



UNCUYO
UNIVERSIDAD
NACIONAL DE CUYO

CINÉTICA QUÍMICA 2018



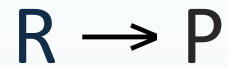
Cinética química

Es la rama de la química que proporciona las herramientas que se pueden utilizar para estudiar las velocidades de las reacciones químicas en los niveles tanto macroscópico como atómico. En este último nivel la información suministrada permite establecer los mecanismos por los cuales ocurren las reacciones, posibilitando intervenir sobre la velocidad de reacción y optimizar procesos.

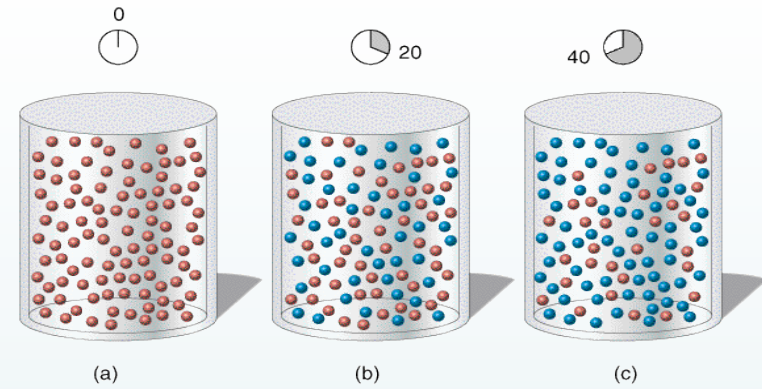
La cinética química es de crucial importancia en ámbitos científicos y tecnológicos con implicaciones económicas, industriales y medioambientales.



REACTIVOS → PRODUCTOS

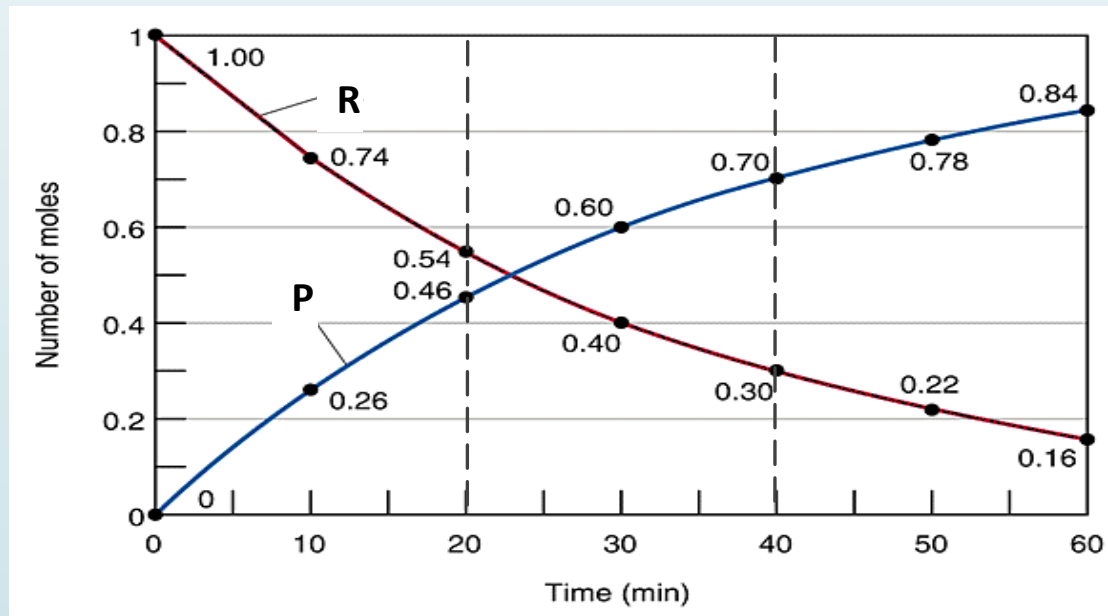


Velocidad de reacción: Cambio en la concentración de los reactivos y/o productos por unidad de tiempo.



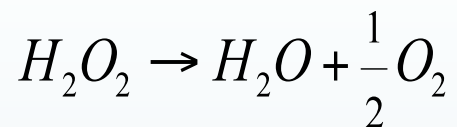
$$\text{Velocidad media R} = -\frac{\Delta[R]}{\Delta t} = -\frac{[R] \text{ en } t_2 - [R] \text{ en } t_1}{t_2 - t_1}$$

$$\text{Velocidad media P} = \frac{\Delta[P]}{\Delta t} = \frac{[P] \text{ en } t_2 - [P] \text{ en } t_1}{t_2 - t_1}$$



$$-\frac{\Delta[R]}{\Delta t} = \frac{\Delta[P]}{\Delta t}$$

EJEMPLO: Descomposición del H₂O₂



En ese intervalo de tiempo:

tiempo (s)	[H ₂ O ₂] (M)	[H ₂ O] (M)	[O ₂] (M)
0	2,32	0	0
400	1,72	0,60	0,30

Velocidad única de Reacción promedio:

Velocidad de desaparición de H₂O₂:
$$-\frac{\Delta[H_2O_2]}{\Delta t} = -\frac{(1,72 - 2,32)M}{400\text{ s}} = 0,0015\text{ M/s}$$

(cada segundo que pasa, su concentración disminuye 0,0015 mol/L)

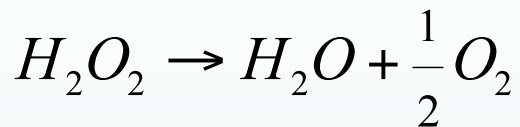
Velocidad de formación de H₂O:
$$\frac{\Delta[H_2O]}{\Delta t} = \frac{(0,60 - 0)M}{400\text{ s}} = 0,0015\text{ M/s}$$

(cada segundo que pasa, su concentración aumenta 0,0015 mol/L)

Velocidad de formación de O₂:
$$\frac{\Delta[O_2]}{\Delta t} = \frac{(0,30 - 0)M}{400\text{ s}} = 0,00075\text{ M/s}$$

(cada segundo que pasa, su concentración aumenta 0,00075 mol/L)

EJEMPLO: Descomposición del H₂O₂



	tiempo (s)	[H ₂ O ₂] (M)	[H ₂ O] (M)	[O ₂] (M)
En ese intervalo de tiempo	0	2,32	0	0
	400	1,72	0,60	0,30

$$\text{Velocidad de reacción: } - \frac{\Delta[H_2O_2]}{\Delta t} = \frac{\Delta[H_2O]}{\Delta t} = \frac{1}{1/2} \frac{\Delta[O_2]}{\Delta t}$$

$$- \frac{(1,72 - 2,32) \text{ M}}{400 \text{ s}} = \frac{(0,60 - 0) \text{ M}}{400 \text{ s}} = \frac{1}{1/2} \frac{(0,30 - 0) \text{ M}}{400 \text{ s}}$$

$$0,0015 \text{ M/s} = 0,0015 \text{ M/s} = 0,0015 \text{ M/s}$$

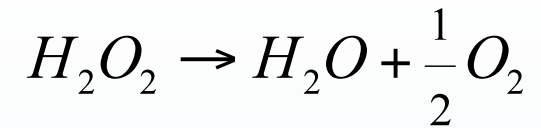
Cada segundo que pasa:

la concentración de H₂O₂ **disminuye** 1 x 0,0015 mol/l

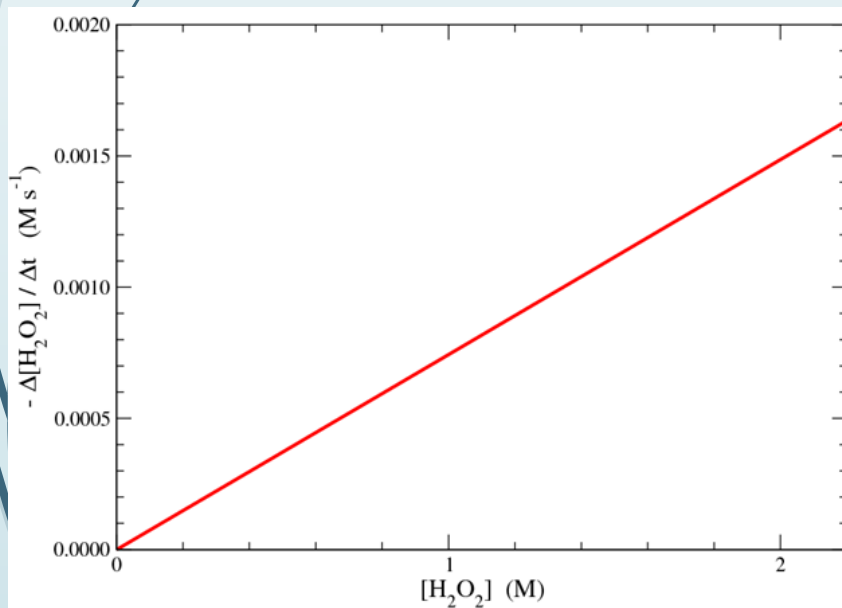
la concentración de H₂O **aumenta** 1 x 0,0015 mol/l

la concentración de O₂ **aumenta** 1/2 x 0,0015 mol/l

EJEMPLO: Descomposición del H_2O_2



tiempo (s)	$[H_2O_2]$ (M)	Δt (s)	$\Delta[H_2O_2]$ (M)	v (M/s)
0	2,32	400	-0,60	0,0015
400	1,72	400	-0,42	0,0011
800	1,30	400	-0,32	0,00080
1200	0,98	400	-0,25	0,00063
1600	0,73	400	-0,19	0,00048
2000	0,54	400	-0,15	0,00038
2400	0,39	400	-0,11	0,00028
2800	0,28			



Se relacionan a través de una pendiente

Ecuación cinética

$$v = k[H_2O_2]$$

En general:



En un intervalo de tiempo:

$$v = -\frac{1}{a} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{1}{b} \frac{\Delta[B]}{\Delta t} = \frac{1}{g} \frac{\Delta[G]}{\Delta t} = \frac{1}{h} \frac{\Delta[H]}{\Delta t}$$

Instantánea:

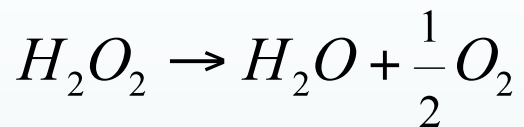
$$\Delta t \rightarrow 0$$

$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{g} \frac{d[G]}{dt} = \frac{1}{h} \frac{d[H]}{dt}$$

