



UNCUYO
UNIVERSIDAD
NACIONAL DE CUYO



**FACULTAD
DE INGENIERÍA**

CINÉTICA QUÍMICA



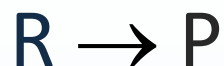
Cinética química

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.

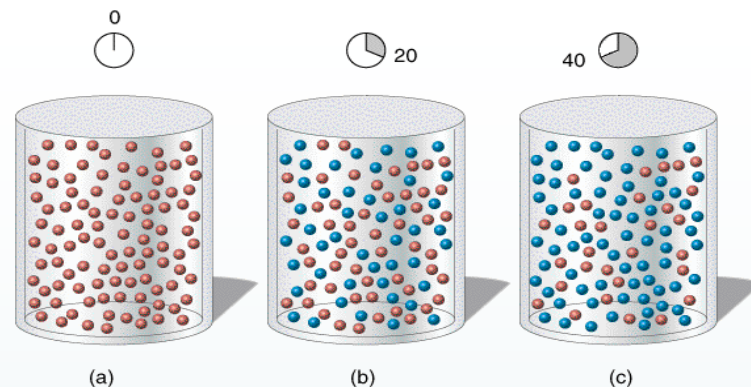
La cinética química es de crucial importancia en ámbitos científicos y tecnológicos con implicaciones económicas, industriales y medioambientales.



REACTIVOS → PRODUCTOS

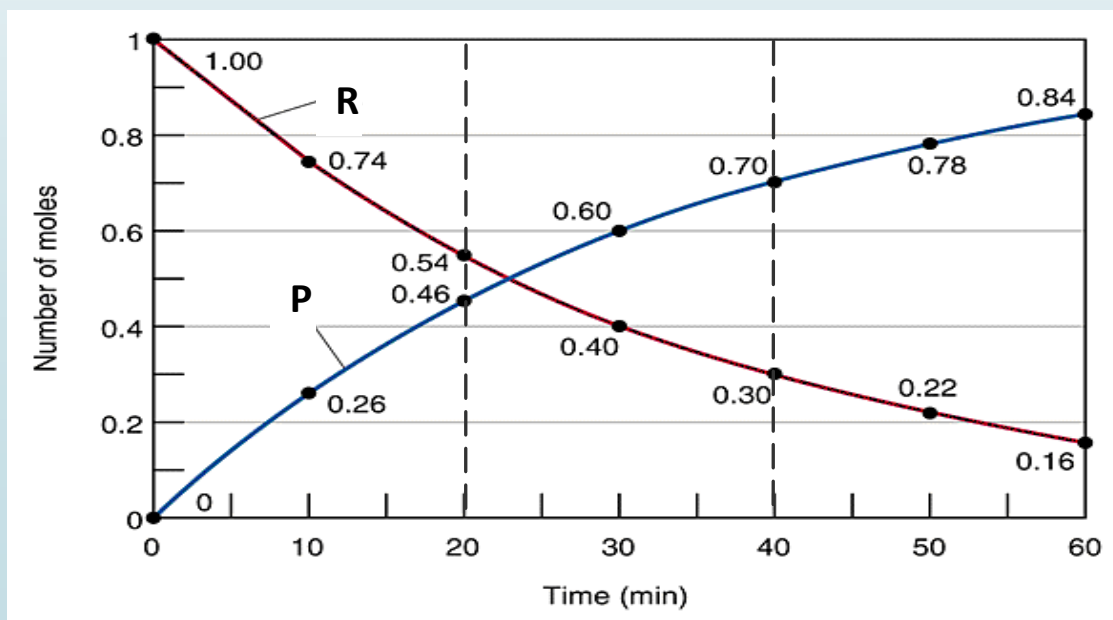


Velocidad de reacción: Cambio en la concentración de los reactivos y/o productos por unidad de tiempo.



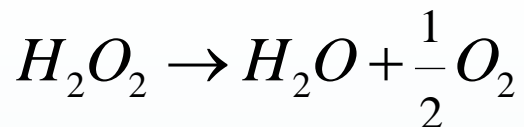
$$\text{Velocidad media R} = -\frac{\Delta[R]}{\Delta t} = -\frac{[R] \text{ en } t_2 - [R] \text{ en } t_1}{t_2 - t_1}$$

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



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

EJEMPLO: Descomposición del H_2O_2



En ese intervalo de tiempo	tiempo (s)	$[H_2O_2]$ (M)	$[H_2O]$ (M)	$[O_2]$ (M)
	$\left[\begin{array}{c} 0 \\ 400 \end{array} \right.$	$\left[\begin{array}{c} 2,32 \\ 1,72 \end{array} \right.$	$\left[\begin{array}{c} 0 \\ 0,60 \end{array} \right.$	$\left[\begin{array}{c} 0 \\ 0,30 \end{array} \right.$

Velocidad única de
Reacción promedio:

$$\begin{aligned} - \frac{\Delta[H_2O_2]}{\Delta t} &= \frac{\Delta[H_2O]}{\Delta t} = \frac{1}{1/2} \frac{\Delta[O_2]}{\Delta t} \\ - \frac{(1,72 - 2,32) \text{ M}}{400 \text{ s}} &= \frac{(0,60 - 0) \text{ M}}{400 \text{ s}} = \frac{1}{1/2} \frac{(0,30 - 0) \text{ M}}{400 \text{ s}} \\ 0,0015 \text{ M/s} &= 0,0015 \text{ M/s} = 0,0015 \text{ M/s} \end{aligned}$$

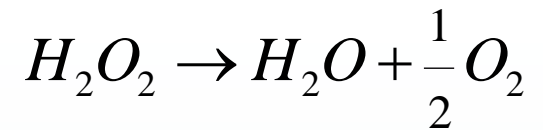
Cada segundo que pasa:

la concentración de H_2O_2 **disminuye** $1 \times 0,0015 \text{ mol/l}$

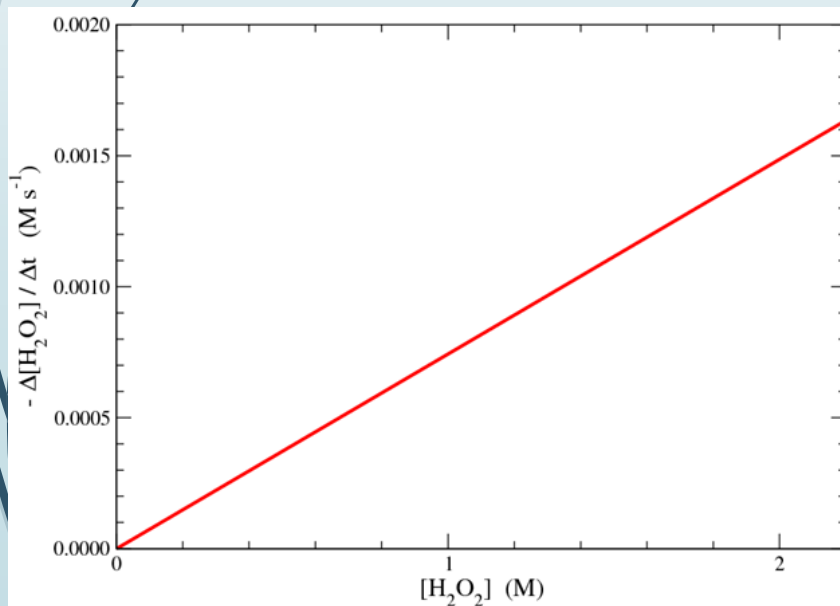
la concentración de H_2O **aumenta** $1 \times 0,0015 \text{ mol/l}$

