

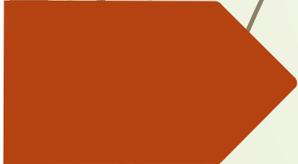


UNCUYO
UNIVERSIDAD
NACIONAL DE CUYO



FCEN

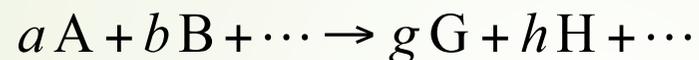
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES
Naturaleza – Ciencia – Humanismo



EQUILIBRIO QUÍMICO

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



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

**m+n: orden de
reacción**



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

En el equilibrio:



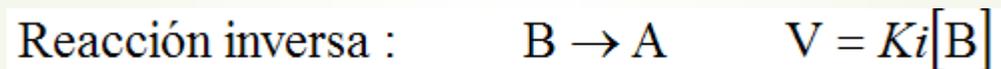
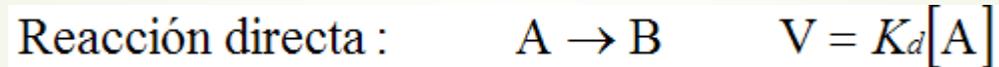
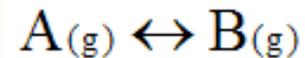
$$v = k [A]^a [B]^b$$

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

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:



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

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

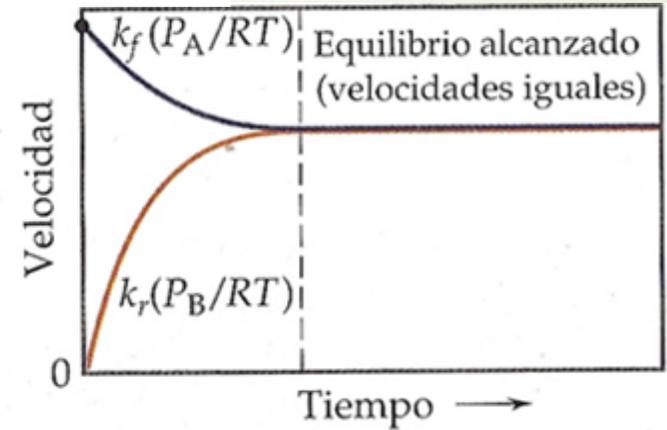
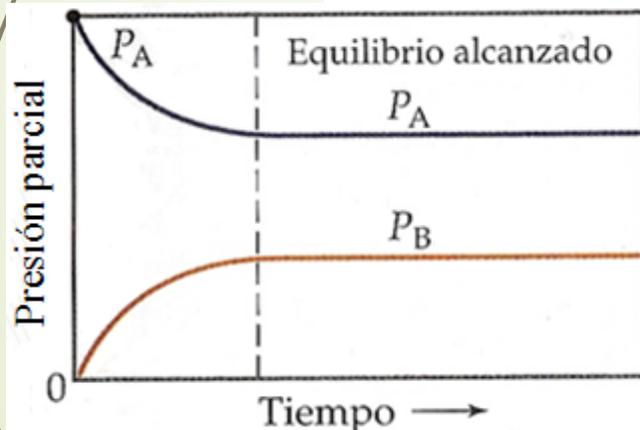
$$\text{Reacción directa : } V = K_d \frac{P_A}{RT}$$