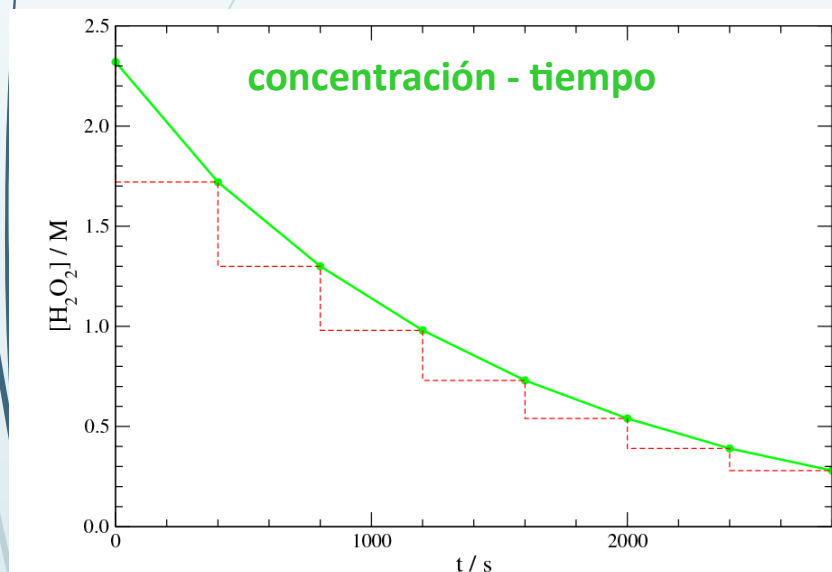


ECUACIÓN CINÉTICA

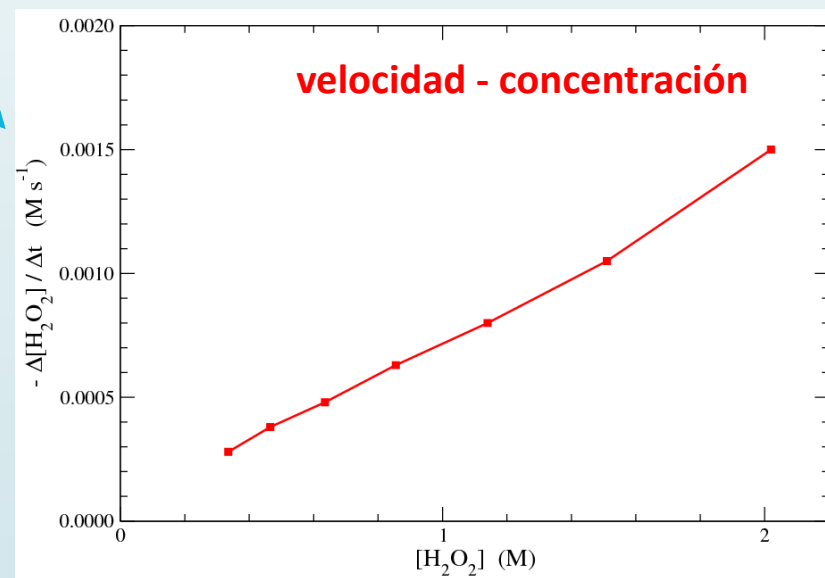
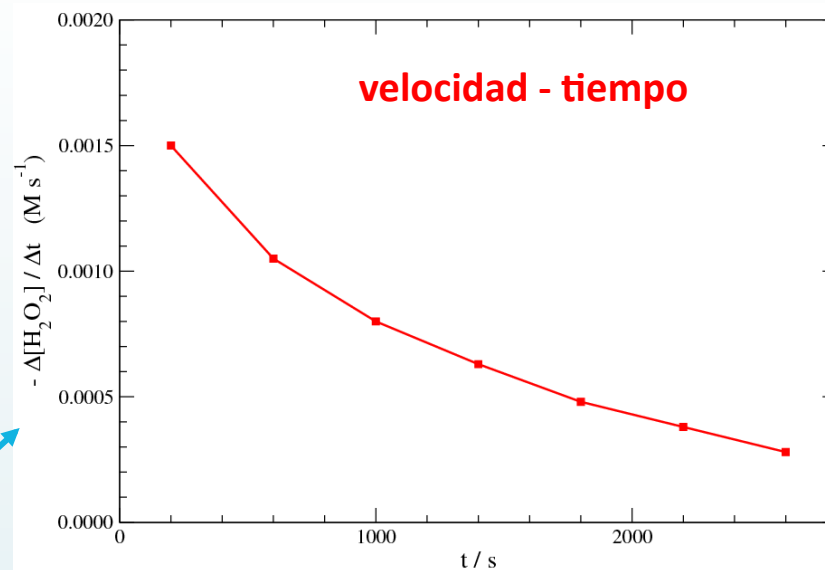
EJEMPLO: Descomposición del H_2O_2



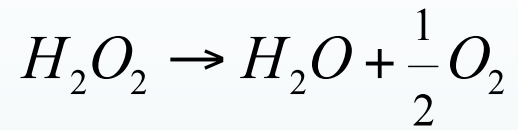
Medida directa:



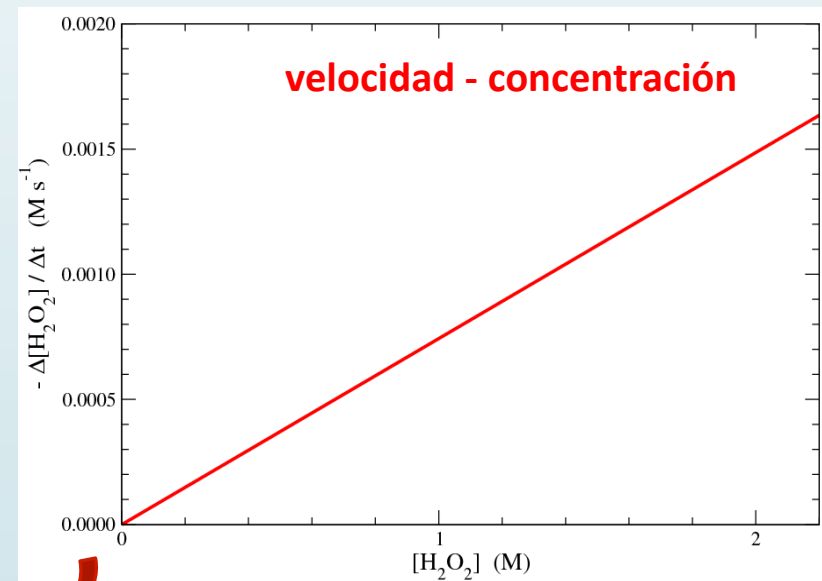
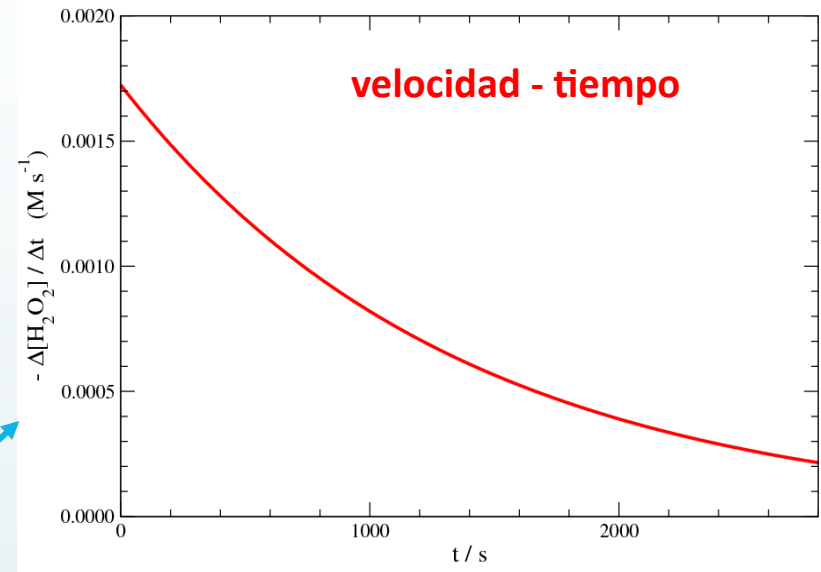
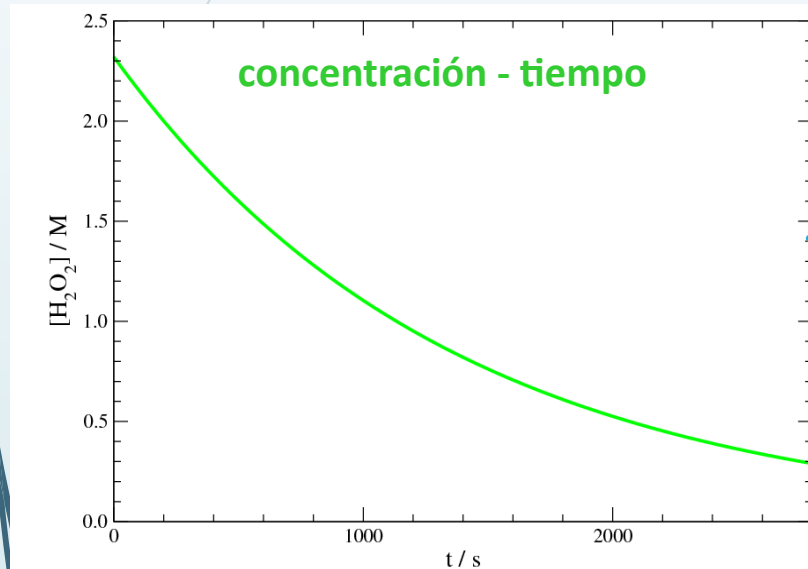
en intervalos finitos



Descomposición del H_2O_2



Medida directa:



en intervalos infinitesimales

Ecuación cinética

$$v = k [H_2O_2]$$

ECUACIÓN DE VELOCIDAD

Ecuación de velocidad o ecuación cinética

Ecuación empírica que relaciona la velocidad de reacción con las concentraciones molares de los compuestos que participan en la reacción.



$$v = k [A]^m [B]^n \dots$$

Orden de reacción

- **m, n, \dots** : orden de reacción con respecto a A, B, ...
 - Generalmente, son números enteros positivos pequeños: 0, 1, 2.
 - Ocasionalmente, pueden ser números fraccionarios y/o negativos.
 - NO están relacionados con los coeficientes estequiométricos de la reacción global: *Tanto m y a como n y b NO tienen por qué coincidir.* Solo concuerdan en reacciones que transcurren en un solo paso denominadas **reacciones elementales**.
- **$m+n+\dots$** : orden de reacción total, u orden global de reacción.

Constante de velocidad o constante cinética: k

- Depende de la reacción, de la temperatura y de los catalizadores si los hubiera.
- Su valor indica si la reacción es rápida o lenta.
- Sus unidades dependen del orden de la reacción.

$$k [=] \text{M}^{1-(m+n+\dots)}/\text{t} \Rightarrow [=] \text{M}^{1-(\text{orden total})}/\text{t}$$



Determinación de la ecuación de velocidad: método de las velocidades iniciales

- ▶ Paso 1: Determinar los órdenes de reacción en el instante inicial, eligiendo convenientemente las concentraciones de reactivos.
 - Los órdenes de reacción son independientes del tiempo y de las concentraciones.
 - De la relación entre las velocidades iniciales de dos mezclas de reacción que difieren en la concentración de un solo reactivo se extrae el orden de reacción con respecto a ese reactivo.
- ▶ Paso 2: Determinar la constante de velocidad a partir de los datos de concentración y velocidad inicial de cualquiera de los experimentos anteriores.
 - La constante de velocidad es independiente del tiempo y de las concentraciones.