la concentración de O_2 **aumenta** $1/2 \times 0,0015 \text{ mol/l}$

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			

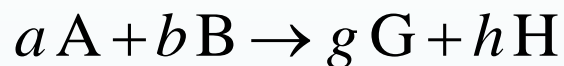


Se relacionan a través de una pendiente

Ecuación cinética

$$v = k [H_2O_2]$$

En general:



En un intervalo de tiempo se calcula la Velocidad Única Promedio:

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

En intervalos pequeños, se calcula la Velocidad Instantánea:

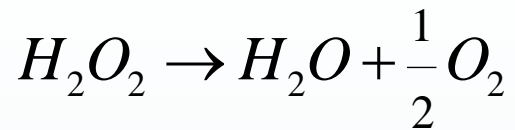
$$\Delta t \rightarrow 0$$

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

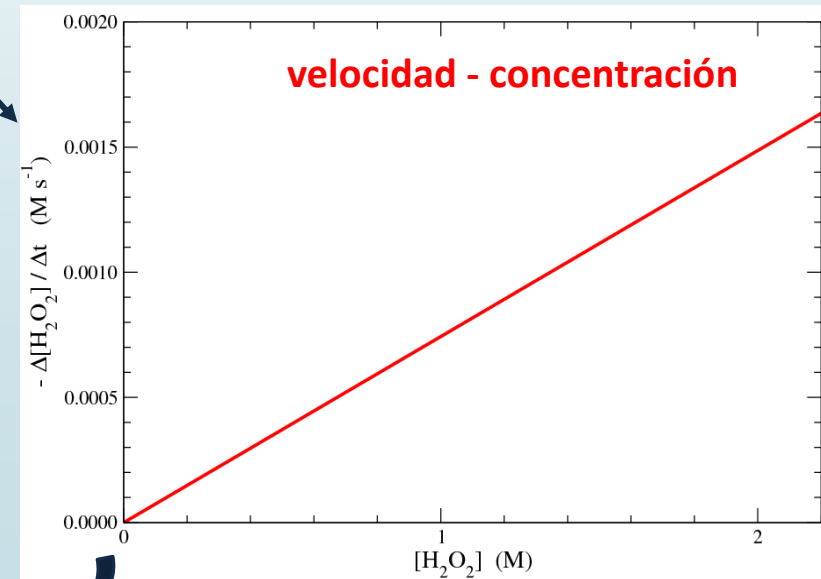
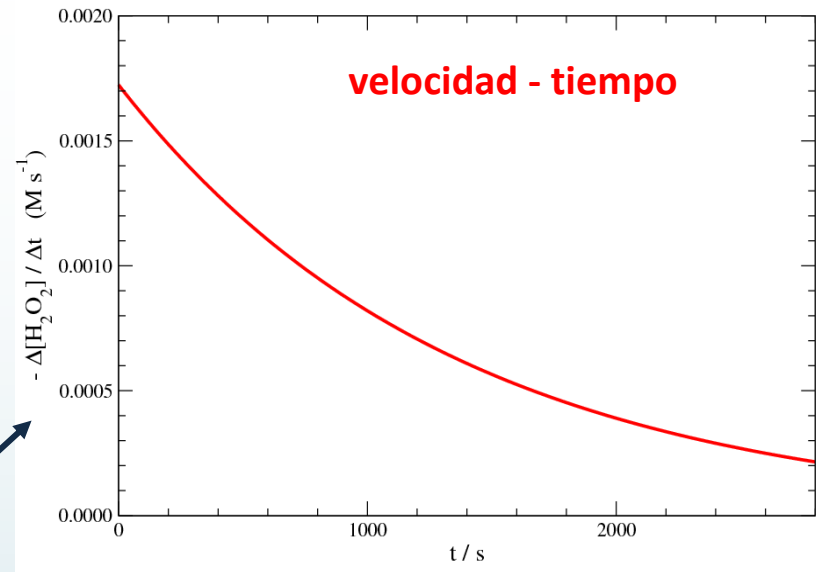
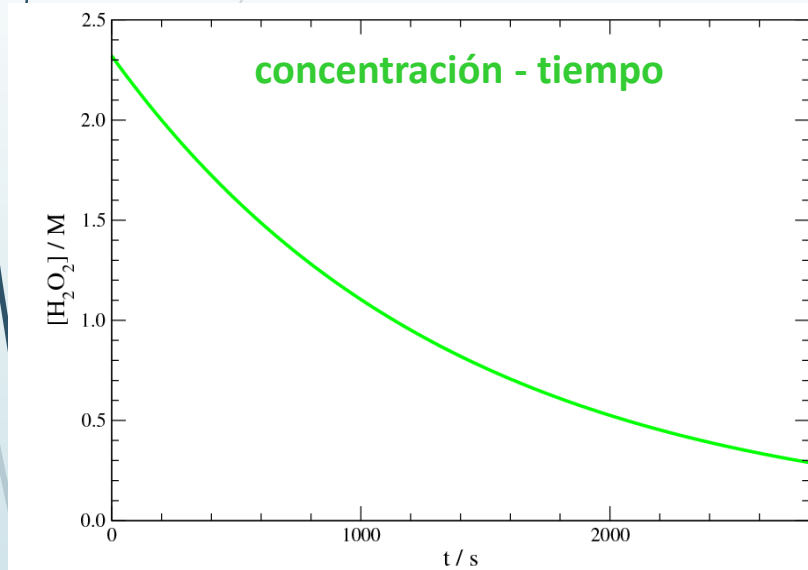


ECUACIÓN CINÉTICA

Descomposición del H_2O_2



Medida directa:



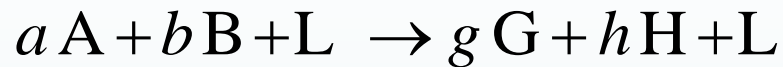
en intervalos infinitesimales

Ecuación cinética

$$v = k [H_2O_2]$$

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.