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

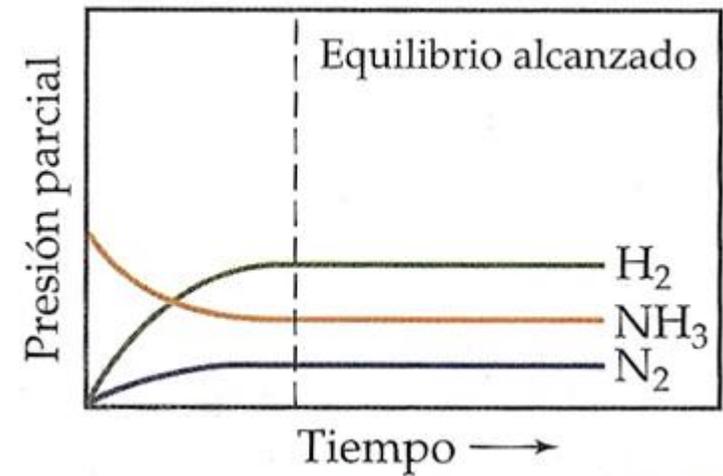
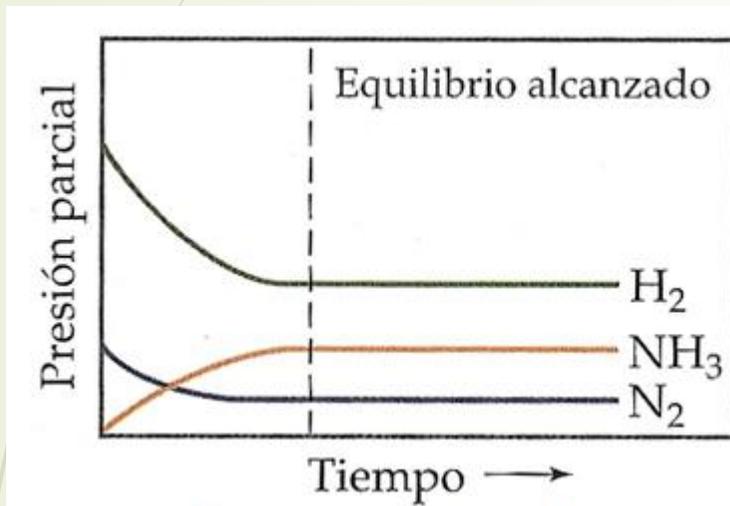
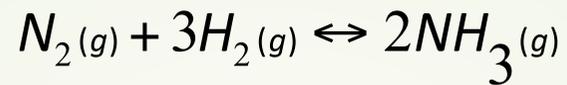
- Partiendo del compuesto A puro, a medida que reacciona formando B, la P_A disminuye al mismo tiempo que P_B aumenta.
- Conforme P_A disminuye y P_B se incrementa, la velocidad de la R_d decae y la de la R_i crece.
- Con el tiempo la reacción alcanza un punto donde $V_d = V_i$ A y B están en equilibrio

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

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



EJEMPLO



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

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

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

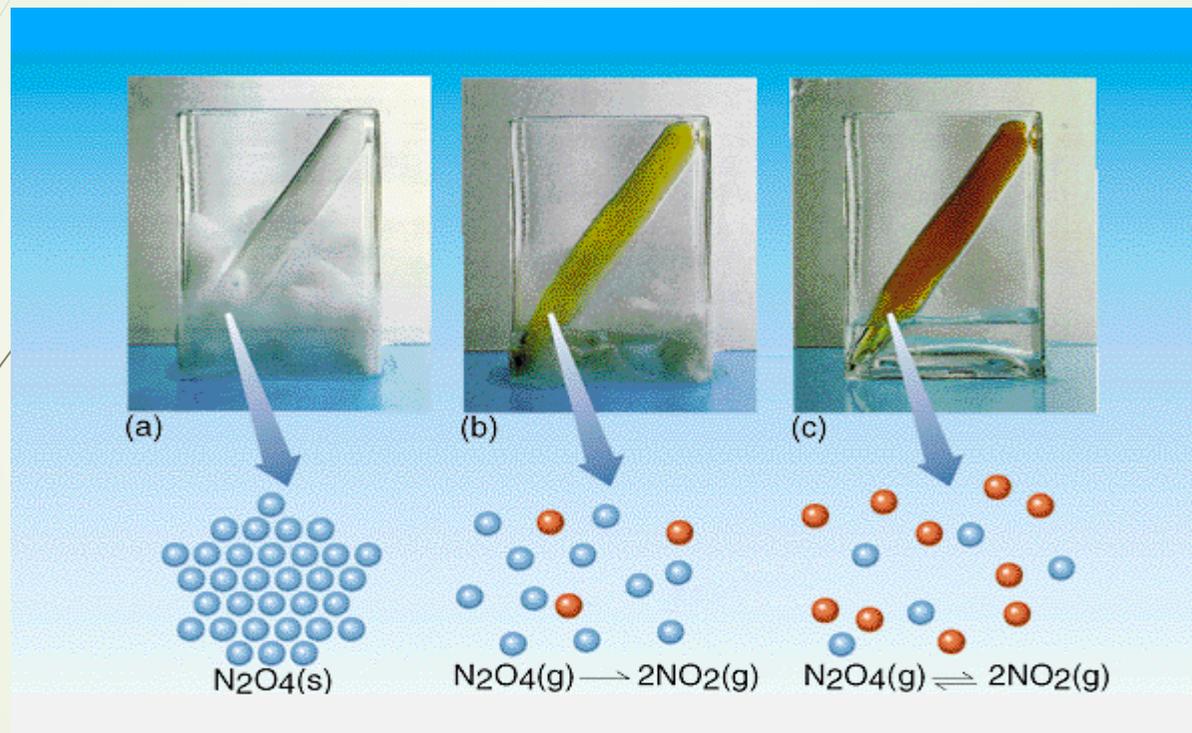
Condición de equilibrio:
reactivos y productos en
disolución

