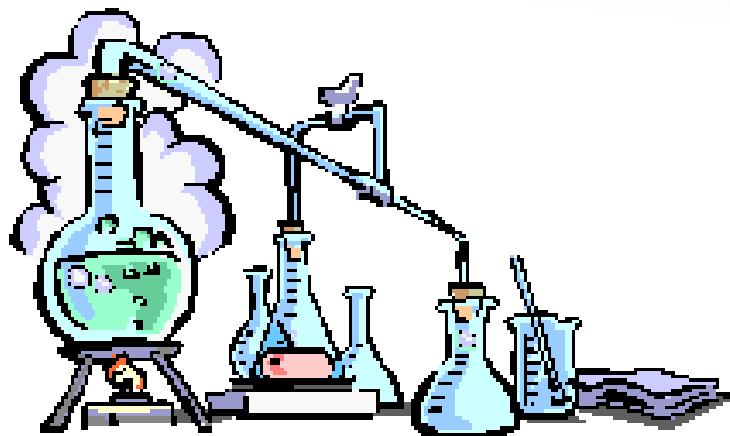


Química IS

Prof María Luján Ferreira

Equilibrio Químico



Cursado 2018

Equilibrio Dinámico :

Un estado en el que dos procesos opuestos ocurren a velocidades iguales.

Equilibrio Químico:

Tiene lugar cuando dos reacciones opuestas ocurren a igual velocidad

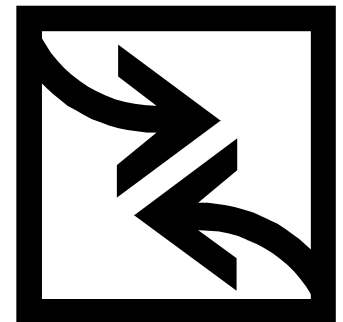
y

las concentraciones de reactivos y productos NO cambian con el tiempo.

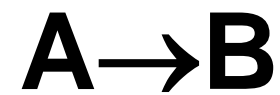
Condiciones

**Sistema
CERRADO**

**NADA sale,
NADA entra**



Para la reacción:



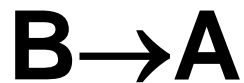
Reacción directa:



$$V_d = k_d[A]$$

k_d = constante específica reacción directa

Reacción reversa:



$$V_r = k_r[B]$$

k_r = constante específica de reacción reversa

V_d = velocidad de reacción directa

V_r = Velocidad de reacción inversa

- A medida que la reacción directa avanza
 - **[A] disminuye y la velocidad de reacción directa disminuye**
 - **[B] aumenta y la velocidad de reacción reversa aumenta**
 - Eventualmente ambas velocidades se hacen iguales.
(=Equilibrio Químico)

$$k_d[A] = k_r[B]$$

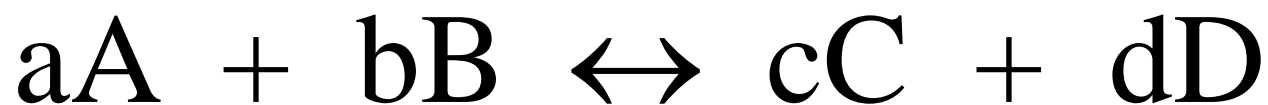
- Al establecerse el equilibrio, a una temperatura constante, las concentraciones de A y B NO cambian.

$$\frac{[B]_e}{[A]_e} = \frac{k_d}{k_r} = \text{constante} = K_{eq}$$

Ley de Acción de Masas:

Expresa la relación entre concentraciones de reactivos y productos en el equilibrio.

Ejemplo:



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

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

- K_c es la constante de Equilibrio
 - El subíndice c indica concentraciones molares.
 - Reacciones en fase gas, puedo obtener K_c ó K_p

K_p y K_c tienen unidades, sólo por sentido práctico y a efectos educativos!!

