

Equilibrio Químico

Introducción al Equilibrio Químico

Equilibrio Químico en fase gaseosa

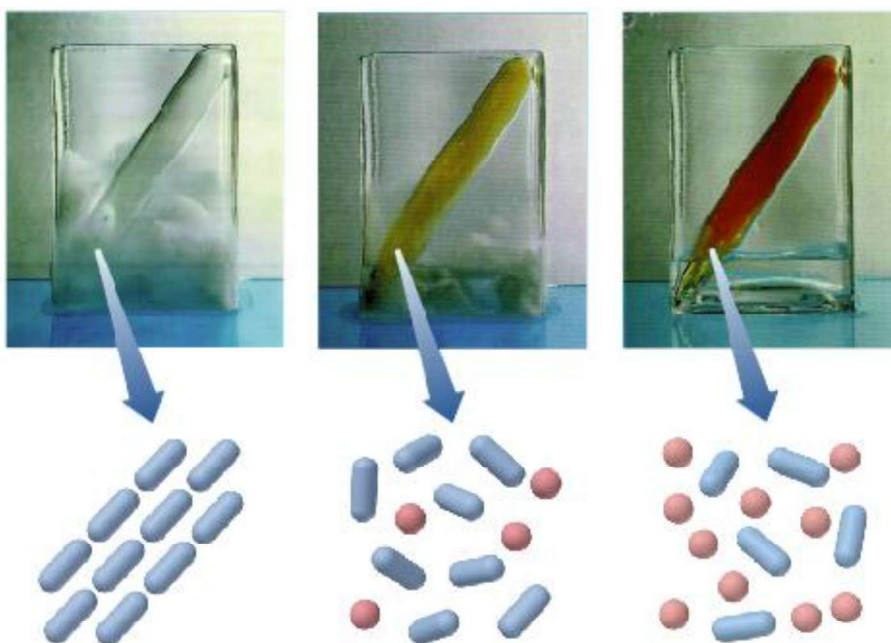
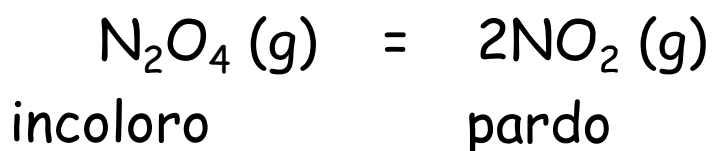
Constantes de Equilibrio

Cálculos de Equilibrio

Principio de Le Châtelier

Termodinámica y Equilibrio Químico

14 - 1



14 - 2

Para la reacción:

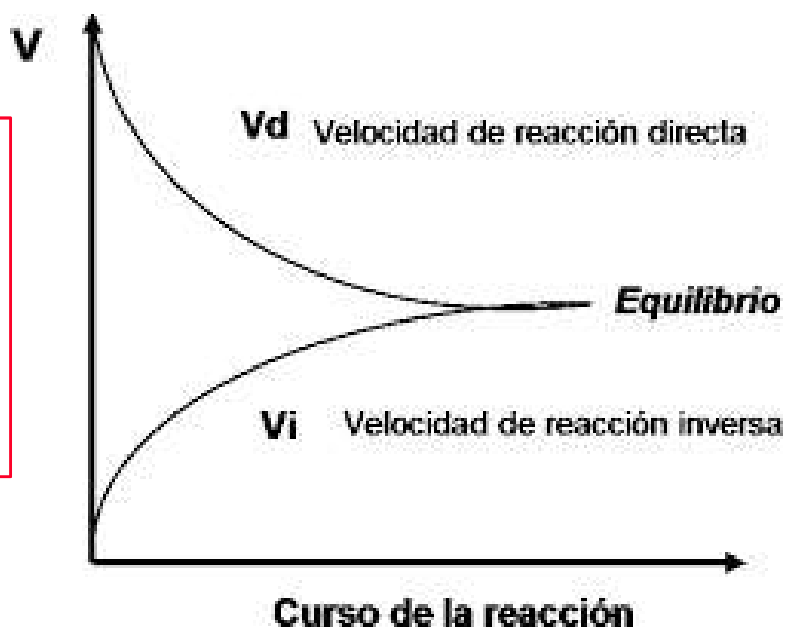


Equilibrio químico: La condición donde la concentración de todos los reactivos y productos no cambia con el tiempo.

velocidad de formación de productos = velocidad de desaparición de reactivos.

Equilibrio dinámico

Los productos se descomponen con la misma velocidad con que reaccionan los reactivos.



14 - 3

Diferentes tipos de flechas se asocian a equilibrio:

Simple: $\longrightarrow$ Reacción completa.

Doble flecha: $\rightleftharpoons$ sistema en equilibrio

Doble flecha con distintos tamaños: $\rightleftharpoons$

Cuando un sentido del sistema en equilibrio se encuentra favorecido

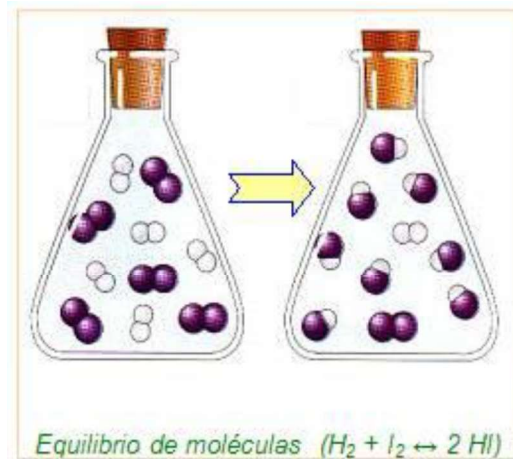
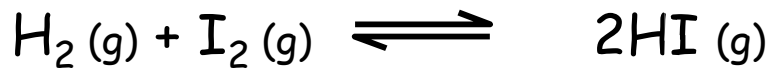


Resonancia $\longleftrightarrow$

14 - 4

Equilibrio homogéneo en fase gaseosa:

involucra solo una fase

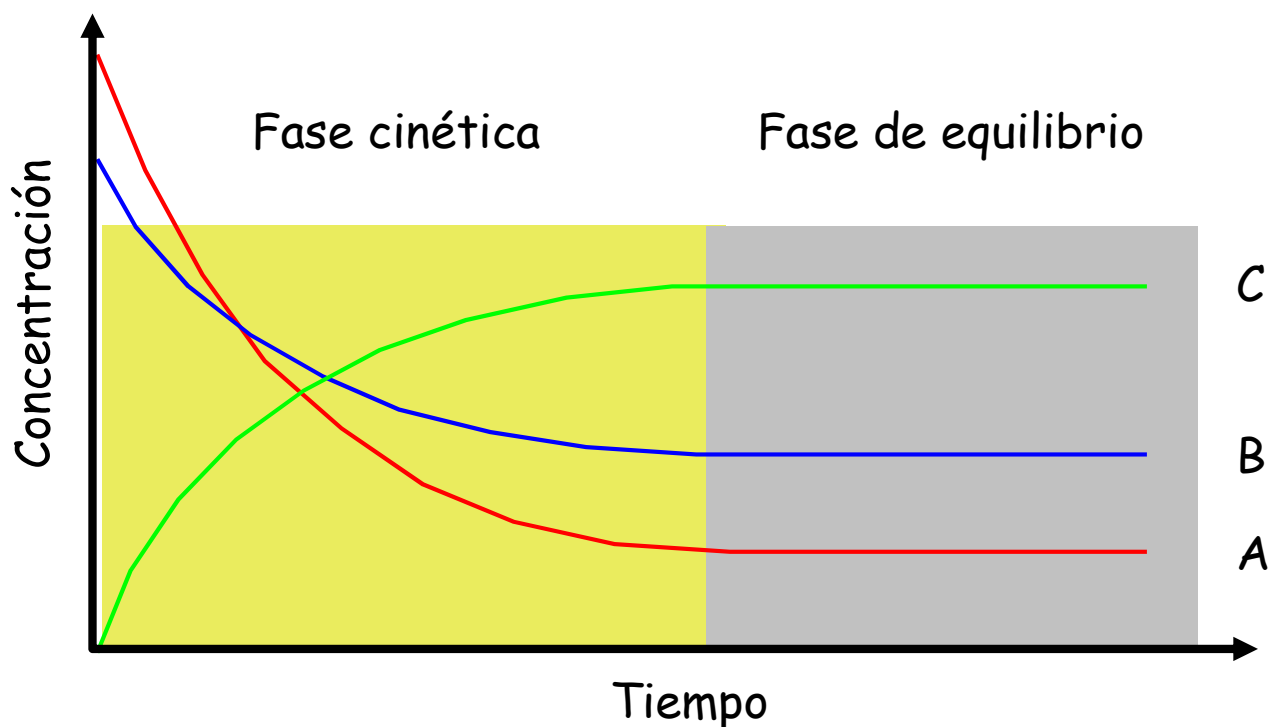


14 - 5

Para una reacción general: $\text{A} + \text{B} \rightleftharpoons \text{C}$

Se puede visualizar la reacción como una serie de tres pasos consecutivos.

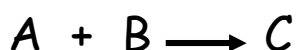
1-Mezclado inicial 2- Fase cinética 3- Fase de equilibrio



14 - 6

1. Inicialmente no existe C.

2. Cuando se mezclan A y B sólo se da la reacción hacia la derecha



3. En el momento que aparece C, ya puede producirse la reacción en sentido inverso



4. A medida que nos acercamos al equilibrio, la reacción en sentido directo se hace más lenta

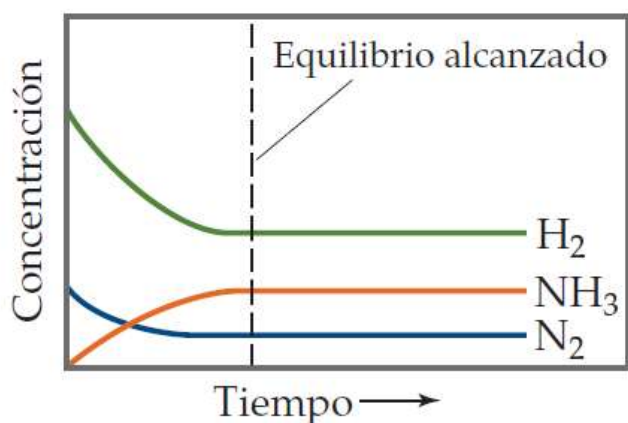
5. En el equilibrio, las reacciones en ambos sentidos tienen la misma velocidad

14 - 7

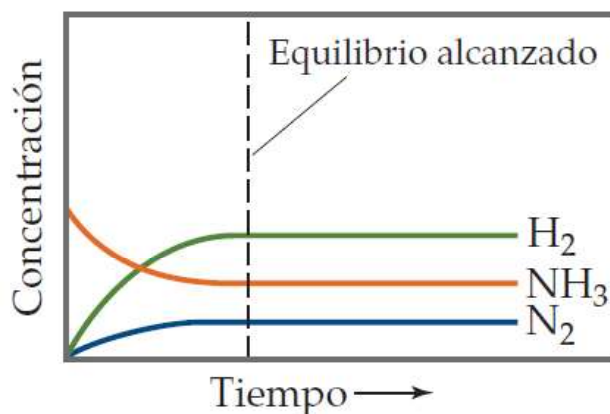
El mismo equilibrio se alcanza si:

* se inicia solo con reactivos (N_2 y H_2) (A) o

* solo con el producto (NH_3) (B) .



