A thick black L-shaped frame is positioned on the left and bottom edges of the slide, framing the central text.

CINÉTICA Y EQUILIBRIO

Cinética Química

Mecanismos

***Reacciones
Químicas***

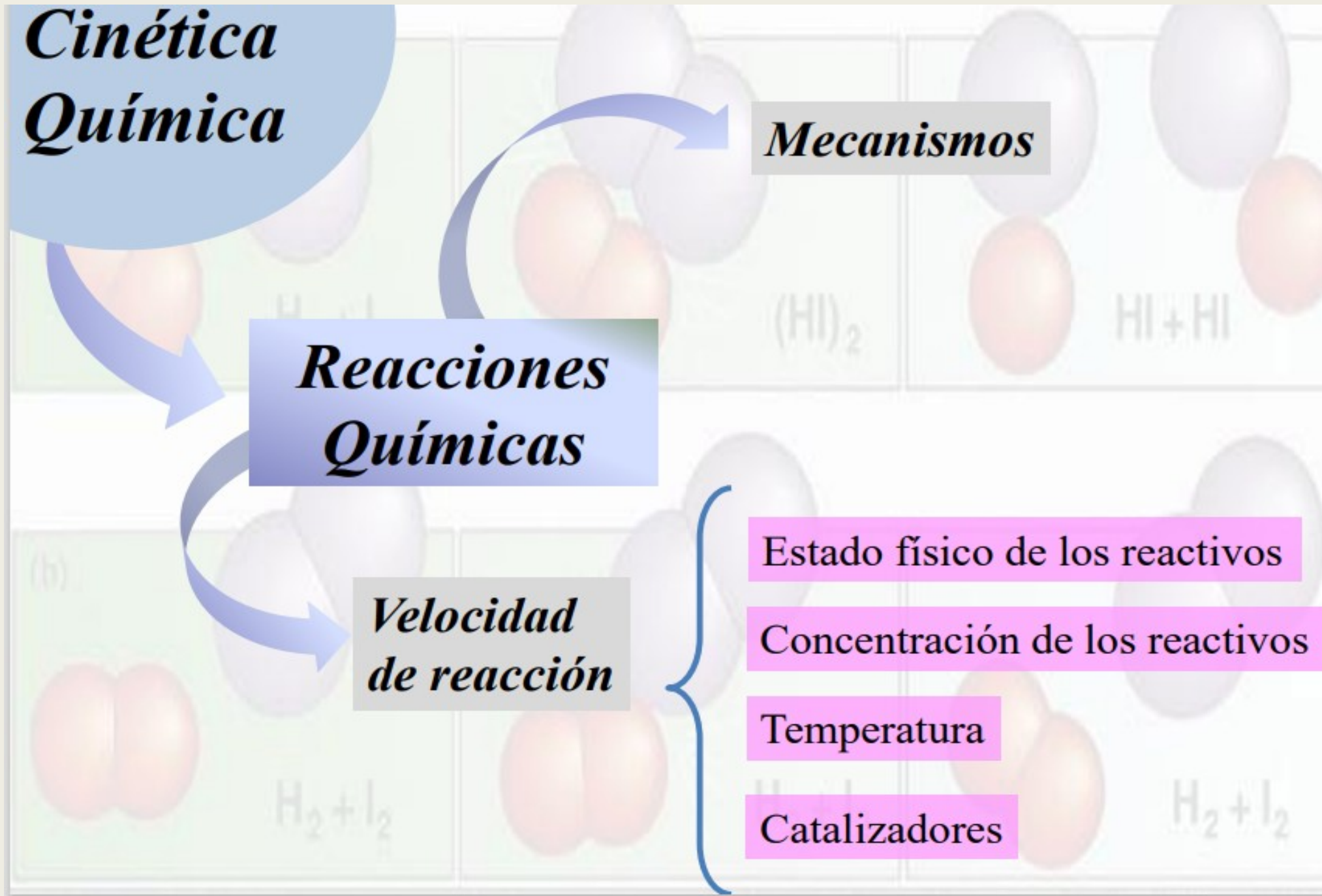
***Velocidad
de reacción***

Estado físico de los reactivos

Concentración de los reactivos

Temperatura

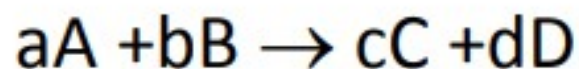
Catalizadores



- Cuando se produce una reacción química, las concentraciones de cada reactivo y producto va variando con el tiempo, hasta que se produce el equilibrio químico, en el cual las concentraciones de todas las sustancias permanecen constantes.
- La velocidad de la reacción es la derivada de la concentración de un reactivo o producto con respecto al tiempo tomada siempre como valor positivo.
- Es decir el cociente de la variación de la concentración de algún reactivo o producto por unidad de tiempo cuando los intervalos de tiempo tienden a 0.

