

EQUILIBRIO QUÍMICO

QUÍMICA GENERAL E INORGÁNICA

FACULTAD DE INGENIERÍA
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES
UNIVERSIDAD NACIONAL DE CUYO



Equilibrios homogéneos

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

Para el equilibrio:
$$N_2O_{4(g)} \rightleftharpoons 2NO_{2(g)}$$

$$K_c = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]}$$

$$K_c = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]}$$
 $K_p = \frac{(P_{NO_2})^2}{(P_{N_2}O_4)}$

Equilibrios heterogéneos

Las sustancias en equilibrio están en fases distintas y dan origen a equilibrios heterogéneos.

$$CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$$

En este sistema interviene un gas en equilibrio con dos sólidos. Su expresión de equilibrio:

$$Kc = \frac{[CaO][CO_2]}{[CaCO_3]}$$

 $Kc = \frac{[CaO][CO_2]}{[CaCO_2]}$ ¿Cómo se expresa la concentración de una sustancia pura, sea ésta Líquida o sólida?

$$\frac{Densidad}{MM} = \frac{g/cm^3}{g/mol} = \frac{mol}{cm^3}$$

La concentración efectiva de un sólido o líquido puro es una constante

$$Kc = \frac{constante \ 1[CO_2]}{constante \ 2}$$
 $Kc \frac{constante \ 2}{constante \ 1} = [CO_2]$ $Kc = [CO_2]$

$$Kc \frac{constante\ 2}{constante\ 1} = [CO_2]$$

$$Kc = [CO_2]$$

Podemos generalizar:

Si un sólido puro o un líquido puro participa en un equilibrio heterogéneo, su concentración **no** se incluye en la expresión de equilibrio para la reacción

$$K_p = \frac{(P_{NO_2})^2}{(P_{N_2}O_4)}$$

Equilibrios heterogéneos

$$CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$$

$$Kc = [CO_2]$$

$$Kp = (PCO_2)$$

$$PbCl_2(s) \ge Pb^{2+}(ac) + 2Cl^{-}(ac)$$

$$Kc = \frac{[Pb^{2+}][Cl^{-}]^{2}}{PbCl_{2}}$$
 $Kc = [Pb^{2+}][Cl^{-}]^{2}$

$$CO_2(s) + H_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2O(l)$$

$$Kc = \frac{[CO]}{[CO_2][H_2]}$$
 $Kp = \frac{(P_{CO})}{(P_{CO2})(P_{H2})}$

$$SnO_2(s) + 2CO(g) \rightleftharpoons Sn(s) + 2CO_2(g)$$

$$Kc = \frac{[CO_2]^2}{[CO]^2}$$
 $Kp = \frac{(P_{CO2})^2}{(P_{CO})^2}$



Aplicaciones de la Keq

Predicción del sentido de la reacción hasta alcanzar el equilibrio.

$$H_2(g) + I_2(g) \implies 2HI(g)$$
 a 448° C $Keq = 50,5$

 $Kc = 50.5 = \frac{(P_{HI})^2}{(P_{I2}, P_{H2})}$

0,02 mol de HI; 0,01 mol de H $_2$ y 0,03 mol de I $_2$ a 448°C en recipiente de 2L

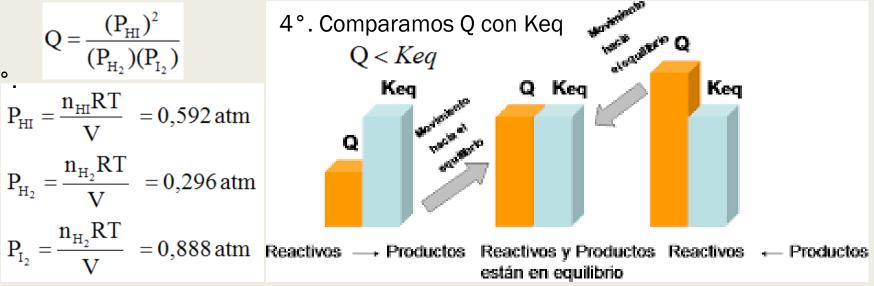
1°. Calculamos el cociente de reacción Q

$$Q = \frac{(P_{HI})^2}{(P_{H_2})(P_{I_2})}$$

 $Q = \frac{(P_{HI})^{2}}{(P_{H_{2}})(P_{I_{2}})}$ $P_{HI} = \frac{n_{HI}RT}{V} = 0,592 \text{ atm}$

$$P_{H_2} = \frac{n_{H_2}RT}{V} = 0,296 \text{ atm}$$

$$P_{I_2} = \frac{n_{H_2} R I}{V} = 0.888 \text{ atm}$$



$$Q = \frac{(P_{HI})^2}{(P_{H_2})(P_{I_2})} = \frac{(0.592)^2}{(0.296)(0.888)} = 1.3$$



• Calculo de concentraciones y/o presiones de reactivos y productos en el equilibrio.