(A)



(B)

14 - 8

Constante de equilibrio

Para la reacción general:



El equilibrio puede expresarse:

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

K_c constante de equilibrio en sistemas homogéneos

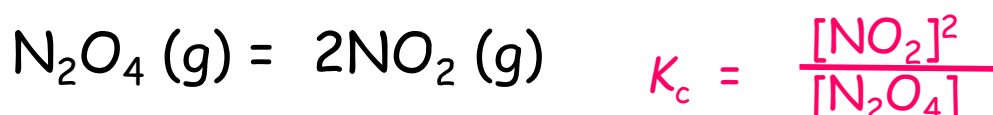
$[]^n$ concentración molar **de equilibrio** elevada al coeficiente estequiométrico correspondiente

La K_c no tiene unidades

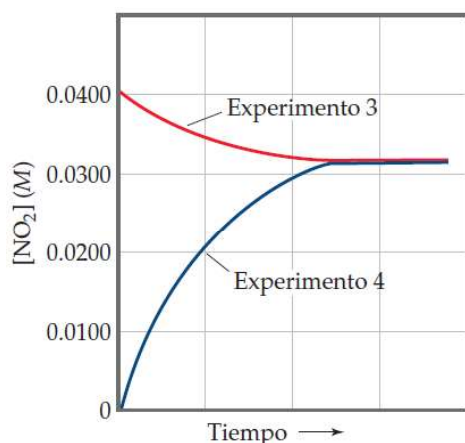
K_c es igual a la misma temperatura

14 - 9

Independientemente de las concentraciones iniciales, la constante de equilibrio es la misma; a igual temperatura



Experimento	$[N_2O_4] (M)$ inicial	$[NO_2] (M)$ inicial	$[N_2O_4] (M)$ equilibrio	$[NO_2] (M)$ equilibrio	K_c
1	0.0	0.0200	0.00140	0.0172	0.211
2	0.0	0.0300	0.00280	0.0243	0.211
3	0.0	0.0400	0.00452	0.0310	0.213
4	0.0200	0.0	0.00452	0.0310	0.213

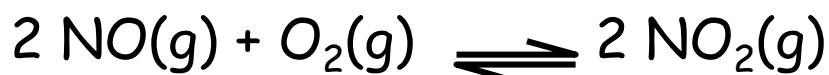


Se produce la misma mezcla en equilibrio sin importar la concentración inicial de NO₂.

La concentración de NO₂ se incrementa o disminuye hasta que se logra el equilibrio.

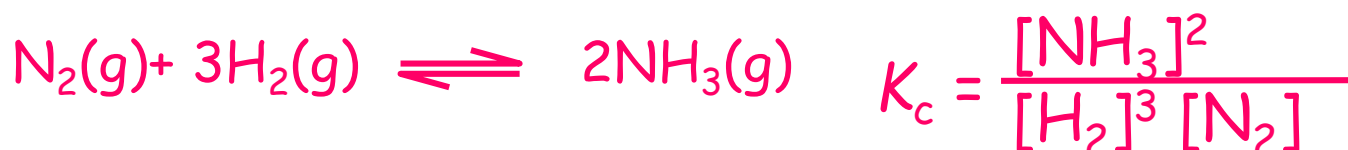
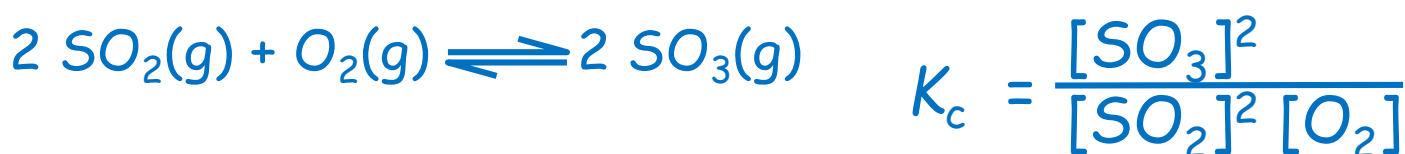
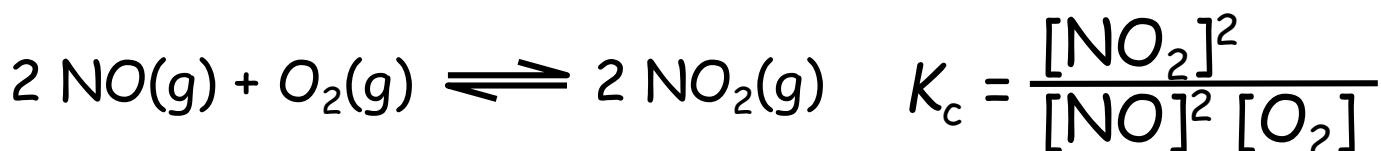
14 - 10

Expresar el valor de K_c para las siguientes reacciones:



14 - 11

Expresar el valor de K_c para las siguientes reacciones:



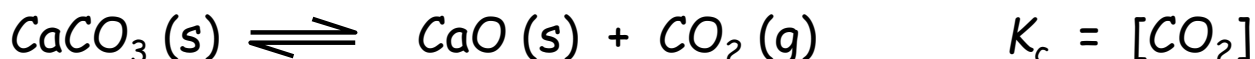
14 - 12

Expresión de constantes de equilibrio:

1. Reacción de gases: $\text{H}_2 (\text{g}) + \text{I}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HI} (\text{g})$

$$K_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]}$$

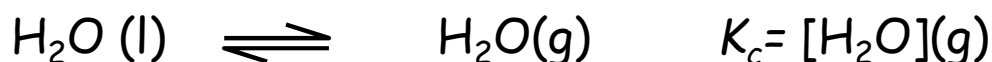
2. Reacción con sólidos (Equilibrio heterogeneo) : involucra mas de una fase)



Los sólidos puros no se escriben en la expresión de K_c (valor constante, incluido en la constante)

3. Reacción con líquidos puros

Los líquidos puros no se escriben en la expresión de K_c



14 - 13



La "concentración" de un sólido, al igual que su densidad, es una propiedad intensiva y no depende de la cantidad de sustancia presente. Por ejemplo, la "concentración molar" del cobre (densidad = 8.96 g/cm³) a 20°C es la misma, ya sea para 1 gramo o 1 tonelada del metal: Por esta razón, los términos $[\text{CaCO}_3]$ y $[\text{CaO}]$ son en sí mismos constantes y se pueden combinar con la constante de equilibrio. En esta forma la "nueva" constante de equilibrio, queda expresada en términos de una sola concentración, la de CO_2 . Observe que el valor de K_c no depende de la cantidad de CaCO_3 y CaO presentes, siempre y cuando algo de cada uno de éstos se encuentre en el equilibrio

Por lo tanto, los términos de concentración tanto para CaCO_3 como para CaO son la unidad, y con base en la ecuación de equilibrio anterior podemos escribir $K_c = [\text{CO}_2]$.

De manera similar, la actividad de un líquido puro también es igual a 1. Así, si un reactivo o producto es líquido, lo podemos omitir en la expresión de la constante de equilibrio.

También podemos expresar la constante de equilibrio como $K_p = P_{\text{CO}_2}$

14 - 14

Al trabajar con **compuestos en solución acuosa**, los mismos se consideran al expresar la constante



$$K_c = \frac{[\text{NO}_2^-][\text{H}^+]}{[\text{HNO}_2]}$$



$$K_c = [\text{Cl}^-][\text{Ag}^+]$$



$$1/K_c = K_{c2} = 1/[\text{Cl}^-][\text{Ag}^+]$$

14 - 15

Como escribir una constante de equilibrio



- Escribir y balancear la ecuación química.
- Colocar los productos en el numerador y los reactivos en el denominador de la expresión, cada uno elevado a su coeficiente estequiométrico.
- Omitir los sólidos y líquidos puros.
- El exponente de cada concentración debe ser el mismo que el coeficiente estequiométrico de cada especie química en la ecuación.

14 - 16

Cálculo de constantes de equilibrio a partir de constantes de equilibrio ya conocidas

Si invertimos una ecuación química, invertimos el valor de su K_c .

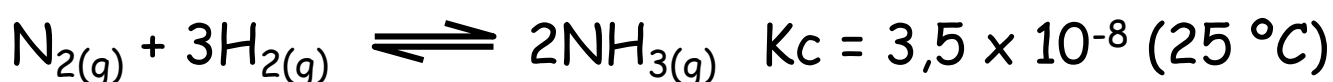
Si multiplicamos una ecuación por un número, elevamos el valor de K_c a ese exponente.

Si sumamos ecuaciones químicas, multiplicamos sus valores de K_c .

