coeficientes estequiométricos

Ej: Escribe el cociente de reacción para la siguiente reacción:



$$Q = \frac{(a_{\text{SO}_3})^2}{(a_{\text{SO}_2})^2 (a_{\text{O}_2})}$$

Utilizando la escala de presiones y teniendo en cuenta que el valor estándar es la unidad (en bar o atm)

$$Q = \frac{\left(\frac{P_{\text{SO}_3}}{P^\circ}\right)^2}{\left(\frac{P_{\text{SO}_2}}{P^\circ}\right)^2 \left(\frac{P_{\text{O}_2}}{P^\circ}\right)} = \frac{(P_{\text{SO}_3})^2}{(P_{\text{SO}_2})^2 (P_{\text{O}_2})}$$

Condición de equilibrio $\Delta G_R = 0$

$$\Delta G_R = \Delta G_R^0 + RT \ln \frac{a_{C,\text{eq}}^c a_{D,\text{eq}}^d}{a_{A,\text{eq}}^a a_{B,\text{eq}}^b} = 0$$

$$\Delta G_R^0 + RT \ln K_{\text{eq}} = 0$$

$$K_{\text{eq}} = e^{-\frac{\Delta G_R^0}{RT}}$$

Las reacciones químicas evolucionan hasta que se alcanza la condición de equilibrio, las concentraciones o presiones de productos y reactivos son tales que el cociente de reacción vale precisamente K_{eq}

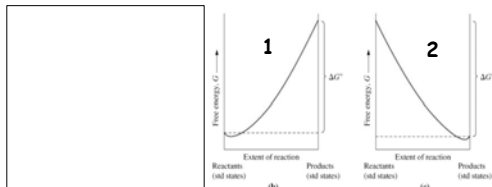
Un ejemplo: $a A(\text{g}) + b B(\text{g}) \rightarrow c C(\text{g}) + d D(\text{g})$

$$K_p = \prod (P_{i,\text{eq}}/P^\circ)^{\nu_i} \rightarrow \begin{cases} P^\circ = 1 \text{ !!} \\ \nu > 0 \text{ para productos} \\ \nu < 0 \text{ para reactivos} \end{cases}$$

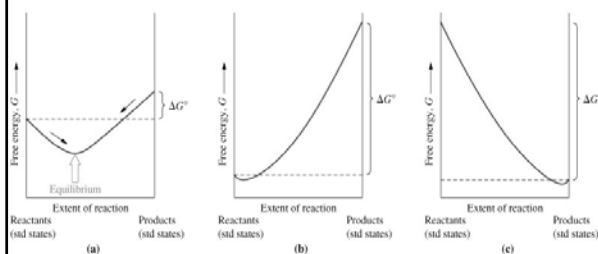
$$K_p = P_{C,\text{eq}}^c P_{D,\text{eq}}^d / P_{A,\text{eq}}^a P_{B,\text{eq}}^b \quad K_p = \exp(-\Delta G_R^0 / RT)$$

① Si $\Delta G_R^0 \gg 0 \rightarrow K_p \ll 1 \rightarrow$ Se forma muy poco producto

② Si $\Delta G_R^0 \ll 0 \rightarrow K_p \gg 1 \rightarrow$ Quedará muy poco reactivo



Tipos de Equilibrios



Energía libre de Reacción Estándar ΔG° : Cambio de energía libre cuando los reactivos en estado estándar se convierten en productos en estado estándar

Se puede obtener de dos formas:

- 1) A partir de la entalpía y entropía de reacción

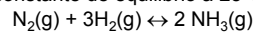
$$\Delta G_R^\circ = \Delta H_R^\circ - T\Delta S_R^\circ$$

- 2) A partir de las energías libre de reacción

$$\Delta G_R^\circ = \sum \nu_p \Delta G_f^\circ(\text{prod}) - \sum \nu_r \Delta G_f^\circ(\text{reactivos})$$

Conocida la energía libre de reacción estándar, podemos calcular la K_{eq} y a partir de ella la composición en el equilibrio

Calcular la constante de equilibrio a 25°C para la reacción:



sabiendo que $\Delta G_R^\circ = -32.90 \text{ kJ/mol}$

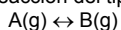
$$K_{eq} = e^{\frac{\Delta G_R^\circ}{RT}} = e^{\frac{-32900}{8.31298}} = e^{13.3} = 5.8 \cdot 10^5$$