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

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 :

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

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

para B constante :

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

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

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

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	$4,4 \cdot 10^{-4}$
2	0,02	0,01	$8,8 \cdot 10^{-4}$
3	0,02	0,02	$35,2 \cdot 10^{-4}$

¿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 cómo cambian 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.

$$\left. \begin{array}{l} v = k[A]^m \\ v = \frac{d[A]}{dt} \end{array} \right\} -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^m \rightarrow [A] = f(t)$$


Método Integral

Orden Cero

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

Primer Orden

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

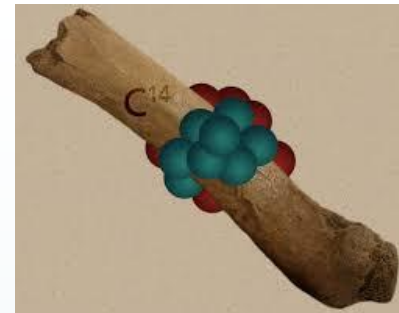
Segundo Orden

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

Tiempo de Vida Media

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:

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

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

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

Reacciones de primer orden:

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

$$k t_{1/2} = \ln 2 ;$$

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

Reacciones de segundo orden:

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

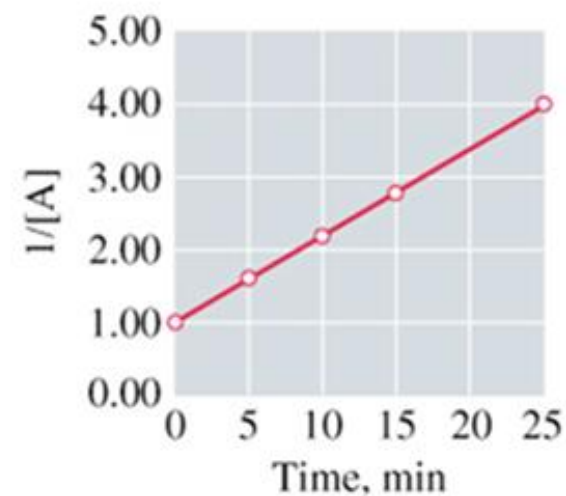
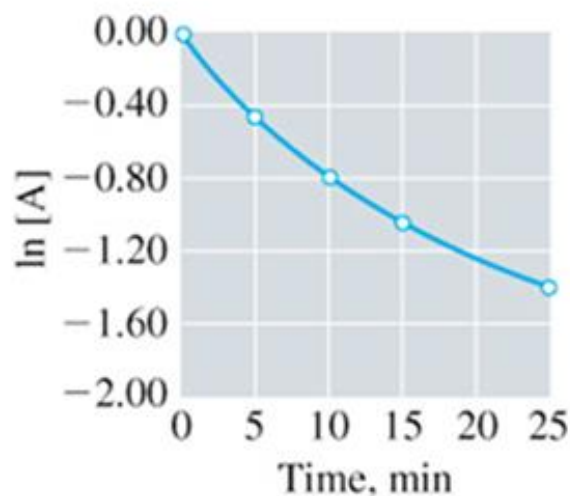
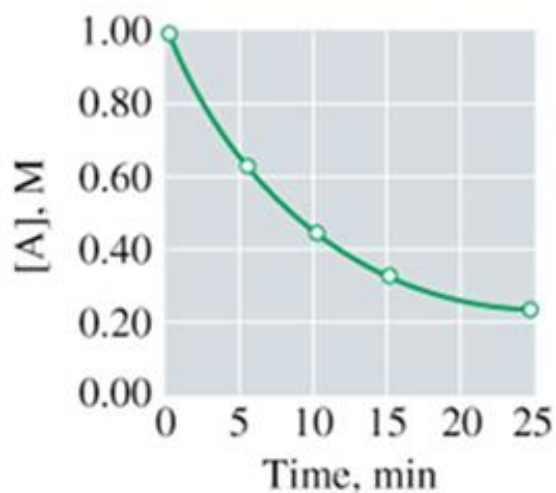
$$k t_{1/2} = \frac{1}{[A]_0} ;$$

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

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



EJERCICIO GUÍA DE TRABAJOS PRÁCTICOS

Los datos siguientes se obtuvieron para la descomposición del dióxido de nitrógeno en fase gaseosa a 300 °C, $2\text{NO}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$

Tiempo (s)	[NO ₂] (M)
0,0	0,01000
50,0	0,00787
100,0	0,00649
200,0	0,00481
300,0	0,00380

- Utilizando el método integrado (gráfico) indique el orden de reacción y exprese la ecuación de velocidad.
- En base a la ecuación de velocidad hallada, calcule la constante de velocidad con sus correspondientes unidades.

Factores que influyen en las velocidades de reacción



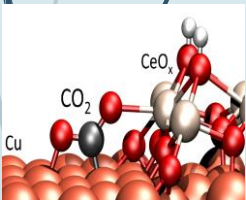
- ***La naturaleza misma de los reactivos:*** Afecta la ruptura y formación de nuevos enlaces que se dan lugar durante la reacción.



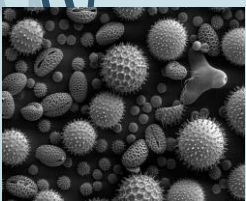
- ***La concentración de los reactivos:*** La mayoría de las reacciones químicas avanzan con más rapidez si se aumenta la concentración de uno o más de los reactivos.



- ***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.

