

TEMA 4. EQUILIBRIO QUIMICO

1. Equilibrio químico aplicado a reacciones en fase gaseosa en condiciones ideales.

1.1 Reacciones químicas reversibles e irreversibles.

Cuando el clorato de potasio se calienta se descompone en cloruro de potasio y oxígeno, si se realiza en un recipiente abierto, el oxígeno se difunde por la atmósfera y la reacción prosigue hasta que se haya consumido todo el clorato de potasio.

Si se quema carbono con oxígeno del aire se produce CO_2 , si el proceso tiene lugar en un recipiente abierto finalizará cuando se consuma todo el carbono, la reacción a partir de ese momento no puede continuar.

Estos y otros casos son reacciones irreversibles pues transcurren en un solo sentido, es decir, de reactivos a productos y una vez obtenidos estos no pueden obtenerse los reactivos de partida.

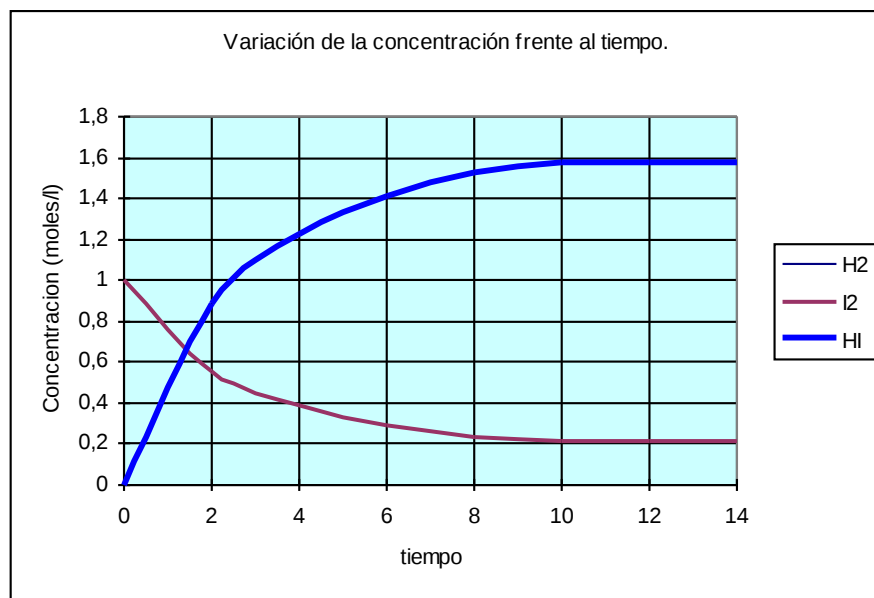
Pero si las reacciones tienen lugar en un recipiente cerrado, donde los productos obtenidos permanecen en contacto sin posibilidad de difundirse, se produce también el proceso inverso: los productos reaccionan entre sí para regenerar las sustancias de las que proceden. A estos procesos se les llama reversibles, la reacción transcurre en los dos sentidos.

1.2 Estudio de una reacción en equilibrio en fase gas .

Para ilustrar el equilibrio químico elegimos como ejemplo la siguiente reacción:

$\text{H}_2 + \text{I}_2 \longrightarrow 2 \text{HI}$ que tiene lugar en un recipiente cerrado a 427 C. Suponemos que en el laboratorio poseemos los instrumentos adecuados que nos van a permitir conocer las concentraciones de cada sustancia en el momento que nos interese, y que así mismo podemos medir o calcular la velocidad con que transcurre la reacción y la G de la misma.

Suponemos que inicialmente hay 1 mol de I_2 y 1 mol de H_2 en un recipiente de 1 litro. Si ahora esperamos a que transcurra el proceso y representamos las cantidades de cada sustancia frente al tiempo se obtiene:



Del análisis de la gráfica se deduce que :

- No se obtiene la cantidad de HI esperado, 2 moles, si el proceso fuese completo, y
- Tampoco se consumen los reactivos en su totalidad sino que permanece una cierta cantidad en el recipiente que parece no haber reaccionado.
- A partir de cierto instante las cantidades de las sustancias ya no cambian, es como si la reacción se hubiera detenido

Estos hechos pueden explicarse fácilmente si pensamos que ocurre a nivel molecular (microscópicamente): llega un momento en que el número de moléculas de HI que se forman por unidad de tiempo es igual al número de moléculas de HI que se rompen por ello las concentraciones de las sustancias permanecen invariables con el tiempo, y observada desde fuera la reacción parece haberse detenido, en ese momento se alcanza el equilibrio.