14 - 17

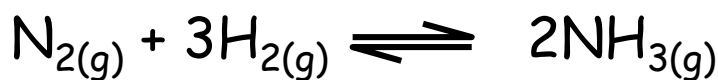
Cálculo de constantes de equilibrio a partir de constantes de equilibrio ya conocidas

Conociendo el valor de constante de equilibrio para la reacción:



Calcule el valor de K_c para la reacción inversa

14 - 18



$$K_{C_1} = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3}$$

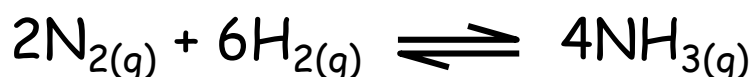
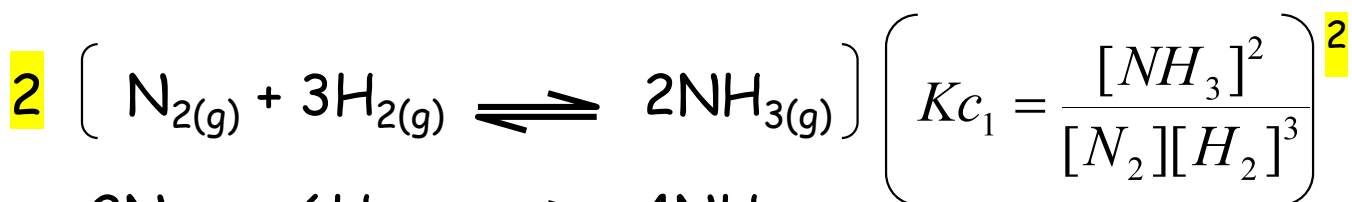
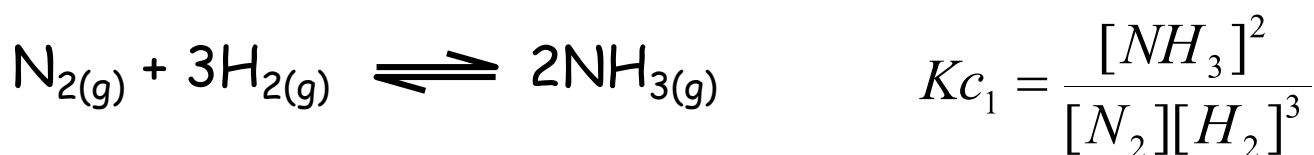


$$K_{C_2} = \frac{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3}{[\text{NH}_3]^2} = \frac{1}{K_{C_1}}$$

$$K_{C_2} = 2,85 \times 10^7$$

14 - 19

Conociendo el valor de constante de equilibrio para la reacción: $\text{N}_{2(g)} + 3\text{H}_{2(g)} \rightleftharpoons 2\text{NH}_{3(g)}$ K_{C1} .
Calcule el valor de K_c para la reacción multiplicada por 2

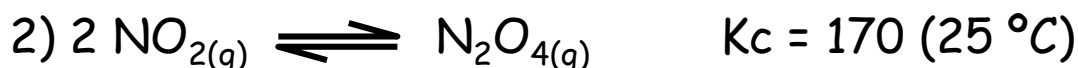
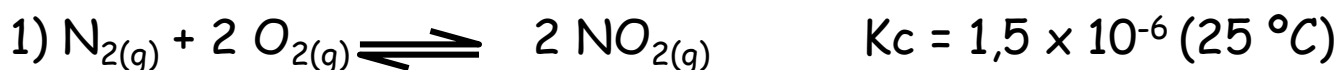


$$K_{C_2} = \frac{[\text{NH}_3]^4}{[\text{H}_2]^6[\text{N}_2]^2}$$

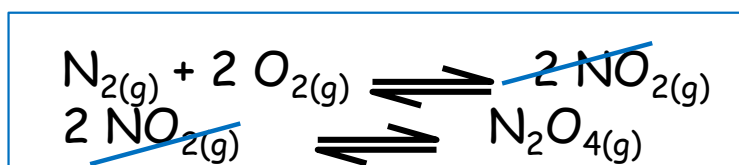
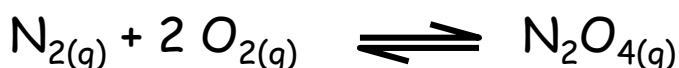
$$K_{C_2} = (K_{C_1})^2$$

14 - 20

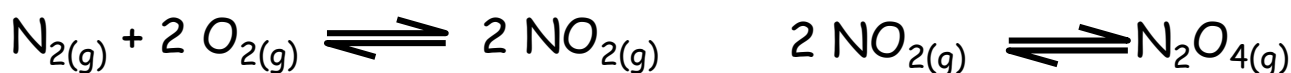
Conociendo los valores de K_c para las siguientes reacciones:



Calcule el valor de K_c para la reacción:



14 - 21



$$K_{c_1} = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2][\text{O}_2]^2}$$

$$K_{c_2} = \frac{[\text{N}_2\text{O}_4]}{[\text{NO}_2]^2}$$



$$K_{c_3} = \frac{[\text{N}_2\text{O}_4]}{[\text{N}_2][\text{O}_2]^2} = K_{c_1} K_{c_2} = \frac{[\cancel{\text{NO}_2}]^2 [\text{N}_2\text{O}_4]}{[\text{N}_2][\text{O}_2]^2 [\cancel{\text{NO}_2}]^2}$$

14 - 22

Ejercicio:

Dadas las siguientes reacciones químicas y sus respectivos valores de constantes de equilibrio a 500 K.



Calcule el valor de K_c para la reacción entre los átomos de hidrógeno y bromo gaseosos para dar lugar a bromuro de hidrógeno gaseoso.

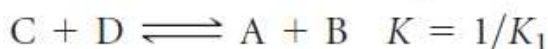
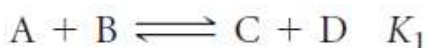


Rta: $2,73 \times 10^{33}$

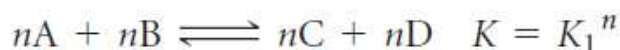
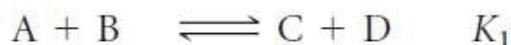
14 - 23

Para resumir:

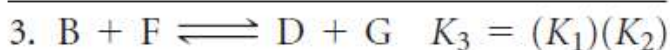
1. La constante de equilibrio de una reacción en el sentido inverso es la *inversa* (o el *recíproco*) de la constante de equilibrio de la reacción en el sentido directo.



2. La constante de equilibrio de una reacción que se ha multiplicado por un número es igual a la constante de equilibrio original elevada a una *potencia* igual a ese número.



3. La constante de equilibrio de una reacción neta formada por la suma de dos o más reacciones es el *producto* de las constantes de equilibrio de las reacciones individuales.



Ejercicio N° 19 (Guía de coloquios)

14 - 24

Presiones parciales y constante de equilibrio

A temperatura constante, la presión de un gas es proporsional a su concentración molar:

Para gas ideal: $PV = nRT$

$M = \text{moles} / \text{litro} \text{ o } n/V$

$$P = R T M$$

Para equilibrios con gases, la presión parcial puede utilizarse en lugar de la concentración molar.

14 - 25



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

K_p en atmósferas.

$$K_p = \frac{(RTM_C)^c (RTM_D)^d}{(RTM_A)^a (RTM_B)^b} = \frac{RT^{\Delta n_g} (M_C)^c (M_D)^d}{(M_A)^a (M_B)^b} \rightarrow K_C$$

$$K_p = K_C (RT)^{\Delta n_g}$$

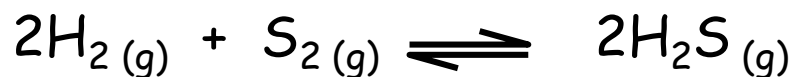
$$K_p / (RT)^{\Delta n_g} = K_C \quad K_p (RT)^{-\Delta n_g} = K_C$$

$\Delta n_g = \text{número de moles gaseosos de productos} - \text{moles de reactivos gaseosos}$

$$\Delta n_g = (c + d) - (a + b)$$

14 - 26

Si el valor de $K_c = 1,10 \times 10^7$ a 700°C . Calcular K_p



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

$$T = 700 + 273 = 973 \text{ K} \quad R = 0,08206 \frac{\text{atm L}}{\text{mol K}}$$

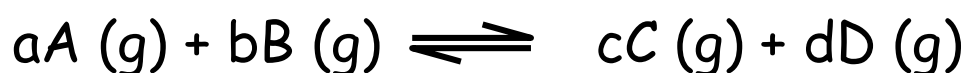
$$\Delta n_g = (2) - (2 + 1) = -1$$

$$K_p = 1,10 \times 10^7 \left((0,08206) \frac{\text{atm L}}{\text{mol K}} (973 \text{ K}) \right)^{-1}$$

$$K_p = 1,378 \times 10^5$$

14 - 27

Formas de expresar constantes de equilibrio



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

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

$$K_x = \frac{X_D^d X_C^c}{X_A^a X_B^b}$$

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

$$K_p = K_x (P)^{\Delta n}$$

14 - 28

$$p_n = X_n P_T$$

$$K_p = \frac{(X_D P_T)^d (X_C P_T)^c}{(X_A P_T)^a (X_B P_T)^b}$$

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

$$K_c = K_x \left(\frac{P}{RT} \right)^{\Delta n}$$

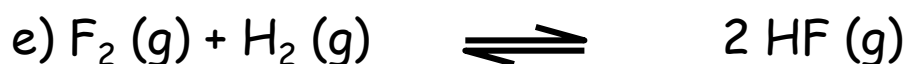
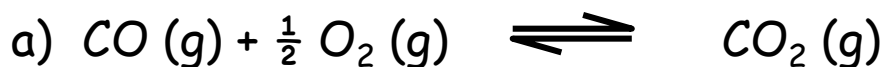
$$\text{Si } \Delta n = 0$$

$$K_c = K_p = K_x$$

14 - 29

Ejercicio N° 6 (Guía de coloquios)

¿Para cuáles de las siguientes reacciones en fase gaseosa K_p y K_c tienen el mismo valor numérico? Justifique.



14 - 30

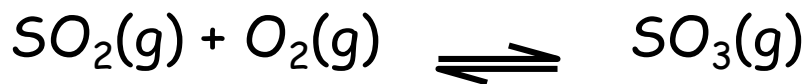
Ejercicio de aplicación

Una mezcla de $\text{SO}_2(\text{g})$, $\text{O}_2(\text{g})$, $\text{SO}_3(\text{g})$ se permite que alcance el equilibrio a 852 K. Las concentraciones de equilibrio son:

$$[\text{SO}_2] = 3,61 \times 10^{-3} \text{ M} \quad [\text{O}_2] = 6,11 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$[\text{SO}_3] = 1,01 \times 10^{-2} \text{ M}$$

Calcular el valor de K_c y K_p a 852 K para la reacción:



$$\text{Rta: } K_c = 1,28 \times 10^4 \quad \text{y } K_p = 183$$

14 - 31

Cociente de reacción: Q

Q : expresión de K_c en condiciones de trabajo, no tienen por que ser condiciones de equilibrio



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

Predecir la dirección de la reacción:

$Q < K_c$ reacción en sentido directo.

