

EQUILIBRIOS HOMOGÉNEOS. La termodinámica también estudia los procesos directo e inverso de una reacción (**reversible**). Para la reacción $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$, si suponemos que los procesos transcurren en etapas elementales (los **coeficientes estequiométricos a, b** coinciden con el **orden parcial α, β**), la velocidad de ambos procesos está dada por: $v_d = k_d[A]^a \cdot [B]^b$; $v_i = k_i[C]^c \cdot [D]^d$. Cuando estas velocidades se igualan $v_d = v_i$, se dice que se ha alcanzado el equilibrio. Esto significa que tanto la transformación de reactivos a productos como la de productos a reactivos, ocurre en la misma proporción y, en consecuencia, las concentraciones en el equilibrio ya no varían (permanecen constantes). Macroscópicamente “no hay reacción”, es decir, el mismo nº de moléculas que pasan a productos vuelven de nuevo a la parte de reactivos y no se observa un cambio neto en las concentraciones. Sin embargo, se habla de equilibrio dinámico a escala microscópica, pues la interconversión de reactivos en productos, y viceversa, nunca deja de ocurrir.

$$v_d = v_i \Rightarrow k_d[A]^a \cdot [B]^b = k_i[C]^c \cdot [D]^d \Rightarrow k_d / k_i = [C]^c \cdot [D]^d / [A]^a \cdot [B]^b$$

$$K_{eq} = K_c = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} = \frac{([C]/1M)^c \cdot ([D]/1M)^d}{([A]/1M)^a \cdot ([B]/1M)^b}$$

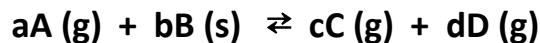
donde K_c es la constante de equilibrio (en mayúscula) en función de las concentraciones de equilibrio de cada una de las especies. **Las constantes termodinámicas de equilibrio no tienen unidades.**

$$\text{En el equilibrio } \Delta G_r = \Delta G_r^0 + RT \ln Q \Rightarrow 0 = \Delta G_r^0 + RT \ln K_{eq}$$

$$\Delta G_r^0 = \sum v_P \Delta G_{f(P)}^0 - \sum v_R \Delta G_{f(R)}^0$$

$$\Delta G_r^0 = \Delta H_r^0 - T \Delta S_r^0$$

Se introduce cantidades (masa o moles) de A y B (n_A, n_B) en un volumen V a una temperatura T y se deja alcanzar el equilibrio: $[C] = n/V$



I	Co ₁	Co ₂		0	0
R/F	ax	bx		cx	dx
Eq	Co ₁ -ax	Co ₂ -ax		cx + 0	dx + 0

$$K_c = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a} = \frac{(x)^c \cdot (x)^d}{(Co_1 - x)^a} = \frac{x^2}{(Co - x)^2}$$

Soluciones Ec. 2º grado: $x_1, x_2 (+, -); (+, +)$ reacciona < inicial

Incógnitas: K_c, x, Co, α

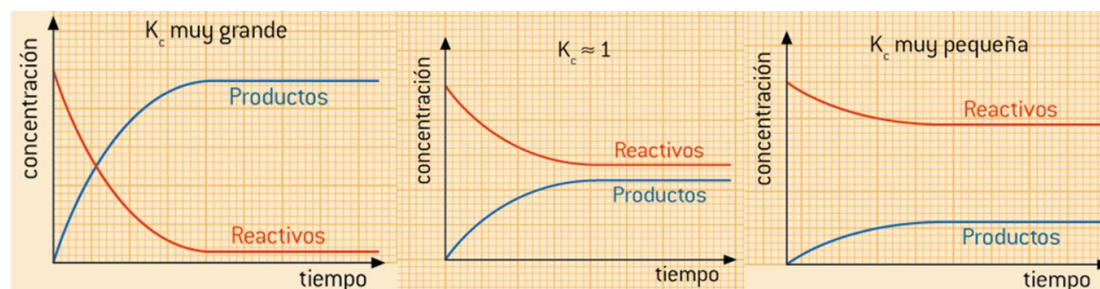
Grado de disociación: fracción de moléculas que se disocian (reaccionan)

$$\text{reacciona} = \frac{\alpha}{100} \text{ inicial} \quad x = \frac{\alpha}{100} C_0$$

Si el grado es 30 % (reaccionan 30 moléculas de cada 100).

