

Clase de Equilibrio

Milton de la Fuente

10 de abril del 2007

Un modelo ultrasimplificado de reacción química

El modelo más simple de una reacción química es que un reactante R se transforma en un producto P con una velocidad proporcional a una constante k_1 :

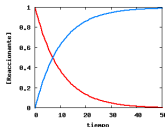


Las ecuaciones derivadas de este modelo para el cambio de R y P en el tiempo son (R_0 es la cantidad inicial de R):

$$R = R_0 \exp^{-k_1 t}$$

$$P = 1 - R_0 \exp^{-k_1 t}$$

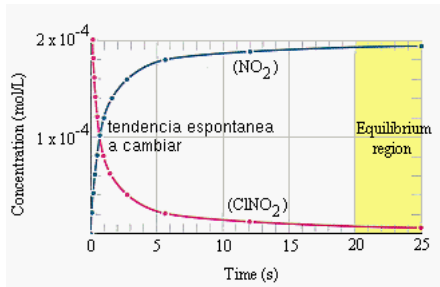
Graficamente R (rojo) y P (azul)



Es decir, en el estado final R desaparece y queda solamente P.

Una reacción química real

Las reacciones químicas reales no siguen el modelo anterior.
Por ejemplo,



Es decir, en el estado final no desaparece por completo el reaccionante, sino que se establece una mezcla determinada de R y P. En este estado final no hay una tendencia espontánea a cambiar, o sea su condición macroscópica permanece invariable en el tiempo. Esta mezcla final es un equilibrio.

Conclusiones preliminares

Clase de Equilibrio

Milton de la
Fuente

Introducción

Equilibrio

Constante de
equilibrio

Reacciones
irreversibles

Expresiones de K

Principio de Le
Chatelier

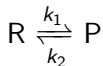
Termodinámica

Conclusiones:

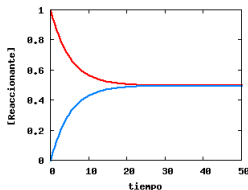
- ▶ Las reacciones reales no se completan
- ▶ las reacciones culminan en un equilibrio

Mejorando el modelo: reversibilidad

En vez del modelo inicial $R \rightarrow P$, supongamos que la reacción reversa también puede ocurrir, con una constante k_2 :



En este caso, el modelo matemático predice el siguiente progreso de la reacción:



Es decir, se alcanza un estado final invariable en el que ambos R y P están presentes

- ▶ ¿Qué es el equilibrio químico?
- ▶ ¿Cómo se puede caracterizar el equilibrio químico?
- ▶ ¿Cómo se relaciona el equilibrio químico con el equilibrio termodinámico?

Equilibrio químico

Clase de Equilibrio

Milton de la
Fuente

Introducción

Equilibrio

Constante de
equilibrio

Reacciones
irreversibles

Expresiones de K

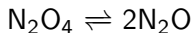
Principio de Le
Chatelier

Termodinámica

Equilibrio: las reacciones químicas progresan hasta un estado final que es un equilibrio termodinámico y en el que influyen las velocidades de reacción directa y reversa. Este estado final se alcanza cuando la velocidad reversa es idéntica a la velocidad directa, o sea cuando la velocidad neta de formación de producto (o reactante) es nula.

Caracterizando el equilibrio

Para la reacción



se encuentran las siguientes concentraciones al inicio y al final

Concentración(M)					
Inicial		Equilibrio		Relación	
[NO ₂]	[N ₂ O ₄]	[NO ₂]	[N ₂ O ₄]	$\frac{[\text{NO}_2]}{\text{N}_2\text{O}_4}$	$\frac{[\text{NO}_2]^2}{\text{N}_2\text{O}_4}$
0.00	0.67	0.055	0.64	0.085	4.65
0.05	0.45	0.046	0.45	0.102	4.66
0.20	0.00	0.020	0.09	0.227	4.63