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 de equilibrio químico

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



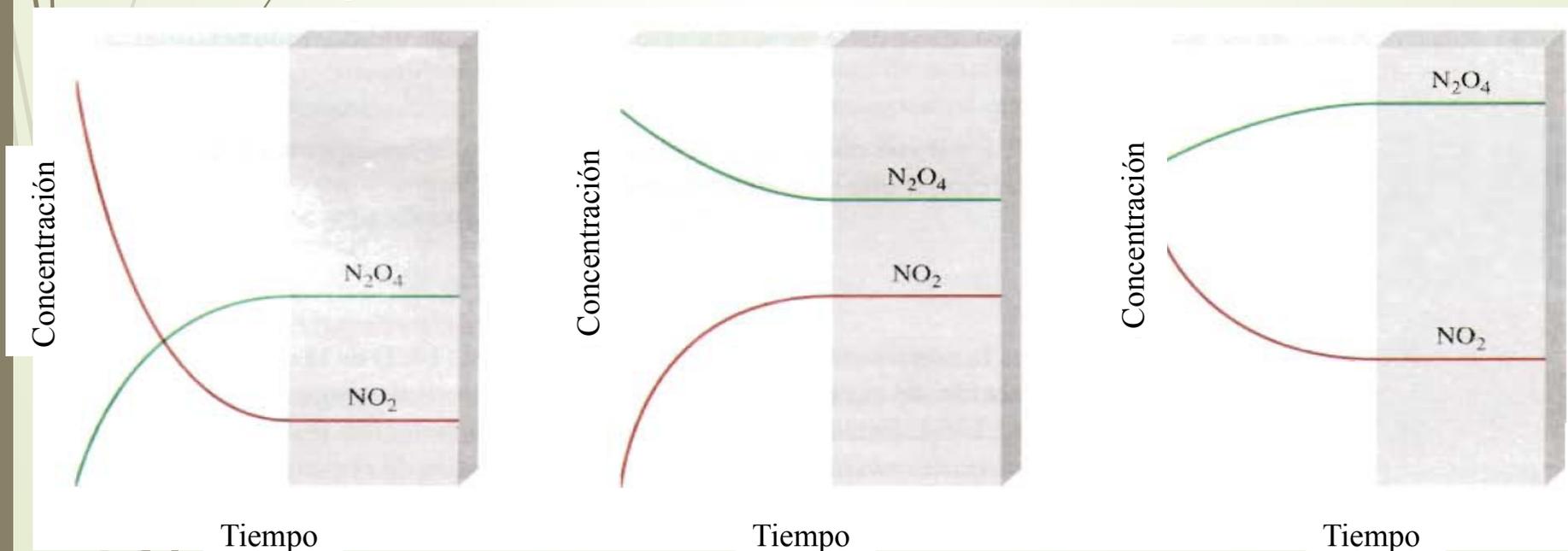
N_2O_4 congelado
es incoloro

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 (directa): $\text{N}_2\text{O}_{4(g)} \rightarrow 2\text{NO}_{2(g)}$
es **igual** a la velocidad de dimerización (reacción indirecta): $2\text{NO}_{2(g)} \rightarrow \text{N}_2\text{O}_{4(g)}$
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