Ley de la velocidad de reacción

- En general, la velocidad depende de las concentraciones de los reactivos siguiendo una expresión similar a la siguiente para la reacción estándar:



$$\mathbf{v = k \times [A]^n \times [B]^m}$$

- Es importante señalar que “m” y “n” no tienen porqué coincidir con los coeficientes estequiométricos “a” y “b”, sino que se determinan experimentalmente.

***Análisis de los
factores que
modifican la
velocidad de
reacción***



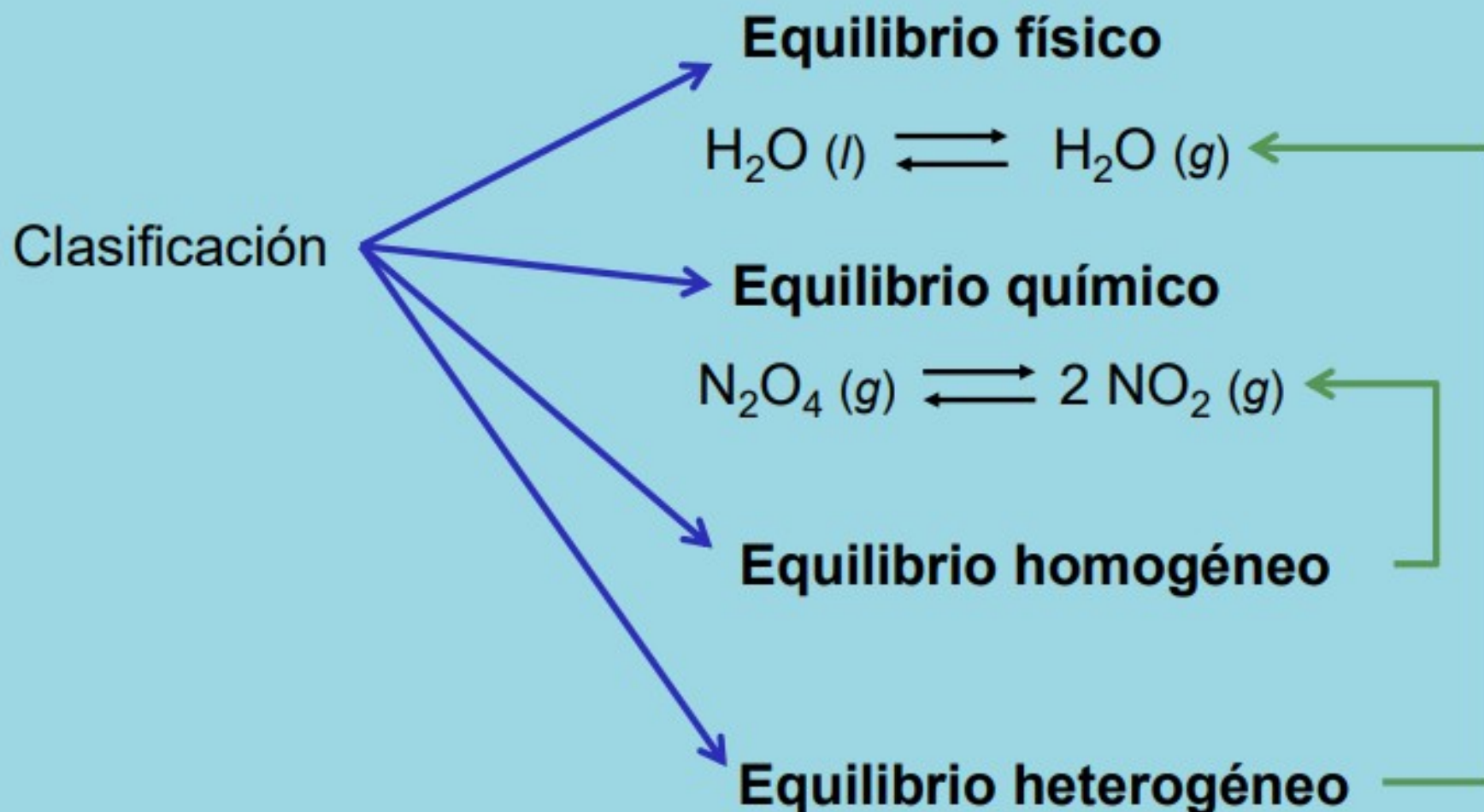
Factores que afectan a la velocidad de una reacción