PERO la constante de equilibrio que obtenemos de la termodinámica es

$K_{\text{ter}} = K_p$ en valor absoluto cuando la reacción es en fase gas

$K_{\text{ter}} = K_c$ cuando la reacción es en solución, en general acuosa



$$K_c = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2 [\text{O}_2]}$$

$$K_p = \frac{P_{\text{SO}_3}^2}{P_{\text{SO}_2}^2 x P_{\text{O}_2}}$$

**Estado de
referencia gases
1atmósfera**

**K_p=K_{ter} Valor
absoluto**

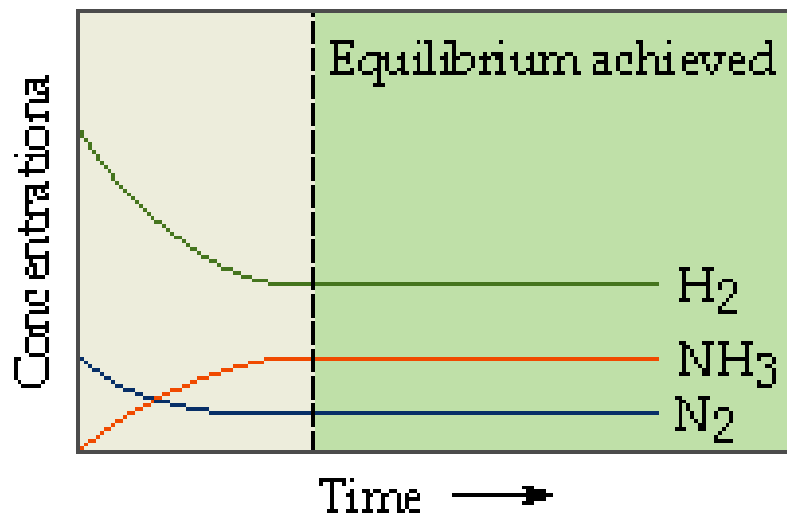


$$K_c = 64 \text{ a } 400^\circ$$

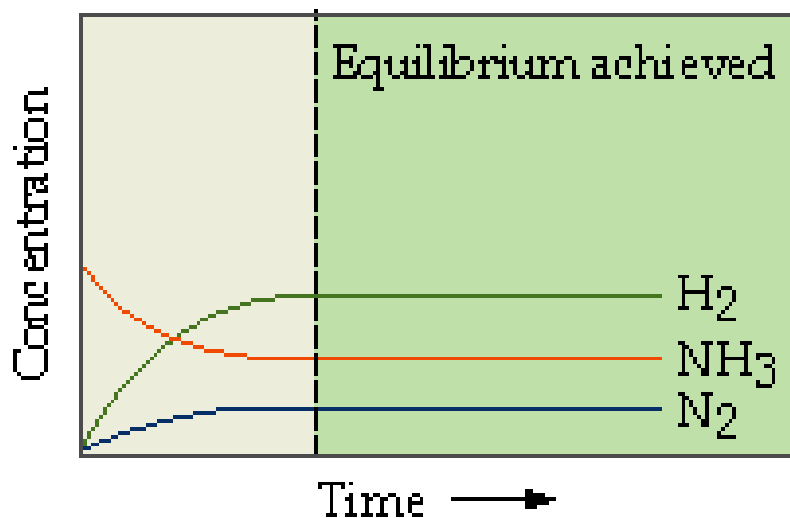
$$K_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} = 64$$



$$K_c = \frac{[\text{H}_2][\text{I}_2]}{[\text{HI}]^2} = \frac{1}{64}$$



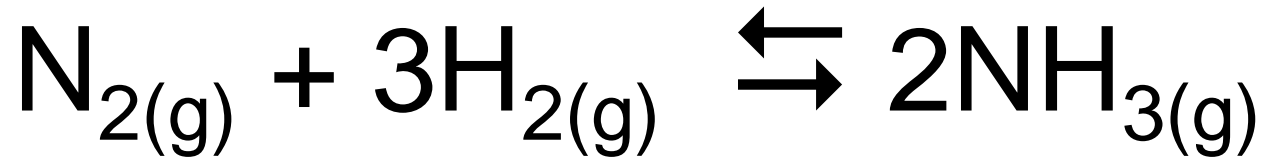
(a)



(b)

**En el equilibrio,
partiendo de
sólo H_2 y N_2 ó
sólo de NH_3 ,
llegamos a las
mismas
concentraciones
a T constante.**

El Proceso Haber



- En este proceso se sintetiza amoníaco a alta presión
- En el equilibrio, los 3 componentes se encuentran en el reactor, partiendo de los reactivos solos ó el producto solo

Constante de equilibrio K_c

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

- La constante de equilibrio depende de la estequiometría de la reacción, NO del mecanismo de reacción.

