



**Departamento de Ingenierías Química y Biomolecular
Universidad de Cantabria (SPAIN)**

**Bloque temático 1B:
TERMO Y EQUILIBRIO QUIMICO**

(Aurora Garea Vázquez)

**Fundamentos de Química
1º Curso de los Grados en Ingeniería de los
Recursos Energéticos y de los Recursos Mineros**

Contenidos

- 1.1 Variación de propiedades termodinámicas en las reacciones químicas**
- 1.2 Espontaneidad de las reacciones químicas**
- 1.3 Entalpía libre y constante de equilibrio químico**
- 1.4 Equilibrio químico: Ley de acción de masas**
- 1.5 Cálculos del equilibrio químico**
- 1.6 Factores que afectan al equilibrio químico (principio de Le Chatelier)**

Casos prácticos: aula

Proceso Haber: proceso industrial de síntesis de amoníaco, reacción en equilibrio, factores que se podrían manipular para aumentar el rendimiento.

Control de las emisiones de óxidos de nitrógeno: por ejemplo, en la formación de NO en el cilindro de un motor de automóvil, conocer los cambios de la constante de equilibrio con la temperatura nos ayuda a explicar por qué el NO es un problema de contaminación.

1.1. Variación de propiedades termodinámicas en las reacciones químicas

Cálculo de calores de reacción a presión constante en condiciones estándar

Se pueden realizar a partir de datos de **entalpías de formación estándar**, ΔH_f° , definidas éstas como variación de la entalpía de la reacción de formación a presión constante, de un mol de compuesto a partir de sus elementos en estado estándar.

Recordar que ΔH_f° de los elementos es igual a cero.

Para una reacción química

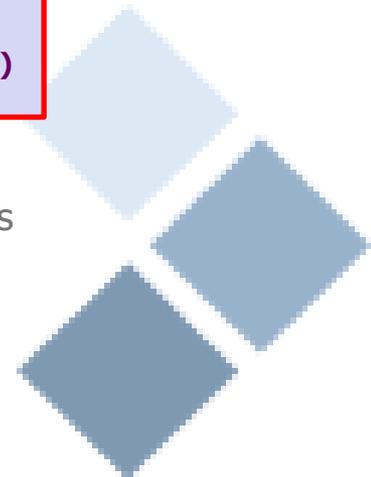
Reactivos \rightarrow Productos

Calor de reacción estándar a presión constante

$$\Delta H_r^\circ = \sum n_{(\text{productos})} \Delta H_{f(\text{productos})}^\circ - \sum n_{(\text{reactivos})} \Delta H_{f(\text{reactivos})}^\circ$$

n coeficientes estequiométricos de los reactivos y productos

*NOTA: condiciones estándar :
temperatura $T = 25^\circ\text{C}$ (298 K), y presión $P = 1 \text{ at}$*



1.1. Variación de propiedades termodinámicas en las reacciones químicas

Balances de entropía (S) estándar en las reacciones químicas

Pueden calcularse a partir de datos de entropías absolutas en estado estándar de reactivos y productos.

Recordar que la entropía absoluta de los elementos NO es igual a cero.

Para una reacción química **Reactivos → Productos**

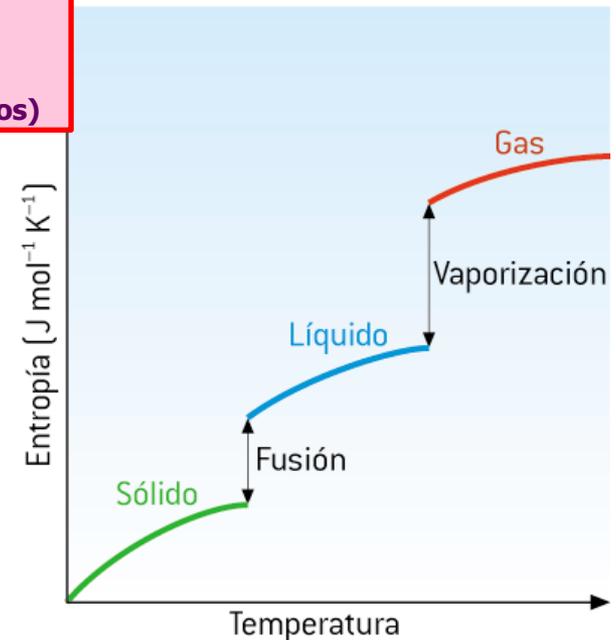
Variación de entropía de reacción estándar

$$\Delta S^{\circ}_r = \sum n_{(\text{productos})} S^{\circ}_{(\text{productos})} - \sum n_{(\text{reactivos})} S^{\circ}_{(\text{reactivos})}$$

La **entropía (S)** es una magnitud que **mide el grado de desorden** de un sistema físico o químico.