Clase de Equilibrio

Milton de la
Fuente

Introducción

Equilibrio

Constante de
equilibrio

Reacciones
irreversibles

Expresiones de K

Principio de Le
Chatelier

Termodinámica

Constante de equilibrio

Clase de Equilibrio

Milton de la
Fuente

Introducción

Equilibrio

Constante de
equilibrio

Reacciones
irreversibles

Expresiones de K

Principio de Le
Chatelier

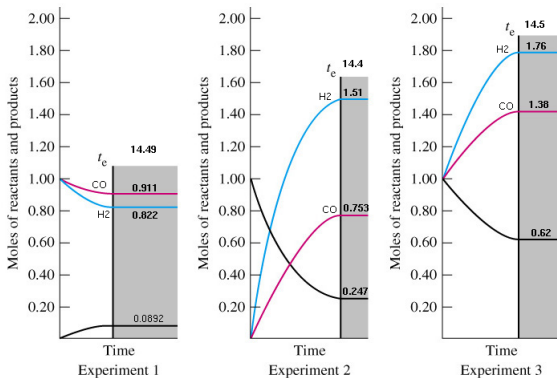
Termodinámica

Se ve que la razón de la ultima columna de la tabla $\frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]}$ se mantiene constante. Esto quiere decir que esa cantidad refleja el equilibrio final de la reacción. Por lo tanto se dice que el equilibrio se puede describir por una **constante de equilibrio K** que en este caso es

$$K = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]} = 4,65 \times 10^3 \quad (\text{adimensional})$$

Constante de equilibrio: ejemplo 2

Los graficos siguientes muestran el progreso al equilibrio de la reacción $\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}$ en tres condiciones iniciales diferentes (sólo $\text{CO} + \text{H}_2$, sólo CH_3OH , y los 3 presentes inicialmente a la misma cantidad):



t_e = time for equilibrium to be reached

— mol CO

— mol H_2

— mol CH_3OH

Constante de equilibrio: ejemplo 2

Clase de Equilibrio

Milton de la
Fuente

Tres condiciones iniciales en el experimento anterior:

1. sólo reaccionantes presentes a tiempo cero (curva a la izquierda)
2. sólo el producto presente a tiempo cero (curva central)
3. reaccionantes y producto a la misma concentración a tiempo cero (curva a la derecha)

En los tres casos las reacciones procedieron de distinta manera al equilibrio final. Sin embargo en los tres casos las relaciones $[\text{producto}]/[\text{reactantes}]$ finales fue la misma (dentro del error experimental): 14.49, 14.4 y 14.5 (para calcularla hay que tener en cuenta que el volumen fue 10 L). Por lo tanto la relación $[\text{producto}]/[\text{reactantes}]$ describe el estado final del sistema independientemente del camino por el que llegó al equilibrio.

Introducción

Equilibrio

Constante de
equilibrio

Reacciones
irreversibles

Expresiones de K

Principio de Le
Chatelier

Termodinámica

Constante de equilibrio

Clase de Equilibrio

Milton de la
Fuente

Introducción

Equilibrio

Constante de
equilibrio

Reacciones
irreversibles

Expresiones de K

Principio de Le
Chatelier

Termodinámica

En general, para una reacción $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$

$$K = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b} \quad \text{Ley de acción de masas}$$

Si $K > 1$, en el equilibrio predominan los productos

Si $K < 1$, en el equilibrio predominan los reactantes

Magnitud de las constantes de equilibrio

Clase de Equilibrio

Milton de la
Fuente

Introducción

Equilibrio

Constante de
equilibrio

Reacciones
irreversibles

Expresiones de K

Principio de Le
Chatelier

Termodinámica

Los valores de las constantes de equilibrio varían sobre un margen muy amplio:

Reacción	Constante (Kp)
$\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$	$1,9 \times 10^{-23}$
$2 \text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{SO}_3(\text{g})$	3.4
$2 \text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$1,3 \times 10^{83}$