MODELOS TEÓRICOS EN CINÉTICA QUÍMICA

► Teoría de colisiones

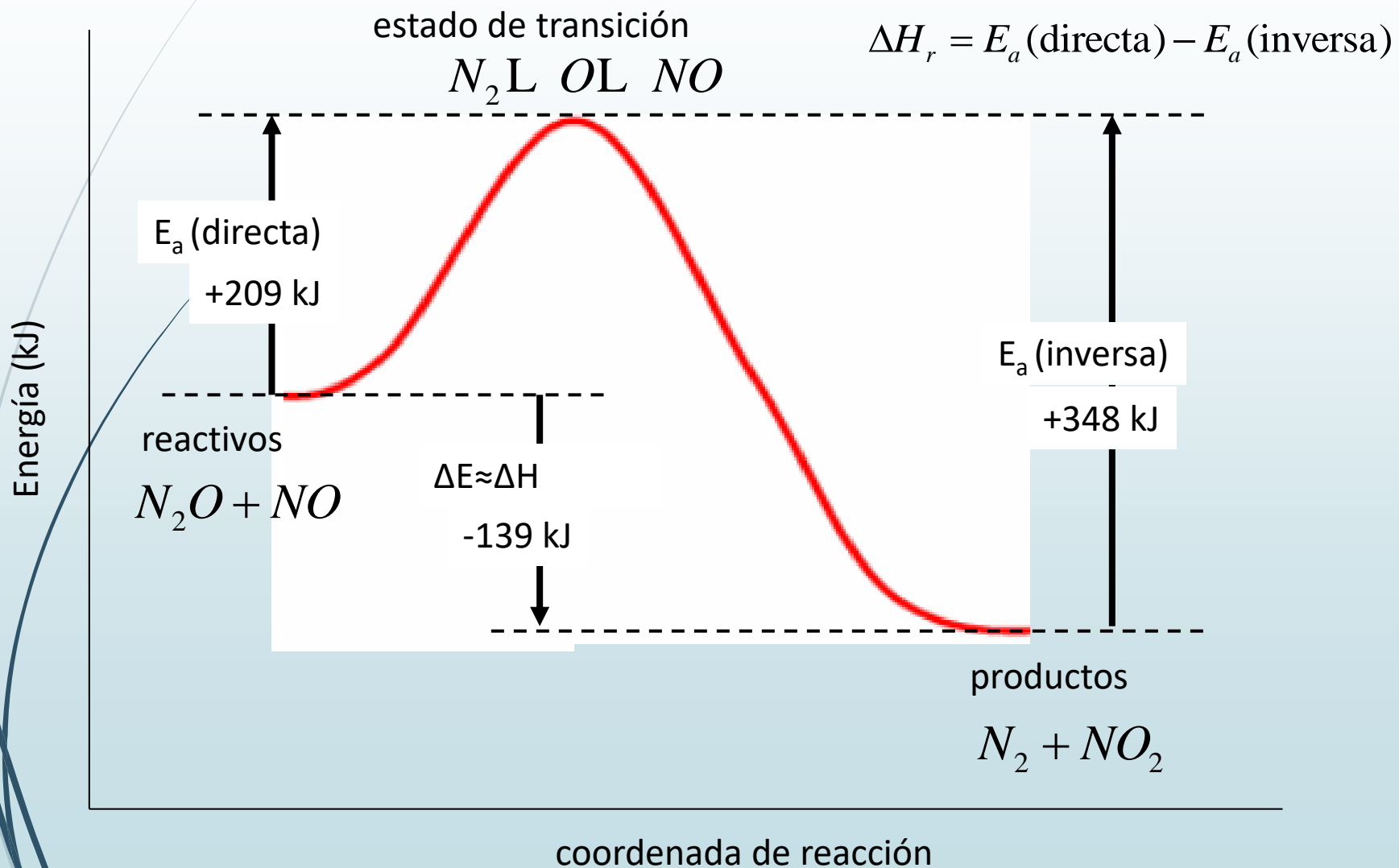
- **Las moléculas chocan entre sí**
 - En gases, la frecuencia de colisiones es del orden de 10^{30} colisiones/seg.
 - Si todas las colisiones fueran efectivas, las velocidades de reacción serían altísimas, del orden de 10^6 M/s, en la realidad son mucho menores. Sólo los choques entre moléculas bien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

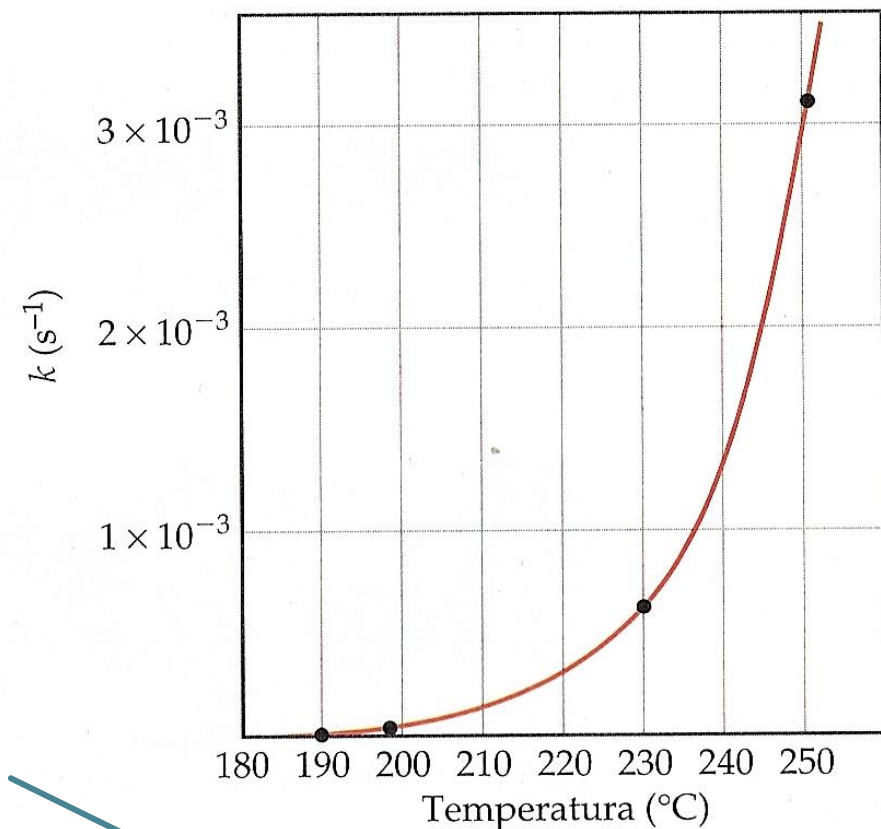
- En los choques efectivos se forma una especie hipotética, el **complejo activado**, que está en un estado transitorio llamado **estado de transición**, que se descompone, dando lugar a los productos o bien restituyendo a los reactivos.
- La diferencia de energía entre el estado de transición y los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



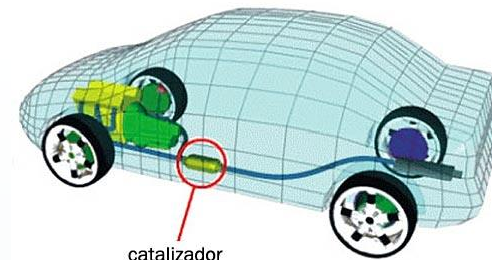
$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

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

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. (rearrreglo de átomos; colisión entre moléculas)
 - **Molecularidad:** número de moléculas que participan como reactivo en un paso elemental. (reacción unimolecular, bimolecular, termolecular)
 - 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**.