La entropía de un gas es mucho mayor que la de un líquido o sólido.

$$S_{\text{sólido}} < S_{\text{líquido}} \ll S_{\text{gas}}$$



1.1. Variación de propiedades termodinámicas en las reacciones químicas

Balances de energía de Gibbs (G) o energía libre estándar en las reacciones químicas

Para un sistema cerrado que experimenta una transformación termomecánica a temperatura constante, se cumple:

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

El cálculo de la energía libre estándar de reacción se puede realizar:

Para una reacción química **Reactivos → Productos**

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

$$\Delta G_r^\circ = \sum n_{(\text{productos})} \Delta G_{f(\text{productos})}^\circ - \sum n_{(\text{reactivos})} \Delta G_{f(\text{reactivos})}^\circ$$

NOTA: Como en el caso de la entalpía estándar de formación, definimos como cero la energía libre estándar de formación de cualquier elemento en su forma estable a 1 at y 25°C.

Si durante el transcurso de una reacción química, no todos los reactivos y productos están en sus estados estándar, la relación entre ΔG_r y ΔG_r° es:

$$\Delta G_r = \Delta G_r^\circ + RT \ln Q$$

siendo *R la constante de los gases (8,314 J/K mol),
T la temperatura absoluta de la reacción, y
Q el cociente de la reacción (concentraciones)*

1.2. Espontaneidad de las reacciones químicas

El signo de ΔG_r de las reacciones químicas determina su espontaneidad o no:

Si $\Delta G_r < 0$ Reacción espontánea en la dirección en la que se ha escrito la ecuación química

Si $\Delta G_r > 0$ Reacción no espontánea; la reacción es espontánea en la dirección opuesta

Si $\Delta G_r = 0$ El sistema está **en equilibrio**; no hay un cambio neto

Completar esta tabla acerca de la espontaneidad de los procesos

ΔH	ΔS	Temperatura	ΔG_r ¿ signo +, -?	Espontáneo ¿ si, no?
<0	>0	Cualquiera		
>0	<0	Cualquiera		
<0	<0	Baja		
		Alta		
>0	>0	Baja		
		Alta		

Ejemplos- *Espontaneidad de las reacciones químicas*

1- Se forma yoduro de hidrógeno gaseoso por reacción directa de yodo molecular sólido con hidrógeno molecular gas:



- (a) Calcular el calor de esta reacción en condiciones estándar, e indicar si es endotérmica o exotérmica.
- (b) Calcular la entalpía libre en condiciones estándar, e indicar si es espontánea ó no en estas condiciones. Calcular también en qué intervalo de temperaturas será espontánea (considerando que ΔH y ΔS permanecen constantes con T).
- (c) En caso de que la reacción sea endotérmica, calcular la cantidad de gas propano (en Nm^3) a emplear para obtener 50 kg de yoduro de hidrógeno, suponiendo que la eficiencia energética es del 92% y que se aprovecha el PCI del propano.

NOTA: PCI es el poder calorífico inferior, considera el agua formada en estado gaseoso; PCS es el poder calorífico superior, considera el agua formada en estado líquido.

DATOS REQUERIDOS (puedes encontrarlos en las tablas de propiedades termodinámicas de compuestos químicos):

S° (J/mol K): HI(g) 206,6 ; H₂(g) 130,7 ; I₂(s) 116,1

ΔH°_f (kJ/mol): HI(g) 26,5 ; C₃H₈(g) -103,8 ; CO₂(g) -393,5 ; H₂O(g) -241,8

Ejemplos- *Espontaneidad de las reacciones químicas*

2- El hidrógeno es un combustible con mucho potencial, de hecho se dice que es el combustible del futuro. Una forma de almacenarlo puede ser convertirlo en un compuesto, que al calentarse, se descompone desprendiendo hidrógeno.

Uno de estos compuestos es el hidruro de calcio, y la reacción de descomposición produce hidrógeno gas y calcio sólido:



- (a) Calcular la variación de energía de Gibbs de esta reacción de descomposición del hidruro de calcio, en condiciones estándar. ¿es un proceso espontáneo?
- (b) ¿Qué temperatura mínima sería necesaria para se produzca el hidrógeno gas de forma espontánea? (suponemos que ΔH y ΔS permanecen constantes con T)
- (c) Calcular el poder calorífico inferior del hidrógeno gas, en kcal/g, y el kcal/Nm³.