EJEMPLO: Para la reacción $A + B \rightarrow \text{PRODUCTOS}$

$$V_{\text{reacción}} = k [A]^m [B]^n$$

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{k [A]_2^m [B]_2^n}{k [A]_1^m [B]_1^n}$$

Datos cinéticos de la reacción $A + B \rightarrow C$ a 20°C

Experimento	[A],(M)	[B],(M)	Velocidad inicial (M/s)
1	0.105	0.150	1.8×10^{-5}
2	0.105	0.300	7.1×10^{-5}
3	0.052	0.300	3.5×10^{-5}

para A constante : $\frac{v_2}{v_1} = \frac{k \cancel{[0,105]_2^m} [0,300]_2^n}{k \cancel{[0,105]_1^m} [0,150]_1^n} = 2^n$

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{7,1}{1,8} = 3,94$$

para B constante : $\frac{v_2}{v_3} = \frac{k [0,105]_2^m \cancel{[0,300]_2^n}}{k [0,052]_3^m \cancel{[0,300]_3^n}} = 2^m$

$$\frac{v_2}{v_3} = \frac{7,1}{3,5} = 2,03$$

$$V_{\text{reacción}} = k [A]^1 [B]^2$$

ORDEN TOTAL = 1+2 = 3 (tercer orden)

EJERCICIO GUÍA DE TRABAJOS PRÁCTICOS

Se han realizado varias medidas referentes a una reacción del tipo:
 $aA + bB \rightarrow \text{Productos}$, obteniéndose los siguientes resultados:

EXPERIENCIA Nº	CONCENTRACION INICIAL (mol.l ⁻¹)		VELOCIDAD (mol.l ⁻¹ .s ⁻¹)
	[A]	[B]	
1	0,01	0,01	4,4.10 ⁻⁴
2	0,02	0,01	8,8.10 ⁻⁴
3	0,02	0,02	35,2.10 ⁻⁴

¿Cuál sería la expresión de la ecuación de velocidad para esa reacción? Utilice el método de las velocidades iniciales.

- a. $v = k.[A]^2.[B]$
- b. $v = k.[A].[B]^2$
- c. $v = k.[A]^2.[B]^2$
- d. $v = k.[A].[B]$

Cambio de concentración de reactivos con el tiempo

- ▶ A partir de la ecuación de velocidad es posible establecer la dependencia de las concentraciones de los reactivos con el tiempo.
- Las ecuaciones concentración-tiempo se llaman ecuaciones de velocidad integradas, porque resultan de la integración de la ecuación de velocidad, que es una ecuación diferencial.

$$v = k [A]^m \rightarrow -\frac{d[A]}{dt} = k [A]^m \rightarrow [A] = f(t)$$

Método Integral

Orden Cero

$$[A] = [A]_0 - k t$$

Primer Orden

$$\ln [A] = \ln [A]_0 - k t$$

Segundo Orden

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + k t$$

- ▶ **Tiempo de vida media:** El tiempo que debe transcurrir para que la concentración de un reactivo se reduzca a la mitad.

Para una reacción de Primer Orden:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0,693}{k}$$

Reacción de orden cero

Caso: descomposición de un solo reactivo



$$-\frac{d[A]}{dt} = k ;$$

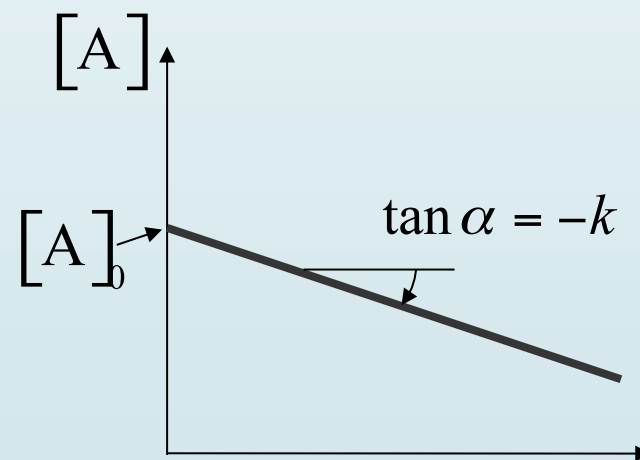
$$d[A] = -k dt ;$$

$$\int_{[A]_0}^{[A]} d[A] = -k \int_{t=0}^{t=t} dt ;$$

$$[A]_t - [A]_0 = -k (t - 0)$$

$$\boxed{[A] = [A]_0 - k t}$$

- ▶ El gráfico concentración - tiempo es una recta de pendiente negativa.
El valor absoluto de la pendiente es la constante de velocidad.



Reacción de primer orden

Caso: descomposición de un solo reactivo



$$-\frac{d[A]}{dt} = k [A];$$

$$\frac{1}{[A]} d[A] = -k dt;$$

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{1}{[A]} d[A] = -k \int_{t=0}^{t=t} dt ;$$

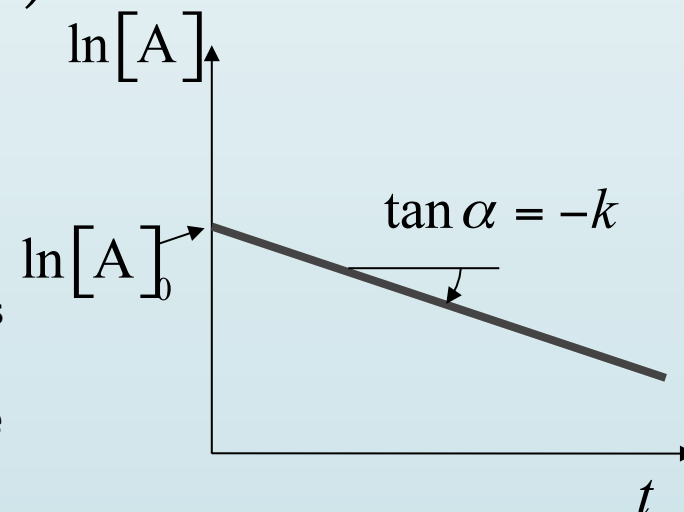
$$\ln [A] - \ln [A]_0 = -k (t - 0);$$

$$[A] = [A]_0 e^{-k t}$$

$$\ln [A] = \ln [A]_0 - k t$$

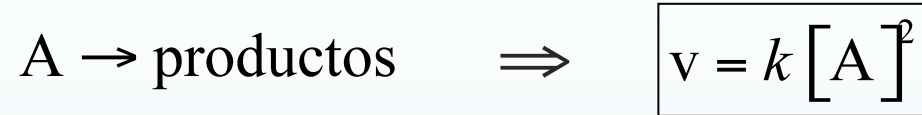
- ▶ El gráfico logaritmo natural de concentración vs tiempo es una recta de pendiente negativa.

El valor absoluto de la pendiente es la constante de velocidad.



Reacción de segundo orden

Caso: descomposición de un solo reactivo



$$-\frac{d[A]}{dt} = k [A]^2 ;$$

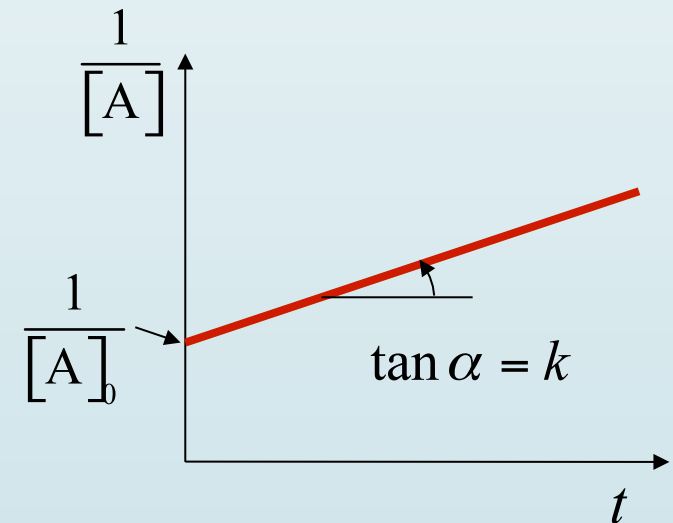
$$\frac{1}{[A]^2} d[A] = -k dt ;$$

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{1}{[A]^2} d[A] = -k \int_{t=0}^{t=t} dt ;$$

$$-\frac{1}{[A]_t} + \frac{1}{[A]_0} = -k (t - 0) ;$$

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + k t$$

- ▶ El gráfico inverso de concentración - tiempo es una recta de pendiente positiva
La pendiente es la constante de velocidad



Tiempo de Vida Media

Tiempo de vida media: El tiempo que debe transcurrir para que la concentración de un reactivo se reduzca a la mitad.

$$t_{1/2};$$
$$[A]_{t_{1/2}} = [A]_0 / 2$$

Reacciones de orden cero:

$$\frac{[A]_0}{2} = [A]_0 - k t_{1/2}; \quad k t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2};$$

$$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k}$$

Reacciones de primer orden:

$$\ln \frac{[A]_0}{2} = \ln [A]_0 - k t_{1/2}; \quad k t_{1/2} = \ln 2;$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0,693}{k}$$

Reacciones de segundo orden:

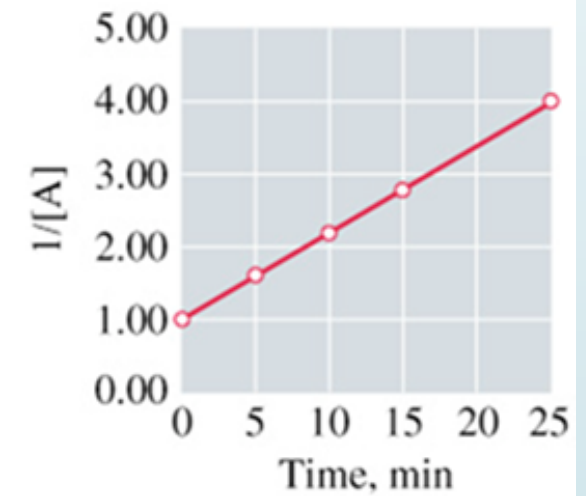
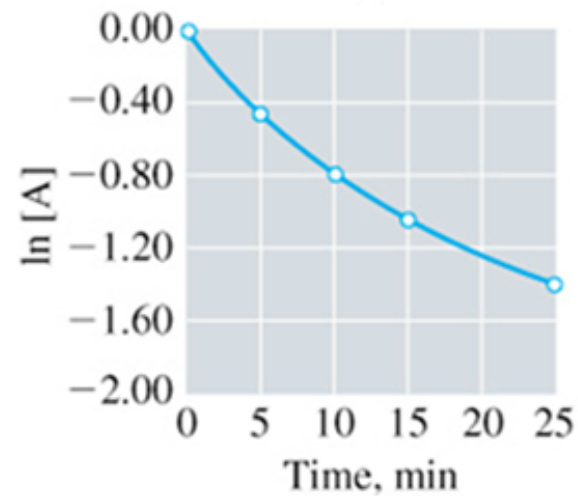
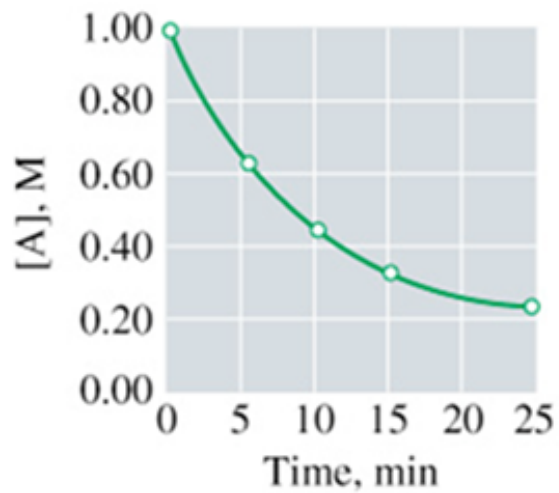
$$\frac{2}{[A]_0} = \frac{1}{[A]_0} + k t_{1/2}; \quad k t_{1/2} = \frac{1}{[A]_0};$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{k [A]_0}$$

MÉTODO GRÁFICO DE RAPIDEZ

► Como aplicarlo?