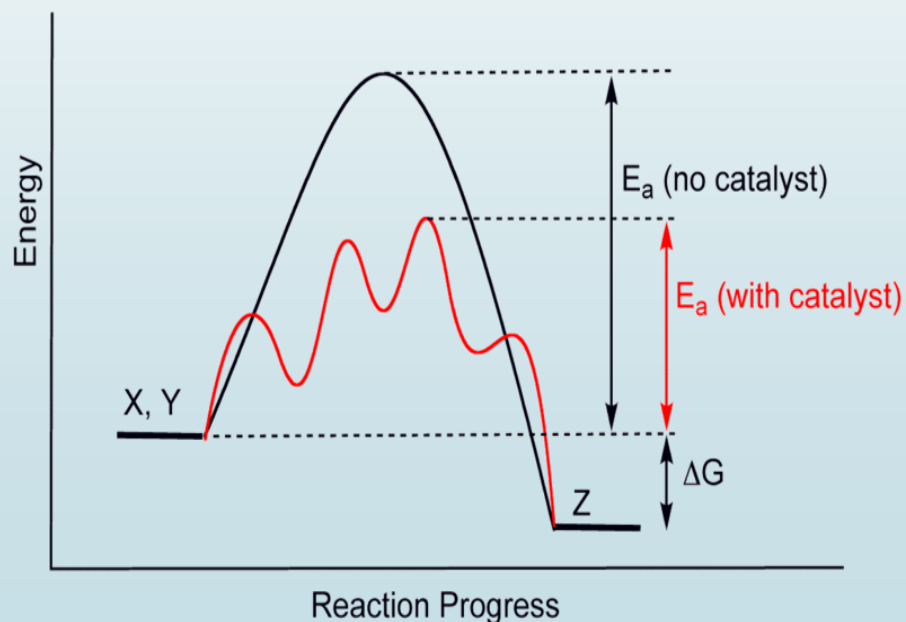
Catálisis



El término catalizador fue introducido por J. J. Berzelius en 1835, para referirse a cualquier sustancia que, con su mera presencia provoca reacciones químicas que, de otro modo, no ocurrirían. Más tarde, en 1902 W. Ostwald dió una definición más ajustada y definió un catalizador como una sustancia que cambia la velocidad de una reacción química sin ser modificada por el proceso.

En 1981, finalmente, la definición aceptada por la IUPAC es la siguiente: “un catalizador es aquella sustancia que incrementa la velocidad de la reacción sin alterar las condiciones termodinámicas de la misma; el proceso se denomina catálisis y la reacción en que está involucrado un catalizador se denomina reacción catalizada”.

Los catalizadores disminuyen la energía de activación proporcionando un camino alternativo. Se clasifican como homogéneos y heterogéneos.

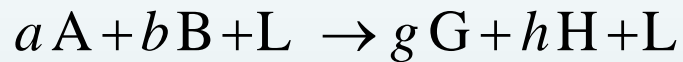




EQUILIBRIO QUÍMICO

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



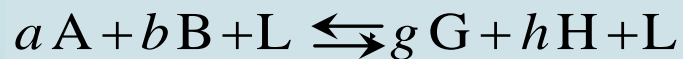
$$v = k [A]^m [B]^n L$$

m+n: orden de
reacción



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

En el equilibrio:



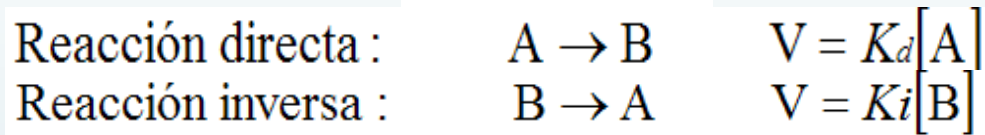
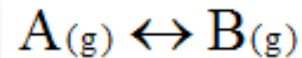
$$v = k [A]^a [B]^b$$

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

Equilibrio químico

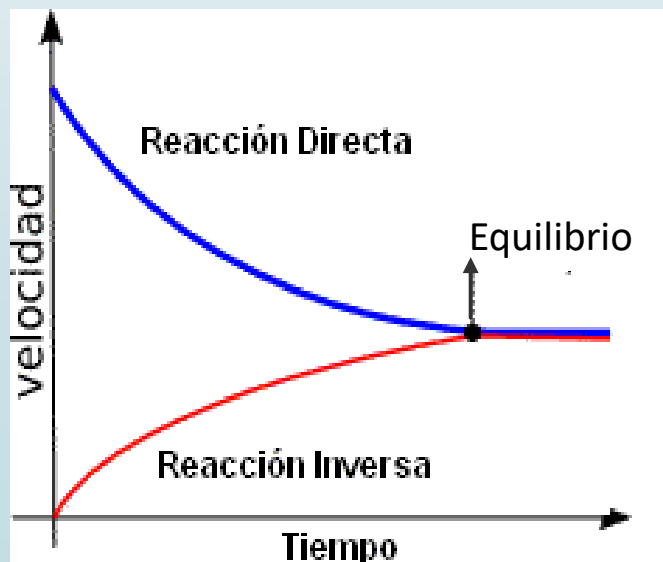
Concepto: condición en la cual las **concentraciones de reactivos y productos** en un **sistema cerrado** se mantienen **constantes** con el tiempo, sin cambio visible del sistema.

Considerando reacciones reversibles y elementales, es posible plantear:



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

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

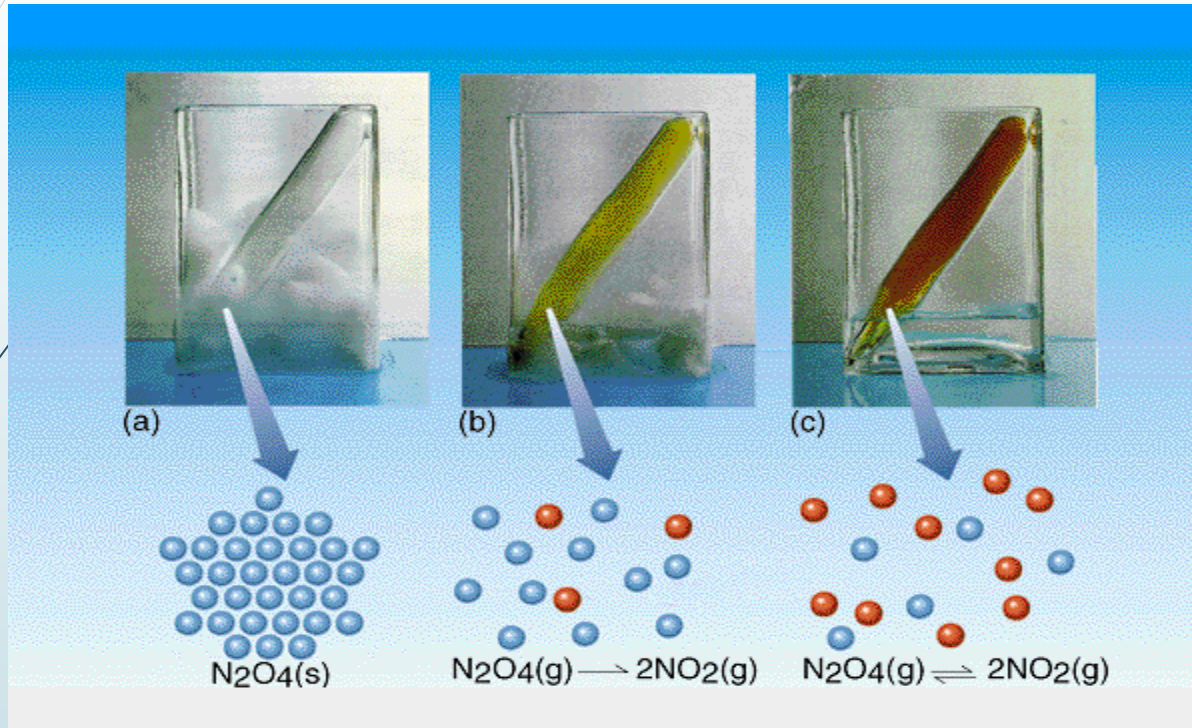


$$\text{Reacción directa :} \quad V = K_d \frac{P_A}{RT}$$

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

Ejemplo de equilibrio químico

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

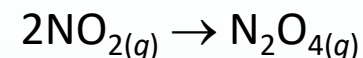
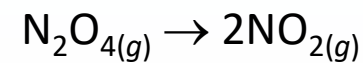


N_2O_4 congelado
es incoloro

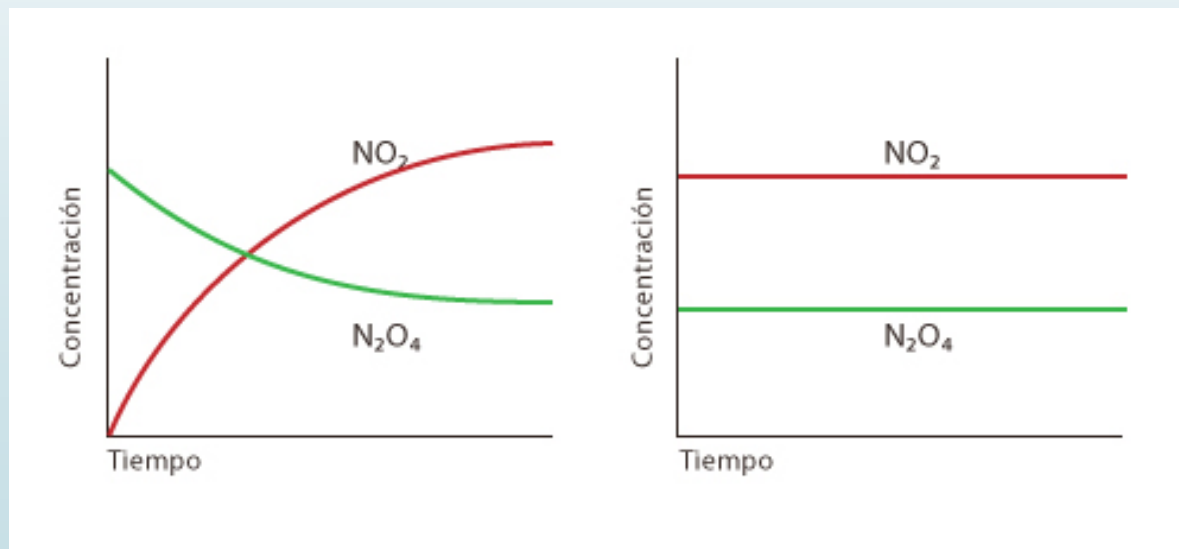
A temperatura
ambiente el N_2O_4
se descompone
en NO_2 (marrón)

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.



Las concentraciones permanecen constantes y las velocidades directa e inversa son iguales.

DETERMINACIÓN DE LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO



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}

Ley de acción de masas.
Guldberg y Waage,
1864.

(Expresión de equilibrio)

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

CONSTANTES DE EQUILIBRIO K_p y K_c

Ecuación general 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, de acuerdo con la ecuación:

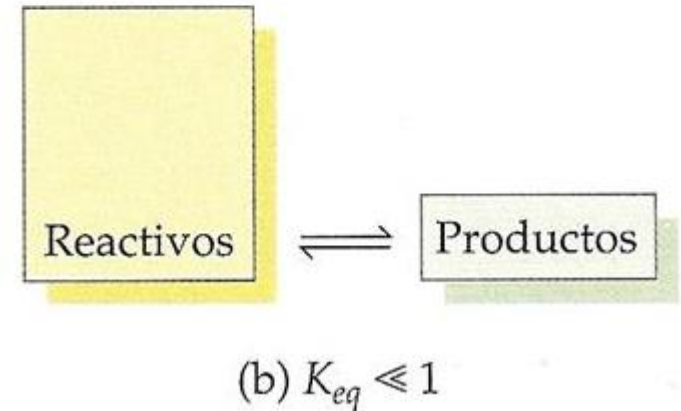
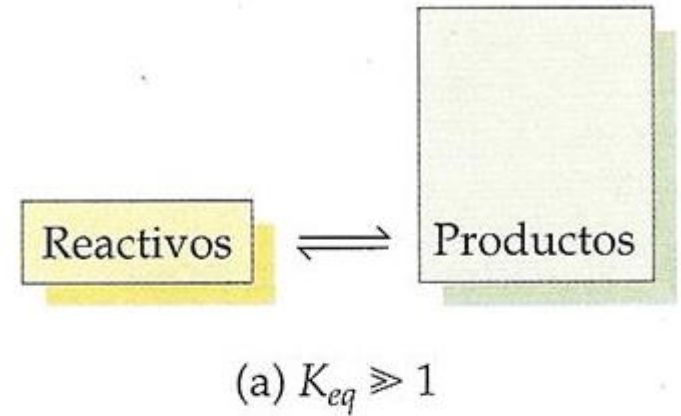
$$\ln k = -\frac{\Delta H^0}{R} \left(\frac{1}{T} \right) \quad \text{Ecuación de van't Hoff}$$

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.



$$Kp = \frac{(P_{\text{NO}_2})^2}{P_{\text{N}_2\text{O}_4}} \quad \text{o} \quad Kc = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]}$$



suponiendo comportamiento de gas ideal

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

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

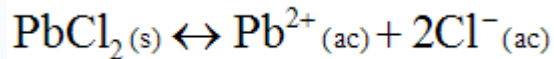
$$Kp = \frac{P_B^b}{P_A^a}$$

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

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

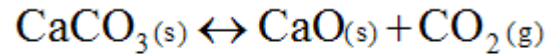
Equilibrios heterogéneos

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, $a = P/P^0$, simplificada en ecuaciones a $a = P$.
 - Para un soluto en una solución ideal, $a = M/M^0$, simplificada en ecuaciones a $a = M$.
 - Para un sólido o líquido puro, $a = 1$

$$M = C = []$$

- Las K de equilibrio son adimensionales.