Para la reacción a 230°C, con todos gases:



En el equilibrio se encontró que las concentraciones eran

$[\text{NO}] = 0.0542\text{M}$ $[\text{O}_2] = 0.127\text{M}$ $[\text{NO}_2] = 15.5\text{M}$.

$K_c??$

$$K_c = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{NO}]^2 [\text{O}_2]}$$

$$K_c = \frac{[15.5]^2}{[0.0542]^2 [0.127]}$$

K_c sin considerar Estados de referencia

K_c se obtuvo de K_p

6.44 x 10⁵ mol/L

K_c considerando los estados de referencia

6.44 x 10⁵



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

P_A es la presión parcial de A, P_B es la presión parcial de B, etc; todas en atm.

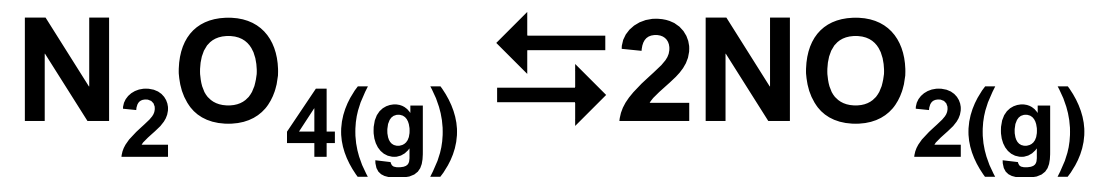
- K_c y K_p son diferentes en general, **pero no siempre.**
- La relación entre ambas es

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

- Δn es el cambio en el número de moles de gas.

$$\Delta n = n_{\text{productos}} - n_{\text{reactantes}}$$

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



- $\Delta n = 2 - 1 = 1$

- Entonces

- $K_p = K_c(RT)$



$$K_c = 4.08 \times 10^{-3}$$

$$K_p??$$

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

$$\Delta n = 3 - 2 = 1$$

$$K_p = 4.08 \times 10^{-3} \times (0.08205 \times 1000)^1$$

$$0.335$$

Magnitud de las constantes de Equilibrio

- Cuando K_c es muy grande el numerador es mucho más grande que el denominador.
- El equilibrio está desplazado hacia la derecha

$$K = \frac{[\text{productos}]}{[\text{reactivos}]}$$

- Cuando la constante de equilibrio es muy pequeña, el equilibrio está desplazado hacia los reactivos.
- $K \gg 1$ Productos Favorecidos.
- $K \ll 1$ Reactivos favorecidos.

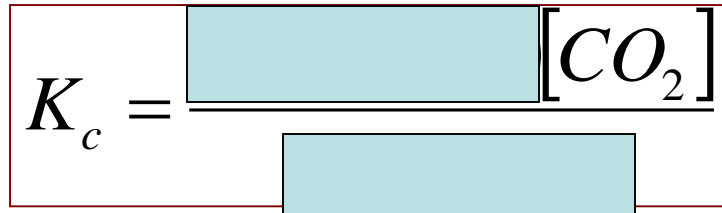
Equilibrio Heterogéneo

Reacciones Químicas con
Sustancias en equilibrio en
diferentes fases



- La concentración de un líquido ó un sólido puro es constante

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



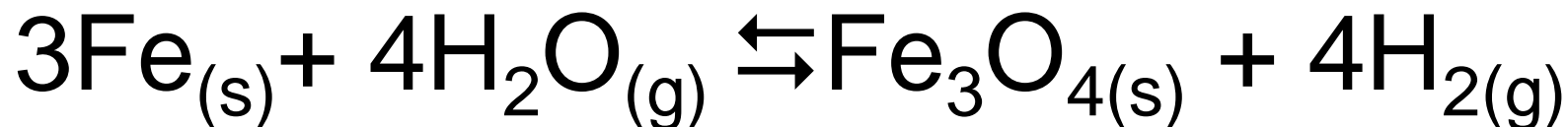
The diagram shows the equilibrium constant expression $K_c = \frac{[\text{CaO}][\text{CO}_2]}{[\text{CaCO}_3]}$ enclosed in a red rectangular box. The concentration terms are represented by light blue rectangular boxes: $[\text{CaO}]$ and $[\text{CO}_2]$ are in the numerator, and $[\text{CaCO}_3]$ is in the denominator. The $[\text{CO}_2]$ term is written as $[CO_2]$ in the diagram.