Time, min	[A], M	ln [A]	1/[A]
0	1.00	0.00	1.00
5	0.63	-0.46	1.6
10	0.46	-0.78	2.2
15	0.36	-1.02	2.8
25	0.25	-1.39	4.0



Factores que influyen en las velocidades de reacción

- **La naturaleza misma de los reactivos:** Afecta la ruptura y formación de nuevos enlaces que se dan lugar durante la reacción.
- **La concentración de los reactivos:** La mayoría de las reacciones químicas avanzan con más rapidez si se aumenta la concentración de uno o más de los reactivos.
- **La temperatura a la cual se lleva a cabo la reacción:** La rapidez de las reacciones químicas aumenta conforme se eleva la temperatura.
- **La presencia de un catalizador:** Un *catalizador* aumenta la velocidad de una reacción sin ser consumido en la misma. La fisiología de casi todas las especies vivas depende de manera crucial de las *enzimas*, que actúan como *catalizadores* biológicos aumentando la velocidad de reacciones bioquímicas específicas.
- **El área superficial de los reactivos y/o catalizadores:** Las reacciones en las que participan sólidos suelen avanzar más rápidamente conforme se aumenta el área superficial del sólido.

Mecanismos de reacción

- ▶ **Mecanismo de reacción:** serie de pasos elementales que dan lugar a una reacción global
 - Debe ser consistente con la estequiometría de la reacción global.
 - Debe ser consistente con la ecuación de velocidad experimental.
- ▶ **Procesos elementales:** transformaciones químicas que se llevan a cabo en una sola etapa.
 - **Molecularidad:** número de moléculas que reaccionan en un paso elemental.
 - A diferencia de lo que ocurre con la reacción global, en la ecuación de velocidad de los procesos elementales, los exponentes de las concentraciones son los mismos que los coeficientes estequiométricos.
 - Existen especies químicas intermedias, no son reactivos ni productos, que se producen en un proceso elemental y se consumen en otro. Éstas especies no pueden aparecer en la ecuación de velocidad global.
 - Si un proceso elemental transcurre mucho más lento que los demás, constituye la **etapa determinante de la velocidad de la reacción global.**

MODELOS TEÓRICOS EN CINÉTICA QUÍMICA

▶ Teoría de colisiones

◦ Las moléculas chocan entre sí

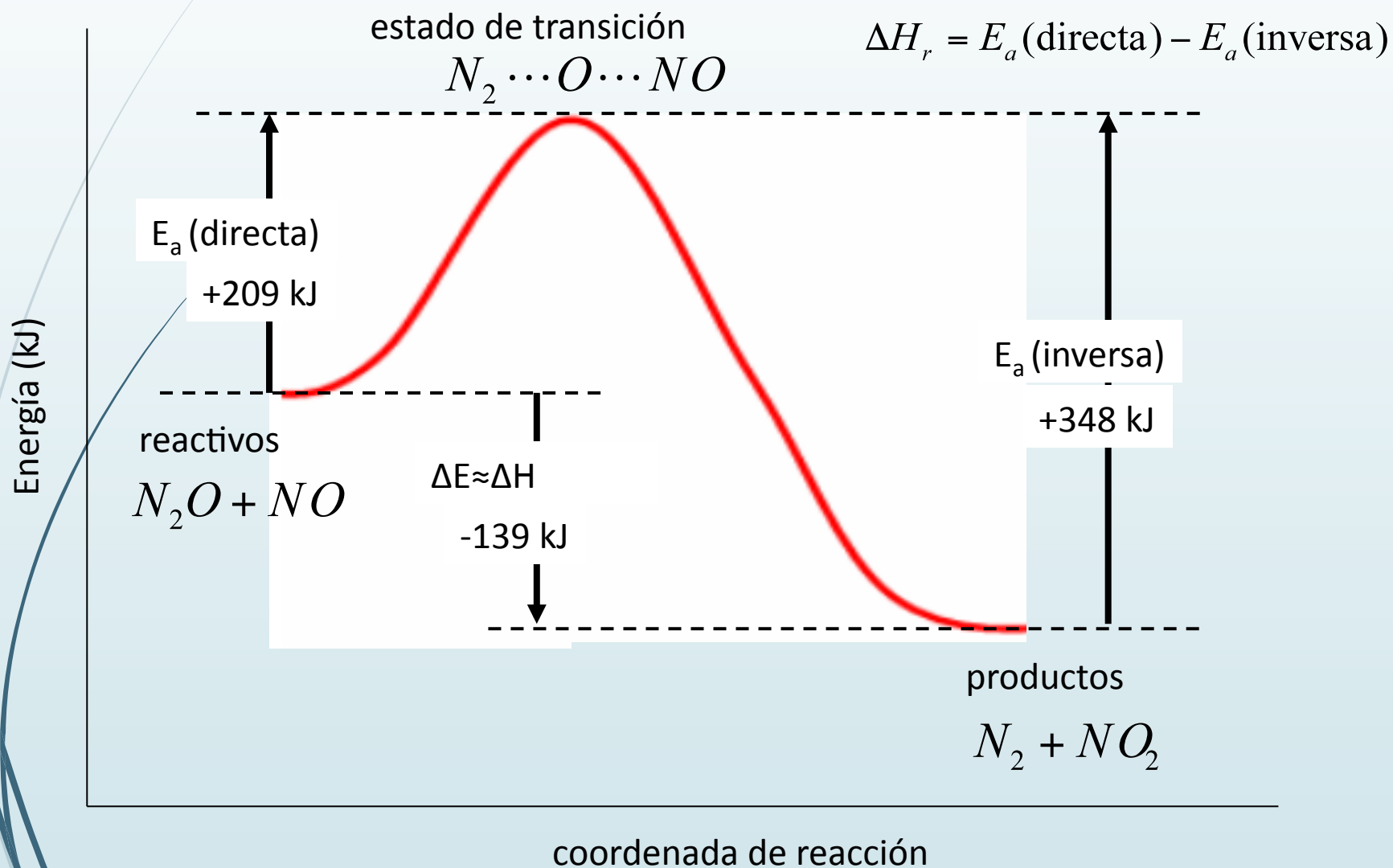
- En gases, la frecuencia de colisiones es del orden de 10^{30} colisiones/seg
- Si todas las colisiones fueran efectivas, las velocidades de reacción serían altísimas, del orden de 10^6 M/s, en la realidad son mucho menores. Sólo los choques entre moléculas bien orientadas son efectivos.

- **Energía de activación:** Sólo los choques entre moléculas que traen una energía cinética mayor que una dada energía (de activación) generan una reacción química.

▶ Teoría del estado de transición

- En los choques efectivos se forma una especie hipotética, el **complejo activado**, que está en un estado transitorio llamado **estado de transición**, que se descompone, dando lugar a los productos o bien restituyendo a los reactivos.
- La diferencia de energía entre el estado de transición y los reactivos es la **energía de activación**.

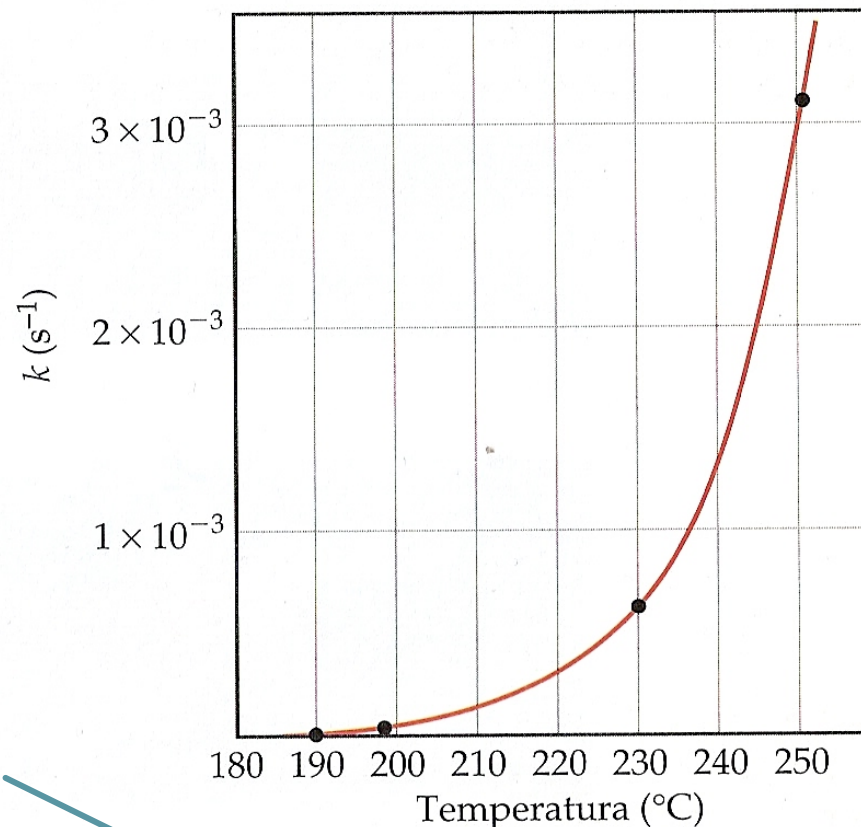
Energía de Activación



Velocidad de reacción y temperatura

- La **velocidad** de la mayoría de las reacciones químicas **aumenta** con la **temperatura**.
- Se produce el **aumento** del valor de la constante de velocidad (**k**) a **mayor temperatura**.
- Ley de Arrhenius (1889): con bastante aproximación, la constante de velocidad de la mayoría de las reacciones aumenta con T exponencialmente.
- Si se aplica la función “ln” se obtiene la ecuación de una recta.