Se tiene una mezcla inicial con presiones parciales de nitrógeno, hidrógeno y amoníaco igual a 1, 2 y 3 atm respectivamente ¿Hacia dónde evoluciona la reacción?

$$Q = \frac{3^2}{1 \cdot 2^3} = 1.125 < K_{eq}$$

Evoluciona hacia la formación de más productos hasta que se alcance el equilibrio

Supón una reacción del tipo:



Si inicialmente se tiene una presión de A puro de 1 atm a 25°C calcula la presión de A y B cuando se alcance el equilibrio si a) $\Delta G_R^\circ = 0 \text{ kJ/mol}$; b) $\Delta G_R^\circ = +5 \text{ kJ/mol}$ $\Delta G_R^\circ = -5 \text{ kJ/mol}$

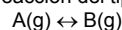
A) $K_{eq} = e^{\frac{\Delta G_R^\circ}{RT}} = e^0 = 1$

	$A(g) \leftrightarrow B(g)$	
inicial	1	0
final	1-x	x

$$K_{eq} = 1 = \frac{x}{(1-x)} ; x=0.5$$

$\left\{ \begin{array}{l} P_{A,eq} = 1-0.5=0.5 \text{ atm} \\ P_{B,eq} = 0.5 \text{ atm} \end{array} \right.$

Supón una reacción del tipo:



Si inicialmente se tiene una presión de A puro de 1 atm a 25°C calcula la presión de A y B cuando se alcance el equilibrio si a) $\Delta G_R^\circ = 0 \text{ kJ/mol}$; b) $\Delta G_R^\circ = +10 \text{ kJ/mol}$ $\Delta G_R^\circ = -10 \text{ kJ/mol}$

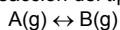
B) $K_{eq} = e^{\frac{\Delta G_R^\circ}{RT}} = e^{2.02} = 7.5$

	$A(g) \leftrightarrow B(g)$	
inicial	1	0
final	1-x	x

$$K_{eq} = 7.5 = \frac{x}{(1-x)} ; x=0.88$$

$\left\{ \begin{array}{l} P_{A,eq} = 1-0.88=0.12 \text{ atm} \\ P_{B,eq} = 0.88 \text{ atm} \end{array} \right.$

Supón una reacción del tipo:



Si inicialmente se tiene una presión de A puro de 1 atm a 25°C calcula la presión de A y B cuando se alcance el equilibrio si a) $\Delta G_R^\circ = 0$ kJ/mol; b) $\Delta G_R^\circ = +10$ kJ/mol $\Delta G_R^\circ = -10$ kJ/mol

c) $K_{eq} = e^{\frac{\Delta G_R^\circ}{RT}} = e^{-2.02} = 0.13$

	$A(g) \leftrightarrow B(g)$		
inicial	1	0	
final	1-x	x	

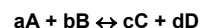
$$K_{eq} = 0.13 = \frac{x}{(1-x)}; x=0.12$$

$\left\{ \begin{array}{l} P_{A,eq}=1-0.12=0.88 \text{ atm} \\ P_{B,eq}=0.12 \text{ atm} \end{array} \right.$

3- La constante de equilibrio. Expresiones

La constante de equilibrio recoge una relación entre las cantidades de productos y reactivos. Esta relación puede expresarse en formas diversas, ya que la cantidad de productos y/o reactivo puede expresarse de diferentes formas

En una reacción general:



Presión	$P_i = \frac{n_i RT}{V} = C_i RT$	$K_p = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b}$
Fracción molar	$X_i = \frac{n_i}{\sum n_j}$	$K_x = \frac{X_C^c X_D^d}{X_A^a X_B^b}$
Concentración	$C_i = \frac{n_i}{V}$	$K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$

Expresiones de la constante de equilibrio

En función de las fracciones molares, X_i :

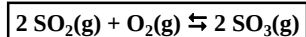
$$P_i = P_T X_i$$

$$K_p = \frac{\prod P_i^{v_i}}{\prod P_T^{v_i} X_i^{v_i}} = \frac{\prod P_T^{v_i} X_i^{v_i}}{\prod P_T^{v_i} X_i^{v_i}} = \frac{P_T^{\Delta v} \prod X_i^{v_i}}{P_T^{\Delta v} K_x}$$