- **NO SE INCLUYEN** las concentraciones de sólidos ó líquidos puros

$$K'_c = K_c \frac{\text{constante 2}}{\text{constante 1}} = [CO_2]$$

Esta ecuación muestra que a una dada temperatura, existe un equilibrio $CaO, CaCO_3$, y CO_2 que a T constante lleva a la misma concentración de CO_2 en el equilibrio. Los sólidos puros y los líquidos puros DEBEN estar presentes para que se establezca el equilibrio.

- Escriba K_c y K_p para las siguientes reacciones:



$$K_c = \frac{\cancel{[\text{Fe}_3\text{O}_4]} [\text{H}_2]^4}{\cancel{[\text{Fe}]^3} [\text{H}_2\text{O}]^4} = \frac{[\text{H}_2]^4}{[\text{H}_2\text{O}]^4}$$

$$K_p = \frac{\cancel{P_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^1} (P_{\text{H}_2}^4)}{\cancel{P_{\text{Fe}}^3} (P_{\text{H}_2\text{O}}^4)} = \frac{P_{\text{H}_2}^4}{P_{\text{H}_2\text{O}}^4}$$

Calculando Constantes de Equilibrio

- Las concentraciones de reactivos y productos en el equilibrio son desconocidas
- Si una concentración es conocida se pueden calcular las otras conociendo la estequiometría de la reacción.

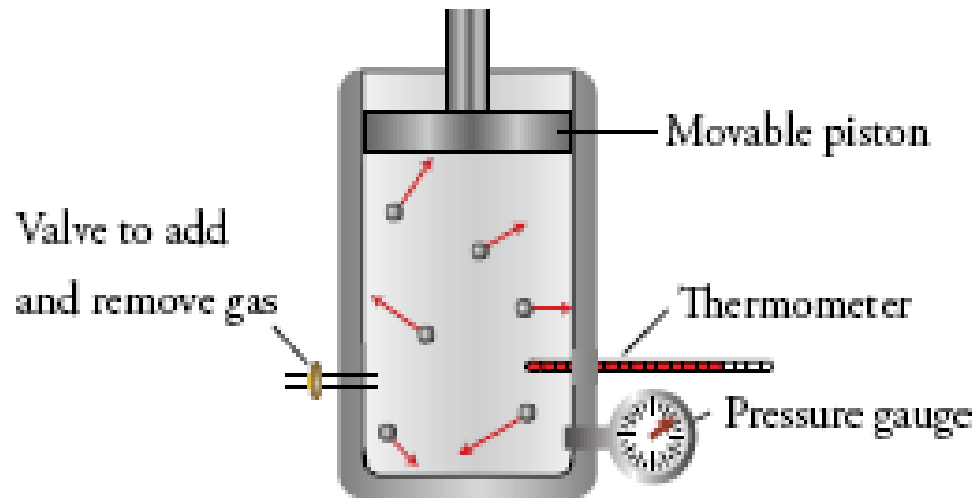
Concentraciones en el Equilibrio

$$\begin{array}{r} + \text{ Concentración Inicial} \\ \text{Cambio en la concentración} \\ \hline \text{Concentración en el Equilibrio} \end{array}$$

Procedimiento



En cierto volumen se colocan 2 moles de H_2 y 2 moles de I_2 . Sabiendo que hay 3,5 moles en equilibrio de HI calcule las cantidades de los reactivos en el equilibrio.



1) Diseñamos la tabla con una columna para cada componente e hileras para las condiciones iniciales, el cambio delta (Δ) y las condiciones en el equilibrio.