SIGNIFICADO DE LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO. $K_{eq} = \frac{[PRODUCTOS]}{[REACTIVOS]}$

$K=1$, $K > 1$ Eq desplazado hacia productos; $K < 1$ Eq desplazado hacia reactivos



Cociente de reacción vs constante de equilibrio

$$Q = \frac{[C][D]}{[A][B]}$$

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

Evolución hacia la situación de equilibrio

Si $Q = K_{eq}$ las concentraciones dadas ya son las del equilibrio. $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$

Si $Q > K_{eq}$ Hay más productos respecto del equilibrio. El equilibrio se desplaza hacia la izquierda, hacia la formación de reactivos. $aA + bB \leftarrow cC + dD$

Si $Q < K_{eq}$ Hay más reactivos respecto del equilibrio. El equilibrio se desplaza hacia la derecha, hacia la formación de productos. $aA + bB \rightarrow cC + dD$

K_p constante de equilibrio en función de las presiones parciales, $P_i = X_i \cdot P_{tot}$

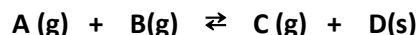
$$K_p = \frac{(P_C)^c \cdot (P_D)^d}{(P_A)^a \cdot (P_B)^b} = \frac{([C]RT)^c \cdot ([D]RT)^d}{([A]RT)^a \cdot ([B]RT)^b} = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} \cdot \frac{(RT)^{c+d}}{(RT)^{a+b}}$$

$K_p = k_c(RT)^{\Delta v}$ solo gases $R=0,082 \text{ atm} \cdot \text{L/K} \cdot \text{mol} \Rightarrow K_p \text{ igual, mayor o menor que } K_c$

$K_p = k_X(P_{total})^{\Delta v}$ solo gases $K_X = \frac{(X_C)^c \cdot (X_D)^d}{(X_A)^a \cdot (X_B)^b}$ Cte de equilibrio en función de las fracciones molares

PROBLEMAS DEL TIPO I. SIN DATOS DEL EQUILIBRIO. + (T,V)

Tenemos cierta cantidad de masa (o moles) inicialmente introducidos (en cantidades iguales o distintas), volumen y temperatura. **Calcular $C_o = n_o/V$**



I	C_o	C_o	0	0
R/F	x	x	x	x
Eq	$C_o - x$	$C_o - x$	x	x

$$K_c = \frac{[C]^c}{[A]^a \cdot [B]^b} = \frac{(x)^1}{(C_o - x)^2} = \frac{x}{(C_o - x)^2} \quad 1^\circ \text{ Ec}$$

Incógnitas K_c , x, C_o , α reacciona = $\alpha/100 \cdot \text{inicial}$

$$x = \alpha/100 \cdot C_o \quad 2^\circ \text{ Ec}$$

Resuelta x, se calcula las **concentraciones del equilibrio**:

$$[A]_{eq} = C_o - x = \text{___ mol/L} \quad [B]_{eq} = C_o - x = \text{___ mol/L} \quad [C]_{eq} = x = \text{___ mol/L} \quad [D]_{eq} = x = \text{___ mol/L}$$

Calcula los moles: $[Ci] = n/V$

Calcular las presiones parciales y total, $P = [Ci] \cdot RT$ (gases)

$$P_A = [A]RT = \text{___ atm} \quad P_B = [B]RT = \text{___ atm} \quad P_C = [C]RT = \text{___ atm}$$

$$P_{tot} = P_A + P_B + P_C$$

Calcular k_p , K_x

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

$$K_p = K_x(P_{total})^{\Delta v}$$

Ejemplo Tipo I.

En un recipiente de 250 mL se introducen 0,46 g de $N_2O_4(g)$ y se calienta hasta 40 °C, disociándose en un 42 % hasta alcanzar el siguiente equilibrio:



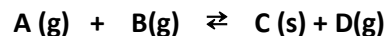
- Calcule las concentraciones en el equilibrio y K_c
- Determine la presión total en el equilibrio y K_p
- Determine K_x y las fracciones molares en el equilibrio.

