

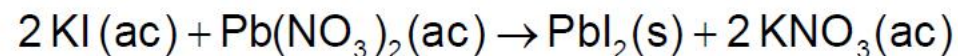
TEMA 5. EQUILIBRIO QUÍMICO

O EQUILIBRIO QUÍMICO

Nunha reacción química poden darse as seguintes situacións:

a) As concentracións iniciais dos reactivos van diminuindo co tempo ata que (se as cantidades son as estequiométricas) esgótanse por completo e obtemos, exclusivamente, os produtos da reacción.

Isto sucede cando os produtos son moito máis estables que os reactivos nas condicións nas que se leva a cabo a reacción, ou cando un dos produtos é retirado do medio de reacción (formación dun precipitado altamente insoluble, desprendemento en forma de gas... etc).



Ao reaccionar unha disolución de ioduro de potasio con outra de nitrato de chumbo(II) fórmase un precipitado altamente insoluble de diioduro de chumbo, quedando en disolución o nitrato de potasio formado. Como practicamente a totalidade dos ións I^- e Pb^{2+} desaparecen da disolución (forman o PbI_2 insoluble) a reacción progresa ata que os reactivos se transforman integramente nos produtos.

Outro exemplo, sería facer reaccionar un trozo de zinc con ácido clorhídrico neste caso desprenderíase hidróxeno gas que escapa da disolución. Neste caso a reacción transcorre ata que os reactivos se esgotan por completo.

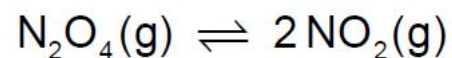
O EQUILIBRIO QUÍMICO

b) As concentracións iniciais dos reactivos diminúen co tempo (reacción directa), pero os produtos formados reaccionan entre si para volver a dar os reactivos (reacción inversa).

As velocidades de reacción dependen das concentracións das substancias que reaccionan, a velocidade da reacción directa é moi alta ao principio e vai diminuindo a medida que desaparecen os reactivos. Analogamente a velocidade da reacción inversa é lenta ao principio, pero aumenta co tempo a medida que se van formando os produtos.

Chegará un momento no que as velocidades da reacción directa e inversa se igualan. A partir dese momento observaremos que ***as concentracións de reactivos e produtos permanecen constantes.***

Cando chegamos a esta situación podemos ter a impresión de que a reacción se detivo, o cal non é certo. O que sucede é que as substancias fórmanse á mesma velocidade que se descompoñen .



t (s)	0	20	40	60	80
[N ₂ O ₄](mol/l)	0,100	0,070	0,050	0,040	0,040
[NO ₂](mol/l)	0,000	0,060	0,100	0,120	0,120

EQUILIBRIO

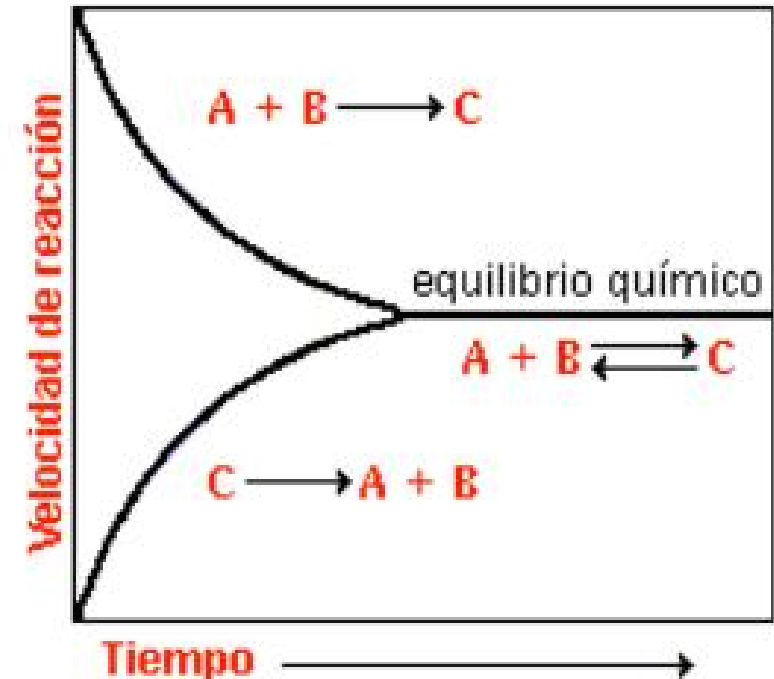
O EQUILIBRIO QUÍMICO

As reaccións representadas con $\rightarrow$ considéranse unidireccionais e completas: os reactivos consúmense e transfórmanse en produtos. As reaccións representadas con $\rightleftharpoons$ son bidireccionais ou reversibles; os produtos reaccionan entre si e rexeneran reactivos.