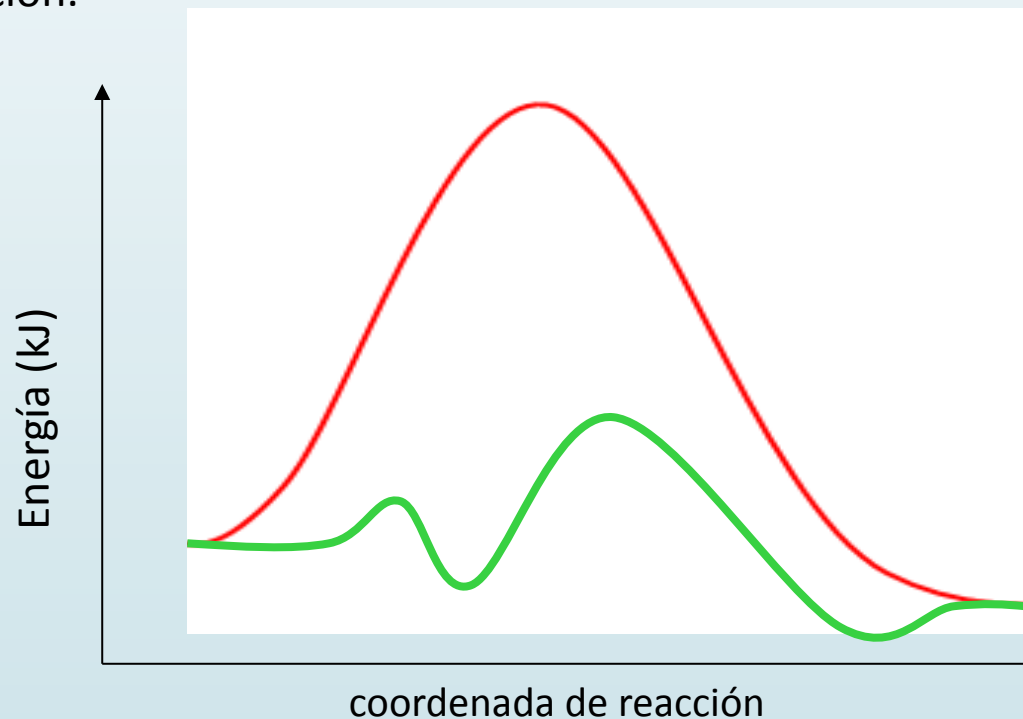
$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$




$$k = A e^{-E_a/RT}$$

Catálisis

- ▶ **Catalizador:** sustancia que aumenta la velocidad de una reacción, sin alterarse ni consumirse al final de reacción. Ofrece un mecanismo alternativo mas rápido.
 - **Disminuye la energía de activación** dando lugar a un estado de transición distinto, de menor energía.
 - **No altera la entalpía ni la entropía de reacción** por lo que no afecta la espontaneidad ni la constante de equilibrio de la reacción.





EQUILIBRIO QUÍMICO

2018

Ecuación de velocidad o ecuación cinética

Ecuación empírica que relaciona la velocidad de reacción con las concentraciones molares de los compuestos que participan en la reacción.



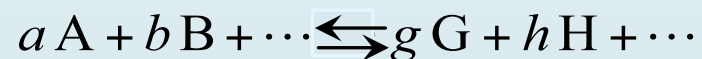
$$v = k [A]^m [B]^n$$

m+n: orden de
reacción



$$v = k' [G]^p [H]^q$$

En el equilibrio:



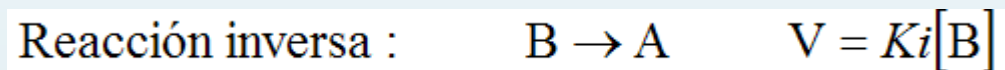
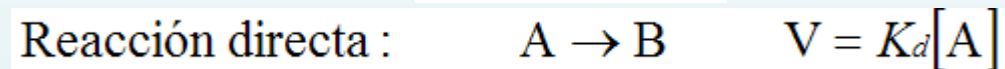
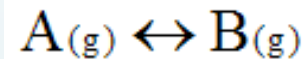
$$v = k [A]^a [B]^b$$

$$v = k' [G]^g [H]^h$$

Equilibrio químico

Concepto: condición en la cual las **concentraciones de reactivos y productos** en un **sistema cerrado** se mantienen **constantes** con el tiempo, sin cambio visible del sistema.

Considerando reacciones reversibles y elementales, es posible plantear:



$$PV = nRT \quad \text{donde } (n/V) = M = (P/RT)$$

$$[A] = (P_A/RT) \quad \text{y} \quad [B] = (P_B/RT)$$

$$\text{Reacción directa : } V = K_d \frac{P_A}{RT}$$

$$\text{Reacción inversa : } V = K_i \frac{P_B}{RT}$$

CONSTANTES DE EQUILIBRIO K_p y K_c

Ecuación general de equilibrio



Ley de acción de masas
(Expresión de equilibrio)

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

Condición de equilibrio:
reactivos y productos en
fase gaseosa

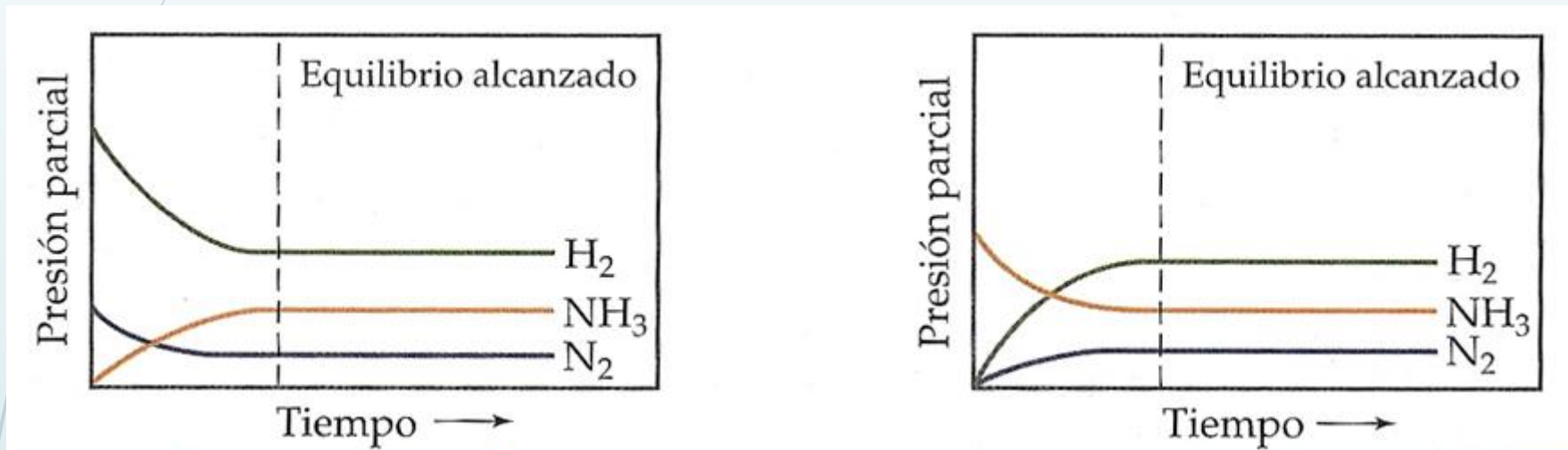
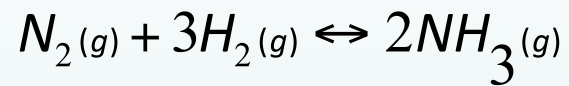
$$K_{eq} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

Condición de equilibrio:
reactivos y productos en
disolución

La expresión de la constante de equilibrio sólo depende de la estequiometría de la reacción, no así de su mecanismo.

El valor de K_{eq} varía únicamente con la temperatura.

EJEMPLO

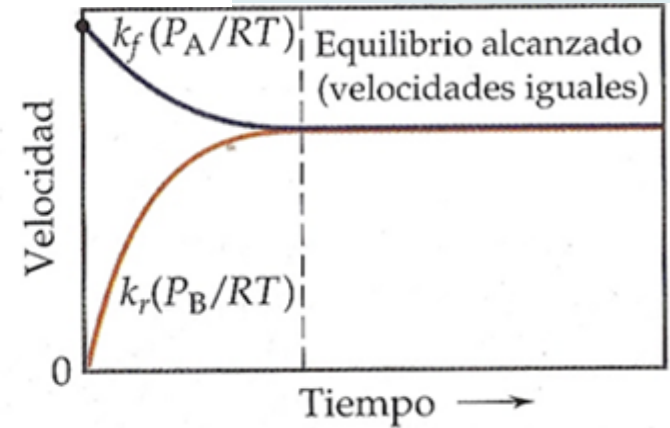
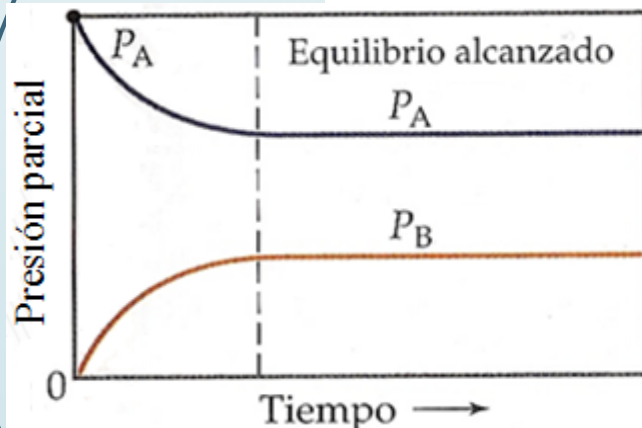


El equilibrio se alcanza tanto en un sentido de reacción como en otro.

- Partiendo del compuesto A puro, a medida que reacciona formando B, la P_A disminuye al mismo tiempo que P_B aumenta.
- Conforme P_A disminuye y P_B se incrementa, la velocidad de la R_d decae y la de la R_i crece.
- Con el tiempo la reacción alcanza un punto donde $V_d = V_i$ A y B están en equilibrio.

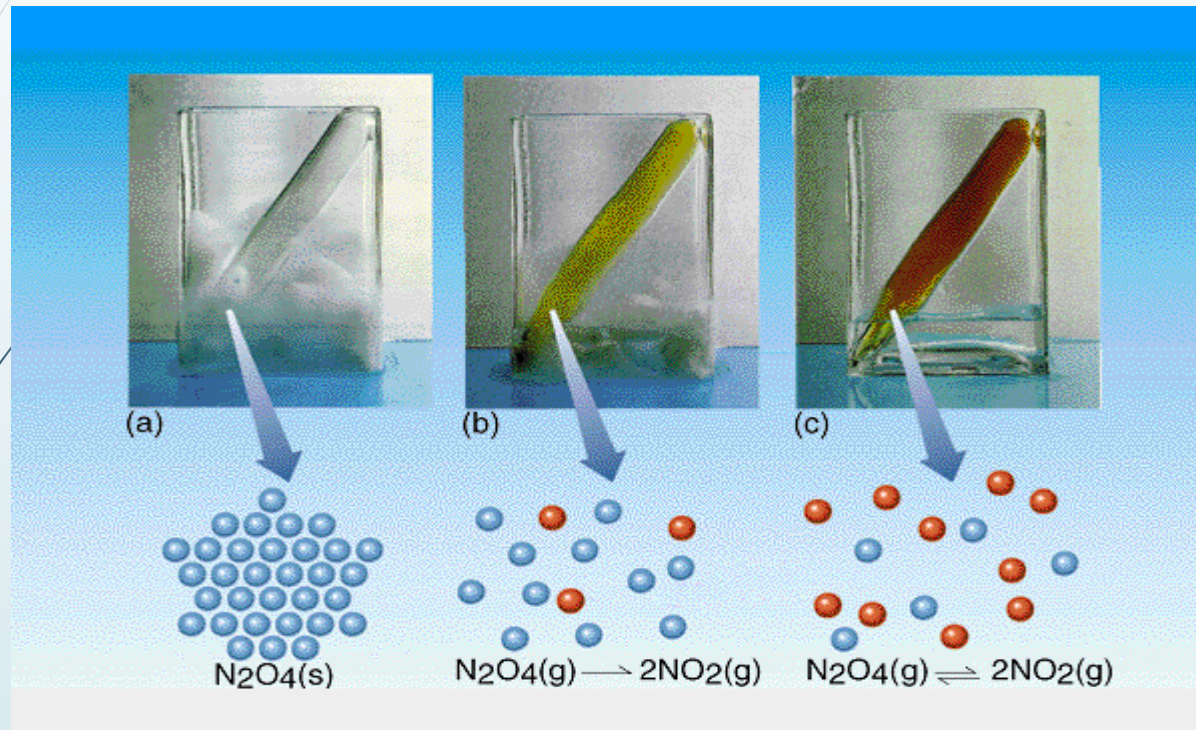
$$K_d \frac{P_A}{RT} = K_i \frac{P_B}{RT}$$

$$\frac{(P_B/RT)}{(P_A/RT)} = \frac{P_B}{P_A} = \frac{K_d}{K_i} = \text{una constante}$$