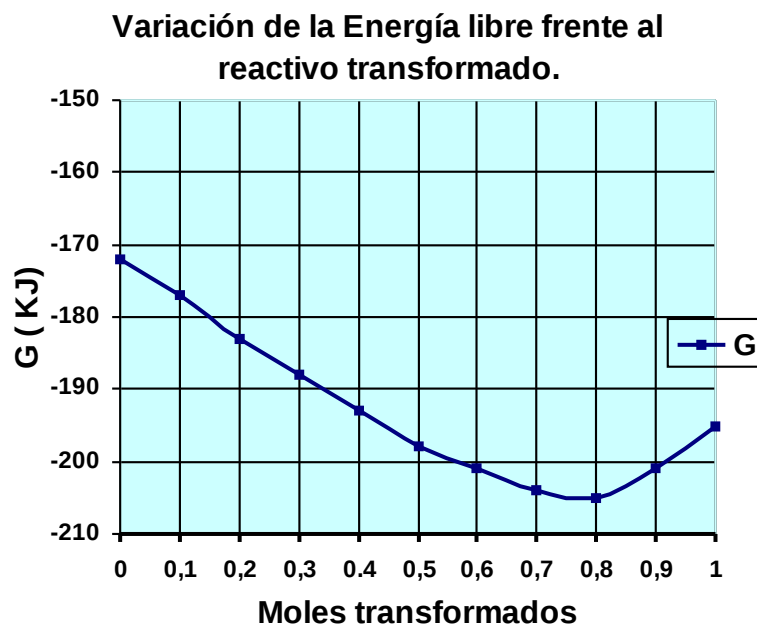
1.3 Características del equilibrio

1. **Sólo se alcanza en un recipiente cerrado.**

2. **Es dinámico.** Es decir, aunque microscópicamente no se observa ningún cambio en las propiedades del sistema, las concentraciones de cada sustancia no varían, microscópicamente la reacción tiene lugar en ambos sentidos, no está detenida.

3. **Cinéticamente** el equilibrio se alcanza en el momento en que la velocidad de la reacción directa y la de la reacción inversa se igualan. Por ello las concentraciones en el equilibrio permanecen inalteradas.

4. Corresponde a la situación de **energía mínima**, como se trata de reacciones en sistema cerrado a T y P constantes la magnitud energética que representa la evolución del proceso es G, la energía libre, por



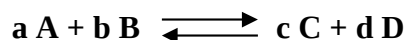
tanto el equilibrio corresponde al valor mínimo de G, o lo que es lo mismo cuando ΔG se hace 0.

5. **Puede alcanzarse desde cualquier punto de la reacción**, tanto si al principio solo hay reactivos, si solo partimos de productos, o de una mezcla de ambos. La razón reside en el punto 4. ya que al tratarse de la situación de mínima energía se puede llegar a ella desde cualquier posición.

6. **Numéricamente** el equilibrio se caracteriza por un valor constante para cada reacción química a una

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

temperatura dada, dicho valor se denomina **constante de equilibrio** y para una reacción química cualquiera en fase gas



Donde $[A]_{eq}$, $[B]_{eq}$, $[C]_{eq}$ y $[D]_{eq}$ representan la concentraciones de las sustancias A, B, C y D en moles/litro. en la situación de equilibrio

Esta es la expresión matemática de la **Ley de acción de masas**, enunciada en 1864 por Guldeberg y Waage:

Para cualquier reacción reversible en equilibrio químico a una T dada se cumple que el producto de las concentraciones molares de los productos, dividido entre el producto de las concentraciones molares de los reactivos, elevados al exponente que indique el respectivo coeficiente estequiométrico es un valor constante denominado constante de equilibrio.

Si para la reacción en estudio se llevan a cabo 3 experimentos partiendo de distintas concentraciones de sustancias, a la misma temperatura, 427 K, y se espera hasta alcanzar el equilibrio, entonces se determina la concentración de cada sustancia y se calcula el valor del cociente de concentraciones observando como este permanece prácticamente constante.