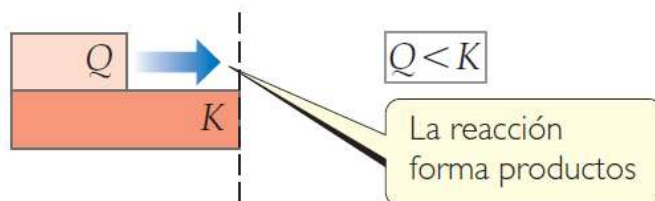
$Q = K_c$ equilibrio.

$Q > K_c$ reacción en sentido inverso.

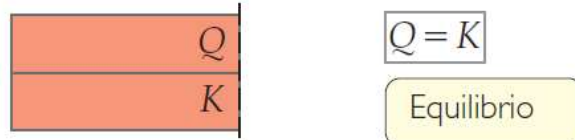
14 - 32

Comparando los valores de Q con el valor de K_c uno puede predecir en que dirección cursará la reacción.

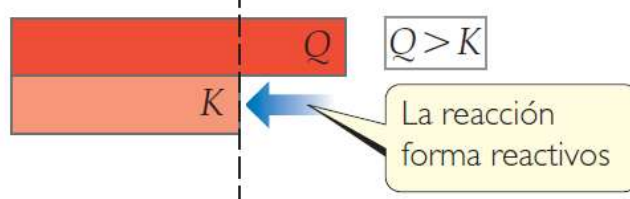
$Q < K_c$
La reacción cursa hacia los productos.



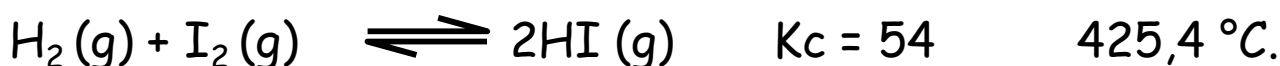
$Q = K_c$
La reacción se encuentra en equilibrio.



$Q > K_c$
La reacción cursa hacia los reactivos.



14 - 33



Dada la siguiente mezcla, predecir el sentido de la reacción

$$[\text{H}_2] = 4,25 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{I}_2] = 3,97 \times 10^{-1} \text{ M}$$

$$[\text{HI}] = 9,83 \times 10^{-2} \text{ M}$$

$$Q = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} = \frac{(9,83 \times 10^{-2})^2}{(4,25 \times 10^{-3})(3,97 \times 10^{-1})}$$

$$Q = 5,73$$

$Q < K_c$, no está en equilibrio
Dirección de reacción directa

14 - 34

Calcular concentraciones de equilibrio

Si conocemos la estequiometría de la reacción y K_c es posible calcular las concentraciones de equilibrio de todas las especies.

- Comunmente se conoce la concentración inicial.
- Una de las concentraciones se expresa con la variable x .
- Todas las otras se expresan en función de x .

14 - 35

Cálculo de concentraciones de equilibrio

Una muestra de COCl_2 se le deja descomponer. El valor de K_c para el equilibrio



es $2,2 \times 10^{-10}$ a 100°C .

Si la concentración inicial de COCl_2 es $0,095\text{M}$, ¿Cual será la concentración de equilibrio de cada una de las especies involucradas?

14 - 36

Se descompone fosgeno (COCl_2) con un valor de K_c para el equilibrio: $2,2 \times 10^{-10}$ a 100°C .



Si la concentración inicial de COCl_2 es $0,095\text{M}$, calcular las concentraciones de equilibrio para cada especie

$$K_c = \frac{[\text{CO}][\text{Cl}_2]}{[\text{COCl}_2]} = 2,2 \cdot 10^{-10}$$

14 - 37

		$\text{COCl}_2(g)$	$\rightleftharpoons$	$\text{CO}(g)$	+	$\text{Cl}_2(g)$
I	Conc Inicial, M	0.095		0.000		0.000
C	Cambio en conc	- X		+ X		+ X
E	Conc, M de equilibrio	(0.095 - X) X X				

$$K_c = \frac{[\text{CO}][\text{Cl}_2]}{[\text{COCl}_2]} = \frac{X^2}{(0.095 - X)} = 2,2 \cdot 10^{-10}$$

14 - 38

$$K_c = 2,2 \times 10^{-10} = \frac{X^2}{(0,095 - X)}$$

$$2,2 \times 10^{-10} (0,095 - X) = X^2$$

$$2,2 \times 10^{-10} 0,095 - 2,2 \times 10^{-10} X = X^2$$

$$X^2 + 2,2 \times 10^{-10} X - 2,09 \times 10^{-11} = 0$$

$$a X^2 + b X + c = 0$$

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

14 - 39

Resolución de ecuaciones cuadráticas

Una ecuación de la forma

$$a X^2 + b X + c = 0$$

Se puede resolver de la siguiente manera

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

De las dos soluciones posibles sólo una tendrá sentido químico.

14 - 40

$$\underset{a}{X^2} + \underset{b}{2,2 \times 10^{-10}} X - \underset{c}{2,09 \times 10^{-11}} = 0$$

$$X = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

$$X = \frac{-2,2 \times 10^{-10} \pm [(2,2 \times 10^{-10})^2 - (4)(1)(-2,09 \times 10^{-11})]^{1/2}}{2}$$

$$X_1 = 4,57 \times 10^{-6} \text{ M}$$

$$X_2 = -4,57 \times 10^{-6} \text{ M}$$

14 - 41

Conocemos X y podemos calcular las concentraciones de las otras especies

$$\text{COCl}_2 = 0,095 - X = 0,095 \text{ M}$$

$$\text{CO} = X = 4,6 \times 10^{-6} \text{ M}$$

$$\text{Cl}_2 = X = 4,6 \times 10^{-6} \text{ M}$$

En este caso el cambio de concentración de COCl_2 es mínimo.

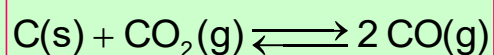
14 - 42

Sumario

- Escribir y balancear la ecuación de equilibrio.
- Escribir la expresión de la constante de equilibrio.
- Expresar todas las concentraciones desconocidas en términos de una única variable x.
- Sustituir las expresiones de concentraciones de equilibrio en la expresión de K_c .
- Resolver la ecuación y hallar el valor de x.
- Usar el valor de x para calcular las concentraciones de equilibrio.

14 - 43

En un recipiente de 2 L se introducen 2,0 g de $\text{CO}_2(\text{g})$ y carbono sólido en exceso. El conjunto se calienta a 1173 K, estableciéndose el equilibrio químico representado por la ecuación:



a) Si en el equilibrio hay 2,1 g de $\text{CO}(\text{g})$, calcule la concentración de $\text{CO}_2(\text{g})$ y de $\text{CO}(\text{g})$ en el equilibrio y el valor de K_c y K_p .

2 g de CO_2 en 2 L = 0,0227 M

2,1 g de CO en 2 L = 0,0375 M

	C(s) + CO ₂	2CO
Conc. Inicial	0,0227	0
Cambio	-x	+2x
equilibrio	0,0227-x	2x

$$2x = 0,0375 \text{ M}$$

$$x = 0,0375 / 2 = 0,01875$$

$$[\text{CO}_2]_{\text{eq}} = 0,0227 - 0,01875 = 0,00395$$

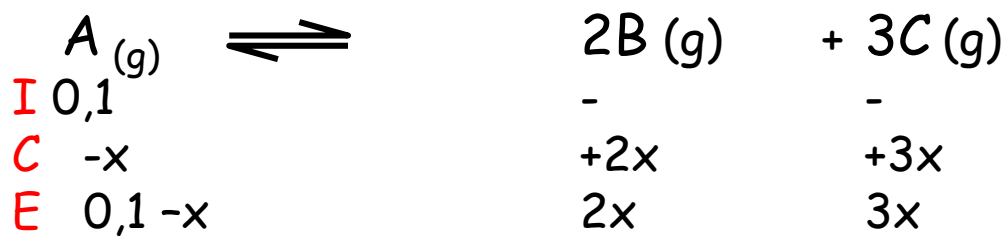
$$[\text{CO}]_{\text{eq}} = 2 \cdot 0,01875 = 0,0375 \text{ (dato del problema)}$$

$$K_c = [\text{CO}]^2 / [\text{CO}_2] = (0,0375)^2 / 0,00395 = 0,35$$

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

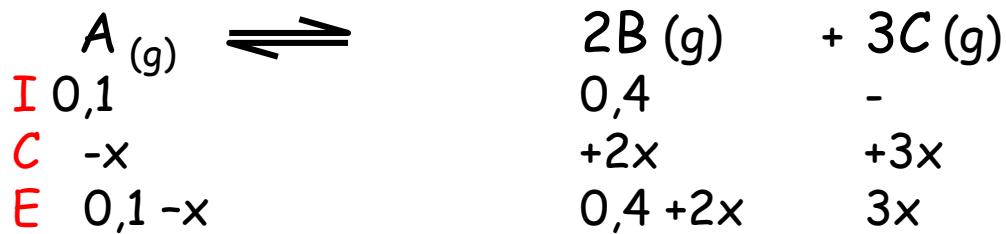
b) Calcular las presiones parciales en el equilibrio

14 - 44



$$K_c = \frac{[B]^2 [C]^3}{[A]} = \frac{(2x)^2 (3x)^3}{(0,1 - x)}$$

14 - 45



$$K_c = \frac{[B]^2 [C]^3}{[A]} = \frac{(0,4 + 2x)^2 (3x)^3}{(0,1 - x)}$$

14 - 46

Ejercicio de aplicación

El valor de K_c es de 0,56 a 300 °C para el sistema:



Dada una mezcla de 0,45 moles de $\text{Cl}_2(\text{g})$, 0,90 moles de $\text{PCl}_3(\text{g})$ y 0,12 moles de $\text{PCl}_5(\text{g})$ en un recipiente de 5,0 L:

a) ¿Se encuentra la mezcla en equilibrio?

b) Calcular las concentraciones de reactivos y productos en el equilibrio.

c) Determinar el valor de K_p para esta reacción.

Ejercicios N° 12,14,15,16 (Guía de coloquios)

14 - 47

Grado de disociación

El grado de disociación, α , se define como el cociente entre la cantidad de sustancia disociada, respecto de la cantidad de sustancia inicial o total.