Ejemplo de equilibrio químico

El equilibrio del sistema $\text{N}_2\text{O}_4\text{-NO}_2$

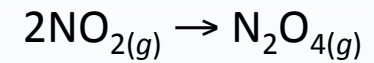
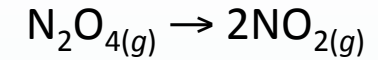


N_2O_4 congelado
es incoloro

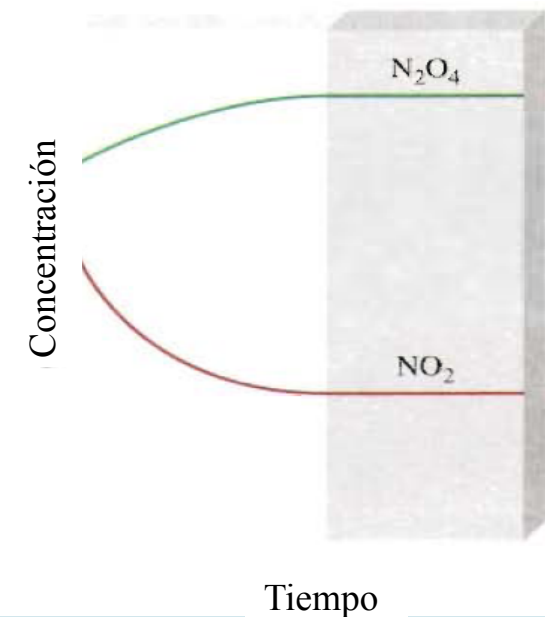
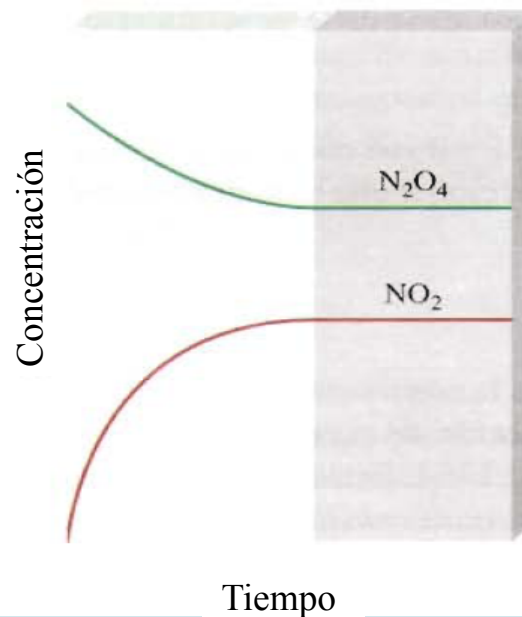
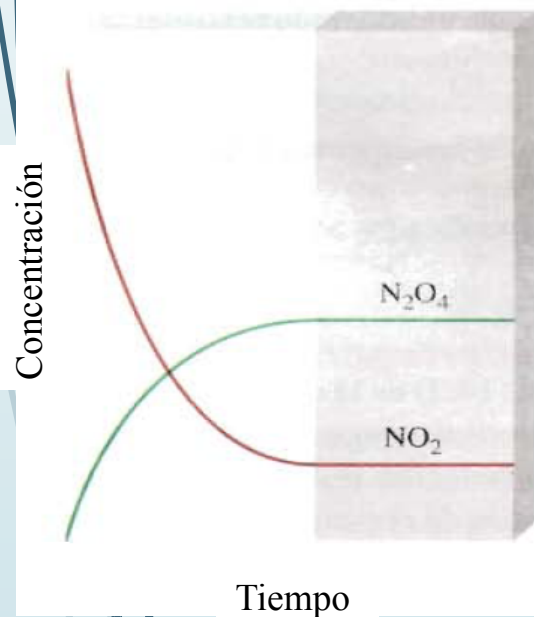
A temperatura
ambiente el N_2O_4
se descompone
en NO_2 (marrón)

El equilibrio químico
es el punto donde las
concentraciones de
todas las especies son
constantes

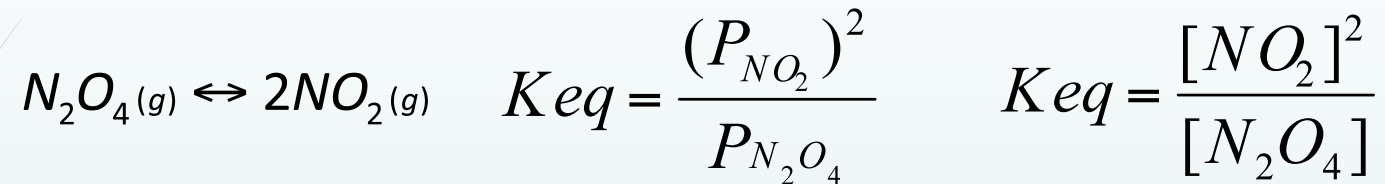
El punto en el cual la velocidad de descomposición:
es igual a la velocidad de dimerización:
constituye un *EQUILIBRIO DINÁMICO*.



- Dado que NO_2 es color pardo oscuro y el N_2O_4 es incoloro, se verifica la reversibilidad de la reacción, con el cambio de color en uno y otro sentido de reacción.
- Se puede reconocer el equilibrio cuando ya no hay un cambio visible de color.
- Se puede conocer la cantidad de NO_2 a través de la intensidad del color en la mezcla gaseosa.



DETERMINACIÓN DE LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO



El sistema $NO_2-N_2O_4$ a $25^\circ C$

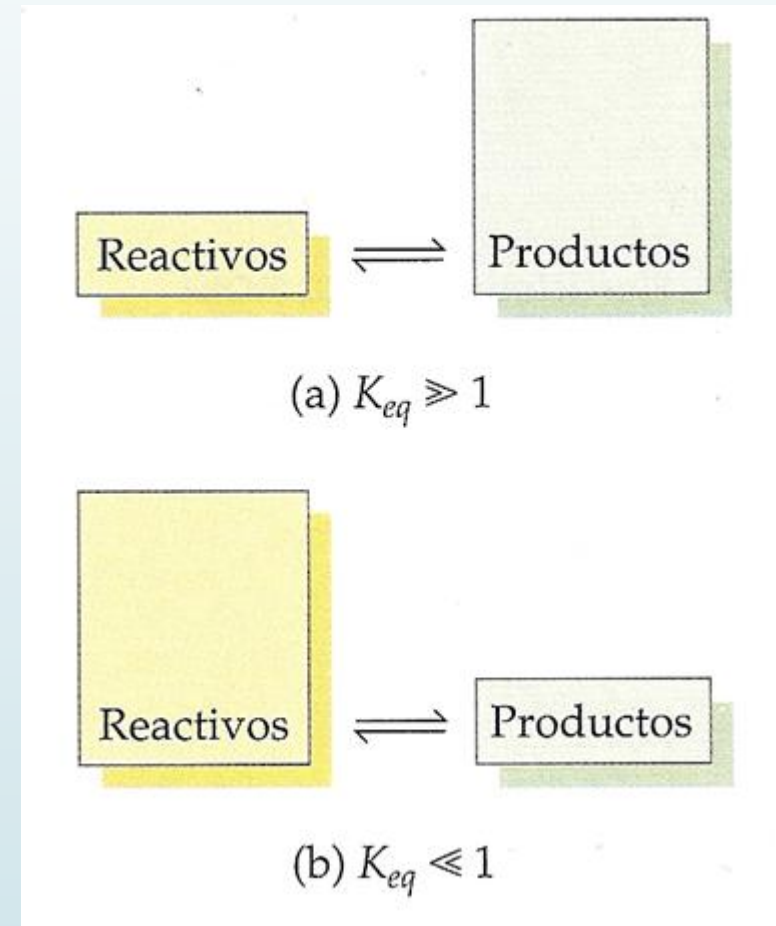
Concentraciones iniciales (M)		Concentraciones en el equilibrio (M)		Relación de concentraciones en el equilibrio	
[NO ₂]	[N ₂ O ₄]	[NO ₂]	[N ₂ O ₄]	$\frac{[NO_2]}{[N_2O_4]}$	$\frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]}$
0.000	0.670	0.0547	0.643	0.0851	4.65×10^{-3}
0.0500	0.446	0.0457	0.448	0.102	4.66×10^{-3}
0.0300	0.500	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}

Magnitud de la K_{eq} :

Información, composición de una mezcla en equilibrio.

Equilibrio desplazado a la derecha: hacia los productos

Equilibrio desplazado a la izquierda: hacia los reactivos



Equilibrios homogéneos

Se aplica al caso donde todas las especies químicas están en la misma fase.



$$K_p = \frac{(P_{\text{NO}_2})^2}{P_{\text{N}_2\text{O}_4}} \quad \text{o} \quad K_c = \frac{[\text{P}_{\text{NO}_2}]^2}{[\text{P}_{\text{N}_2\text{O}_4}]}$$



suponiendo comportamiento de gas ideal

$$K_c = \frac{[\text{B}]^b}{[\text{A}]^a}$$

$$P_A = \frac{n_A RT}{V} \quad \text{y} \quad P_B = \frac{n_B RT}{V}$$

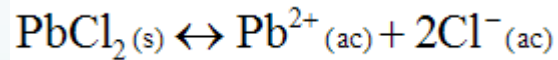
$$K_p = \frac{P_B^b}{P_A^a}$$

$$K_p = \frac{P_B^b}{P_A^a} \Rightarrow \frac{\left(\frac{n_B RT}{V}\right)^b}{\left(\frac{n_A RT}{V}\right)^a} = \frac{\left(\frac{n_B}{V}\right)^b}{\left(\frac{n_A}{V}\right)^a} (RT)^{b-a}$$

$$K_p = \frac{[\text{B}]^b}{[\text{A}]^a} (RT)^{\Delta n} \Rightarrow K_p = K_c (RT)^{\Delta n} \quad \text{donde } \Delta n = b - a$$

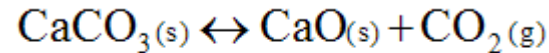
Equilibrios heterogéneos

Cuando se tiene una reacción reversible con reactivos y productos en fases distintas.



$$K_{eq} = \frac{[\text{Pb}^{2+}][\text{Cl}^{-}]^2}{\cancel{\text{PbCl}_2}}$$

- Para sustancias puras, sólidas o líquidas, la actividad que presentan es igual a la unidad.



$$K_{eq} = P_{\text{CO}_2}$$

- Se encontró en forma empírica y está justificado termodinámicamente, que los líquidos y sólidos no deben aparecer en K_{eq} . Es posible resumir estas reglas introduciendo el término de actividad, a , de una sustancia:

-Para un gas ideal, $a = P/P^{\circ}$, simplificada en ecuaciones a $a = P$.