Experimento	Concentración. (mol/L)	I ₂	H ₂	IH	[IH] ² / [H ₂] · [I ₂]
1	Inicial	1	1	0	1,58 ² / 0,213 · 0,213 = 55
	Equilibrio	0,213	0,213	1,580	
2	Inicial	0,5	0,5	0	0,788 ² / 0,106 · 0,106 = 55,2
	Equilibrio	0,106	0,106	0,788	
3	Inicial	0	0	3	2,36 ² / 0,32 · 0,32 = 55
	Equilibrio	0,320	0,320	2,360	

Obsérvese que las concentraciones en equilibrio en cada caso son distintas, y dependen de las cantidades de partida, pero el cociente entre ellas es siempre CONSTANTE.

Si se modifica la temperatura y se repiten las experiencias con las mismas cantidades de partida se alcanzarán otros valores en el equilibrio y el cociente de las concentraciones tendrá otro valor numérico distinto de 55 pero siempre el mismo para cualquier experimento a esa temperatura.

2. La constante de equilibrio

2.1 K_c y su relación con K_p.

Para reacciones en equilibrio en sistemas en que todos los componentes son gases, podemos medir la composición del mismo en función de las presiones parciales, en cuyo caso la relación entre las presiones de productos y reactivos en el equilibrio presentan una relación numérica análoga a la de concentraciones llamada K_p, constante en función de presiones

$$K_p = \frac{p_{C\text{ eq}}^c \cdot p_{D\text{ eq}}^d}{p_{A\text{ eq}}^a \cdot p_{B\text{ eq}}^b}$$

Donde las presiones parciales vienen mediadas en atmosferas.
Por tratarse de gases ideales se cumple:

$$p_i V = n_i RT \text{ o lo que es lo mismo } p_i = [i] RT$$

.Si en la expresión de K_p (4) sustituimos cada presión parcial por su valor

$$K_p = \frac{p_{C\text{ eq}}^c \cdot p_{D\text{ eq}}^d}{p_{A\text{ eq}}^a \cdot p_{B\text{ eq}}^b} = \frac{([C]RT)^c \cdot ([D]RT)^d}{([A]RT)^a \cdot ([B]RT)^b} = \frac{[C]^c \cdot [D]^d (RT)^{c+d}}{[A]^a \cdot [B]^b (RT)^{a+b}} = K_c \cdot (RT)^{c+d-(a+b)}$$

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

Recuerdese que:

$$\Delta n = c+d-(a+b) = \text{moles de productos} - \text{moles de reactivos.}$$

$$R, \text{ debe expresarse en atm.litro/mol K} = 0,082$$

De donde podemos concluir que **la constante de equilibrio a una temperatura, T, es única para una reacción dada y ajustada** pero puede expresarse en función de las presiones parciales (en atmósferas) o de las concentraciones molares.

Asi mismo también se puede expresar la presión parcial en función de x, fracción molar :

$$p_i = x_i P_T \text{ (Ley de Dalton)}$$

Sustituyendo en la expresión de K_p

$$K_p = \frac{p_{C\text{ eq}}^c \cdot p_{D\text{ eq}}^d}{p_{A\text{ eq}}^a \cdot p_{B\text{ eq}}^b} = \frac{x_C^c p_T^c \cdot x_D^d p_T^d}{x_A^a p_T^a \cdot x_B^b p_T^b} = \frac{p_T^c \cdot p_T^d}{p_T^a \cdot p_T^b} \frac{x_C^c \cdot x_D^d}{x_A^a \cdot x_B^b} = p_T^{c+d-(a+b)} K_x = P_T^{\Delta n} K_x$$

Donde

$$K_x = \frac{x_C^c \cdot x_D^d}{x_A^a \cdot x_B^b}$$

2.2 Cociente de reacción, Q y su relación con K

En una reacción cualquiera: $a A + b B \rightleftharpoons c C + d D$ se llama cociente de reacción a:

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

Tiene la misma expresión que la K_c pero a diferencia de ésta, las concentraciones no tienen que ser las del equilibrio sino las que se encuentran en cualquier otro momento de la reacción

Si $Q = K_c$ entonces el sistema está en equilibrio.

Si $Q < K_c$, la relación de concentraciones es menor que la de equilibrio, el sistema evolucionará hacia la derecha, es decir, aumentarán las concentraciones de los productos y disminuirán las de los reactivos hasta que Q se iguale con K_c .

