

Tema 4. EQUILIBRIO QUÍMICO

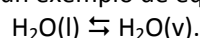
A natureza do equilibrio químico

O equilibrio é un estado no que non se observan cambios durante o tempo transcurrido. Cando unha reacción química chega o estado de equilibrio, as concentracións de reactivos e produtos permanecen constantes no tempo, sen que se produzan cambios visibles no sistema. No entanto, a nivel molecular existe unha grande actividade debido a que as moléculas de reactivos seguen formando moléculas de produtos, e estas a súa vez reaccionan para formar moléculas de reactivos.

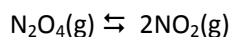
O equilibrio químico acádase cando se igualan as velocidades das reaccións directa e inversa e as concentracións netas de reactivos e produtos permanecen constantes.

O equilibrio químico é un proceso dinámico.

O equilibrio entre dúas fases da mesma sustancia chámase equilibrio físico porque os cambios que suceden son procesos físicos. A evaporación da auga nun recipiente cerrado a unha temperatura determinada é un exemplo de equilibrio físico.



Aínda que o estudo do equilibrio físico dá información útil, como a presión de vapor de equilibrio, neste tema referirémonos ós procesos químicos en equilibrio; por exemplo, a reacción reversible entre o dióxido de nitróxeno (NO_2) e máis o tetróxido de dinitróxeno (N_2O_4). O avance desta reacción:



pode seguirse con facilidade xa que o N_2O_4 é un gas incoloro, mentras que o NO_2 é de cor café escuro que as veces é visible no aire contaminado.

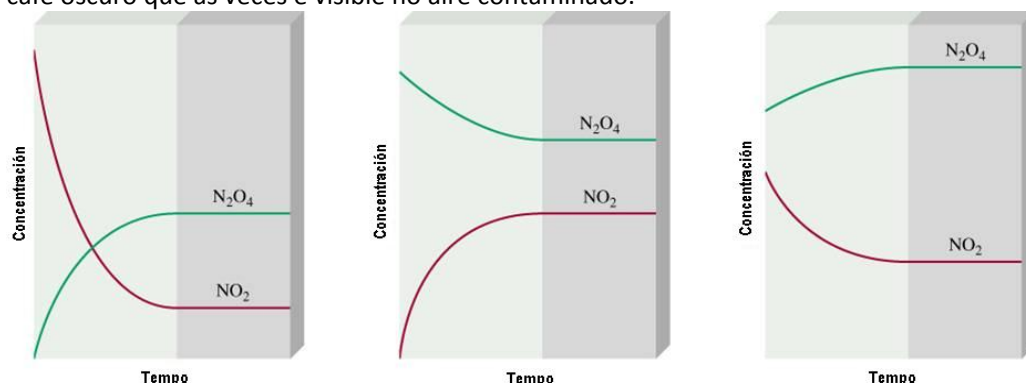
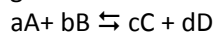


Figura 4.1. Cambios nas concentracións de NO_2 e N_2O_4 no tempo, en tres situacións. a) Ao primeiro, só o NO_2 está presente. b) No comenzo, só o N_2O_4 está presente. c) Ao primeiro hai unha mestura de NO_2 e N_2O_4 . Obsérvase que aínda que o equilibrio se acade en todos os casos, as concentracións no equilibrio de de NO_2 e N_2O_4 , non son iguais.

Constantes de equilibrio

Para unha reacción reversible en equilibrio e a temperatura constante, unha relación determinada de concentracións de reactivos e produtos ten un valor constante K (a constante de equilibrio).

Para un proceso xeneralizado coa seguinte reacción reversible:



donde a , b , c , e d son coeficientes estequiométricos das especies reactivas A , B , C , e D .

Para a reacción a unha temperatura dada:

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

onde K é a constante de equilibrio. A ecuación anterior é a expresión matemática da lei de acción de masas.

O concepto de constante de equilibrio é fundamental en química. Por exemplo, o coñecemento de certas reaccións en fase gasosa axudará a entender mellor o proceso de destrución do ozono na atmósfera.