DATOS REQUERIDOS (puedes encontrarlos en las tablas de propiedades termodinámicas de compuestos químicos):

S° (cal/mol K): Ca(s) 9,9 ; H₂(g) 31,2 ; CaH₂(s) 10,08

ΔH_f° (kcal/mol): CaH₂(s) -45,3 ; H₂O(g) -57,8

1.3. Entalpía libre y constante de equilibrio químico

Para cualquier reacción química, existe una relación entre la entalpía libre estándar y la constante de equilibrio químico de dicha reacción a la temperatura T:

$$\Delta G_r = \Delta G_r^\circ + RT \ln Q$$

En el equilibrio $\Delta G_r = 0$, y el cociente de reacción $Q = K$



$$-\Delta G_r^\circ = -RT \ln(K_{\text{equilibrio}})$$

La constante de equilibrio entre el producto de las concentraciones molares de los productos de la reacción y el producto de las concentraciones molares de los reactivos, elevados al exponente de su coeficiente en la ecuación química de la reacción:

Para la ecuación química general de la forma



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

El equilibrio químico es un estado de equilibrio dinámico en el cual la velocidad de formación de los productos a partir de los reactivos es igual a la velocidad de formación de los reactivos a partir de los productos; estableciéndose una situación en la que las concentraciones de productos y reactivos se mantienen constantes

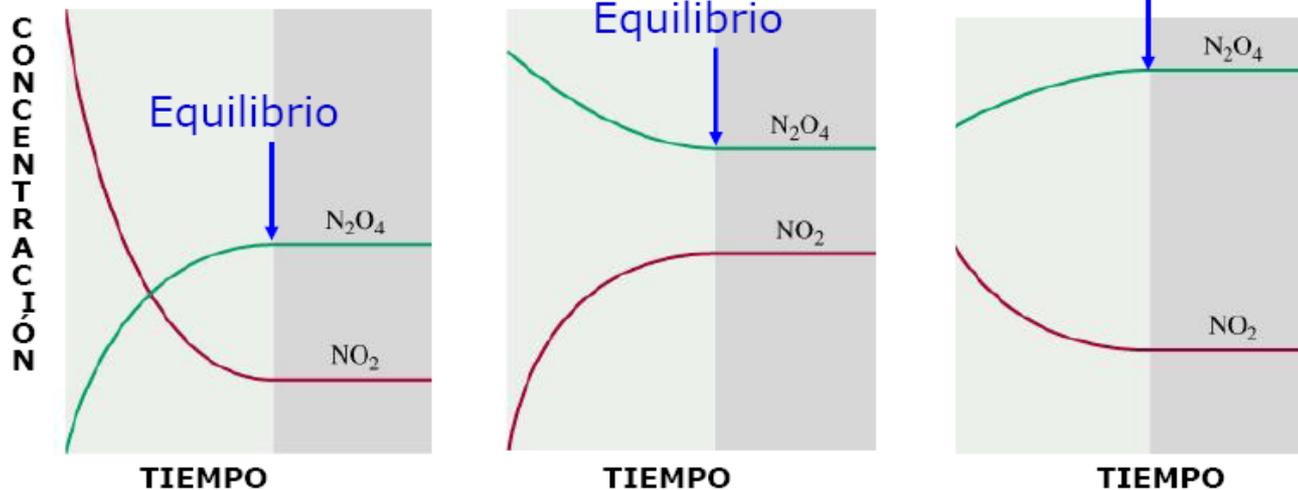


TABLE 14.1 The NO_2 - N_2O_4 System at $25^\circ C$

Initial Concentrations (M)		Equilibrium Concentrations (M)		Ratio of Concentrations at Equilibrium	
$[NO_2]$	$[N_2O_4]$	$[NO_2]$	$[N_2O_4]$	$\frac{[NO_2]}{[N_2O_4]}$	$\frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]}$
0.000	0.670	0.0547	0.643	0.0851	4.65×10^{-3}
0.0500	0.446	0.0457	0.448	0.102	4.66×10^{-3}
0.0300	0.500	0.0475	0.491	0.0967	4.60×10^{-3}
0.0400	0.600	0.0523	0.594	0.0880	4.60×10^{-3}
0.200	0.000	0.0204	0.0898	0.227	4.63×10^{-3}

$$K = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]} = 4.63 \times 10^{-3}$$

$$K = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]}$$

Tabla tomada del texto de Chang, "Química", 10ª ed., 2010

1.4. Equilibrio químico: Ley de Acción de Masas

Constante de equilibrio: K_c y K_p

En general: $a A + b B \leftrightarrow c C + d D$

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

Siendo $[i]$ concentración de cada compuesto i en el equilibrio, en mol/litro

Para reacciones entre gases puede expresarse en función de las presiones parciales.