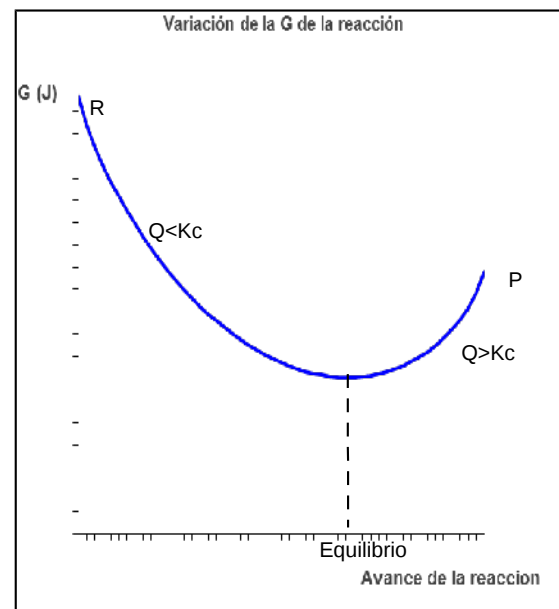


Si $Q > K_c$, la relación de concentraciones es mayor que la del equilibrio, el sistema evolucionará hacia la izquierda, es decir, tienen que consumirse parte de los productos y aumentar las concentraciones de los reactivos hasta que Q se iguale con K_c .



También se puede expresar en función de las presiones parciales Q_p

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



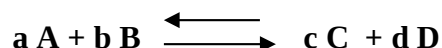
2.3 Definición termodinámica de K_p .(Optativo)

La energía interna de una sustancia gaseosa a 1 atm, G° puede hallarse en las tablas termodinámicas, pero a otra presión distinta de 1 atm tiene otro valor que se calcula mediante la siguiente ecuación:

$G_{\text{gas}} = G^\circ + RT \ln p$, donde G es la energía libre a la presión p medida en atmósferas.

Para sólidos y líquidos, en cambio, un incremento de la presión apenas produce variación en el valor de G que puede considerarse que G permanece constante para esas sustancias.: $G = G^\circ$:

Sea una reacción química en equilibrio, donde todas las sustancias sean gases ideales, y la T y p permanezcan constantes:



La variación de energía libre de la reacción en un momento cualquiera viene dada por:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{p_C^c \cdot p_D^d}{p_A^a \cdot p_B^b} \quad (1)$$

Si al cociente de presiones de la ecuación (1) lo representamos por Q_p :

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q_p \quad (2)$$

A medida que el proceso avanza, las presiones parciales de los productos aumentan, el valor del cociente Q también aumenta y la ΔG de la reacción se va haciendo cada vez menor,

Llega un momento en que $\Delta G = 0$, el sistema alcanza entonces el equilibrio, las presiones parciales serían las correspondientes a esa situación y la ecuación quedaría

$$\Delta G = 0 = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{p_{C \text{ eq}}^c \cdot p_{D \text{ eq}}^d}{p_{A \text{ eq}}^a \cdot p_{B \text{ eq}}^b} \quad (3)$$

A partir de ese instante el cociente de presiones ya no cambia puesto que no lo hace ninguna de las presiones

parciales (recuérdense las características del equilibrio), y por tanto su valor permanece constante, y se le denomina K_p , constante de equilibrio termodinámica en función de las presiones parciales

$$K_p = \frac{p_{C\text{ eq}}^c \cdot p_{D\text{ eq}}^d}{p_{A\text{ eq}}^a \cdot p_{B\text{ eq}}^b} \quad (4)$$

Por lo que la ecuación (3) puede escribirse

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

(5)

O también como:

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

De las ecuaciones (4) y (5) se deduce que:

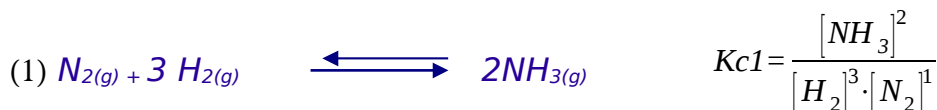
- K_p es un número sin dimensiones (ya que se había tomado como presión de referencia el valor 1 atm para todos los componentes)
- K_p solo depende de la temperatura a la que tiene lugar el proceso y del valor de la ΔG° de la reacción el cual está determinada por la naturaleza de los reactivos productos y del ajuste estequiométrico .
Por ello debe escribirse siempre la reacción ajustada acompañando al valor de K_p .
- Conviene resaltar que la constante de equilibrio no depende de las concentraciones iniciales de las sustancias, ni del volumen del recipiente ni del valor de la presión total.
 K_x no es una constante de equilibrio $K_x = K_p / P_T^{\Delta n}$, si depende de la presión total.