$$K_{eq} = \frac{(P_{NO_2})^2}{P_{N_2O_4}}$$

Tabla 14.1 El sistema NO_2 - N_2O_4 a $25^\circ C$

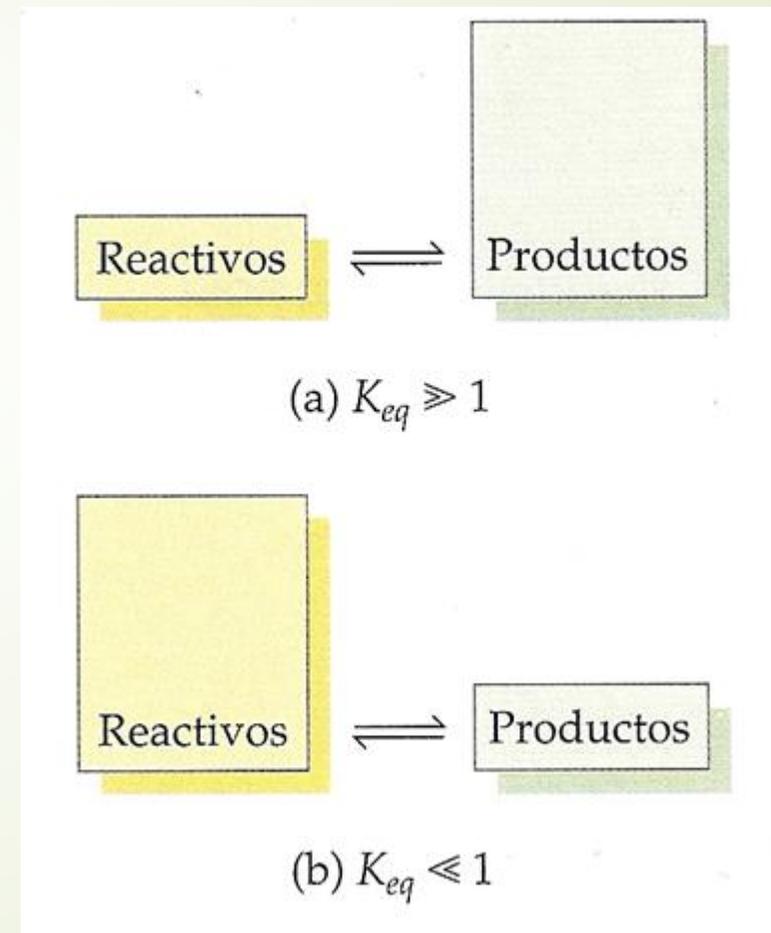
Concentraciones iniciales (M)		Concentraciones en el equilibrio (M)		Relación de concentraciones en el equilibrio	
[NO ₂]	[N ₂ O ₄]	[NO ₂]	[N ₂ O ₄]	$\frac{[NO_2]}{[N_2O_4]}$	$\frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]}$
0.000	0.670	0.0547	0.643	0.0851	4.65×10^{-3}
0.0500	0.446	0.0457	0.448	0.102	4.66×10^{-3}
0.0300	0.500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

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

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

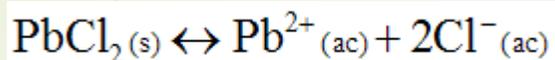
$$K_p = \frac{P_B^b}{P_A^a}$$

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

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

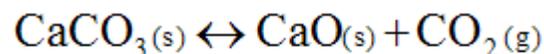
Equilibrios heterogéneos

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 incluirse 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, $a = 1$

$$M = C = []$$

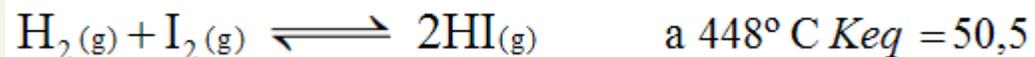
- Las K de equilibrio son adimensionales.