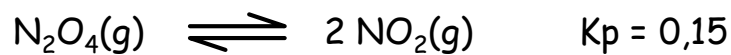
$$\alpha = \frac{\text{cantidad de sustancia disociada}}{\text{cantidad de sustancia inicial}}$$

α = valores entre 0-1

Suele darse en forma de porcentaje o de tanto por ciento:

$$\alpha \% = \frac{\text{cantidad de sustancia disociada}}{\text{cantidad de sustancia inicial}} \times 100$$

14 - 48



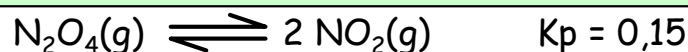
	N_2O_4	NO_2
Conc. Inicial	C	0
Cambio	$-x$	$+2x$
equilibrio	$C-x$	$2x$

$$X = C\alpha$$

	N_2O_4	NO_2
Conc. Inicial	C	0
Cambio	$-C\alpha$	$+2C\alpha$
equilibrio	$C-C\alpha = C(1-\alpha)$	$2C\alpha$

14 - 49

Calcular el grado de disociación, a 30 °C y 5 atm de presión, que presenta el tetróxido de dinitrógeno, si se sabe que en esas condiciones el valor de K_p es de 0,15.



	N_2O_4	NO_2
Conc. Inicial	C	0
Cambio	$-C\alpha$	$+2C\alpha$
equilibrio	$C-C\alpha = C(1-\alpha)$	$2C\alpha$

n° de moles en el equilibrio de $\text{NO}_2 = 2 C \alpha$

n° de moles en el equilibrio de $\text{N}_2\text{O}_4 = C (1 - \alpha)$

n° de moles totales en el equilibrio = $2 C \alpha + C(1 - \alpha) = C (2\alpha + 1 - \alpha) = C (1 + \alpha)$

Calculo las fracciones molares:

$$X_{\text{NO}_2} = \frac{2c\alpha}{c(1+\alpha)} = \frac{2\alpha}{1+\alpha} \quad X_{\text{N}_2\text{O}_4} = \frac{c(1-\alpha)}{c(1+\alpha)} = \frac{1-\alpha}{1+\alpha}$$

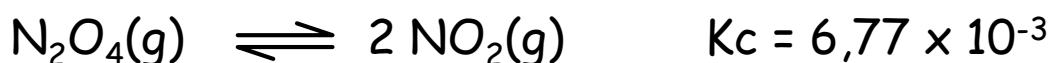
$$K_p = \frac{(X_{\text{NO}_2} P_T)^2}{(X_{\text{N}_2\text{O}_4} P_T)} \quad K_p = \frac{\left(\frac{2\alpha}{1+\alpha} \cdot 5\right)^2}{\frac{1-\alpha}{1+\alpha} \cdot 5} = \frac{4\alpha^2 \cdot 5}{1-\alpha^2} = 0,15$$

$$\alpha = 0,086$$

14 - 50

Ejercicio de aplicación

Se introduce 1 mol de $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ en un recipiente a 27°C y una presión inicial de 1 atm. A esa temperatura el $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ se encuentra parcialmente disociado según la siguiente reacción:



- a) Calcular el volumen del recipiente. **Rta:** 24,6 L
 b) Calcular las concentraciones de reactivo y producto en el equilibrio. **Rta:** $[\text{N}_2\text{O}_4] = 0,033 \text{ M}$
 $[\text{NO}_2] = 0,015 \text{ M}$

- c) Determinar el grado de disociación de $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$.
Rta: $\alpha\% = 18,4 \%$

14 - 51

	$A \rightleftharpoons 2B$	$A \rightleftharpoons B + C$
N.º moles/L iniciales	c 0	c 0 0
N.º moles/L equilibrio	$c(1 - \alpha)$ $2 c\alpha$ $c - x$ $2x$	$c(1 - \alpha)$ $c\alpha$ $c\alpha$ $c - x$ x x
Ejemplo	$\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2 (\text{g})$	$\text{PCl}_5 \rightleftharpoons \text{PCl}_3 (\text{g}) + \text{Cl}_2 (\text{g})$

	$2A \rightleftharpoons B + C$	$2A + B \rightleftharpoons 2C$
N.º moles/L iniciales	c 0 0	c c 0
N.º moles/L equilibrio	$C-2Ca$ Ca Ca $C(1-2a)$ x x $C-2x$ x x	$c(1 - 2\alpha)$ $c(1 - \alpha)$ $2c\alpha$ $c - 2x$ $c - x$ $2x$
Ejemplo	$2 \text{HI} (\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2 (\text{g}) + \text{I}_2 (\text{g})$	$2 \text{SO}_2 (\text{g}) + \text{O}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{SO}_3 (\text{g})$

14 - 52

Predecir cambios en el equilibrio

Principio de Le Châtelier

Cuando se somete a una perturbación a un sistema en equilibrio, éste reacciona para contrarrestar esa situación.

La posición del equilibrio se desplaza



Ejemplo

La adición de A o B o quitar C o D desplaza el equilibrio a la derecha.

14 - 53

Cambios en la concentración

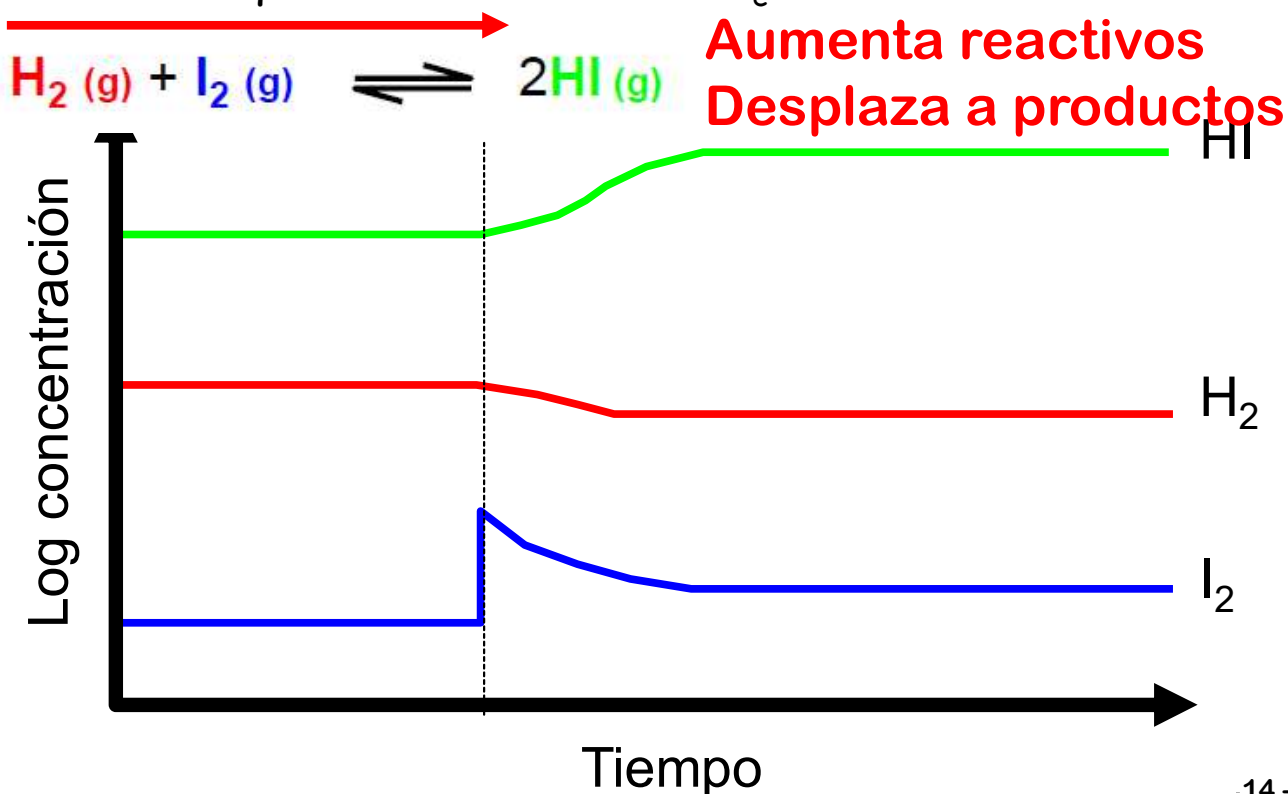
- * **No modifica el valor de la constante, a la misma temperatura**

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

- * Cuando se adiciona material, el equilibrio se desplaza hacia el otro lado de la reacción, de manera de mantener el valor de K_c
- * Al eliminar algo de material, el equilibrio se desplaza hacia el mismo lado de la reacción, de manera de mantener el valor de K_c

14 - 54

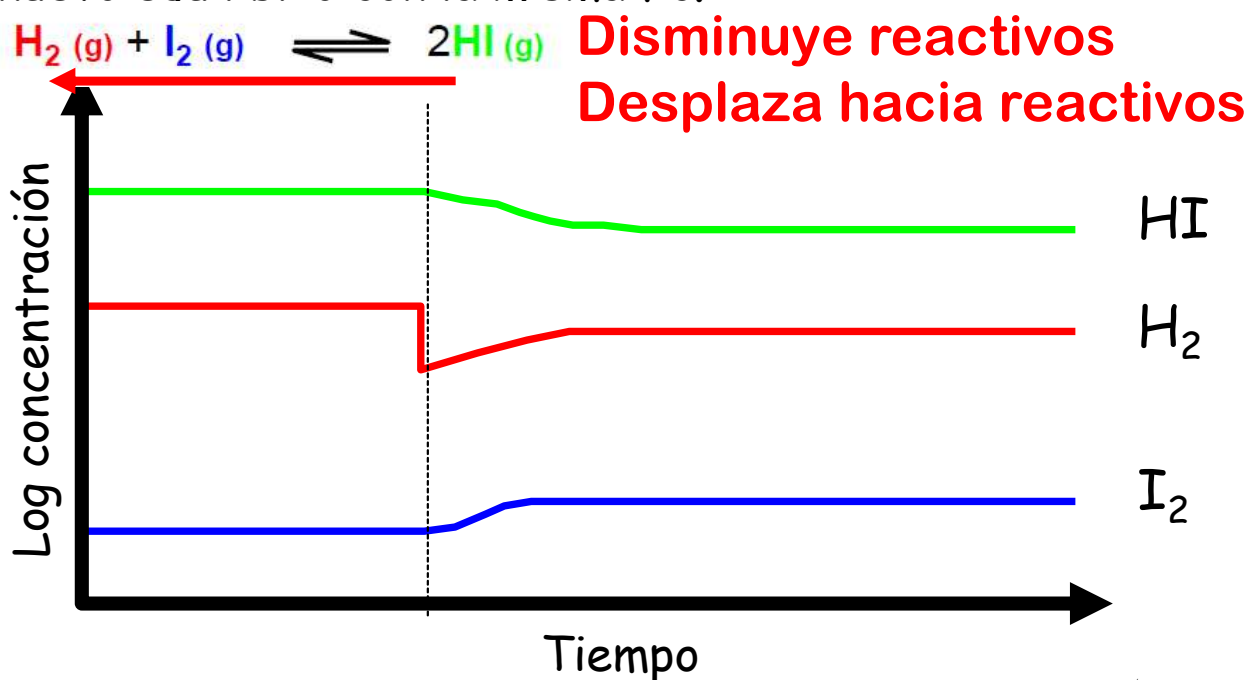
Ejemplo. I_2 se adiciona a una mezcla en equilibrio
El sistema ajusta sus concentraciones para reestablecer
un nuevo equilibrio con la misma K_c .