Equilibrios homoxéneos

O termo equilibrio homoxéneo aplícase ás reaccións nas que tódalas especies reactivas atópanse na mesma fase. A constante de equilibrio, como se presenta na ecuación anterior,

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

Obsérvese que o subíndice en K_c indica que as concentracións das especies reactivas exprésanse en molaridade. As concentracións de reactivos e produtos nas reaccións de gases tamén se poden expresar en termos das súas presións parciais ($P = nRT / V$). Así,

$$K_p = \frac{P^2(\text{NO}_2)}{P(\text{N}_2\text{O}_4)}$$

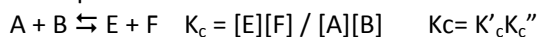
onde $P(\text{NO}_2)$ e $P(\text{N}_2\text{O}_4)$ son as presións parciais de equilibrio (en atm) de NO_2 e N_2O_4 , respectivamente. O subíndice en K_p indica que as concentracións no equilibrio están expresadas en termos de presións.

É posible deducir unha relación simple entre K_c e K_p , de modo que $K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$ onde $\Delta n = b - a =$ moles de produtos gasosos – moles de reactivos gasosos, para o equilibrio en fase gasosa: $aA(g) \rightleftharpoons bB(g)$

É frecuente que na expresión da constante de equilibrio non se inclúan unidades, porque cada termo de concentración (molaridade) ou de presión (atm.) en realidade fan referencia a un valor estándar: 1M ou 1 atm. Este procedemento aplicarase tamén nos equilibrios ácido-base e nos equilibrios de solubilidade.

Equilibrios múltiples: $A + B \rightleftharpoons C + D$ $C + D \rightleftharpoons E + F$ $K_c' = \frac{[C][D]}{[A][B]}$
e $K_c'' = \frac{[E][F]}{[C][D]}$

A reacción global está dada pola suma das dúas reaccións:



Cando a ecuación dunha reacción reversible se escribe en dirección oposta, a constante de equilibrio é o inverso da constante orixinal $K_c' = 1 / K_c$

O valor de K tamén depende de cómo está balanceada a ecuación de equilibrio. Por tanto, se se duplica unha ecuación química, a constante de equilibrio correspondente será o cadrado do seu valor orixinal $K_c' = K_c^{1/2}$

Equilibrios heteroxéneos

Unha reacción reversible na que interveñen reactivos e produtos en distintas fases conduce a un equilibrio heteroxéneo.

Por exemplo, cando o carbonato de calcio se quenta en recipiente cerrado, establécese o seguinte equilibrio: $\text{CaCO}_3(s) \rightleftharpoons \text{CaO}(s) + \text{CO}_2(g)$ os dous sólidos e o gas constitúen tres fases distintas.

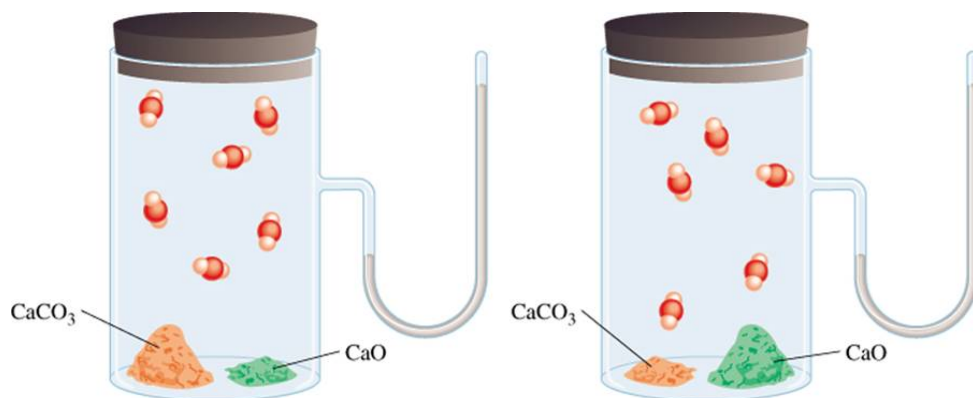


Figura 6.2. A presión de equilibrio de CO_2 é a mesma en a) e b) a mesma temperatura, independentemente das cantidades diferentes de CaCO_3 e CaO presentes.