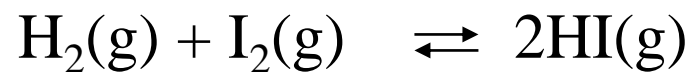


	H_2	I_2	2HI
C.I.			
Δ			
C.E			

2) Completamos con lo que sabemos

***HI es un producto, es 0 como C.I.**

***En el equilibrio existen 3.50 moles de HI**



	H_2	I_2	2HI
C.I.	2.0	2.0	0
Δ			+3.50
C.F.			3.50

3) Ahora utilizamos la estequiometría para calcular el resto



	H_2	I_2	2HI
C.I.	2.0	2.0	0
Δ	-1.75		+3.50
C.F.			3.50

$$\frac{3.50 \text{ mol HI}}{2 \text{ mol HI}} \times \frac{1 \text{ mol H}_2}{1 \text{ mol H}_2} = 1.75 \text{ mol H}_2$$

El cambio ó Δ de H_2 es **NEGATIVO**, se consumió para dar HI



	H_2	I_2	2HI
C.I.	2.0	2.0	0
Δ	-1.75	-1.75	+3.50
C.F.			3.50

$$\frac{3.50 \text{ mol HI}}{2 \text{ mol HI}} \times \frac{1 \text{ mol I}_2}{1 \text{ mol I}_2} = \mathbf{1.75 \text{ mol I}_2}$$

Como la estequiometría de H_2 es 1 a 1 con I_2 , se consumió lo mismo de I_2 que de H_2 .

Finalmente, calculamos las C.F.



	H ₂	I ₂	2HI
C.I.	2.0	2.0	0
Δ	-1.75	-1.75	+3.50
C.F.	0.25	0.25	3.50

Las cantidades en rojo se usan para calcular K_c.

$$K_c = \frac{(\text{HI})^2}{(\text{H}_2) (\text{I}_2)} = \frac{(3.50)^2}{(0.25) (0.25)} = \mathbf{196}$$

En este caso K_c no tiene unidades, sea que consideremos los estados de referencia o no, porque $\Delta n=0$!!

Entonces $K_c = K_p = K_{ter}$



0.01219 moles de SO_3 gas en un vaso de 2.0 L se calientan a 1000K. En el equilibrio el vaso contiene 0.00487 moles de SO_3 .

- A) Calcule las presiones parciales de $\text{SO}_2(\text{g})$ y $\text{O}_2(\text{g})$.
B) Calcule K_{eq} .

1)Primero calculamos las presiones iniciales y finales del reactivo.

$$PV = nRT$$

$$P = 0.01219(0.8206)(1000) / (2.0) = 0.500 \text{ atm}$$

Esta es la presión inicial de SO₃ gas.

	2SO ₃	2SO ₂	O ₂
C.I.	0.500	0	0
Δ			
C.F.			

$$P = nRT/V$$

$$P = 0.00487(0.8206)(1000) / (2.0) = 0.200 \text{ atm}$$

Esta es la presión de SO_3 gas en el equilibrio

	2SO_3	2SO_2	O_2
C.I.	0.500		
Δ			
C.F. Equilibrio	0.200		

2)Completamos la tabla, con el cambio en concentración de reactivo



	2SO_3	2SO_2	O_2
C.I.	.500		
Δ	-.300		
C.F.	.200		

3) Utilizamos las relaciones estequiométricas para completar la tabla

Note la relación 2:2 de SO_3 y SO_2 .

Note la relación 2:1 ratio de SO_3 y O_2 .

	2SO_3	2SO_2	O_2
initial	.500	0	0
Δ	-.300	+.300	+.150
finish	.200	.300	.150

$$k_{eq} = \frac{[.300]^2 [.150]}{[.200]^2} = .338$$

4) Escribimos la constante de equilibrio y resolvemos para obtenerla



Aplicaciones de K

La magnitud de K nos dice cuánto procede la reacción.

Mirando la constante podemos predecir

1. Dirección de la reacción
2. Calcular las concentraciones de reactivos y productos en el equilibrio

Cociente de Reacción (Q)

- Es la relación de productos y reactivos, con el mismo formato que la constante de equilibrio, en cualquier situación que no es la del equilibrio (C.I ó tiempo de cambio)
- Nos permite predecir hacia dónde irá la reacción.