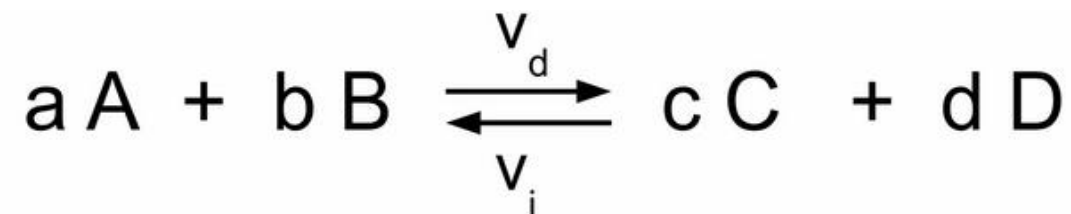
A partir da ecuación de velocidade pódese ver cualitativamente como si inicialmente temos só concentracións de reactivos, haberá unha velocidade alta de formación de produtos, pero cando hai concentración tanto de reactivos como de produtos, producirase reacción en ambos sentidos, ata que chegue un momento no que as concentracións e velocidades directas e inversas se igualen, e chegarase a un **equilibrio dinámico**. Alcanzado o equilibrio, manterase mentres non haxa alteracións.

Características equilibrio químico

- Coexisten reactivos e produtos
- É estable mentres non se fagan modificacións externas, as propiedades macroscópicas (concentración, presión ...) permanecen constantes.
- É dinámico, os procesos microscópicos continúan cando se acada o equilibrio, é dicir, a reacción continúa.
- Pode acadarse tanto partindo de produtos, como de reactivos ou da mestura de ambos.
- A temperatura é a variable fundamental que controla o equilibrio.



EQUILIBRIO QUÍMICO



Considerando procesos elementais

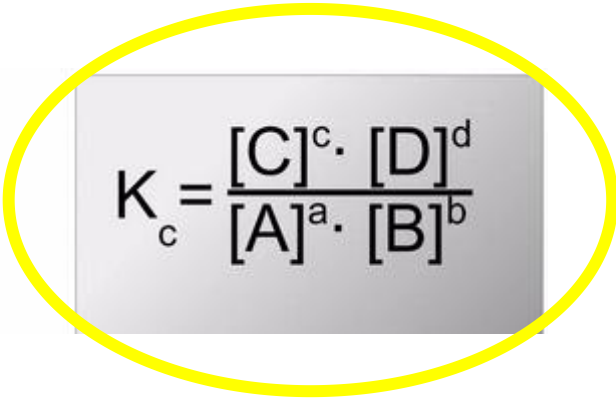
$$v_d = K_d \cdot [A]^a \cdot [B]^b$$

$$v_i = K_i \cdot [C]^c \cdot [D]^d$$

No equilibrio $v_d = v_i$

$$K_d \cdot [A]^a \cdot [B]^b = K_i \cdot [C]^c \cdot [D]^d$$

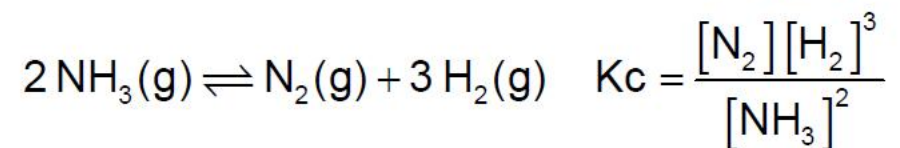
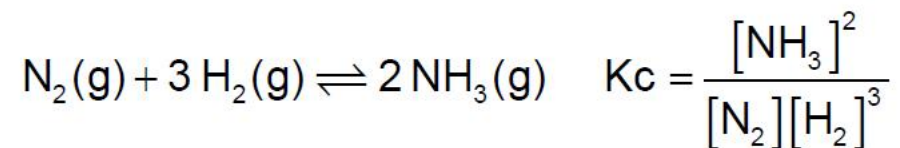
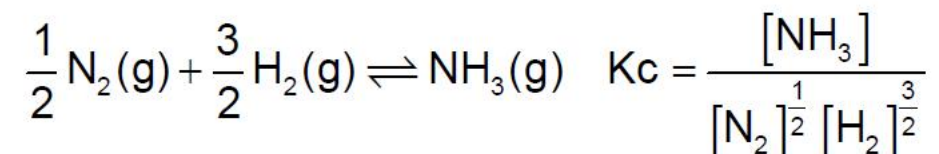
$$\frac{K_d}{K_i} = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$