En función de las concentraciones molares, c_i :

$$P_i = c_i RT$$

$$K_p = \frac{\prod (RT)^{v_i} c_i^{v_i}}{(RT)^{\Delta v} \prod c_i^{v_i}} = (RT)^{\Delta v} K_c$$



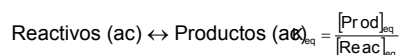
$$K_c = \frac{[SO_3]^2}{[SO_2]^2 [O_2]} = \frac{\left(\frac{P_{SO_3}}{RT}\right)^2}{\left(\frac{P_{SO_2}}{RT}\right)^2 \frac{P_{O_2}}{RT}} = \frac{P_{SO_3}^2}{P_{SO_2}^2 P_{O_2}} RT$$

$$K_c = K_p(RT)$$

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

4- Factores que afectan el equilibrio

Supongamos una reacción en equilibrio



¿Qué ocurre si añadimos productos de forma que la concentración aumente en x?

$$Q = \frac{[\text{Prod}]_{eq} + x}{[\text{Reac}]_{eq}} > K_{eq} \quad \text{La reacción se desplazará hacia la formación de más reactivos}$$

¿Qué ocurre si añadimos reactivos de forma que la concentración aumente en x?

$$Q = \frac{[\text{Prod}]_{eq}}{[\text{Reac}]_{eq} + x} < K_{eq} \quad \text{La reacción se desplazará hacia la formación de más productos}$$

Variación de la constante de equilibrio con la temperatura

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

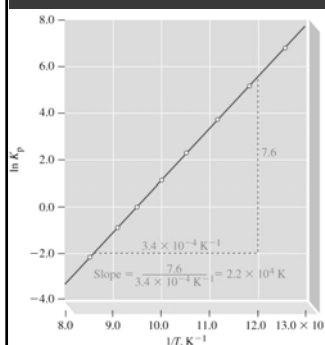
$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{eq}$$

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

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

Suponiendo que ΔH° y ΔS° no cambien mucho con la temperatura ...

Variación de la constante de equilibrio con la temperatura



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

$$\text{Pend.} = \frac{-\Delta H^\circ}{R}$$

$\Delta H^\circ > 0$ K_{eq} disminuye con $1/T$

$\Delta H^\circ < 0$ K_{eq} aumenta con $1/T$

$\Delta H^\circ > 0$ K_{eq} aumenta con T

$\Delta H^\circ < 0$ K_{eq} disminuye con T

Variación de la constante de equilibrio con la temperatura

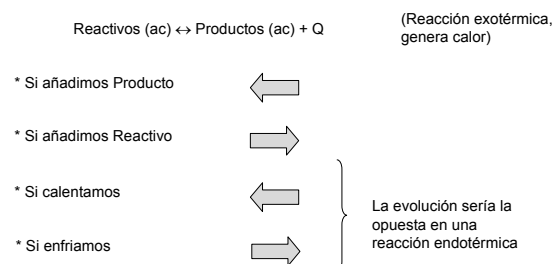
$$\ln K_{eq,1} = \frac{-\Delta H^\circ}{RT_1} + \frac{\Delta S^\circ}{R}$$

$$\ln K_{eq,2} = \frac{-\Delta H^\circ}{RT_2} + \frac{\Delta S^\circ}{R}$$

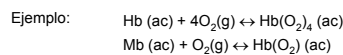
$$\ln \frac{K_{eq,2}}{K_{eq,1}} = \left(\frac{-\Delta H^\circ}{RT_2} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \right) - \left(\frac{-\Delta H^\circ}{RT_1} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \right) = \frac{-\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Factores que afectan el equilibrio

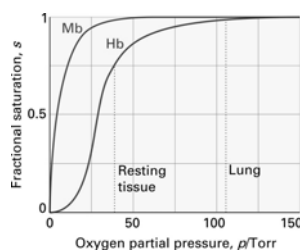
Principio de Le Chatelier: si en un sistema en equilibrio se modifica algún factor, el sistema evoluciona en el sentido que tienda a oponerse a dicha modificación



Factores que afectan el equilibrio



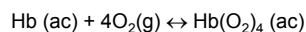
Curva saturación de Hemoglobina y Mioglobina (fracción de Hb o Mb oxigenadas)