I) Calcule Q como K



II) Compare Q y K

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

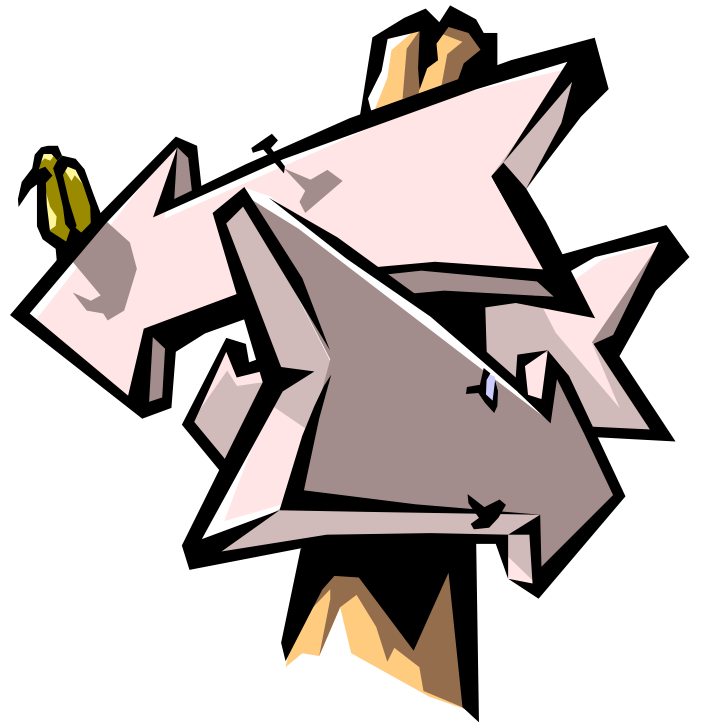
Cociente de Reacción (Q)

- $Q=K$ en el equilibrio
- $Q>K$ reacción va a la izquierda
(reactivos)
- $Q<K$ reacción va a la derecha
(productos)

Dirección de una Reacción

Etapa 1: Calcule el cociente de reacción Q_c

Etapa 2: Compare Q_c a K_c



caso 1: $Q_c > K_c$

Numerador grande

Demasiado producto!



caso 2: $Q_c = K_c$

En el equilibrio

caso 3: $Q_c < K_c$

Denominador grande

Demasiados reactivos!





- Tenemos inicialmente 0.249 mol N_2 , 3.21×10^{-2} mol H_2 y 6.42×10^{-4} mol NH_3 en un vaso de 3.50 L a 200°C . Si K_c es 0.65 a esta temperatura, decida si el sistema está en el equilibrio. Si no, prediga en qué dirección progresará la reacción.

Concentraciones iniciales:

$$[N_2]_0 = \frac{0.249 \text{ mol}}{3.50 \text{ L}} = 0.0711 \text{ M}$$

$$[H_2]_0 = \frac{3.21 \times 10^{-2} \text{ mol}}{3.50 \text{ L}} = 9.17 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$[NH_3]_0 = \frac{6.42 \times 10^{-4} \text{ mol}}{3.50 \text{ L}} = 1.83 \times 10^{-4} \text{ M}$$



$$Q_c = \frac{[\text{NH}_3]_0^2}{[\text{N}_2]_0 [\text{H}_2]_0^3}$$

$$K_c = 0.65$$

$$Q_c = \frac{(1.83 \times 10^{-4})^2}{(0.0711)(9.17 \times 10^{-3})^3} = 0.611$$

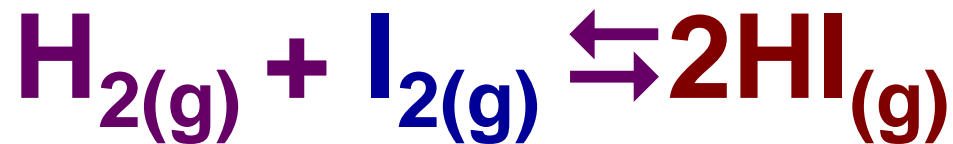
Q_c es más chica que K_c . Hay demasiados reactivos, la reacción progresa hacia la derecha. Q_c y K_c se reportan considerando la división por los estados de referencia

Cálculo de las concentraciones en el Equilibrio

- A menudo sólo K_c y las concentraciones iniciales son conocidas.
- Se pueden obtener entonces las concentraciones en el equilibrio

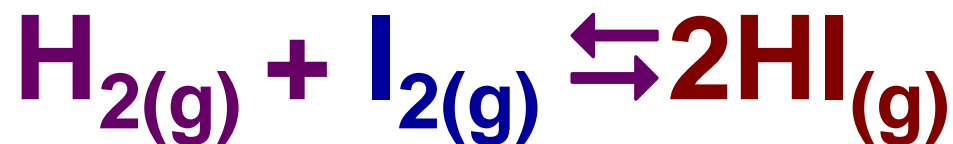


- 0.500 mol H_2 y 0.500 mol I_2 se colocaron en un recipiente de 1.00L de acero inoxidable a 430°C . Calcule las concentraciones de H_2 , I_2 , and HI en el equilibrio si $K_c = 54.3$ a esa temperatura.