Ejemplo :

$$K_{eq} = \frac{(P_{\text{NO}_2} / P_{ref})^2}{(P_{\text{N}_2\text{O}_4} / P_{ref})} \quad P_{ref} = 1 \text{ atm}$$

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*

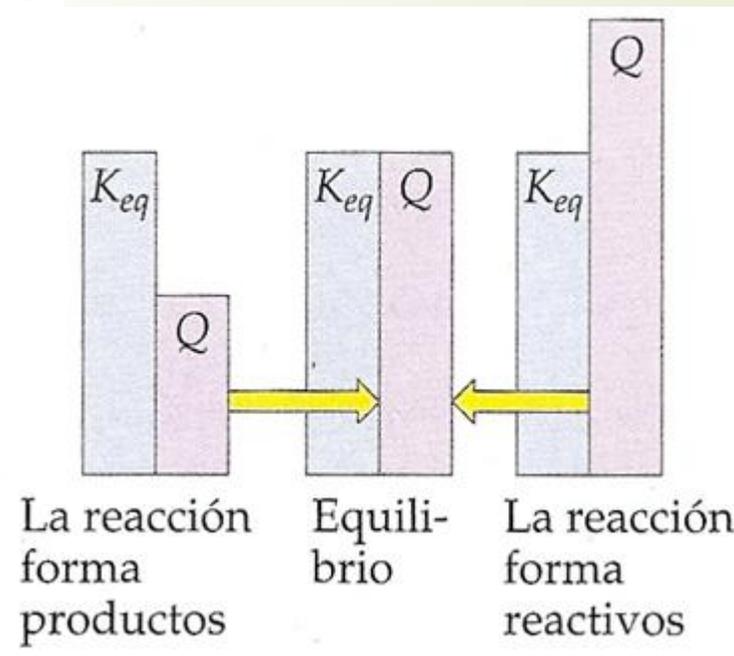
$$P_{\text{HI}} = \frac{n_{\text{HI}}RT}{V} = 0,592 \text{ atm}$$

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

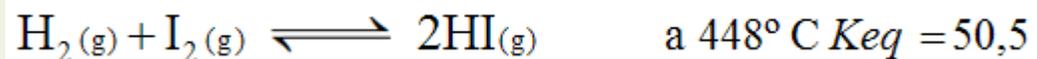
$$P_{\text{I}_2} = \frac{n_{\text{I}_2}RT}{V} = 0,888 \text{ atm}$$

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

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



- 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	+2x
Equilibrio	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 se produce un cambio en alguno de los factores (concentración, presión, temperatura) que condicionan el equilibrio de un sistema, éste responderá de manera de reducir esos cambios o perturbaciones y evolucionará para restablecer nuevamente el equilibrio.



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.***

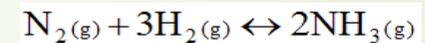
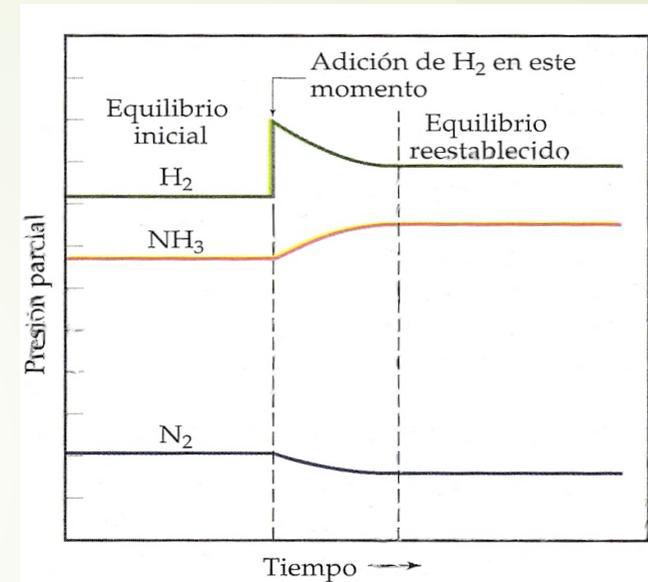