PROBLEMAS DEL TIPO II. CON DATOS DEL EQUILIBRIO. + (T,V)

Proporcionan algún dato del equilibrio como la **concentración (o moles)** de algunas de las especies, y/o la **presión total** una vez se alcanza el equilibrio. + A veces dan algún dato de inicio (masa, no, C_o)

EJEMPLO A. **PRESIÓN TOTAL.** $P_{tot}V = n_{tot}RT$

Calcular **moles totales** n_{tot} (Eq)



I	n_o	n_o	0	0
R/F	x	x	x	x
Eq	$n_o - x$	$n_o - x$	x	x

$$n_{tot} = n(A) + n(B) + n(D)$$

$$n_{tot} = n_o - x + n_o - x + x = 2n_o - x \quad (n_o, x) \quad 1^\circ \text{ Ec}$$

$$2^\circ \text{ Ec, grado de disociación: } x = \alpha/100 \cdot n_o$$

Resuelta x en moles, se calcula: $[C] = \text{moles}/V$

Concentraciones del equilibrio, K_c

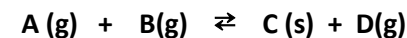
$$[A]_{eq} = (n_o - x)/V = \text{___ mol/L} \quad [C]_{eq} = x/V = \text{___ mol/L}$$

$$K_c = \frac{[D]^1}{[A]^1 \cdot [B]^1}$$

Presiones parciales, K_p , α

$$P = [Ci]RT \text{ gases, } K_p = K_c(RT)^{\Delta v}$$

EJEMPLO B. **$[C]_{eq} = 0,1 \text{ M}$; moles eq = 20 mol**



I	C_o, n_o	C_o, n_o	0	0
R/F	x	x	x	x
Eq	$C_o - x$	$C_o - x$	x	x

$$[A]_{eq} = C_o - x = 0,1 \text{ M} \quad [D]_{eq} = x = 0,1 \text{ M}$$

$$n(D)_{eq} = x/V = 20 \text{ mol}/V = \text{___ mol/L}$$

Resuelta x, se calcula:

Concentraciones del equilibrio, K_c

$$[A]_{eq} = (C_o - x) = \text{___ mol/L} \quad [C]_{eq} = x/V = \text{___ mol/L}$$

$$K_c = \frac{[D]^1}{[A]^1 \cdot [B]^1}$$

Presiones parciales, K_p , α

$$P = [Ci]RT \text{ gases, } K_p = K_c(RT)^{\Delta v}$$

Grado de disociación (moles o concentración)

$$x = \alpha/100 \cdot n_o \quad x = \alpha/100 \cdot C_o$$

Ej A. En un recipiente de 2 L se introducen 4,90 g de CuO y se calienta a 1025 °C, alcanzándose en el siguiente equilibrio una presión de 0,5 atm: $4 CuO(s) \rightleftharpoons Cu_2O(s) + O_2(g)$.

- Moles de O_2 formados y cantidad de CuO sin descomponer.
- K_p y K_c a esa temperatura.

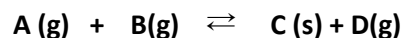
Ej B. En un reactor de 5 L se introducen 0,8 moles de CS_2 y 0,8 moles de H_2 . A 300 °C se establece el equilibrio: $CS_2(g) + 4 H_2(g) \rightleftharpoons CH_4(g) + 2 H_2S(g)$, siendo la concentración de CH_4 de 0,025 mol/L. Calcule:

- La concentración de todas las especies en el equilibrio.
- K_p y K_c (+ la presión total)

PROBLEMAS DEL TIPO III. SIN VOLUMEN. (difícil por extensión)

CON grado de disociación α (+ P_{total})

La incógnita es K_p



I	n_o	n_o	0	0
R/F	x	x	x	x
Eq	$n_o - x$	$n_o - x$	x	x

$$K_p = \frac{(P_D)^1}{(P_A)^1 \cdot (P_B)^1} \Rightarrow P_i = X_i \cdot P_{\text{tot}} \text{ (Dalton)}$$

$$K_p = f(X_i) \cdot (P_{\text{tot}})^n$$

Fracciones molare de cada especie, X_i

$$X_i = \frac{n_i}{n_{\text{tot}}} \quad X_i = \frac{x}{2n_o - x}$$

$$x = (\alpha/100) \cdot n_o \Rightarrow X_i = \frac{\alpha \cdot n_o}{2n_o - \alpha \cdot n_o} = \frac{\alpha}{2 - \alpha}$$