Molaridad inicial (M)			
Cambio (M)			
Equilibrio (M)			

Comencemos poniendo los datos en la tabla



	H ₂	I ₂	2HI
C. I. (M)	0.500 M	0.500 M	0
Δ (M)	-x	-x	2x
C.F. (M)	0.500-x	0.500-x	2x

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]}$$

$$54.3 = \frac{(2x)^2}{(0.500 - x)(0.500 - x)}$$

$$\sqrt{54.3} = \sqrt{\frac{(2x)^2}{(0.500 - x)(0.500 - x)}}$$

$$7.37 = \frac{2x}{0.500 - x} \quad \text{or } x = 0.393M$$

**Incluyamos x en los cálculos de las
C.F.**

En el equilibrio las concentraciones son:

- $[H_2] = (0.500 - 0.393) = 0.107M$
- $[I_2] = (0.500 - 0.393) = 0.107M$
- $[HI] = 2(0.393) = 0.786M$
- Las respuestas se pueden chequear calculando K_c con estas concentraciones.

Principio de Le Chatelier's

- Si se introduce una perturbación en un sistema en equilibrio, el equilibrio se modificará en el sentido de volver al estado de equilibrio.
- **Perturbación** puede ser un cambio en :
 - **temperatura**
 - **presión**
 - **Concentración de uno o varios componentes**

Δ en concentración de Productos ó Reactivos

- *Agregando una sustancia a un sistema en equilibrio, la reacción consumirá el compuesto agregado.*
- *Removiendo una sustancia de un sistema en equilibrio, la reacción generará más del compuesto removido.*

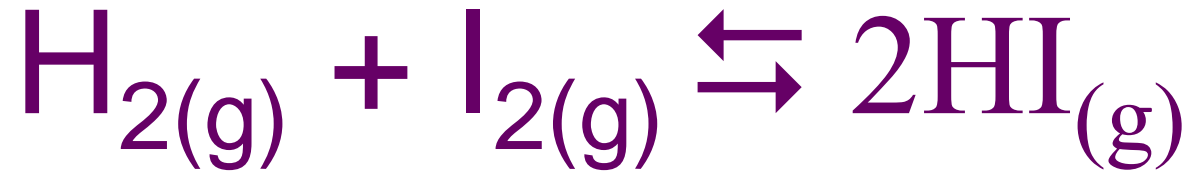
Efectos de Volumen y Presión

- Reducir el volumen (a T constante) causará un corrimiento en la reacción que reduzca el número de moles de gas en el sistema.

Para esta reacción



- Reducir el volumen favorece qué dirección de la reacción química?
- *Desplazamiento hacia los reactivos, donde hay menor número de moles*



- Cambiar Presión ó Volumen
qué tipo de cambio genera en
esta reacción?
- Ninguno, no hay cambio.
- Cambiar concentraciones sí
genera cambio

Efecto del cambio de Temperatura

- K_{eq} siempre cambia con el cambio de temperatura, pero se mantiene IGUAL cuando presiones ó concentraciones cambian.
- La entalpía de la reacción juega un rol fundamental en cómo el cambio de T afecta el equilibrio.

Cuando la temperatura aumenta la reacción se realiza en la dirección en que absorbe calor.

- **Endotérmica:** + signo de ΔH (derecha)

Reactivos + calor \rightleftharpoons Productos

- **Exotérmica:** - signo de ΔH (izquierda)

Reactivos \rightleftharpoons Productos + calor

El proceso Haber $\Delta H_{\text{rxn}} = -48.5 \text{ KJ/mol}$



<u>Perturbación</u>	<u>Resultado</u>
$\uparrow[\text{N}_2]$	\rightarrow más producto
$\uparrow[\text{NH}_3]$	\leftarrow menos producto
$\uparrow P$	\rightarrow más producto
$\uparrow T$	\leftarrow menos producto

...hmmm, el proceso Haber requiere alta temperatura (menos producto!) y alta presión (más producto); Porqué?? **CINETICA**