$$K_p = \frac{(P_C)^c (P_D)^d}{(P_A)^a (P_B)^b}$$



Siendo P_i presión parcial de cada compuesto i en el equilibrio, en atm.

Relación entre K_c y K_p :

Utilizando la ecuación de los gases ideales para cada uno de los compuestos que intervienen en la reacción en el estado de equilibrio, se obtiene la siguiente relación entre las constantes de equilibrio:

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

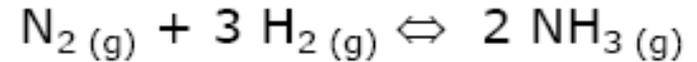
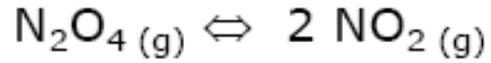
$\Delta n = \text{moles de productos} - \text{moles de reactivos} = (c + d) - (a + b)$
 $R = 0,082 \text{ at litro / (mol K)}$ es la constante universal de los gases

Equilibrios homogéneos

Reacciones en las que todos los productos y reactivos están en la misma fase.

Ejemplos:

- En fase gas



- En disolución acuosa (ac)

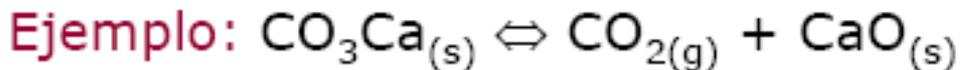


$$K'_c = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{H}_2\text{O}]}$$

$$[\text{H}_2\text{O}]K'_c = K_c = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

Equilibrios heterogéneos

Si alguno de los reactivos o productos están en fases diferentes.



$$K'_c = \frac{[\text{CaO}][\text{CO}_2]}{[\text{CaCO}_3]}$$

$$\frac{[\text{CaCO}_3]}{[\text{CaO}]} K'_c = K_c = [\text{CO}_2]$$

- Las concentraciones de ambas sustancias sólidas (CaCO_3 y CaO) son constantes, al igual que sus densidades.
- Por ello, agrupando las constantes en una sola a la que llamaremos K_c se tiene: $K_c = [\text{CO}_2]$
- Análogamente: $K_p = P_{(\text{CO}_2)}$

Ejemplos- *Constantes de equilibrio: K_c y K_p*

1- A una determinada temperatura, 230 °C, se dispone de los siguientes datos de las concentraciones de los compuestos en el equilibrio de la reacción química:



$$[\text{NO}]=0,0542 \text{ M} \quad [\text{O}_2]=0,127 \text{ M} \quad [\text{NO}_2]=15,5 \text{ M}$$

Calcular las constantes de equilibrio K_p y K_c .

2- La producción industrial de metanol se puede llevar a cabo por la reacción química



Calcular la constante de equilibrio K_p a la temperatura de 220 °C, conociendo el valor de la constante K_c a esa temperatura: 10,5.

Ejemplos- *Equilibrios heterogéneos*

1- En un recipiente vacío se introduce una determinada cantidad de NaHCO_3 , se calienta a $160\text{ }^\circ\text{C}$, y cuando se alcanza el equilibrio, la presión en el interior del recipiente es de $2,42\text{ at}$.

La reacción que tiene lugar es:



Calcular las constantes de equilibrio K_p y K_c .

2- Cuando se alcanza el equilibrio de la siguiente reacción a $600\text{ }^\circ\text{C}$ y 2 at de presión, la fase gaseosa contiene $0,05$ moles de CO_2 por cada mol de CO



Calcular la constante de equilibrio K_p .

Utilidad del cociente de reacción Q para determinar la dirección de una reacción neta hacia el equilibrio químico

Para una determinada reacción química, que no está en el equilibrio, se puede predecir la dirección de la reacción neta a través del cociente de reacción, que se calcula con la misma expresión que la constante de equilibrio, pero con concentraciones que no están en el equilibrio.