14 - 55

Ejemplo. Se retira algo de H_2 .

El sistema ajusta sus concentraciones para reestablecer
un nuevo equilibrio con la misma K_c .



14 - 56

Ejercicio N° 18

Se ha establecido el equilibrio en un matraz de 1,0 dm³ que contiene una concentración de n-butano = 0,50 M e isobutano = 1,25 M. A posteriori se agregan 1,50 moles de n-butano. ¿Cuáles serán los valores de las concentraciones de n-butano e isobutano en el equilibrio?

$K_c = 2,5$ (600 K)

n-butano $\rightleftharpoons$ isobutano

Rta.: [n-butano] = 0,93 M, [isobutano] = 2,32 M.

Butano $\rightleftharpoons$	isobutano		
0,5 M	1,25 M	equilibrio	K_c

Agregan 1,5 moles butano

Butano $\rightleftharpoons$ isobutano

I 2,0 M 1,25 M no estan en equilibrio

C -x +x

E 2-x 1,25 +x

$$K = \text{isobutano} / \text{butano} = 2,5 = (1,25+x) / (2-x)$$

14 - 57

Cambio de presión

***No afecta el valor de la constante de equilibrio a temperatura constante**

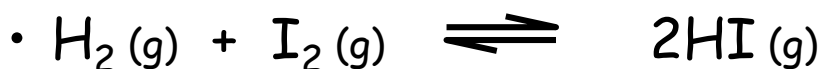
***Sólidos y líquidos no se afectan por cambios de presión**

***Cambiar la presión por el agregado de un Gas inerte no modifica el equilibrio**

***Cambios de presión sólo modifican a los gases que participan del equilibrio**

14 - 58

- En general, si se **aumenta la presión** disminuyendo el volumen del recipiente, la reacción se desplaza hacia donde haya **menor número de moles gaseosos**.



No es afectada por cambios en la presión



Un aumento en la presión desplaza la reacción hacia los reactivos

14 - 59

Agregado de un catalizador

Un catalizador es una sustancia que **modifica la velocidad de una reacción**, pero no participa directamente en ella.

Como afecta tanto a la reacción directa como a la reacción reversa, no se modifica la posición de equilibrio.

Aumenta la velocidad a la que se alcanza el equilibrio, pero no modifica la composición de la mezcla en equilibrio.

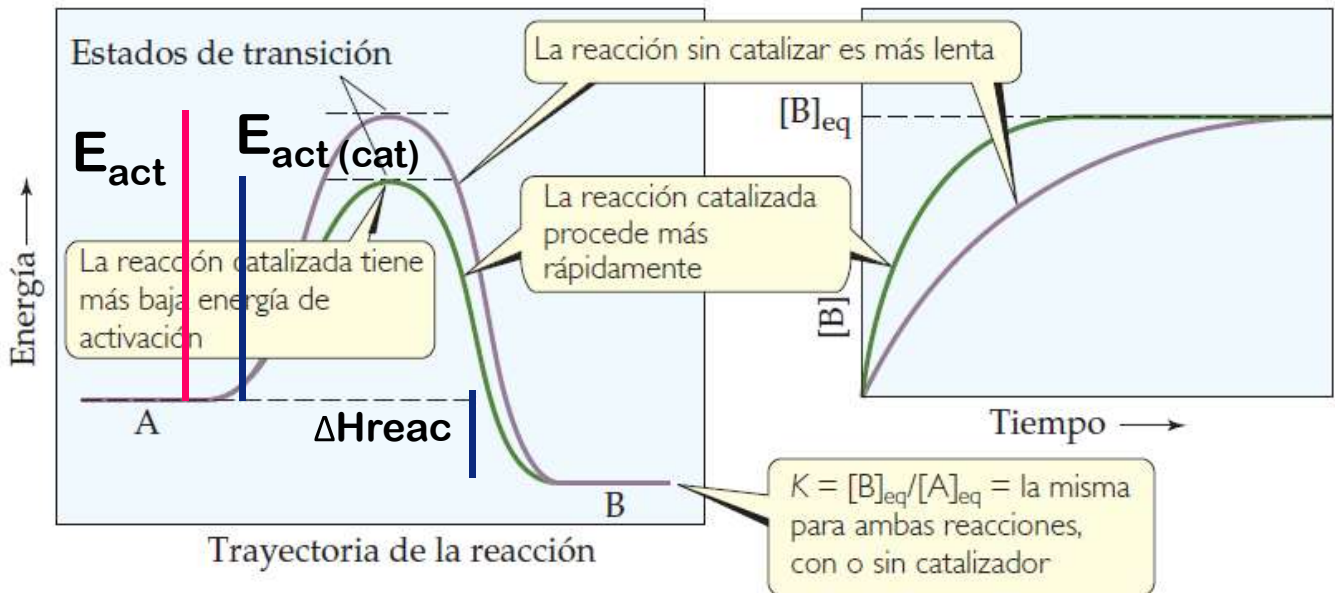
***No afecta el valor de la constante de equilibrio a temperatura constante**



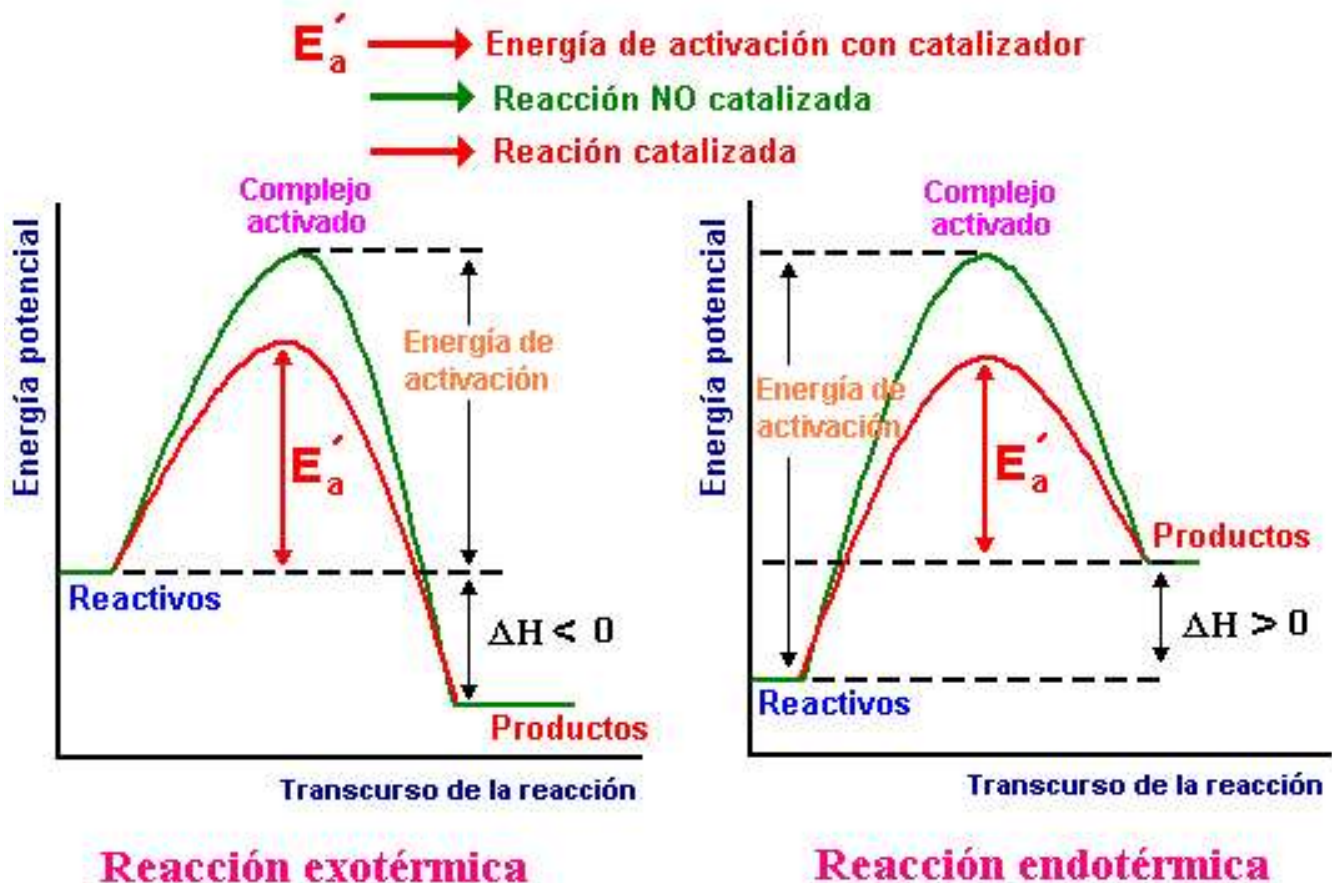
14 - 60

Un catalizador **disminuye la barrera de activación** entre los reactivos y los productos. Las energías de activación de las reacciones directa e inversa disminuyen. Por lo tanto, el catalizador aumenta las velocidades tanto de la reacción directa como de la inversa.

¿Qué tanto más rápida es la reacción catalizada en comparación con la reacción sin catalizar?