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

EQUILIBRIO QUÍMICO

Consideracións acerca da constante de equilibrio

- O valor da **constante** de equilibrio **varía coa temperatura**.
- A expresión da **constante** de equilibrio **depende da forma na que estea axustada reacción**



- Se nunha reacción interveñen **sólidos ou líquidos puros**, dado que a súa concentración é constante, **non se teñen en conta** á hora de facer a **constante de equilibrio**.



EQUILIBRIO QUÍMICO

- Se no equilibrio interveñen substancias en disolución, o **disolvente xa se engloba no valor da constante**, polo que a súa concentración **non aparece no valor de Kc**.
- O valor da constante infórmanos do grao de conversión de reactivos en produtos
 - ⊗ Se **$K > 1$** , o equilibrio está **desprazado cara a dereita**, polo tanto predominan os produtos.
 - ⊗ Se **$K < 1$** o equilibrio está **desprazado cara a esquerda**, polo tanto predominan os reactivos
- Se no equilibrio interveñen **gases**, pódese traballar con outra constante, **Kp**, referida ás presións parciais de cada gas, expresadas en atmosferas.

$$K_P = \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b}$$

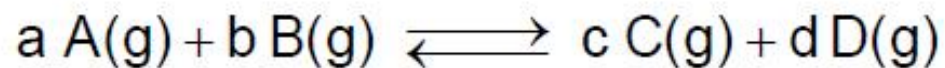
Páxina 210 exercicios 1, 2

Páxina 225 exercicios 1, 2

Exercicio

O sistema: $\text{FeO(s)} + \text{CO(g)} \rightleftharpoons \text{Fe(s)} + \text{CO}_2\text{(g)}$, nun momento dado, contén 2,19 mol de CO e 0,88 mol de CO_2 no equilibrio a 1000 °C. Calcular Kp para esta reacción.

RELACIÓN ENTRE K_c E K_p



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

Empregando a ecuación dos gases ideais para relacionar a presión parcial dun gas coa súa concentración

$$p_A V = n_A R T; p_A = \frac{n_A}{V} R T = c_A R T$$

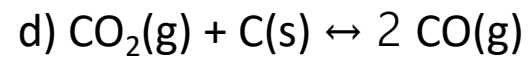
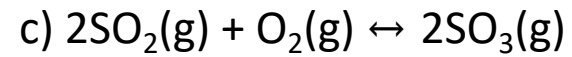
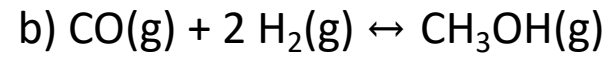
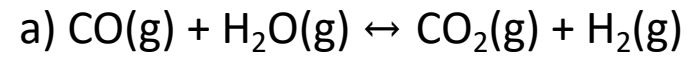
$$p_A = c_A R T = [A] R T; [A] = \text{concentración de A en } \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

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

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

Exercicio

Escribir as ecuacións de K_c e de K_p para cada un dos seguintes equilibrios



Indicar, de xeito razoado, en que casos K_c coincide con K_p .

COCIENTE DE REACCIÓN

Se non se alcanzou o equilibrio debe de empregarse o **cociente de reacción**

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

- Se $Q > K$, a reacción transcorrerá no sentido que diminúa Q ata igualar a K , polo tanto numerador (reactivos) diminúe e o denominador (produto) aumenta, polo tanto a reacción **desprazarase cara a esquerda**.
- Se $Q < K$, a reacción transcorrerá no sentido en que aumente Q para igualar a K , polo tanto o numerador (reactivos) aumentará e o denominador (produtos) diminuirá, polo tanto a reacción **desprazarase cara a dereita**.
- Se $Q = K$, a está en **equilibrio**.

Páxina 210 exercicio 5

Páxina 225 exercicio 5

Exercicio

A constante de equilibrio para a reacción: $\text{H}_2(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{CO}(\text{g})$ é $K_c = 1,6$ a 986°C . Nun recipiente dun litro contén inicialmente unha mestura de 0,2 mol de H_2 ; 0,3 mol de CO_2 ; 0,4 mol de auga e 0,4 mol de CO a 986°C :

a) Xustificar po que esta mestura non se atopa en equilibrio. b) Se os gases reaccionan ata acadar o estado de equilibrio a 986°C , calcularas concentracións finais. c) Calcular a presión inicial e final da mestura.