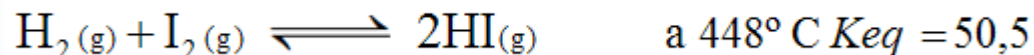
Ejemplo :

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

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

Aplicaciones

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



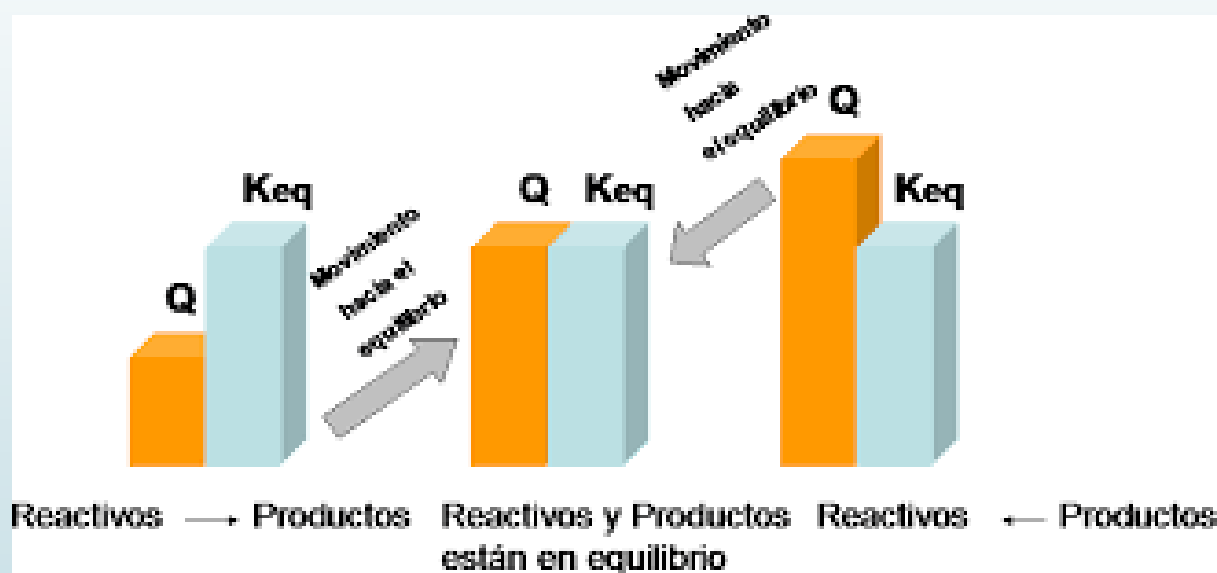
$\left\{ \begin{array}{l} 0,02 \text{ mol de HI; } 0,01 \text{ mol de H}_2 \text{ y } 0,03 \text{ mol de I}_2 \\ \text{a } 448^\circ \text{C en recipiente de 2L} \end{array} \right.$

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

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

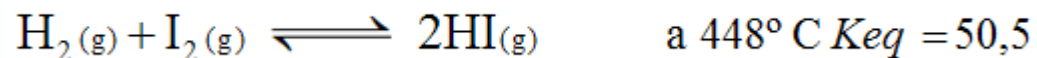
$$P_{\text{I}_2} = \frac{n_{\text{I}_2}RT}{V} = 0,888 \text{ atm}$$

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



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

- Cálculo de concentraciones y/o presiones 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	$P_{\text{H}_{2(g)}} \text{ atm}$	$\text{I}_{2(g)} \text{ atm}$	$\text{HI}_{(g)} \text{ atm}$
Inicial	59,19	118,4	0
Cambio	-x	-x	+2x
Equilibrio	59,19 - x	118,4 - x	2x

$$K_{eq} = \frac{(P_{\text{HI}})^2}{(P_{\text{H}_2})(P_{\text{I}_2})} = \frac{(2x)^2}{(59,19 - x)(118,4 - x)} = 50,5 \quad \left. \vphantom{\frac{(2x)^2}{(59,19 - x)(118,4 - x)}} \right\} x = 137,6 \text{ o } 55,3$$

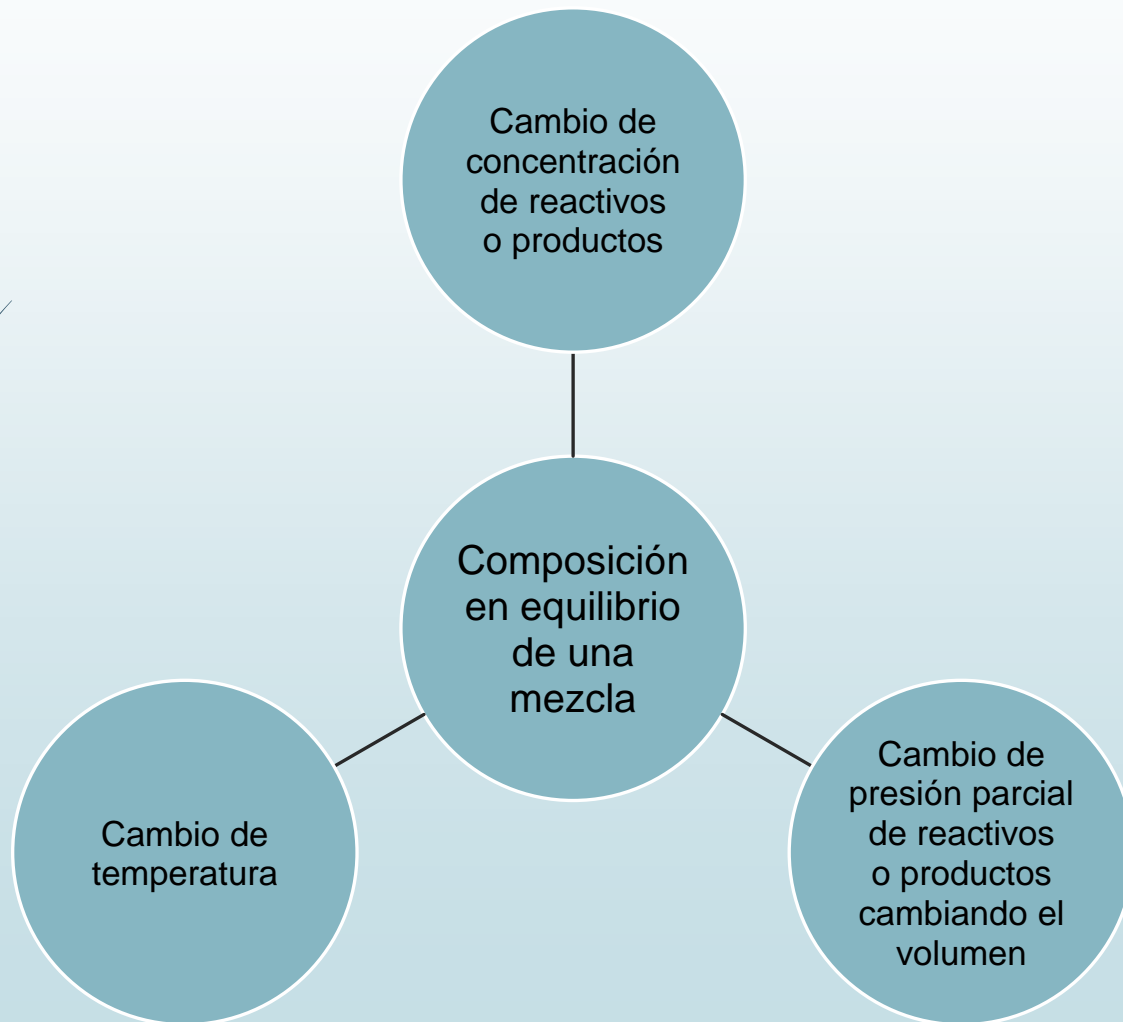
$$P_{\text{HI}} = 2x = 110,6 \text{ atm}$$