- Naturaleza de las sustancias.
- Estado físico.
- Superficie de contacto o grado de pulverización (en el caso de sólidos)
- Concentración de los reactivos.
 - Al aumentar aumenta la velocidad.
- Temperatura.
 - Al aumentar aumenta la velocidad.
- Presencia de catalizadores.
 - Pueden aumentar o disminuir la velocidad.

ECUACIÓN DE ARRHENIUS

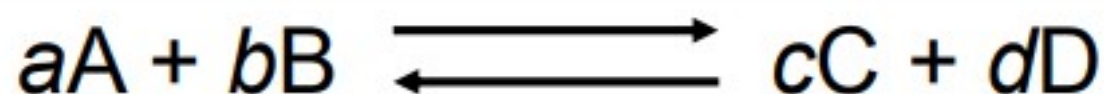
$$k = Ae^{-E_a/RT}$$

El **equilibrio** es un estado en el que no se observan cambios a medida que transcurre el tiempo.



En el equilibrio, la velocidad de la reacción directa es igual a la velocidad de la reacción inversa.

Expresión de la Constante de Equilibrio



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

- ✓ Ley de acción de masas (llamada así porque en los inicios de la química científica la concentración fue denominada masa activa).
- ✓ Las concentraciones se expresan en M.
- ✓ K está definida para una temperatura dada y es **adimensional**.
- ✓ Sólo se incluyen especies gaseosas y/o en solución. Las especies en estado sólido o líquido (sistema heterogéneo) tienen concentración constante y, por lo tanto, se integran en la constante de equilibrio.

El equilibrio está:

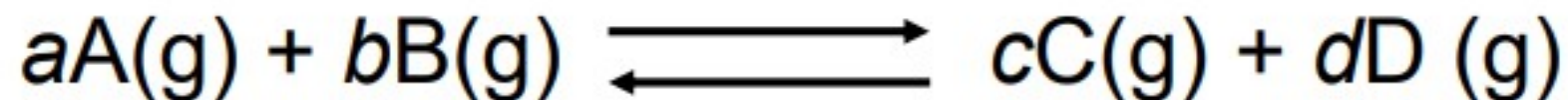
$K \ll 1$ Desplazado a la izquierda Favorece a los reactantes



$K \gg 1$ Desplazado a la derecha Favorece a los productos



Expresión de la Constante de Equilibrio



$$K_p = \frac{(p_C)^c_{eq} (p_D)^d_{eq}}{(p_A)^a_{eq} (p_B)^b_{eq}}$$

En el caso de gases, las concentraciones se pueden expresar en términos de presión parcial.

Relación entre K_c y K_p

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

$R = 0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

T en K

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

2.- Un análisis indica que hay **2,5 moles de hidrógeno**, **$1,35 \times 10^{-5}$ moles de azufre** y **8,7 moles de sulfuro de hidrógeno** en un recipiente de **12L**, para el siguiente proceso que **ha alcanzado el equilibrio a 700°C** : $2\text{H}_2 (\text{g}) + \text{S}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{S} (\text{g})$ a) calcular el K_c para la reacción; b) calcular el K_p a partir de las presiones parciales.

$$\blacksquare \quad K_c = \frac{(\text{H}_2\text{S})^2}{(\text{H}_2)^2 \cdot (\text{S}_2)}$$