14 - 61



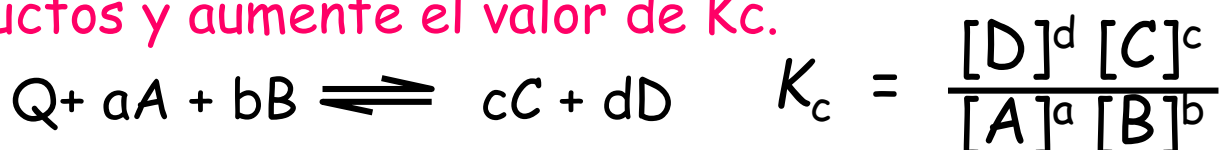
14 - 62

Efecto de la temperatura

Los cambios en el valor de temperatura modifican el valor de K_c .

El efecto de la temperatura va a depender si la reacción es endotérmica o exotérmica.

Para reacciones endotérmicas, un aumento en el valor de T produce que la reacción se desplace hacia los productos y aumente el valor de K_c .

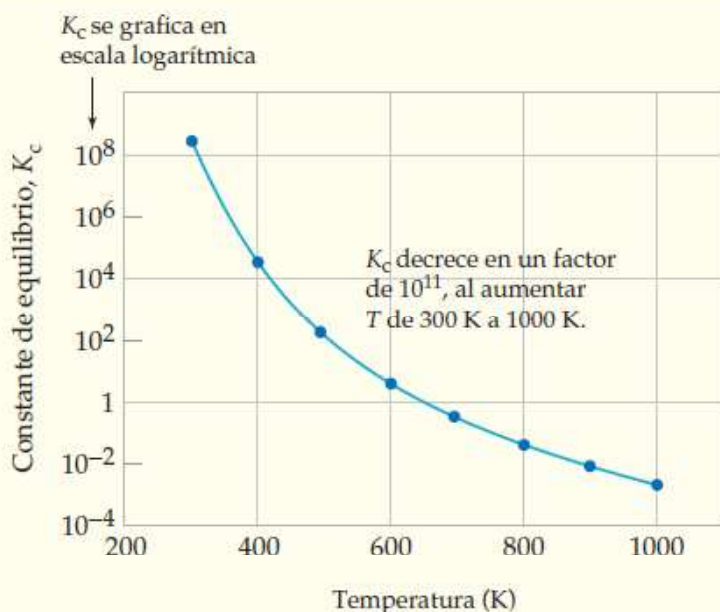
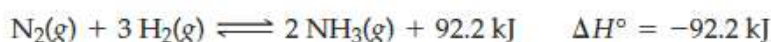


Para reacciones exotérmicas, un aumento del valor de T produce que la reacción se desplace hacia los reactivos y disminuye el valor de K_c .



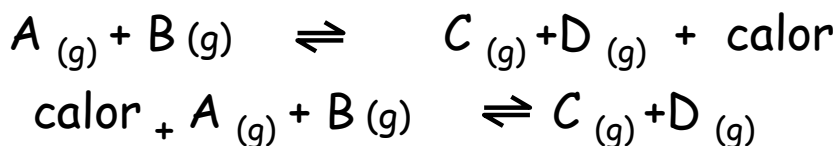
14 - 63

Para reacciones exotérmicas, un aumento del valor de T produce que la reacción se desplace hacia los reactivos y disminuye el valor de K_c .



Temp. (K)	K_c
300	2.6×10^8
400	3.9×10^4
500	1.7×10^2
600	4.2
700	2.9×10^{-1}
800	3.9×10^{-2}
900	8.1×10^{-3}
1000	2.3×10^{-3}

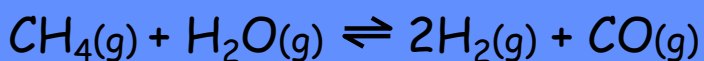
14 - 64



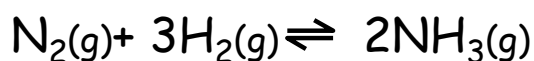
exotérmica
endotérmica

Cambia el valor de la constante de equilibrio

- K_c PUEDE AUMENTAR O DISMINUIR.
- Depende de cada reacción en particular.
- Se asocia con el ΔH de la reacción



T, °C	K_p
649	2.7×10^0
760	6.3×10^1
871	8.2×10^2
982	6.8×10^3



T, °C	K_p
227	9.0×10^{-2}
427	8.1×10^{-5}
627	1.3×10^{-6}
827	9.7×10^{-8}

14 - 65

Ecuación de Van't Hoff

$$\ln\left(\frac{K_2}{K_1}\right) = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

La ecuación de Van't Hoff relaciona el valor de K de equilibrio con la temperatura.

ΔH° : cambio de entalpía estándar de la reacción

R: constante de los gases (expresar en J)

T: temperatura absoluta

14 - 66

$$\ln\left(\frac{K_2}{K_1}\right) = \frac{\Delta H^\circ}{R} \underbrace{\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)}_B \quad \text{A}$$

Reacción **endotérmica**

Aumento T. $1/T_2 < 1/T_1$ **A > 0**

Como $\Delta H > 0$ **B > 0**

$\ln(K_2/K_1) > 0$ ----- $K_2 > K_1$

Reacción **exotérmica**

Aumento T. $1/T_2 < 1/T_1$ **A > 0**

Como $\Delta H < 0$ **B < 0**

$\ln(K_2/K_1) < 0$ ----- $K_2 < K_1$

14 - 67

La ecuación de Van't Hoff está pareciendo familiar?

Pues debería, porque es la versión general más actualizada de la ecuación de Clapeyron que describe la variación de la temperatura en función de la presión de vapor.

La presión de vapor de un líquido es la constante de equilibrio K_p para el proceso:

Líquido $\rightleftharpoons$ Gaseoso $K_p = P_{\text{gas}}$

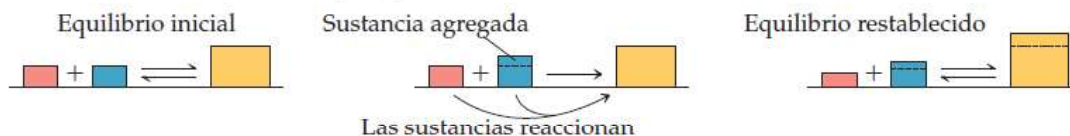
14 - 68

Principio de Le Châtelier

Si un sistema en equilibrio se perturba por un cambio en la concentración, presión o temperatura, el sistema desplazará su posición de equilibrio de tal forma que contrarreste el efecto de la perturbación.

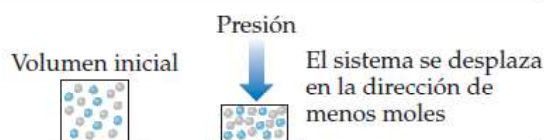
Concentración: Agregar o eliminar un reactivo o producto

Si una sustancia se agrega a un sistema en equilibrio, el sistema reacciona para consumir parte de la sustancia. Si una sustancia se elimina de un sistema, este reacciona para producir más cantidad de dicha sustancia.



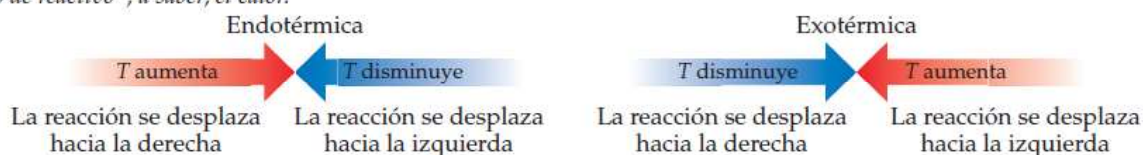
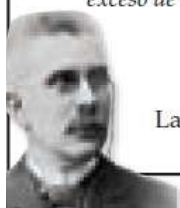
Presión: La presión cambia por un cambio en el volumen

A temperatura constante, la reducción del volumen de una mezcla en equilibrio gaseoso causa que el sistema se desplace en la dirección que reduce el número de moles del gas.



Temperatura:

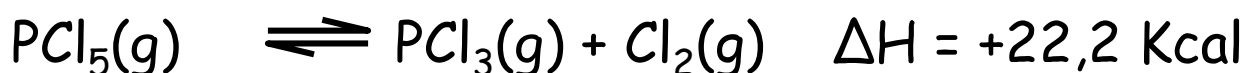
Si se aumenta la temperatura de un sistema en equilibrio, el sistema reacciona como si se hubiera agregado un reactivo a una reacción endotérmica o un producto a una reacción exotérmica. El equilibrio se traslada hacia la dirección que consume el "exceso de reactivo", a saber, el calor.



14 - 69

Ejercicio de aplicación

Dada la siguiente reacción:



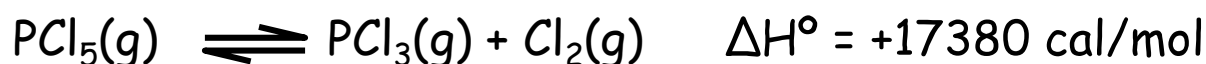
Explicar el efecto de los siguientes factores sobre el equilibrio químico del sistema:

- Un aumento de T. **incrementa K**
- Un aumento de P **desplaza hacia menor número moles**
- Un aumento en $[\text{Cl}_2]$ **$Q > K$ ----- desplaza sentido inverso**
- Un aumento en $[\text{PCl}_5]$ **$Q < K$ ----- desplaza sentido directo**
- Presencia de un catalizador **incrementa velocidad, igual K**

14 - 70

Ejercicio de aplicación

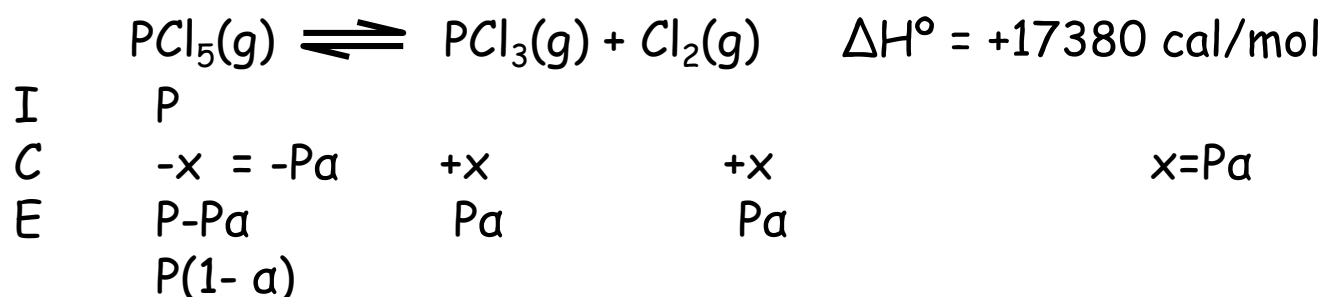
Se tiene el siguiente equilibrio:



Si $K_p = 0,3075 \text{ atm}$ a $T = 25^\circ\text{C}$, calcular el valor de T en que el PCl_5 a una presión de 3 atm se encuentra disociado en un 50%

Rta: $T = 315 \text{ K}$

14 - 71



Si $P = 3 \text{ atm}$

$$K_{p2} = \frac{P_{\text{PCl}_3} \cdot P_{\text{Cl}_2}}{P_{\text{PCl}_5}} = \frac{(P\alpha)^2}{P(1 - \alpha)}$$

$$K_{p2} = \frac{(3 \cdot 0,5)^2}{3(1 - 0,5)} = \frac{(1,5)^2}{1,5} = 1,5$$

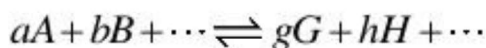
$$\ln\left(\frac{K_2}{K_1}\right) = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

$$\ln \frac{1,5}{0,03075} = \frac{72,71 \text{ kJ}}{8,31 \cdot 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}} \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$T_2 = 315^\circ\text{K}$$

14 - 72

Energía libre de Gibbs de reacción

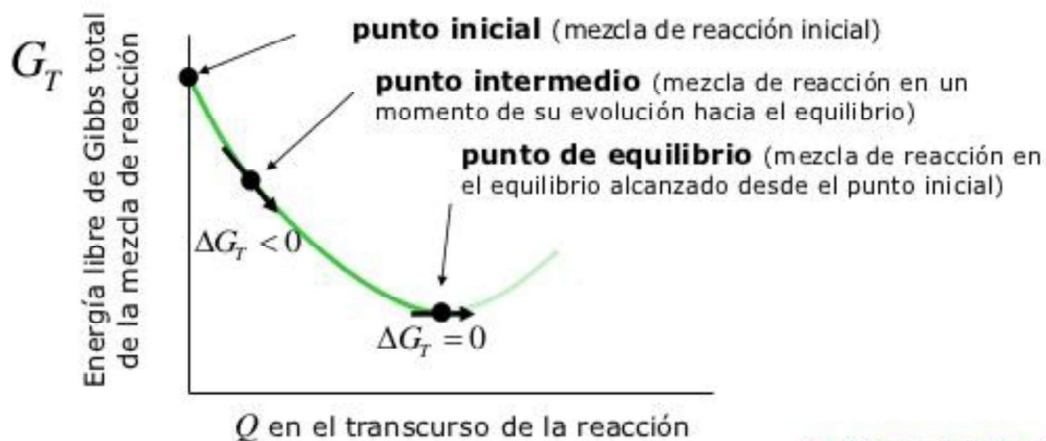


reactivos y productos en
un punto de la reacción
(no estándar)

reactivos y productos en
condiciones estándar

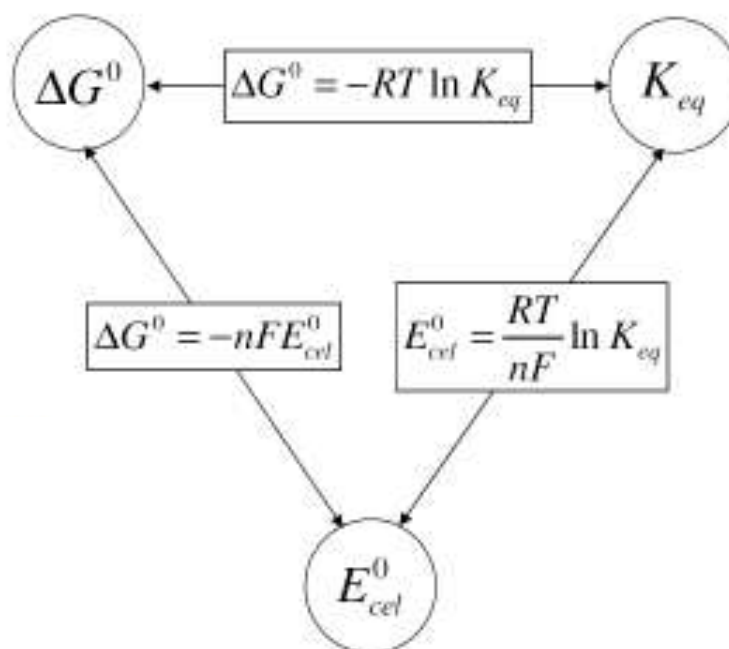
cociente de reacción
termodinámico de la
mezcla de reacción

$$\Delta G_T = \Delta G_T^0 + RT \ln Q$$



[Lectura: Petrucci 20.6]

14 - 73



14 - 74

Relación entre ΔG y constante de equilibrio

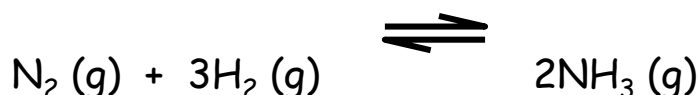
Para gases, la constante de equilibrio para una reacción, puede relacionarse:

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

$$\text{En equilibrio: } \Delta G = 0 \quad Q = K$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{eq}$$

EJEMPLO:



A 25°C, $\Delta G^\circ = -32,91 \text{ kJ}$

Para calcular K :

$$\ln K = \frac{\Delta G^\circ}{-RT} = \frac{-32,91 \text{ kJ}}{-(8,315 \cdot 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})(298,2 \text{ K})} = 13,27$$

$$K = 5,8 \times 10^5$$

14 - 75

Valores de K a diferentes ΔG° a 25°C

ΔG° (kJ/mol)	K
40	9.8×10^{-8}
20	3.1×10^{-4}
10	1.8×10^{-2}
5	1.3×10^{-1}
0	1.0×10^0
-5	7.5×10^0
-10	5.7×10^1
-20	3.2×10^3
-40	1.0×10^7

14 - 76

$$\Delta G_r = \Delta G_r^o + RT \ln [Q]_{eq} \rightarrow \Delta G_r = \Delta G_r^o + RT \ln K$$

$$\Delta G_r = 0 \rightarrow \Delta G_r^o + RT \ln K = 0 \rightarrow \boxed{\Delta G_r^o = -RT \ln K}$$

K	Ln K	ΔG^o	Comentarios
> 1	+	-	En equilibrio se ve favorecida la formación de productos sobre reactivos espontanea
= 1	0	0	En el equilibrio, la formación de reactivos y de productos está igualmente favorecida.
< 1	-	+	En el equilibrio se ve favorecida la permanencia de los reactivos sobre la formación de productos No espontanea

14 - 77

Ejercicio de aplicación

El proceso de producción de amoníaco a partir de nitrógeno e hidrógeno se da según la reacción:



Calcule el valor de K_{eq} en condiciones estándar.

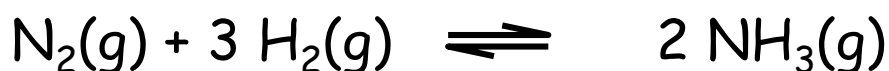
Datos: $\Delta H_{\text{NH}_3}^o = -46,11 \text{ kJ/mol}$;

$\Delta S_{\text{NH}_3}^o = 192,5 \text{ J/K mol}$; $\Delta S_{\text{N}_2}^o = 191,6 \text{ J/K mol}$;

$\Delta S_{\text{H}_2}^o = 130,7 \text{ J/K mol}$

Rta: $K_{eq} = 6,06 \times 10^5$

14 - 78



Datos: $\Delta H^\circ_{\text{NH}_3} = -46,11 \text{ kJ/mol}$;

$\Delta S^\circ_{\text{NH}_3} = 192,5 \text{ J/K mol}$; $\Delta S^\circ_{\text{N}_2} = 191,6 \text{ J/K mol}$; $\Delta S^\circ_{\text{H}_2} = 130,7 \text{ J/K mol}$

$$\Delta H^\circ_{\text{reac}} = 2 \Delta H^\circ_{\text{NH}_3} - 0 = 2(-46,11) \text{ kJ/mol} = -92,22 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta S^\circ_{\text{reac}} = 2 \Delta S^\circ_{\text{NH}_3} - (3 \Delta S^\circ_{\text{H}_2} + \Delta S^\circ_{\text{N}_2})$$

$$\Delta S^\circ_{\text{reac}} = 2(192,5) - (3 \cdot 130,7 + 191,6) \text{ J/K} = -198,7 \text{ J/K}$$

$$\Delta G^\circ_{\text{reac}} = \Delta H^\circ_{\text{reac}} - T \Delta S^\circ_{\text{reac}} = -92,22 \text{ kJ} + 298 \text{ K} \cdot 0,1987 \text{ kJ/K}$$

$$\Delta G^\circ_{\text{reac}} = -33 \text{ kJ}$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{\text{eq}}$$

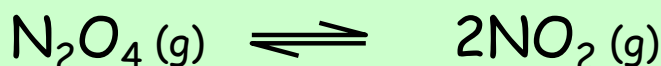
$$-33 \text{ kJ} = -0,008315 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \text{mol}^{-1} \cdot 298 \text{ K} \ln K$$

$$\ln K = -33 \text{ kJ} / (-0,008315 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \text{mol}^{-1} \cdot 298 \text{ K}) = 13,31$$

$$K = 6,08 \cdot 10^5$$

14 - 79

Para el equilibrio:



Determinar ΔH° , ΔS° sabiendo que K_p vale 0,17 a 30°C y 0,7 a 50°C

$$\ln\left(\frac{K_2}{K_1}\right) = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

$$\ln\left(\frac{0,7}{0,17}\right) = \frac{\Delta H^\circ}{8,31} \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{323}\right) \text{ KJ}$$

$$\Delta H^\circ = 57,55 \text{ kJ/mol}$$

En el equilibrio:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{\text{eq}} = -8,31 \cdot 303 \text{ K} \cdot \ln 0,17 = -4,46 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{Como } \Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \text{ ----- } \Delta S^\circ_{\text{reac}} = \Delta H^\circ + \Delta G^\circ / T$$

$$\Delta S^\circ = (57,55 - 4,46) \text{ kJ} / 303 \text{ K} = 0,175 \text{ kJ/mol K}$$

14 - 80