Por tanto si en un sistema en equilibrio se modifica alguno de esos factores las concentraciones en equilibrio, y por tanto sus presiones parciales, cambian pero de forma que el cociente entre ellas sigue teniendo el mismo valor.

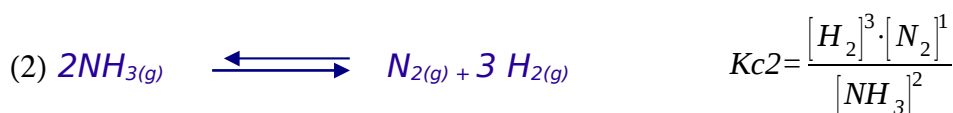
2.4 Expresión de la constante según el ajuste estequiométrico.

◆ Si en la ecuación de un equilibrio cambiamos el ajuste el valor de K cambia

Ejemplo: el equilibrio de obtención del amoníaco puede escribirse de varias formas



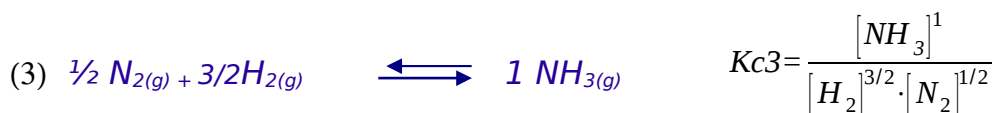
Si escribimos el equilibrio invertido : la expresión de la constante será



Que es la inversa del anterior

$$K_{c2} = 1 / K_{c1}$$

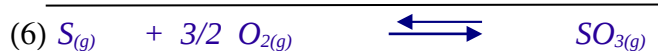
Si ajustamos dividiendo por 2 la ecuación (1)



Puede observarse que

$$K_{c3} = \sqrt{K_{c1}}$$

◆ Si dos ecuaciones se combinan (suman) de forma que se obtenga una tercera la K de la misma es el producto de las constantes



$$K_{c1} = \frac{[SO_2]}{[S][O_2]}$$

$$K_{c2} = \frac{[SO_3]}{[SO_2][O_2]^{1/2}}$$

$$K_{c3} = \frac{[SO_3]}{[S][O_2]^{3/2}}$$

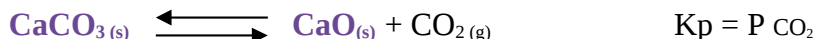
$$K_{c1} \cdot K_{c2} = K_{c3}$$

3. Expresión de la constante de equilibrio para otros sistemas.

Si aparecen sustancias en distinta fase, el equilibrio es heterogéneo.

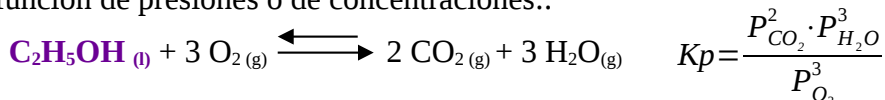
Reacciones entre sólidos y gases.

Como se había indicado la energía libre de un sólido no varía con la presión por lo que el término correspondiente a los sólidos no aparece en la ecuación de la constante, por ejemplo para :



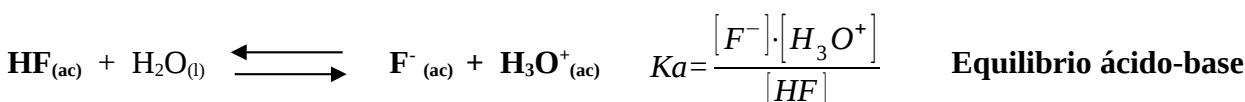
Reacciones entre líquidos y gases.

La situación es análoga a la anterior, los líquidos puros no aparecen en la expresión de la K, ya esté expresada en función de presiones o de concentraciones::



Equilibrios iónicos en fase acuosa.