A constante de equilibrio pódese expresar como: $K_c' = \frac{[\text{CaO}] [\text{CO}_2]}{[\text{CaCO}_3]}$

A concentración dun sólido, ao igual que a súa densidade, é unha propiedade intensiva e non depende da cantidade de sustancia presente. Por esta razón, os termos $[\text{CaO}]$ e $[\text{CaCO}_3]$ son en si mesmos constantes e pódense combinar coa constante de equilibrio nesta forma $\frac{[\text{CaCO}_3]}{[\text{CaO}]} K_c' = K_c = [\text{CO}_2]$.

A constante de equilibrio tamén se pode expresar como: $K_p = P(\text{CO}_2)$.

O que se mencionou sobre os sólidos aplícase tamén ós líquidos puros.

Efectos externos sobre o equilibrio: principio de Le Châtelier

Este principio establece que se se aplica un cambio externo de concentración, presión, volume ou temperatura a un sistema en equilibrio, o sistema axústase de tal maneira que se cancela parcialmente dito cambio acadando unha nova posición de equilibrio. O principio de Le Châtelier utilízase para valorar os efectos de tales cambios. Se engadimos reactivo, o equilibrio desprázase no senso de eliminar reactivo cara a formación de produtos; se engadimos produto, desprázase cara a formación de reactivos.

Os cambios na presión afectan aos gases, xa que os sólidos e líquidos son practicamente incompresibles. Sabemos pola ecuación dos gases que P e V se relacionan de maneira inversa: a maior presión menor volume, e viceversa. Obsérvase tamén que o termo n/V é a concentración de gas en moles por litro, e varía directamente coa presión.

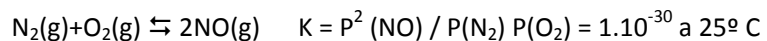
Supoñamos que o sistema en equilibrio $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$ está dentro de un cilindro acoplado a un émbolo móbil. Se empuxamos o émbolo a temperatura constante, o volume diminúe, a concentración (n/V) de N_2O_4 , e NO_2 aumenta. Dado que a concentración de NO_2 está elevada ao cadrado na expresión da constante de equilibrio, o incremento da presión aumenta o numerador máis que o denominador. O sistema xa non está en equilibrio, así que $Q_c = [NO_2]_0^2 / [N_2O_4]_0$ por conseguinte, $Q_c > K_c$, e a reacción neta desprazarase cara á esquerda ata que $Q_c = K_c$. Polo contrario, unha diminución na presión (aumento de volume) fará que $Q_c < K_c$, e a reacción neta desprazarase cara á dereita ata que $Q_c = K_c$.

É posible modificar a presión dun sistema sen cambiar o seu volume. Supoñamos que o sistema N_2O_4 - NO_2 está contido nun recipiente de aceiro inoxidable de volume constante. Se aumenta a presión total no recipiente engadindo un gas inerte (por exemplo, helio) ao sistema en equilibrio, diminuirán as fraccións molares de N_2O_4 e NO_2 ; pero a presión parcial de cada gas, non cambia. Polo tanto, a presenza dun gas inerte non altera o equilibrio.

Un aumento na temperatura favorece a unha reacción endotérmica, e unha diminución na temperatura favorece a unha reacción exotérmica. Os cambios de concentración, presión ou volume, poden alterar a posición de equilibrio pero non modificar o valor da constante de equilibrio. Esta só se altera cos cambios na temperatura.

A presenza dun catalizador non modifica a constante de equilibrio, e tampouco despraza a posición dun sistema en equilibrio.

Algunhas veces, coñecendo soamente a magnitude da constante de equilibrio, é posible predicir a viabilidade dunha reacción. Considérese, por exemplo, un posible método de "fixar" o nitróxeno atmosférico, converténdoo nun composto, mediante a reacción con osíxeno:



Ao ser o valor de K tan pequeno, a P parcial de NO en equilibrio con N_2 e O_2 e polo tanto a cantidade de NO, debe ser extraordinariamente pequena, perto de cero. Claramente, este non sería o método para fixar nitróxeno, polo menos a 25° C .