DATO: 30 % $\Rightarrow \alpha = 0,3$ (en tanto por uno)

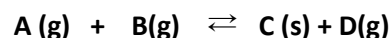
Resuelta K_p , se calcula

Presiones parciales, K_c

$$P_i = X_i \cdot P_T \text{ gases, } K_p = K_c(RT)^{\Delta v}$$

SIN grado de disociación α (+ K_p , + P_{total})

La incógnita es α



I	n_o	n_o	0	0
R/F	x	x	x	x
Eq	$n_o - x$	$n_o - x$	x	x

$$K_p = \frac{(P_D)^1}{(P_A)^1 \cdot (P_B)^1} \Rightarrow P_i = X_i \cdot P_{\text{tot}} \text{ (Dalton)}$$

$$K_p = f(X_i) \cdot (P_{\text{tot}})^n$$

Fracciones molare de cada especie, X_i

$$X_i = \frac{n_i}{n_{\text{tot}}} \quad X_i = \frac{x}{2n_o - x}$$

$$x = (\alpha/100) \cdot n_o \Rightarrow X_i = \frac{\alpha \cdot n_o}{2n_o - \alpha \cdot n_o} = \frac{\alpha}{2 - \alpha}$$

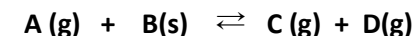
$$K_p = \frac{4\alpha^2}{1 + \alpha}$$

Calcular α (Ec. de 1^{er} o 2^o grado)

$$\text{Calcular } K_c \quad K_p = K_c(RT)^{\Delta v}$$

PROBLEMAS CON PRESIONES PARCIALES. 1 atm=760 mmHg

Proporcionan directamente presiones parciales en el equilibrio



I	n_o	n_o	0	0
R/F	x	x	x	x
Eq	$n_o - x$	$n_o - x$	x	x

$$K_p = \frac{(P_C)^1 \cdot (P_D)^1}{(P_A)^1}$$

$$P_{\text{tot}} = P_A + P_C + P_D = P_A + 2P_x \text{ (Daltón)} \quad P_i = X_i \cdot P_{\text{tot}}$$

$$P_A = (n/n_{\text{tot}}) \cdot P_{\text{tot}} \quad P_{C,D} = (x/n_{\text{tot}}) \cdot P_{\text{tot}}$$

Si para dos especies hay los mismos moles en el equilibrio, su presión parcial será la misma, $P_i V = n_i RT$

Se calcula K_p .

$$\text{Después } K_c \text{ con } K_p = K_c(RT)^{\Delta v}$$

moles en el equilibrio: $P_i V = n_i RT$ despejar n para cada uno

$$n(A) = 0,8 \text{ mol} = n_o - x, \quad n(D) = 0,3 \text{ mol} = x$$

$$\text{alfa. } x = (\alpha/100) \cdot n_o$$

PRINCIPIO DE LE CHÂTELIER. Modificación del equilibrio y su influencia sobre la formación de C:



- Al añadir A o aumentar la presión parcial de A, según el principio de Le Châtelier la reacción quiere disminuir la concentración de A o disminuir P_A desplazándose el equilibrio hacia la derecha y, por tanto, favoreciendo la formación de C.
- Al aumentar la temperatura, según el principio de Le Châtelier la reacción quiere disminuir la temperatura absorbiendo el exceso de calor, esto es, se desplaza en el sentido endotérmico (hacia la izquierda) y, en consecuencia, no se favorece la formación de C.
- Al aumentar la presión total (o disminuir el volumen del recipiente), según el principio de Le Châtelier la reacción quiere disminuir P_{total} , por tanto, se desplazará hacia el lado donde se produzca menos moles (GAS), esto es, hacia la derecha, con lo que se favorece la formación de C.
- Al añadir D, una sustancia sólida, no se altera el equilibrio porque los sólidos no aparecen en las constantes de equilibrio.
- Al añadir un catalizador, las concentraciones de reactivos y productos no se alteran, simplemente el catalizador permite que las concentraciones del equilibrio se alcancen antes en el tiempo. El catalizador disminuye la E_a tanto directa como la inversa y el sistema alcanza antes las concentraciones del equilibrio.