Solo tiene sentido la constante Kc, y al igual que en los equilibrios gaseosos los sólidos y líquidos puros no aparecen en la expresión de la constante:



4. Relación entre la Kp de equilibrio y la temperatura

Según se dedujo en el punto 2. la Kp depende de la Temperatura y de la ΔG° de la reacción :

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

Si tenemos en cuenta que $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$

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

A la Temperatura T_1 la constante tiene un valor K_{p1} :

$$\ln K_{p1} = \frac{1}{R} \left(\Delta S^\circ - \frac{\Delta H^\circ}{T_1} \right)$$

A otra temperatura distinta T_2 , la Kp toma otro valor K_{p2} :

$$\ln K_{p2} = \frac{1}{R} \left(\Delta S^\circ - \frac{\Delta H^\circ}{T_2} \right)$$

Restando ambas ecuaciones se obtiene.

$$\ln \frac{K_{p2}}{K_{p1}} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad \text{Ecuación de Van't Hoff.}$$

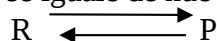
$$\ln \frac{K_{p2}}{K_{p1}} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right)$$

Permite calcular la Kp para una temperatura a partir de la Kp a otra temperatura distinta y de ΔH

- Para una reacción **endotérmica**, $\Delta H > 0$, si $T_2 > T_1$, $K_{p2} > K_{p1}$,
La Kp aumenta al aumentar la Temperatura
- Para una reacción **exotérmica**, $\Delta H < 0$, si $T_2 > T_1$, $K_{p2} < K_{p1}$,
La Kp disminuye al aumentar la temperatura.

5. Alteraciones del estado de equilibrio.

Si un sistema se encuentra en equilibrio ($Q = K_c$ y G es mínimo) y se produce una perturbación en el mismo, ya sea por cambio en la concentración de alguno de los reactivos o productos, cambio en la presión, volumen, o cambio en la temperatura, **el sistema deja de estar en equilibrio**, ($Q \neq K_c$, y G ya no tiene el valor mínimo), y evolucionará para recuperar una nueva *posición* de equilibrio (desplazándose en el sentido en que ΔG sea negativo y Q se iguale de nuevo a K_c)



Se puede estudiar la evolución del equilibrio de dos formas diferentes: aplicando el Principio de Le Chatelier o razonando según el valor de Q

5.1 Principio de Le Chatelier.

“Si sobre un sistema en equilibrio se produce una modificación de alguna variable el sistema se desplaza en el sentido de contrarrestar o minimizar el efecto causado por la perturbación para alcanzar un nuevo estado de equilibrio”.

Modificación	Efecto	Se desplaza hacia:	K_c
Aumenta [Reactivos]	Baja [Reactivos]: Estos se consumen y se forman más productos		No cambia
Aumenta [Productos]	Baja [Productos]: Estos se consumen y se forman más reactivos		No cambia
Aumenta P	Disminuye P Bajando el nº moles de gas	Menor nº de moles de gas	No cambia
Disminuye P	Aumenta P Subiendo nº de moles de gas	Mayor nº de moles de gas	No cambia
Aumenta T	Consume (absorbe) el calor aplicado,	En sentido endotérmico	Aumenta($\Delta H > 0$) Disminuye($\Delta H < 0$)
Disminuye T	Desprende calor	En sentido exotérmico	Disminuye($\Delta H > 0$) Aumenta($\Delta H < 0$)
Añade catalizador	Cambia la velocidad con que se alcanza el equilibrio pero no las magnitudes termodinámicas	No se desplaza	No cambia

5.2 A partir de cociente de reacción, Q

1. Cambio en la concentración de alguno de los reactivos o productos.

Si una vez establecido un equilibrio se varía la concentración algún reactivo o producto el equilibrio desaparece y se tiende hacia un nuevo equilibrio.

Las concentraciones iniciales de este nuevo equilibrio son las del equilibrio anterior con las variaciones que se hayan introducido pero **la constante del nuevo equilibrio es la misma**,

- Si aumenta la concentración de algún reactivo, crecería el denominador en Q , y la manera de volver a igualarse a K_c sería que disminuyera la concentración de reactivos (en cantidades estequiométricas) y, en consecuencia, que aumentasen las concentraciones de productos, con lo que el equilibrio se desplazaría hacia la derecha, es decir, se obtiene más producto que en condiciones iniciales.
- Si aumentase la concentración de algún producto, aumenta el numerador de Q y por tanto su valor, para que vuelva a igualarse a K_c tiene que aumentar la concentración de reactivos (en cantidades estequiométricas) y, en consecuencia, disminuir las de productos, con lo que el equilibrio se desplazaría hacia la izquierda, es decir, se obtiene menos producto que en condiciones iniciales

Ejemplo:

En el equilibrio : $PCl_5(g) = PCl_3(g) + Cl_2(g)$.En un recipiente de volumen de 5 litros, se alcanza el equilibrio con 1,45 moles de PCl_5 , 0,55 moles de PCl_3 y 0,55 moles de Cl_2 ¿cuántos moles habrá en el nuevo equilibrio si una vez alcanzado el primero añadimos 1 mol de Cl_2 al matraz? ($K_c = 0,0417$)