Como se debe utilizar concentraciones molares debemos pasar los datos a Molaridad

$$12 \text{ L} \text{ ----- } 2,5 \text{ moles H}_2 \qquad 12 \text{ L} \text{ ----- } 1,35 \times 10^{-5} \text{ moles S}_2$$

$$1 \text{ L} \text{ ----- } x = 0,208 \text{ moles H}_2 \qquad 1 \text{ L} \text{ ----- } x = 1,125 \times 10^{-6} \text{ moles S}_2$$

$$12 \text{ L} \text{ ----- } 8,7 \text{ moles H}_2\text{S}$$

$$1 \text{ L} \text{ ----- } x = 0,725 \text{ moles H}_2\text{S}$$

$$\blacksquare K_c = \frac{(0,725)^2}{(0,208)^2 \cdot (1,125 \times 10^{-6})} \quad K_c = 10799330,21 = 1,08 \cdot 10^7$$

$$\blacksquare K_p = K_c (RT)^{\Delta n} \quad R = 0,082 \text{ atm.L/mol.K} \quad T = 700^\circ\text{C} + 273 = 973 \text{ K}$$

$$\blacksquare \Delta n = 2 \text{ moles de productos gaseosos} - 3 \text{ moles de reactivos gaseosos}$$

$$\blacksquare \Delta n = -1$$

$$\blacksquare K_p = 10799330,21 \cdot (0,082 \text{ atm.L/mol.K} \cdot 973 \text{ K})^{-1}$$

$$\blacksquare K_p = 135353,69 = 1,35 \cdot 10^5$$

Ejemplo: A una dada temperatura la constante de equilibrio (K_c) para la reacción



es 1,2. Si la concentración inicial de PCl_5 es 1,60 M, calcule las concentraciones de las especies en equilibrio.

Inicialmente	1,60 M	0,00	0,00
Cambio	- X	+ X	+ X
Equilibrio	1,60 - X	X	X

$$K_C = \frac{[\text{PCl}_3] \cdot [\text{Cl}_2]}{[\text{PCl}_5]} = 1,20 = \frac{(X) \cdot (X)}{(1,60 - X)}$$

$$= 1,20 \cdot (1,60 - X) = X^2$$

$$a \cdot X^2 + b \cdot X + c = 0 \quad \leftarrow \quad X^2 + 1,20 \cdot X - 1,92 = 0$$

$$X = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4 \cdot a \cdot c}}{2 \cdot a} \quad a = 1; b = 1,20; c = -1,92$$

$$X = \frac{-1,20 \pm \sqrt{(1,20)^2 + 4 \cdot 1,92}}{2}$$

$$X = \frac{-1,20 \pm \sqrt{(1,20)^2 + 4 \cdot 1,92}}{2}$$

$$X = 0,91$$

$$X = -2,11$$

??

$$X = 0,91$$

Equilibrio: $[\text{PCl}_5] = 1,60 - X$

$$[\text{PCl}_3] = [\text{Cl}_2] = X$$

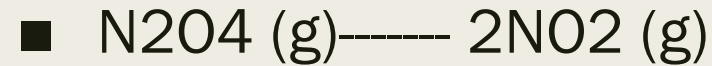
$$[\text{PCl}_5] = 1,60 - 0,91 = 0,69 \text{ M}$$

$$[\text{PCl}_3] = [\text{Cl}_2] = 0,91 \text{ M}$$

Verificar:

$$K_C = \frac{[\text{PCl}_3] \cdot [\text{Cl}_2]}{[\text{PCl}_5]} = \frac{(0,91) \cdot (0,91)}{(0,69)} = 1,20$$

6.- Un matraz se carga con 1,500 atm de N_2O_4 (g) y 1 atm de NO_2 (g) a 25°C . La reacción de equilibrio está dada por la ecuación:



Una vez que se alcanza el equilibrio, la presión parcial del dióxido de nitrógeno es de 0,512 atm.

- a) ¿Cuál es la presión parcial del tetróxido de nitrógeno?
- b) Calcule el valor de la K_p de la reacción.
- c) ¿Se dispone de suficiente información para calcular la K_c de la reacción? JSR

Datos: se carga con 1,500 atm de N_2O_4 (g) y 1 atm de NO_2 (g) a 25°C .