COMPOSICIÓN NO EQUILIBRIO

	PCl_5	$\rightleftharpoons$	$\text{PCl}_3 + \text{Cl}_2$
inicial	n_0		0 0
equilibrio	$n_0 - X$		X X

Nun recipiente pechado introdúcese 2,0 moles de CH_4 e 1,0 mol de H_2S á temperatura de 727 °C, establecéndose o seguinte equilibrio: $\text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{S}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CS}_2(\text{g}) + 4\text{H}_2(\text{g})$. Una vez alcanzado o equilibrio, a presión parcial do H_2 é 0,20 atm e a presión total é de 0,85 atm. Calcule:

Os moles de cada sustancia no equilibrio e o volume do recipiente.

O valor de K_c e K_p .

Exercicio

Calcular os valores de K_c e K_p a 250 °C na reacción de formación do ioduro de hidróxeno, sabendo que partimos de 2 moles de iodo e 4 moles de hidróxeno, obtendo 3 moles de ioduro de hidróxeno. O volume do recipiente de reacción é de 10 L.

Páxina 210 exercicio 8 e 9

Páxina 210 exercicio 7 e 9

GRAO DE DISOCIACIÓN

O grao de disociación, α , é o tanto por un de disociación, é o cociente obtido de dividir a cantidade disociada entre a cantidade inicial.

$$\alpha = \frac{\text{cantidade de substancia que reacciona}}{\text{cantidade de substancia inicial}}$$

	PCl_5	$\rightleftharpoons$	$\text{PCl}_3 + \text{Cl}_2$				
inicial	n_0		0	0			
equilibrio	$n_0 - x$		x	x	in	NH_3	$\rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{N}_2 + \frac{3}{2} \text{H}_2$
equilibrio	$n_0(1 - \alpha)$		$n_0\alpha$	$n_0\alpha$	eq.	c_0	0
						$c_0(1 - \alpha)$	$c_0\alpha/2$
							$c_0 3\alpha/2$

Nun recipiente pechado de 5 L, no que previamente se fixo o baleiro, introdúcese 0,4 moles de SO_2Cl_2 e quéntase a 400°C , descompoñéndose segundo a reacción: $\text{SO}_2\text{Cl}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{SO}_{2(g)} + \text{Cl}_{2(g)}$

Cando se alcanza o equilibrio, obsérvase que se descompuxo o 36,5% do SO_2Cl_2 inicial. Calcule: a) As presións parciais de cada compoñente da mestura no equilibrio. b) O valor de K_c e K_p a devandita temperatura.

Exercicio

- Introdúcese 0,2 mol de bromo gasoso nun recipiente de 0,5 L a 600°C , sendo o grao de disociación, nestas condicións, do 0,8 %. Calcular as constantes de equilibrio K_p e K_c .
- Unha mostra que contén 2 mol de HI introdúcese nun matraz de 2 L. Péchase o matraz e quéntase a 627°C , establecéndose o seguinte equilibrio: $2\text{HI} (g) \leftrightarrow \text{I}_2(g) + \text{H}_2(g)$, con $K_c = 3,8 \cdot 10^{-2}$. Calcular: a) A concentración dos reactivos e produtos no equilibrio. b) A presión parcial do iodo no equilibrio. c) O grao de disociación experimentado polo HI.

FACTORES QUE MODIFICAN O EQUILIBRIO. PRINCIPIO DE LE CHATELIER

O principio de Le Chatelier di: **cando nun sistema en equilibrio se modifica algún factor externo** (presión, temperatura ou concentración), **o sistema evoluciona desprazándose no sentido no que tenda a contrarrestar esa modificación.**

- **Variación da concentración**

A variación da concentración dun compoñente é seguida por un desprazamento do equilibrio no sentido en que se consuma o compoñente si a súa concentración aumenta ou no que se obteña se a súa concentración diminúe.

As variacións das presións parciais, interprétanse da mesma forma que a variación das concentracións, debido a que se aumenta a presión parcial dun gas tamén aumenta a súa concentración.

$$p_A = C_A \cdot R \cdot T$$

En equilibrios heteroxéneos, unha variación da cantidade do sólido ou do líquido puro non significa variación na súa concentración e non afecta ao equilibrio.