	$PCl_5(g)$	$\rightleftharpoons$	$PCl_3(g)$	$+ Cl_2(g)$	
EQUILIBRIO (mol/l)	0,290		0,110	0,110	$K_c = 0,0417$
Se añade 1 mol de Cl_2 (0,2ml/l)				0,2	
Nuevas concentraciones	0,290		0,110	0,310	$Q = 0,117 > K_c$
Se consumen productos	+0,054		-0,054	-0,054	
Nuevas concentraciones EQUILIBRIO	0,344		0,056	0,256	$Q = 0,0417 = K_c$

2. Cambio en la presión

Afecta a todos los equilibrios en el que haya un cambio en el número de moles en sustancias gaseosas entre reactivos y productos

Aumento de la presión , manteniendo la T constante, el volumen del sistema disminuye por lo que las concentraciones tanto de reactivos como de productos aumentan, por lo que el valor de Q cambia deja de ser igual a K_c (aumenta o disminuye según el tipo de reacción) :

Si $\Delta n > 0$ Por ejemplo : $A \rightleftharpoons C + D$, $Q = \frac{[C][D]}{[A]}$ $Q > K_c$ por lo que el sistema evoluciona para disminuir Q y hacerse igual a K_c ,
Deben consumirse productos y se forman más reactivos, se desplaza 

Si $\Delta n < 0$ por ejemplo $A + B \rightleftharpoons C$ $Q = \frac{[C]}{[A][B]}$ $Q < K_c$ por lo que el sistema evoluciona para que Q aumente de nuevo y se iguale a K_c ,
Deben consumirse reactivos(A y B) y se forman más productos, C , se desplaza 

En ambos casos se observa que:

El sistema se desplaza hacia el lado de la reacción donde hay menor número de moles gaseosos

Si $\Delta n = 0$ el número de moles gaseosos total de reactivos es igual al de productos, aunque todas las concentraciones cambian el valor de Q no se altera pues se compensan el aumento de reactivos con el de productos. Por tanto:

El equilibrio no se desplaza

Si no hay ninguna sustancia en estado gas El cambio de presión apenas afecta a sustancias líquidas (incluyendo disoluciones) o sólidas, por lo que si en una reacción no interviene ningún gas, estos cambios no afectarán al equilibrio.

Disminución de la presión

El efecto es el contrario, razonando de forma análoga se puede concluir que

El sistema se desplaza hacia el lado de la reacción donde hay mayor número de moles gaseosos

3. Cambio en el volumen

El aumento del volumen del recipiente, a T constante, produce una disminución de la presión y por tanto el equilibrio se desplaza según el apartado anterior.

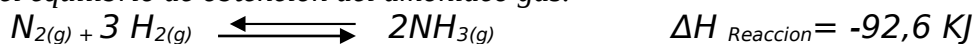
4. Cambio en la temperatura.

Es el único caso en que además de romperse el equilibrio el valor de la K_p (y por tanto también K_c) cambia según se concreta en la ecuación de Van 't Hoff.

El cambio depende del signo de ΔH°

Nota: en una reacción en equilibrio se producen simultáneamente la reacción directa y la inversa. Luego ¿que sentido tiene decir que La reacción es endotérmica, ya que la reacción inversa es exotérmica?

Por ejemplo sea el equilibrio de obtención del amoníaco gas.



El dato está referido a la reacción tal como está escrita y significa que:

- Al reaccionar 1 mol de N_2 con 3 moles de H_2 y producir 2 moles de amoníaco se desprenden 92,6 KJ.

Pero también que :

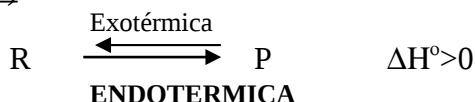
- Si 2 moles de amoníaco se descomponen dando 1 mol de N_2 y 3 moles de H_2 se absorben 92,6 KJ

En un equilibrio nunca se produce la transformación completa de todos los reactivos, sino que se dan a la vez la formación del NH_3 , que desprende calor y la ruptura del NH_3 , que absorbe calor. Por lo que una vez establecido el equilibrio el intercambio de calor es nulo.