Para determinar la dirección de la reacción neta para llegar al equilibrio, comparamos los valores de Q y K_c , y se pueden dar tres situaciones:

- $Q < K_c$** Para alcanzar el equilibrio, los reactivos deben convertirse en productos, y el sistema *va de izquierda a derecha* (los reactivos se consumen para formar productos)
- $Q = K_c$** Las concentraciones de todos los compuestos implicados son las concentraciones en equilibrio: el sistema está en equilibrio
- $Q > K_c$** Para alcanzar el equilibrio, los productos deben transformarse en reactivos, de modo que el sistema *va de derecha a izquierda* (los productos se consumen y se forman los reactivos) para alcanzar el equilibrio

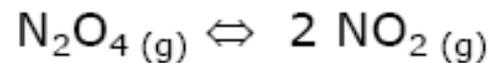
1.5. Cálculos del equilibrio químico

A una determinada temperatura, conociendo la constante de equilibrio químico de una reacción química, y las concentraciones iniciales de los compuestos, podemos calcular la **composición en el equilibrio**: las concentraciones de los compuestos en el equilibrio químico, a partir de la expresión de la constante de equilibrio (K_C ó K_P), y la variable grado de reacción (e), expresando los moles de cada compuesto i como:

$$n_i = n_i^o + \alpha_i e$$

Siendo n_i^o moles iniciales de cada compuesto, y α_i coeficiente estequiométrico de cada compuesto

Ejemplo- Calcular para el sistema NO_2 - N_2O_4 a 25°C (Tabla 14.1, libro de Chang, "Química", 2010) las concentraciones en el equilibrio químico para la reacción:



para diferentes condiciones iniciales (dadas en la tabla), conociendo la constante de equilibrio a esta temperatura: $K_C = 4,63 \cdot 10^{-3}$

Ejemplos- *Cálculos del equilibrio químico*

1- Una mezcla de 0,5 moles de H_2 y 0,5 moles de I_2 se ponen en contacto en un reactor de acero inoxidable de 1 litro a $430^\circ C$. A esta temperatura, la constante de equilibrio $K_C = 54,3$ para la reacción:



Calcular las concentraciones de H_2 , I_2 y HI en el equilibrio químico a esta temp .

2- Para la misma reacción que el ej.1 y similar temperatura, calcular las concentraciones de H_2 , I_2 y HI en el equilibrio químico, si ahora las concentraciones iniciales son: $6,23 \cdot 10^{-3} M$ de H_2 , $4,14 \cdot 10^{-3} M$ de I_2 y $2,24 \cdot 10^{-3}$ de HI .

3- Se introducen en un matraz de 3,5 litros que se encuentra a $375^\circ C$ los siguientes compuestos químicos: 0,25 moles de N_2 , 0,32 moles de H_2 y $6,4 \cdot 10^{-4}$ moles de NH_3 . Si la constante de equilibrio químico es $K_C = 1,2$ a esa temperatura para la reacción:



determinar si el sistema está en el equilibrio; si no es así, predecir la dirección de la reacción neta; y calcular la composición del sistema cuando se alcance el equilibrio.

1.6. Factores que afectan el equilibrio químico

¿Cómo afectan a un sistema de reacción en equilibrio químico los cambios de concentración, presión, volumen, y temperatura?

Principio de Le Châtelier

Si se presenta un cambio externo (perturbación) sobre un sistema en equilibrio, este sistema reacciona en contra del cambio hasta alcanzar una nueva situación de equilibrio.

- Si se aumenta la **concentración de los reactivos** el equilibrio se desplaza hacia la derecha, hasta alcanzar la nueva situación de equilibrio.
- Si se aumenta la **concentración de los productos** el equilibrio se desplaza hacia la izquierda hasta alcanzar la nueva situación de equilibrio.

- * Cuando se aumenta la **presión**, el sistema se va a oponer a ello, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, reacciona hacia donde hay menor número de moles gaseosas (sólo si hay variación).
- * La presión puede aumentar por disminución del **volumen** o por la introducción de un gas inerte.

- ✗ Se observa que, al **aumentar T** el sistema se desplaza hacia donde se consume calor, es decir, hacia la izquierda en las reacciones exotérmicas y hacia la derecha en las endotérmicas.
- ✗ Si **disminuye T** el sistema se desplaza hacia donde se desprenda calor (derecha en las exotérmicas e izquierda en las endotérmicas).