-Para un soluto en una solución ideal, $a = M/M^{\circ}$, simplificada en ecuaciones a $a = M$.

-Para un sólido o líquido puro, $a = 1$

$$M = C = []$$

- Las K de equilibrio son adimensionales.

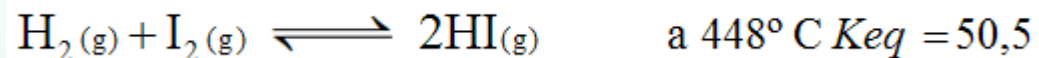
Ejemplo :

$$K_{eq} = \frac{(P_{\text{NO}_2} / P_{ref})^2}{(P_{\text{N}_2\text{O}_4} / P_{ref})}$$

$$P_{ref} = 1 \text{ atm}$$

Aplicaciones

- Predicción del sentido de la reacción hasta alcanzar el equilibrio.



*0,02 mol de HI; 0,01 mol de H₂ y 0,03 mol de I₂
a 448°C en recipiente de 2L*

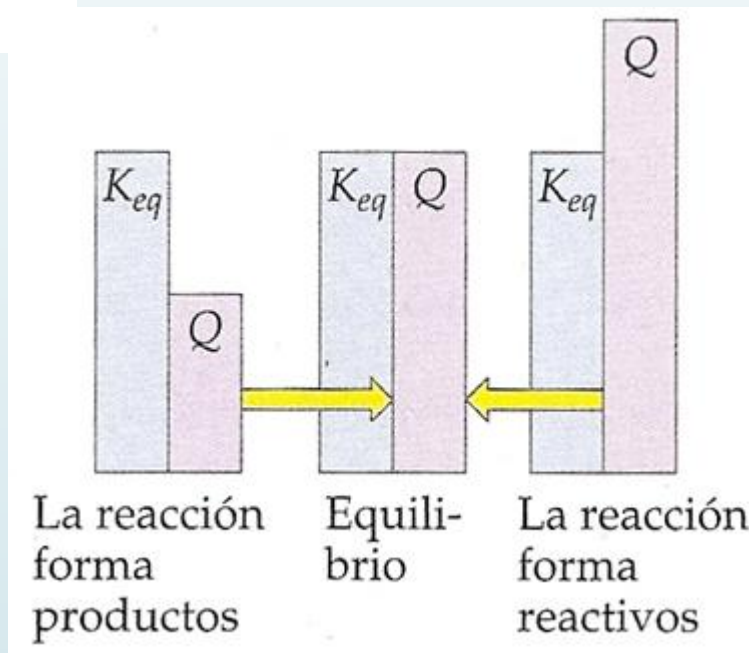
$$P_{\text{HI}} = \frac{n_{\text{HI}}RT}{V} = 0,592 \text{ atm}$$

$$P_{\text{H}_2} = \frac{n_{\text{H}_2}RT}{V} = 0,296 \text{ atm}$$

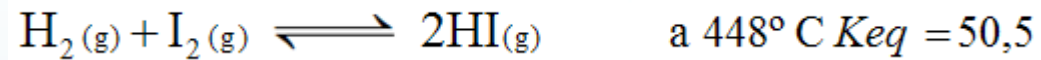
$$P_{\text{I}_2} = \frac{n_{\text{I}_2}RT}{V} = 0,888 \text{ atm}$$

$$Q = \frac{(P_{\text{HI}})^2}{(P_{\text{H}_2})(P_{\text{I}_2})} = \frac{(0,592)^2}{(0,296)(0,888)} = 1,3$$

$$Q < K_{eq} \Rightarrow \text{formación de HI}$$



- Calculo de concentraciones de reactivos y productos en el equilibrio.



matraz de 1L: 1 mol de H_2 y 2 mol de I_2 a 448°C

$$P_{\text{H}_2} = \frac{n_{\text{H}_2}RT}{V} = 59,19 \text{ atm}$$

$$P_{\text{I}_2} = \frac{n_{\text{I}_2}RT}{V} = 118,4 \text{ atm}$$

Condiciones	$P_{\text{H}_2(\text{g})}$ atm	$\text{I}_{2(\text{g})}$ atm	$\text{HI}_{(\text{g})}$ atm
Inicial	59,19	118,4	0
Cambio	-x		-x
Equilibrio	+2x 59,19 - x	118,4 - x	2x

$$K_{eq} = \frac{(P_{\text{HI}})^2}{(P_{\text{H}_2})(P_{\text{I}_2})} = \frac{(2x)^2}{(59,19 - x)(118,4 - x)} = 50,5$$

$$x = 137,6 \text{ o } 55,3$$

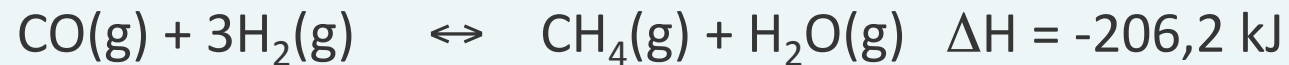
$$P_{\text{HI}} = 2x = 110,6 \text{ atm}$$

$$P_{\text{H}_2} = (59,19 - x) = 3,85 \text{ atm}$$

$$P_{\text{I}_2} = (118,4 - x) = 63,1 \text{ atm}$$

Dependencia de la K_{eq} de la temperatura

- La constante de equilibrio depende de la temperatura a la que se lleva a cabo la reacción química.
- En la tabla se observa como varía la K_{eq} con la temperatura para la siguiente reacción.



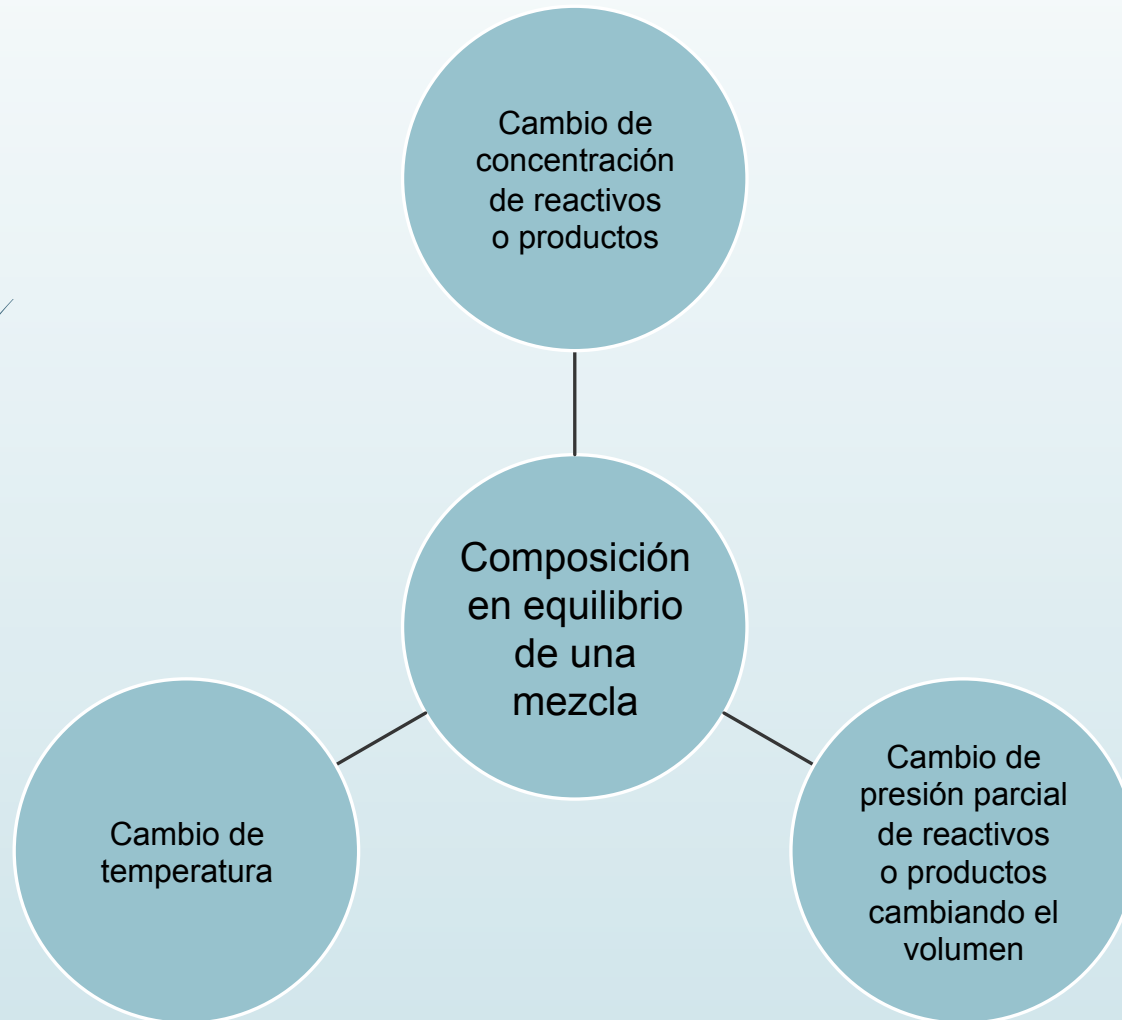
Temperatura (K)	K_{eq}
298	4.9×10^{27}
800	1.38×10^5
1000	2.54×10^2
1200	3.92

Ejemplo: La constante de equilibrio para la síntesis del amoníaco es igual a $6,8 \times 10^5$ a 298 K. Determine el valor de la constante cuando la temperatura sea de 400 K.
Dato: $\Delta H = -46,2 \text{ KJ/mol}$

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H^0}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad \text{Ecuación de van't Hoff}$$

Principio de Le Châtelier

*Si un sistema en equilibrio es perturbado por un cambio externo de temperatura, presión, volumen o concentración de uno de los componentes, el sistema **desplazará su posición de equilibrio de modo que se contrarreste el efecto de la perturbación.***

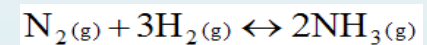
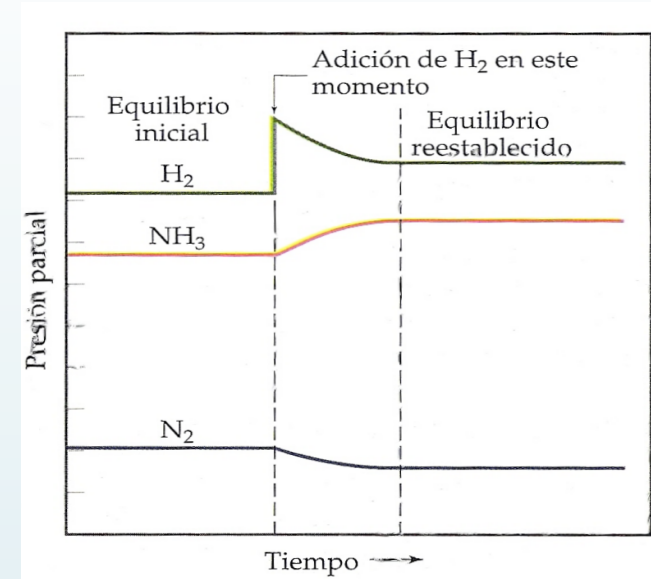


Principio de Le Châtelier

• Cambios de concentración de reactivos o productos

Si un sistema químico está en equilibrio y se agrega una sustancia, la reacción se desplazará de modo que se restablezca el equilibrio consumiendo parte de la sustancia agregada.