5- Equilibrios en sistemas heterogéneos

En un equilibrio pueden aparecer especies en diferentes fases

Por ejemplo:



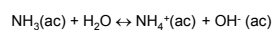
Sabiendo que en el pulmón (presión de oxígeno de 0.14 atm) la proporción de hemoglobina oxigenada es del 98%, calcula la constante del equilibrio anterior

$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{Hb(O}_2)_4]}{[\text{Hb}] P_{\text{O}_2}^4} \quad \left\{ \begin{array}{l} P_{\text{O}_2} = 0.14 \\ \frac{[\text{Hb(O}_2)_4]}{[\text{Hb(O}_2)_4] + [\text{Hb}]} = 0.98 \Rightarrow \frac{[\text{Hb(O}_2)_4]}{[\text{Hb}]} = 50 \end{array} \right.$$

$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{Hb(O}_2)_4]}{[\text{Hb}] P_{\text{O}_2}^4} = \frac{50}{(0.14)^4} = 1.3 \cdot 10^5$$

Equilibrios en sistemas heterogéneos

Para los **sólidos o líquidos** el **estado estándar es la sustancia pura**. Así, para un líquido puro o un sólido puro su actividad siempre es la unidad y no aparece en la expresión de la constante de equilibrio.

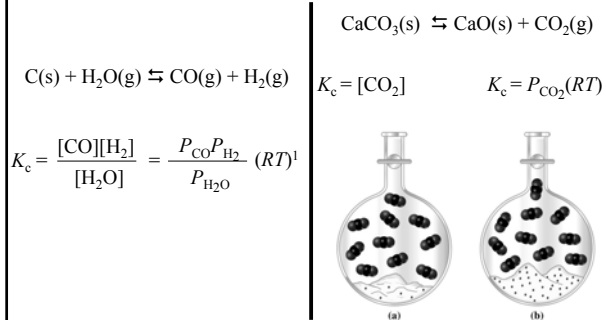


$$K_{\text{eq}} = \frac{a_{\text{NH}_4^+} a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{NH}_3} a_{\text{H}_2\text{O}}}$$

Si la disolución es diluida podemos suponer que el agua está prácticamente pura y su actividad es la unidad

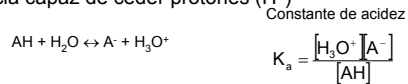
$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$$

Equilibrios en sistemas heterogéneos

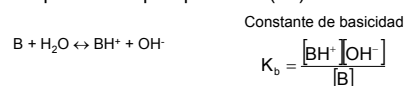


6. Equilibrios ácido base

Acido: Sustancia capaz de ceder protones (H^+)



Base: Sustancia capaz de aceptar protones (H^+)



La concentración de protones en disolución acuosa suele expresarse en forma de pH

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] \quad (\text{si } [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-4} \text{ M entonces pH}=4)$$

$$\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-]$$

En disoluciones acuosas el pH y pOH (cantidad de iones hidronio e hidroxilos) están relacionados por el equilibrio de autohidrólisis del agua



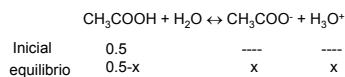
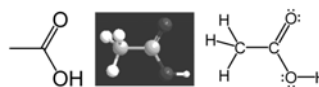
A 25°C $K_w = 1.0 \cdot 10^{-14}$, por lo que tomando logaritmos en la expresión anterior:

$$-\log K_w = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] - \log[\text{OH}^-]$$

$$14 = \text{pH} + \text{pOH}$$

pH < 7	$[\text{H}_3\text{O}^+] > 10^{-7}$ y $[\text{OH}^-] < 10^{-7}$	disolución ácida
pH > 7	$[\text{H}_3\text{O}^+] < 10^{-7}$ y $[\text{OH}^-] > 10^{-7}$	disolución básica
pH = 7	$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$	disolución neutra

El vinagre es una disolución aproximadamente 0.5 M de ácido acético, cuya constante de acidez es $5.6 \cdot 10^{-5}$ a 25°C. Calcula el pH.



$$5.6 \cdot 10^{-5} = \frac{x^2}{0.5 - x}$$

$$x = 0.0053 \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log(0.0053) = 2.3$$