Principio de Le Châtelier

• 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

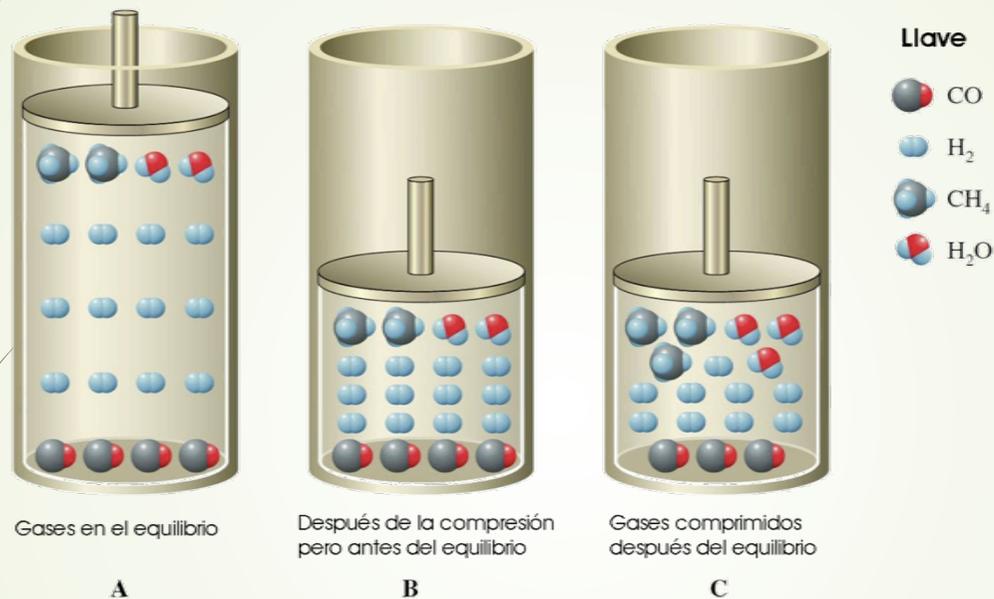


• Cambios de volumen y de presión

- 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 Keq** de casi todas las reacciones a diferencia de los cambios de P, V y C que solo *desplazan* el equilibrio.



$$K_c = \frac{[\text{P}_{\text{NO}_2}]^2}{[\text{P}_{\text{N}_2\text{O}_4}]}$$

Al ser endotérmica, absorbe calor, si \uparrow la T y el volumen no se modifica, se favorece la disociación del N_2O_4 en moléculas de NO_2 por lo que la constante de equilibrio aumenta con la temperatura.

Se evidencia con el **cambio de color** característico de la reacción endotérmica (incolore a pardo oscuro). Si la mezcla se enfría, el color se aclara (\uparrow concentración de N_2O_4) porque se favorece la reacción en sentido inverso, es decir la reacción exotérmica.

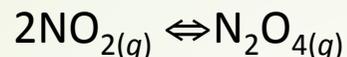
Reacción **Endotérmica**: $\uparrow T$ da por resultado un $\uparrow K_{eq}$

Reacción **Exotérmica**: $\uparrow T$ da por resultado un $\downarrow K_{eq}$

La **temperatura** es la variable que puede **cambiar el valor de $K_{\text{equilibrio}}$** (A diferencia de los cambios de Presión / Volumen / concentración que *desplazan* el equilibrio.)



$$\Delta H = 58 \text{ KJ (Endotérmico)}$$



$$\Delta H = -58 \text{ KJ (Exotérmico)}$$

Al ser endotérmica, absorbe calor, si \uparrow la T a V constante se favorece la disociación del N_2O_4 en moléculas de NO_2 por lo que la constante de equilibrio aumenta con la temperatura.

$$K_c = \frac{[\text{P}_{\text{NO}_2}]^2}{[\text{P}_{\text{N}_2\text{O}_4}]}$$

Se evidencia con el cambio de color característico de la reacción (incoloro \rightarrow pardo oscuro)

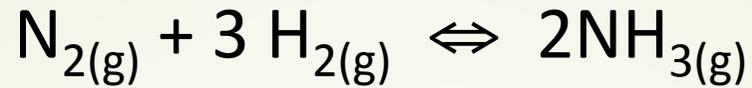
Si la mezcla se enfría, el color se aclara (\uparrow concentración de N_2O_4) porque se favorece la reacción en sentido inverso (exotérmica).