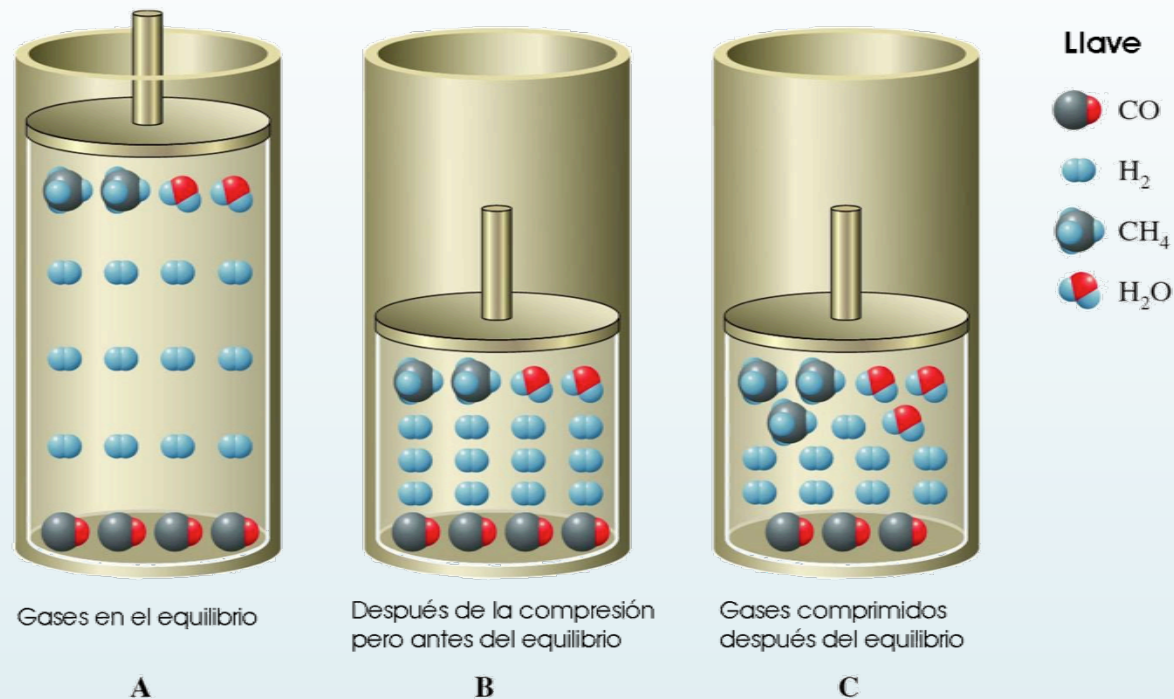
Si se elimina una sustancia, la reacción se desplazará en el sentido que se forme más de esa sustancia



• Cambios de volumen y de presión

- Si se ↓ el volumen de un sistema gaseoso en equilibrio, ↑ la presión total, el sistema buscará reducir la presión según predice el principio de Le Châtelier.
- Cambio de presión sin variar el volumen: por ejemplo si se adiciona un gas inerte al sistema en equilibrio en un recipiente rígido, ↑ la presión total, ↓ las fracciones molares de reactivos y productos y como las presiones parciales se determinan como el producto entre las fracciones molares y la presión total del gas, el equilibrio no se afecta y permanece invariable.

• Aumento de la presión externa



- Un aumento en la presión externa hace evolucionar al sistema en la dirección del menor número de moles de gas y viceversa.

• Efecto del cambio de temperatura

Las velocidades de reacción normalmente se incrementan al aumentar la temperatura. Consecuentemente, se alcanza más rápidamente el equilibrio.

Los valores de la constante de equilibrio (K_{eq}) cambian con la temperatura.

La **temperatura cambia el valor de K_{eq}** de casi todas las reacciones a diferencia de los cambios de P, V y C que solo *desplazan* el equilibrio.

Al ser endotérmica, absorbe calor, si \uparrow la T y el volumen no se modifica, se favorece la formación de productos por lo que la constante de equilibrio aumenta con la temperatura.

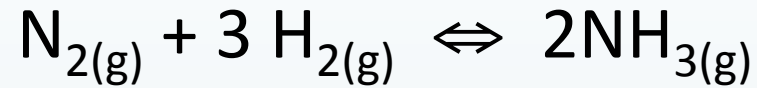
Si la reacción se enfría, se favorece la reacción en sentido inverso, es decir la reacción exotérmica.

- **Efecto de catalizadores**

No provocan cambios ni efectos sobre las concentraciones de equilibrio, pueden modificar la velocidad directa e inversa. No afectan ni cambian la constante de equilibrio solo establecen más rápido o más lento dicho equilibrio.

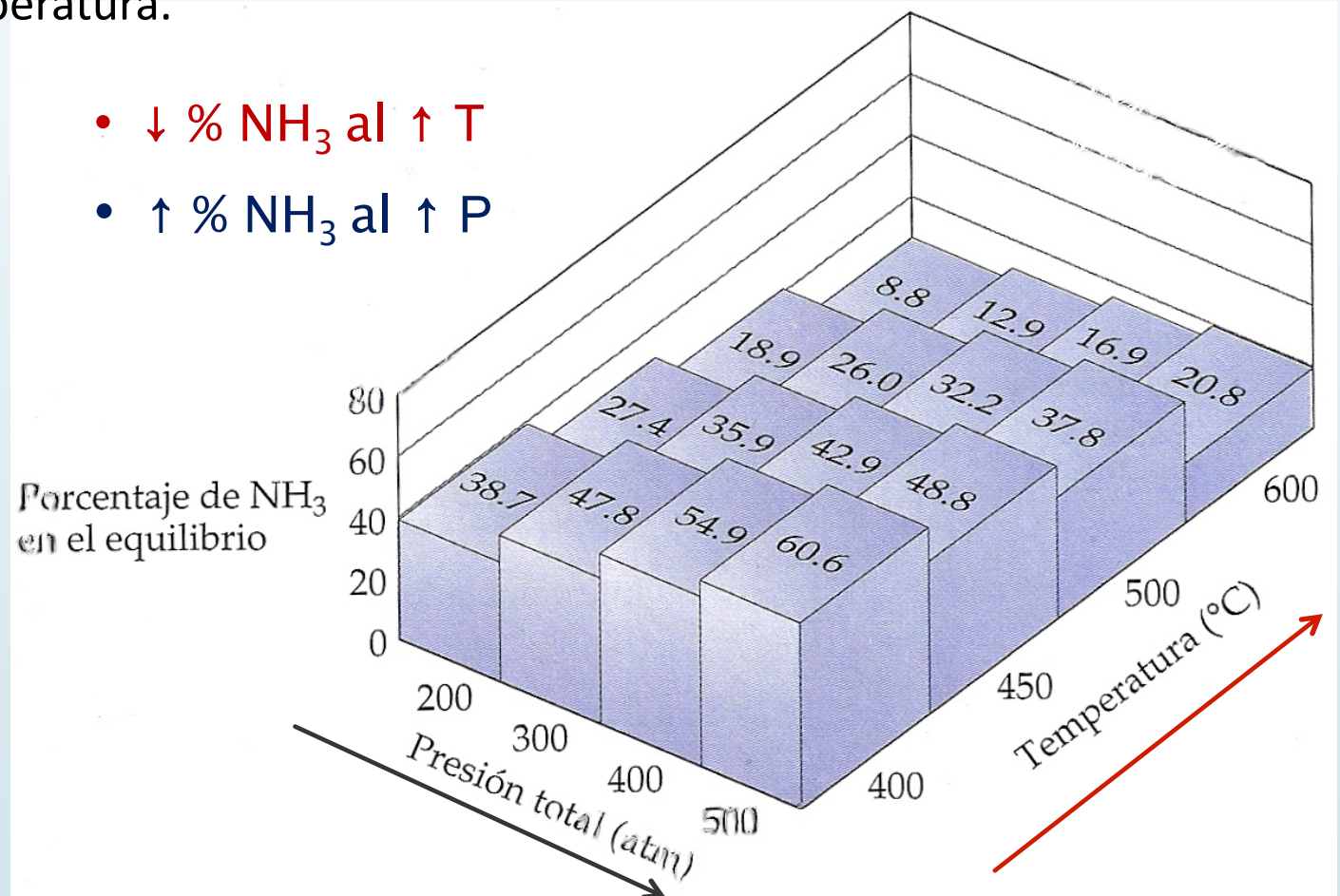
Principio de Le Châtelier

Ejemplo: Proceso Haber



Búsqueda de aumento del rendimiento de NH_3 . Pruebas en distintas condiciones de presión y temperatura.

- \downarrow % NH_3 al \uparrow T
- \uparrow % NH_3 al \uparrow P





Dirección del desplazamiento

- + Presión: hacia donde **disminuye** el número total de moles de gases.
- Presión: hacia donde **aumenta** el número total de moles de gases.
- + Volumen: hacia donde **aumenta** el número total de moles de gases.
- Volumen: hacia donde **disminuye** el número total de moles de gases.
- + Temperatura: **favorece** reacciones **endotérmicas**.
- Temperatura: **favorece** reacciones **exotérmicas**.



Efecto de catalizadores

- Los catalizadores son sustancias que influyen en la velocidad de reacción, aumentando o disminuyendo dicha velocidad sin consumirse.
- No provocan reacción química y tampoco sufren transformación alguna.
- No provocan cambios ni efectos sobre las concentraciones de equilibrio, pueden modificar la velocidad directa e inversa. No afectan ni cambian la constante de equilibrio solo establecen más rápido o más lento dicho equilibrio.
- El catalizador actúa cambiando la trayectoria de la reacción, disminuyendo la energía de activación necesaria y aumentando la velocidad de reacción.

EJEMPLO DE APLICACIÓN

En el equilibrio : $\text{N}_2 (\text{g}) + 3\text{H}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3 (\text{g}) \quad \Delta\text{H} = -92 \text{ KJ}$

$$K_c = \frac{[\text{NH}_{3(\text{g})}]^2}{[\text{N}_{2(\text{g})}] [\text{H}_{2(\text{g})}]^3}$$

Qué sucede si:

Aumenta la concentración de H_2

Aumenta la concentración de NH_3

Aumenta la concentración de N_2

Disminución de la concentración de NH_3

Disminución de la concentración de H_2

Aumenta la presión

Aumenta la temperatura

Presencia de un catalizador