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

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

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.***

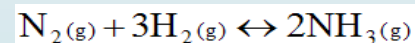
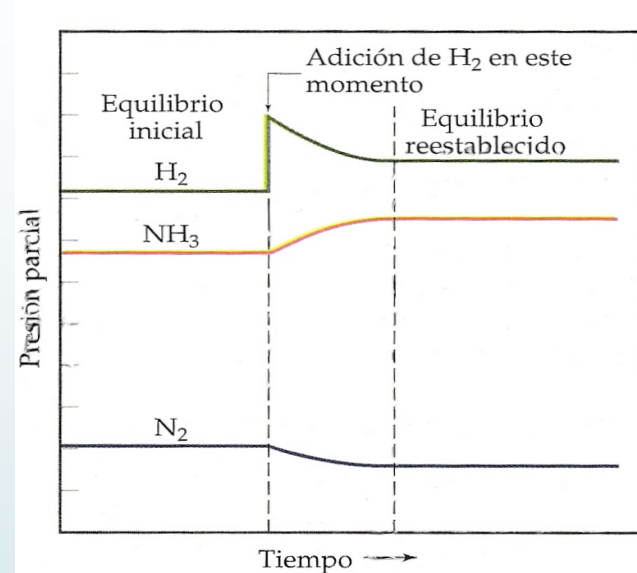


Principio de Le Châtelier

• 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

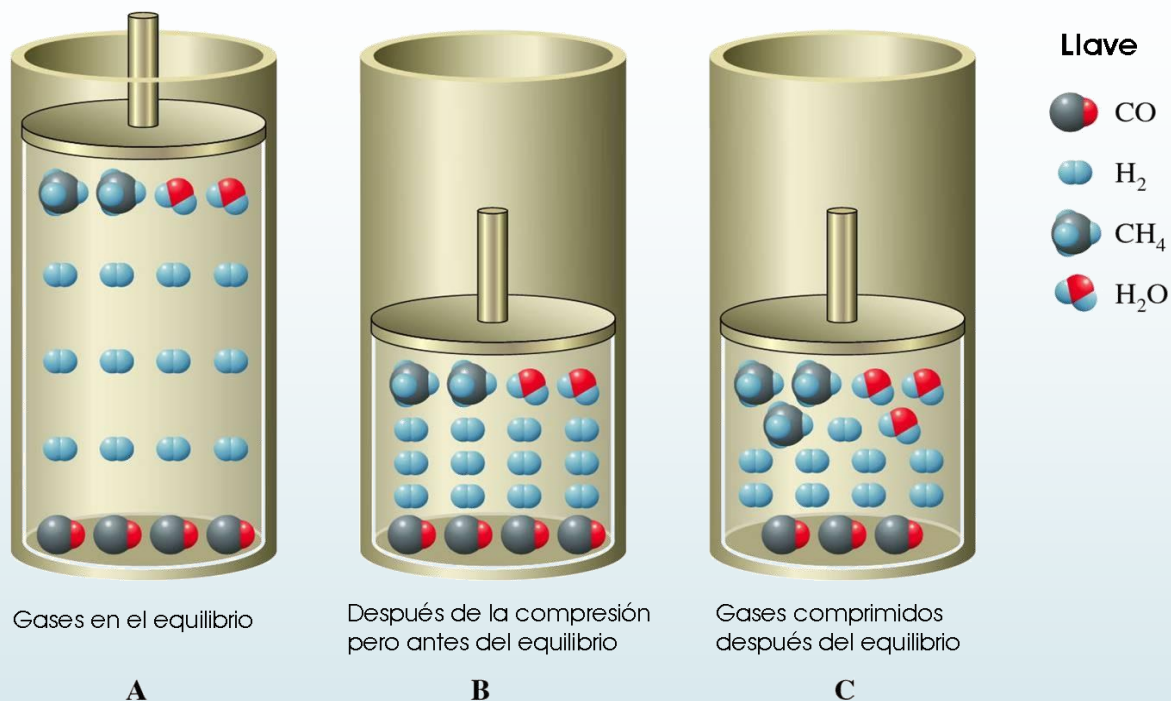


• Cambios de volumen y de presión

- 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.

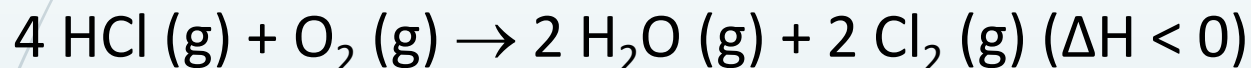


Dirección del desplazamiento

- + 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**.

EJERCICIO GUÍA DE TRABAJOS PRÁCTICOS

Para la siguiente reacción en equilibrio:



Justifica cuál es el efecto sobre la concentración del HCl en el equilibrio en los siguientes casos:

- a. aumentar $[\text{O}_2]$
- b. disminuir $[\text{H}_2\text{O}]$
- c. aumentar el volumen
- d. reducir la temperatura
- e. añadir un gas inerte como He
- f. introducir un catalizador

BIBLIOGRAFÍA

- Atkins, P. Jones, L. 2006. Principios de Química. Tercera edición. Ed. Panamericana.
- Brown, LeMay y Bursten. 1998. Química: La Ciencia Central. Séptima edición. Ed. Prentice Hall
- Chang, R. 1998. Química General. Sexta edición. Ed. Mc Graw Hill.
- Kotz, J. Treichel, M. 2003. Química y reactividad química. Quinta edición. Ed. Thomson.
- Petrucci, R. Harwood, W. Herring F. 2002. Química General. Vol. I y II. Octava edición. Ed. Prentice Hall.
- Whiten, Davis y Peck. 2015. Química General. Octava edición. Ed. Mc Graw Hill.