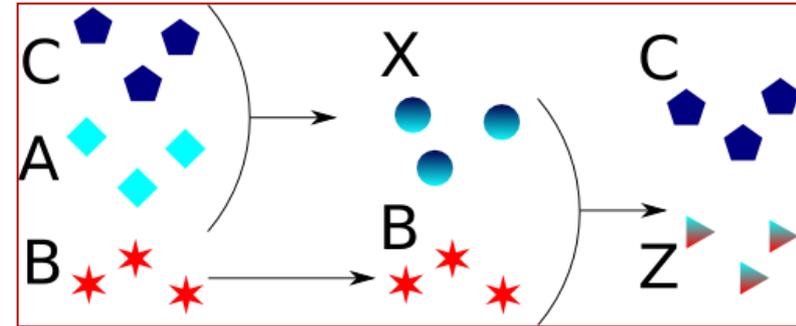


ECUACION DE CLAUSIUS-CLAPEYRON

1.6. Factores que afectan el equilibrio químico

Catalizador

- No modifican el equilibrio, aceleran las reacciones directa e inversa.
- En el primer paso, el catalizador, **C**, reacciona con uno de los reactivos, **A**. Durante esta primera reacción, **el catalizador desaparece**, y se produce una molécula intermedia, que llamaremos **X**. Esquemáticamente, $A + C \rightarrow X$.



- En el segundo paso, la molécula intermedia reacciona con otra de las sustancias presentes inicialmente, B. Esta segunda reacción se vuelve a producir una molécula de catalizador, además de otros productos, Z. Es decir, **el catalizador ha reaparecido**, $X + B \rightarrow C + Z$.
- La reacción neta, es $A + B \rightarrow Z$; **parece que el catalizador no ha intervenido**. Sin embargo, su presencia es vital; si no estuviera presente, el primer paso nunca se habría desarrollado.

1.6. Factores que afectan el equilibrio químico

Resumiendo

<u>Cambio</u>	<u>Desplazamiento del equilibrio</u>	<u>Modificación de la constante de equilibrio</u>
Concentración	si	no
Presión	si	no
Volumen	si	no
Temperatura	si	si
Catalizador	no	no

Ejemplos- Factores que afectan el equilibrio químico

1- A 720°C, la constante de equilibrio es $K_C = 2,37 \cdot 10^{-3}$ para la reacción:



En cierto experimento, las concentraciones de equilibrio a esta temperatura son: 0,683 M N_2 , 8,8 M H_2 y 1,05 M NH_3 .

(a) Suponer que se añade cierta cantidad de NH_3 en el sistema de modo que su concentración aumenta a 3,65 M.

Predecir en qué dirección se desplazará la reacción neta para alcanzar un nuevo equilibrio: confirmar calculando el cociente de reacción y comparando con K_C .

(b) Suponer que el sistema en equilibrio está dentro de un cilindro acoplado a un émbolo móvil, ¿qué pasaría si aumentamos la presión de los gases empujando el émbolo a temperatura constante? ;

para un aumento en el rendimiento de la reacción para la producción de NH_3 , ¿se debería trabajar a presiones altas o bajas?

(c) ¿Qué sucede si hay un cambio de temperatura? Para contestar a esta cuestión, hay que conocer la energía vinculada a esta reacción química. Calcular ΔH para la reacción en la dirección de NH_3 como producto aplicando la Ley de Hess, y en base al resultado, razonar si un aumento de temperatura supone mayor rendimiento de la reacción para la producción de NH_3 .

Ejemplos- Factores que afectan el equilibrio químico

2- La constante de equilibrio K_p es 27 at^{-1} , a 600°C y $0,5 \text{ at}$, para la reacción:



Calcular la constante de equilibrio K_c a 800°C y a la misma presión, para ello tienes que calcular:

- (a) El calor de reacción, ΔH° , a partir de las entalpías de formación estándar, aplicando la Ley de Hess
- (b) El calor de reacción a 600°C , ΔH , a partir de las capacidades caloríficas C_p , aplicando la Ley de Kirchhoff
- (c) Suponiendo que ΔH permanece constante en el intervalo $600\text{-}800^\circ\text{C}$, calcular la constante K_c a 800°C empleando la ecuación de Clausius-Clapeyron:



$$\ln \frac{K_{c_2}}{K_{c_1}} = \frac{-\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

DATOS REQUERIDOS: Tomar los valores de ΔH_f° y C_p de los compuestos implicados de las tablas de propiedades termodinámicas.