Reacción **Endotérmica**: $\uparrow T$ implica $\uparrow K_{eq}$

Reacción **Exotérmica**: $\uparrow T$ implica $\downarrow K_{eq}$

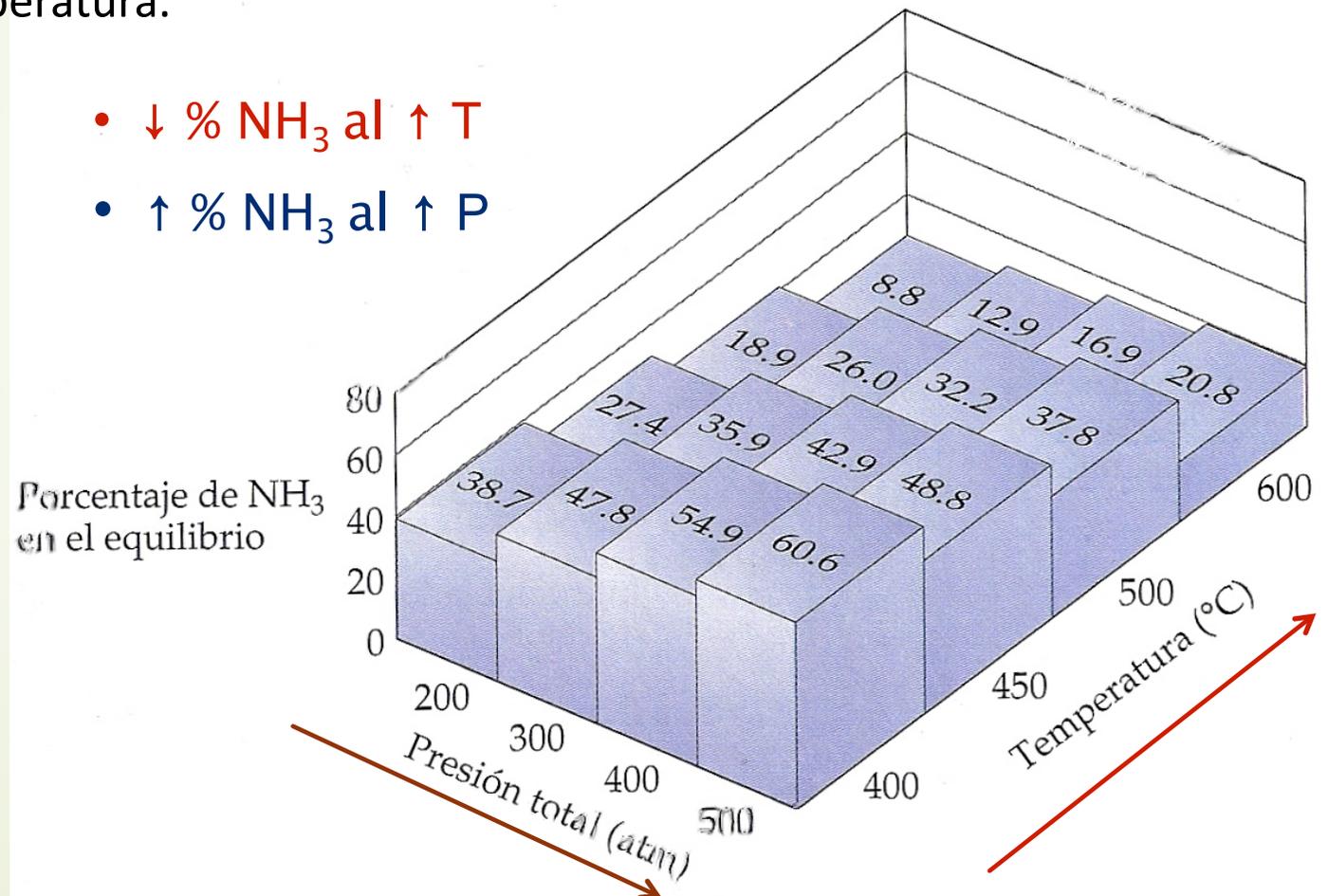
Principio de Le Châtelier

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