Reversibilidad e irreversibilidad

Clase de Equilibrio

Milton de la
Fuente

Introducción

Equilibrio

Constante de
equilibrio

Reacciones
irreversibles

Expresiones de K

Principio de Le
Chatelier

Termodinámica

Suele llamarse reacciones irreversibles a reacciones cuya constante de equilibrio es $\gg 1$ o $\ll 1$

En la tabla anterior la descomposición del CaCO_3 y la síntesis del agua se pueden llamar irreversibles, mientras que la oxidación del SO_2 se puede llamar reversible

Todas las reacciones (aun las que consideramos irreversibles) son reversibles al nivel microscópico (principio de reversibilidad microscópica)

Expresión de la constante de equilibrio

Clase de Equilibrio

Milton de la
Fuente

Introducción

Equilibrio

Constante de
equilibrio

Reacciones
irreversibles

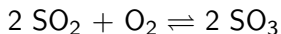
Expresiones de K

Principio de Le
Chatelier

Termodinámica

En soluciones, la constante se puede expresar a partir de las concentraciones molares (K_c)

En el caso de los gases, la constante se puede expresar como K_c o bien usando las presiones parciales de cada gas (K_p). Por ejemplo, en el caso de la oxidación de SO_2 de la tabla anterior:



$$K_p = \frac{P_{\text{SO}_3}^2}{P_{\text{SO}_2}^2 \times P_{\text{O}_2}} = 3,4$$

Expresión de la constante de equilibrio

Clase de Equilibrio

Milton de la
Fuente

Introducción

Equilibrio

Constante de
equilibrio

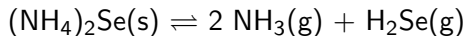
Reacciones
irreversibles

Expresiones de K

Principio de Le
Chatelier

Termodinámica

La constante de equilibrio relaciona entre sí concentraciones (en el equilibrio) que son cantidades variables (según cómo ocurrió la reacción). Entonces las cantidades constantes no se deben incluir en la constantes. Por ejemplo en los equilibrios heterogéneos (equilibrios en más de una fase) como en



(el sólido no cambia de concentración) la constante de equilibrio es:

$$K_p = P_{\text{NH}_3}^2 P_{\text{H}_2\text{Se}}$$

Expresión de la constante de equilibrio

Clase de Equilibrio

Milton de la
Fuente

Introducción

Equilibrio

Constante de
equilibrio

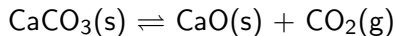
Reacciones
irreversibles

Expresiones de K

Principio de Le
Chatelier

Termodinámica

Otro ejemplo es el caso de la descomposición del CaCO_3 de la tabla anterior:



$$K_p = P_{\text{CO}_2} = 1,9 \times 10^{-23}$$

la constante refleja solamente la presión parcial (o concentración) del CO_2

Principio de Le Chatelier

Clase de Equilibrio

Milton de la
Fuente

Introducción

Equilibrio

Constante de
equilibrio

Reacciones
irreversibles

Expresiones de K

Principio de Le
Chatelier

Termodinámica

Una reacción en equilibrio responderá a una perturbación cambiando de tal manera que se opondrá al cambio original

Efecto de cambios de concentracion

Clase de Equilibrio

Milton de la
Fuente

Introducción

Equilibrio

Constante de
equilibrio

Reacciones
irreversibles

Expresiones de K

Principio de Le
Chatelier

Termodinámica

Si se aumenta la concentración de los reactantes, la reacción se desplazará hacia los productos. Por ejemplo, si la reacción



ha alcanzado el equilibrio, y se agrega una cierta cantidad de A, va a ocurrir un aumento en la velocidad de reacción hacia Q. Esto finalmente retornará al sistema a la misma razón de concentraciones (o presiones) que caracteriza el equilibrio (con otros valores de las concentraciones o presiones de los reactantes y productos)