Inicialmente: 1,5 atm 1 atm

Reaccionan: - x 2 x

En el equilibrio: $\text{PN}_2\text{O}_4 = 1,5 \text{ atm} - x$ $\text{PNO}_2 = 1 \text{ atm} - 2x = 0,512 \text{ atm}$.

$$2x = 0,512 \text{ atm} - 1 \text{ atm} \quad x = -0,244 \text{ atm}$$

$$\text{a) } \text{PN}_2\text{O}_4 = 1,5 \text{ atm} - x = 1,5 \text{ atm} - (-0,244 \text{ atm}) = 1,744 \text{ atm}$$

$$\text{b) } K_p = (\text{PNO}_2)^2 / \text{PN}_2\text{O}_4 \quad K_p = (0,512)^2 / 1,744 \quad K_p = 0,150$$

c) Si porque conociendo K_p , T y el Δn , puedo usar la siguiente ecuación:

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

Cociente de Reacción (Q)

Cociente de concentraciones (con exponentes adecuados) para cualquier estado del sistema corresponda o no a una situación de equilibrio, que permite predecir la dirección de una reacción.



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

$K > Q$



La reacción
tiende a la formación
de productos

$K = Q$

Reacción en
equilibrio

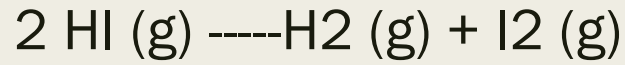


$K < Q$



La reacción
tiende a la formación
de reactivos

12.- A temperatura muy elevada, $K_c = 65$ para la siguiente reacción:



En la mezcla se detectaron las concentraciones siguientes, $[\text{HI}] = 0,25\text{M}$, $[\text{H}_2] = 2,8\text{M}$ y $[\text{I}_2] = 3,4\text{M}$ ¿Se encuentra el sistema en equilibrio? Si no es así, ¿en qué dirección debe proceder la reacción para que el equilibrio se establezca?

- $Q_c = (\text{I}_2) \cdot (\text{H}_2) / (\text{HI})^2$ $Q_c = (3,4) \cdot (2,8) / (0,25)^2$ $Q_c = 152,32$
- Como vemos que Q_c es mayor a K_c entonces podemos decir que el sistema no se encuentra en equilibrio para esas concentraciones.
- Para establecer el equilibrio deberá consumirse producto y aumentar la cantidad de reactivo así el valor de Q_c baja y se iguala al de K_c . Por lo tanto deberá desplazarse hacia la formación de reactivos.



Principio de Le Châtelier

Si un sistema en equilibrio se somete a una tensión o perturbación que cambie cualquiera de los factores determinantes del equilibrio, el sistema reaccionará para contrarrestar el efecto de la perturbación.

La palabra «tensión» o «perturbación» en este caso implica cambio de concentración, presión, volumen o temperatura, que desplaza al sistema de su estado de equilibrio.

El principio de Le Chatelier permite predecir rápidamente la respuesta cualitativa de un sistema a los distintos cambios.

Modificaciones del equilibrio

Si un sistema se encuentra en equilibrio ($Q_c = K_c$) y se produce una perturbación; el sistema deja de estar en equilibrio y trata de volver a él.

Factores que pueden perturbar el equilibrio:

- Cambio en la concentración de alguno de los reactivos o productos.
- Cambio en la presión (o volumen)
- Cambio en la temperatura..

13.- Para el siguiente proceso en equilibrio: $\text{PCl}_5 (\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3 (\text{g}) + \text{Cl}_2 (\text{g})$, $\Delta H^\circ = 92,5 \text{ kJ}$

- Justificando su respuesta, ¿cuál será la dirección de desplazamiento de equilibrio?
- Cuando:
 - a) **se eleva la temperatura.** Como la reacción es endotérmica, eso significa que necesita absorber energía por lo que si se aumenta la temperatura se está favoreciendo a la reacción y se desplazará hacia los productos
 - b) **se agrega cloro gaseoso a la mezcla en equilibrio.** Al agregar un exceso de producto, la reacción tenderá a consumirlo para volver al equilibrio, por lo que se desplazará hacia los reactivos.
 - c) **se retira algo de tricloruro de fósforo de la mezcla.** Al quitar algo de producto la reacción tratará de compensar esto formando producto, por lo que se desplazará hacia los productos
 - d) **se incrementa la presión sobre la mezcla.** Si se aumenta la presión, se disminuye el volumen y se aumentan las concentraciones de todos los gases. Como tengo mas moles del lado de los productos, entonces se desplazará hacia los reactivos.
 - e) **se agrega un catalizador a la mezcla.** Solo aumenta la velocidad, pero no influye en el equilibrio.