FACTORES QUE MODIFICAN O EQUILIBRIO. PRINCIPIO DE LE CHATELIER

- **Variación da presión total por variación do volume**

A variación da presión total se varía o volume é importante en reaccións nas que hai especies en estado gasoso e variación do número de moles en estado gasoso.

Se **aumenta a presión (diminúe o volume)**, o equilibrio contrarresta esta modificación, desprazándose cara onde diminúe a presión, é dicir, cara onde hai **menor número de moles en estado gasoso**.

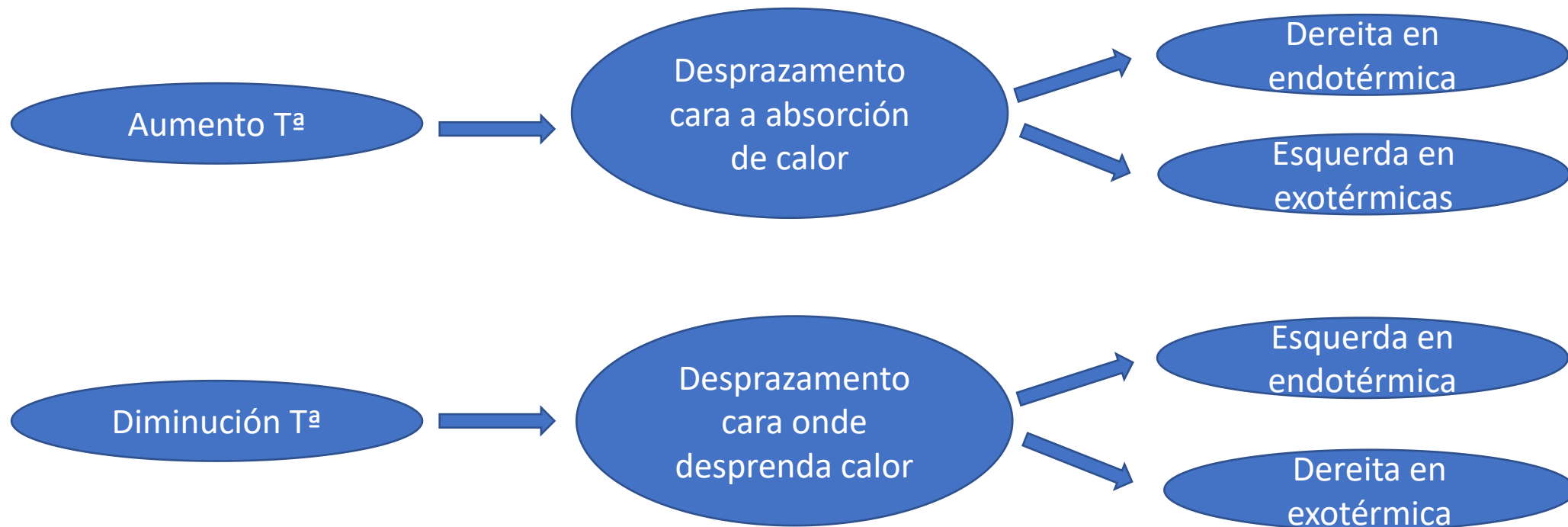
Se **diminúe a presión (aumenta o volume)**, o equilibrio contrarresta esta modificación, desprazándose cara onde aumente a presión, é dicir, cara onde hai **máis moles en estado gasoso**.

A variación da presión debida a que se engade un gas inerte non afecta ao equilibrio

FACTORES QUE MODIFICAN O EQUILIBRIO. PRINCIPIO DE LE CHATELIER

● Variación da temperatura

Se aumenta a temperatura exterior, o equilibrio tende a contrarrestar a variación diminuindo esa temperatura, polo tanto desprazarase cara onde absorbe calor. Se se diminúe a temperatura exterior, o equilibrio desprazarase cara onde desprende calor, para contrarrestar o efecto do arrefriamento. Segundo isto, un aumento da temperatura fai que o equilibrio se desprace no sentido endotérmico e unha diminución no sentido en que sexa exotérmica.



FACTORES QUE MODIFICAN O EQUILIBRIO. PRINCIPIO DE LE CHATELIER

- **Presencia dun catalizador**

A presenza dun catalizador non altera as condicións de equilibrio, só varía a velocidade que tarda en alcanzarse.

Páxina 212 exercicio 22

Páxina 213 exercicios 25 e 30

Páxina 227 exercicios 21, 25 e 26