$$H_2(g) + I_2(g) \implies 2HI(g)$$
 a 448° C $Keq = 50,5$

matraz de 1L: 1 mol de H $_2$ y 2 mol de I $_2$ a 448°C

$$P_{H_2} = \frac{n_{H_2}RT}{V} = 59,19 \text{ atm}$$

$$P_{I_2} = \frac{n_{H_2}RT}{V} = 118,4 \text{ atm}$$

Condiciones	PH _{2(g)} atm	I _{2(g)} atm	HI _(g) atm
Inicial	59,19	118,4	0
Cambio	-X	-X	+2x
Equilibrio	59,19-x	118,4-x	2x

$$Keq = \frac{(P_{HI})^2}{(P_{HI})(P_{LI})} = \frac{(2x)^2}{(59,19-x)(118,4-x)} = 50.5$$
 $x_1 = 137.6$; $x_2 = 55.3$

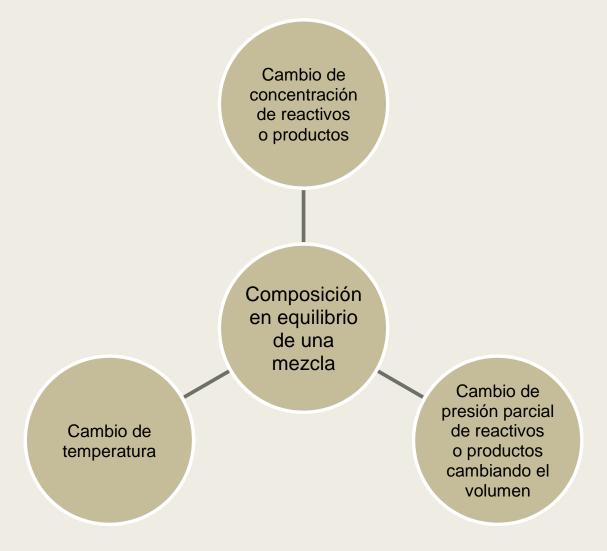
$$P_{HI} = 2x = 110,6 \text{ atm}$$

 $P_{H_2} = (59,19 - x) = 3,85 \text{ atm}$
 $P_{I_2} = (118,4 - x) = 63,1 \text{ atm}$



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.



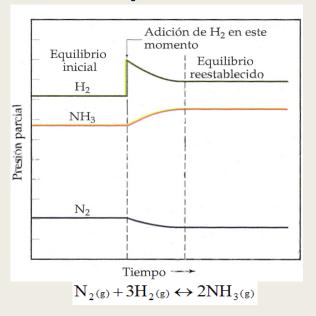


Principio de Le Châtelier

• Efecto de 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

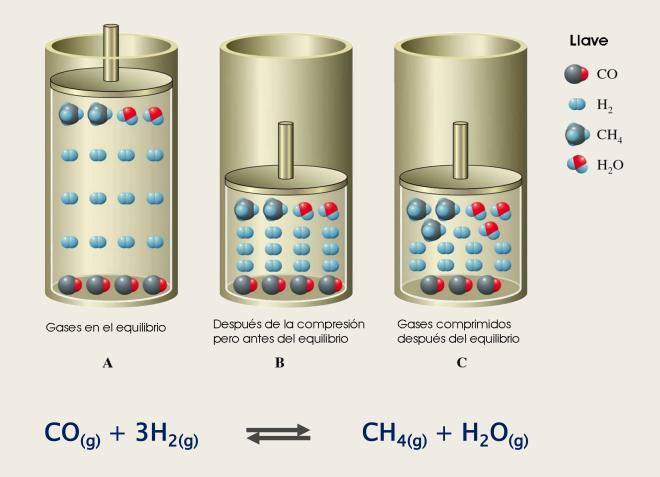


Cambios de volumen y de presión

$$N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \leftrightarrow 2NH_{3(g)}$$

- 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 tel 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 de los cambios de temperatura

La **temperatura cambia el valor de Keq** de casi todas las reacciones a diferencia de los cambios de P, V y C que sólo *desplazan* el equilibrio.

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

Una manera sencilla de analizar el efecto de la temperatura aplicando el Principio de Le Châtellier es consiste en tratar el calor como si fuera una especie química: En una reacción endotérmica, podemos considerar al calor como un reactivo. En una reacción exotérmica, podemos considerar al calor como un producto.

Endotérmica: Reactivos + calor

→ Productos

Exotérmica: Reactivos → Productos + calor

Cuando la temperatura aumenta, el equilibrio se desplaza en el sentido que absorbe calor

Endotérmica: un incremento de T hace que K aumente

Exotérmica: un incremento de T hace que K disminuya

Efecto de catalizadores

Un catalizador incrementa la rapidez con la que se alcanza el equilibrio, pero no modifica la composición de la mezcla en equilibrio.

No provocan cambios ni efectos sobre las concentraciones de equilibrio.

No afectan ni cambian la constante de equilibrio sólo establecen más rápido o más lento dicho equilibrio.

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.



EJEMPLO

Para la siguiente reacción en equilibrio:

4 HCl (g) + O_2 (g) \rightleftharpoons 2 H_2O (g) + 2 Cl_2 (g) (Reacción endotérmica) Justifica cuál es el efecto sobre la concentración del HCl en el equilibrio en los siguientes casos:

- a. aumentar [O₂]
- b. disminuir [H₂O]
- c. aumentar el volumen
- d. reducir la temperatura
- e. añadir un gas inerte como He
- f. introducir un catalizador