Efecto de presión

Clase de Equilibrio

Milton de la
Fuente

Introducción

Equilibrio

Constante de
equilibrio

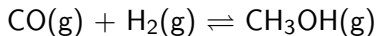
Reacciones
irreversibles

Expresiones de K

Principio de Le
Chatelier

Termodinámica

En la reacción en el equilibrio



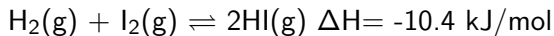
un aumento de la presión causará una reducción en el volumen del sistema. Esto aumentará las concentraciones de los reactivos aumentando la velocidad de reacción hacia la derecha -reduciendo así la presión en el sistema. El valor de la razón final de productos y reaccionantes (el equilibrio) será el mismo que al comienzo.

Efecto de la temperatura

Clase de Equilibrio

Milton de la
Fuente

A diferencia de lo que ocurre con los cambios de concentración o presión, los cambios de temperatura cambian la constante de equilibrio porque cambian las constantes de velocidad. Si el cambio de entalpía para una reacción es negativo el equilibrio se desplazará hacia los reactantes al elevar la temperatura. Así la reacción se enfría, oponiéndose al cambio. Por ejemplo,



La tabla muestra cómo el equilibrio se desplaza a reactantes al subir la temperatura:

Temperatura	Kp
500	160
700	54

Introducción

Equilibrio

Constante de
equilibrio

Reacciones
irreversibles

Expresiones de K

Principio de Le
Chatelier

Termodinámica

Efecto de catalizador

Clase de Equilibrio

Milton de la
Fuente

Introducción

Equilibrio

Constante de
equilibrio

Reacciones
irreversibles

Expresiones de K

Principio de Le
Chatelier

Termodinámica

Una reacción en presencia de catalizadores sigue un mecanismo diferente con una energía de activación distinta. En el nuevo mecanismo las velocidades directa y reversa cambian en la misma medida, y el equilibrio no cambia.

Equilibrio y termodinámica

Clase de Equilibrio

Milton de la
Fuente

Introducción

Equilibrio

Constante de
equilibrio

Reacciones
irreversibles

Expresiones de K

Principio de Le
Chatelier

Termodinámica

El equilibrio se expresa cuantitativamente en la constante de equilibrio. Una constante > 1 significa que el sistema evoluciona hasta terminar con más productos que reactantes. En este caso, los factores termodinámicos (entálpicos y entrópicos) hacen que el proceso se dirija hacia los productos. La relación entre estos factores y la K está dada por la siguiente relación entre el cambio de energía libre asociada a la reacción y la constante de equilibrio:

$$\Delta G^{\circ} = -RT\ln(K)$$

Equilibrio y termodinámica

Clase de Equilibrio

Milton de la
Fuente

Introducción

Equilibrio

Constante de
equilibrio

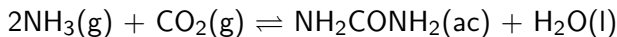
Reacciones
irreversibles

Expresiones de K

Principio de Le
Chatelier

Termodinámica

Así para una reacción con una $K > 1$ (dirigida hacia los productos), $\Delta G^\circ < 0$, indicando el progreso espontáneo en la dirección de los productos hasta que se alcanza el equilibrio. Por ejemplo para la formación de urea:



$$\Delta G^\circ = -55.6 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G^\circ = -55600 = -8.31 \cdot 298 \cdot \ln K_{\text{eq}}$$
$$K_{\text{eq}} = 5.62 \times 10^9$$

Equilibrio y termodinámica

Clase de Equilibrio

Milton de la
Fuente

Introducción

Equilibrio

Constante de
equilibrio

Reacciones
irreversibles

Expresiones de K

Principio de Le
Chatelier

Termodinámica

Si la K es < 1 (más reactantes que productos en el equilibrio, $\Delta G > 0$). Esto indica que (macroscópicamente) el sistema tiende a evolucionar espontáneamente hacia los reaccionantes. No quiere decir que la reacción ocurra enteramente hacia los reactantes, sino que estos predominan en el equilibrio final.