Si el equilibrio se rompe y se consumen reactivos y se forma mas amoníaco se desprendería calor, si el equilibrio se desplazase en sentido contrario se absorbería calor.

$$\ln \frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right)$$

Reacciones endotérmicas. (en sentido directo)



Según la ecuación de Van t'Hoff: **si T aumenta**, la K_p aumenta, es decir sube la concentración de productos y baja la de reactivos, por tanto la reacción se desplaza a la derecha.



Reacciones exotérmicas (en sentido directo)



Según la ecuación de Van t'Hoff **si T aumenta**, la K_p disminuye, es decir baja la concentración de productos y sube la de reactivos, por tanto la reacción se desplaza a la izquierda..



De forma general se puede decir que :

- **Al aumentar T, el sistema se desplaza hacia donde se absorbe calor,**
- **Si disminuye T el sistema se desplaza hacia donde se desprenda calor** (derecha en las exotérmicas e izquierda en las endotérmicas).

5. Adición de un catalizador

Los catalizadores son sustancias que no participan en la reacción, no se gastan, solo alteran la velocidad con la que transcurren las reacciones, no alteran los valores termodinámicos, y por tanto no influyen en el equilibrio.

5.3 Importancia en procesos industriales.

El saber qué condiciones favorecen el desplazamiento de un equilibrio hacia la formación de un producto es de suma importancia en la industria, pues se conseguirá un mayor rendimiento, en dicho proceso.

Un ejemplo típico es la síntesis de Haber en la formación de amoníaco a partir de la reacción:



La formación de amoníaco está favorecida por altas presiones (menos moles gaseosos de productos que de reactivos) y por una baja temperatura. Por ello esta reacción se lleva a cabo a altísima presión y a una temperatura relativamente baja, aunque no puede ser muy baja para que la reacción no sea muy lenta. Hay que mantener un equilibrio entre rendimiento y tiempo de reacción.

Ejemplo Selectividad.:

Una mezcla gaseosa constituida inicialmente por 3,5 moles de hidrógeno y 2,5 de yodo, se calienta a 400°C con lo que al alcanzar el equilibrio se obtienen 4,5 moles de HI, siendo el volumen del recipiente de reacción de 10 litros. Calcule: **a)** El valor de las constantes de equilibrio K_c y K_p ; **b)** ¿Qué ocurre si el volumen se reduce a la mitad manteniendo constante la temperatura a 400°C? ¿Cuánto valen entonces las concentraciones en el “nuevo” equilibrio?

a) Equilibrio:	$H_2(g) + I_2(g)$		$2 HI(g)$
Moles inic.	3,5	2,5	0
Moles equil:	1,25	0,25	4,5
conc. eq(mol/l)	0,125	0,025	0,45

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2] \times [I_2]} = \frac{0,45^2 M^2}{0,125 M \times 0,025 M} = \mathbf{64,8} ; K_p = K_c \times (RT)^0 = \mathbf{64,8}$$

b) En este caso, las concentraciones de reactivos y productos, se duplican:

$$[H_2] = \frac{1,25 \text{ mol}}{5 \text{ L}} = \mathbf{0,250 M} ; [I_2] = \frac{0,25 \text{ mol}}{5 \text{ L}} = \mathbf{0,050 M} ; [HI] = \frac{4,5 \text{ mol}}{5 \text{ L}} = \mathbf{0,90 M}$$

Si se recalcula el valor del Q de concentraciones: se puede comprobar que

$$Q = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} = \frac{0,9^2}{0,25 \times 0,05} = 64,8$$



Es decir que el equilibrio no se alteró. Esto sucede porque el número de moles de reactivos y productos es el mismo y por tanto el volumen del recipiente no influye.

Ejemplo:

¿Hacia dónde se desplazará el equilibrio al: **a)** disminuir la presión? **b)** aumentar la temperatura? $H_2O(g) + C(s) \rightleftharpoons CO(g) + H_2(g)$ ($\Delta H > 0$) c) Al añadir más carbono

Hay que tener en cuenta que las concentraciones de los sólidos ya están incluidas en la K_c por ser constantes.

$$K_c = \frac{[CO] \times [H_2]}{[H_2O]}$$

a) Al bajar "p" el equilibrio se desplaza hacia la derecha (donde más moles de gases hay: 1 de CO + 1 de H_2 frente a 1 sólo de H_2O)

b) Al subir "T" el equilibrio también se desplaza hacia la derecha (donde se consume calor por ser la reacción endotérmica).

c) el equilibrio no está afectado por la adición de carbono pues este se encuentra en fase sólida y no aparece en la expresión de la constante.