



EQUILIBRIO QUÍMICO

Química General- UADE 2024

DEFINICIÓN

- El equilibrio químico se alcanza cuando las velocidades de las reacciones en un sentido y en otro se igualan, y las concentraciones de los reactivos y productos permanecen constantes.
- El equilibrio químico es un proceso dinámico.



LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO

- Las concentraciones de equilibrio de NO₂ y N₂O₄ varían dependiendo de las concentraciones iniciales.
- Las concentraciones de los gases se expresan en molaridad.
- La proporción [NO₂]/N₂O₄ en equilibrio genera un valor casi constante que en promedio es de 4.63×10^{-3} .

$$K = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} = 4.63 \times 10^{-3}$$



LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO

- Donde K es una constante: constante de equilibrio.
- El exponente 2 para [NO₂] en esta expresión es el mismo que el coeficiente estequiométrico para NO₂ en la reacción reversible.
- Este fenómeno puede ser generalizado con la siguiente reacción al equilibrio:



LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO

- Donde a, b, c y d son coeficientes estequiométricos de las especies reactivas A, B, C y D. Para la reacción a una temperatura dada:

K es la **constante de equilibrio**

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

LEY DE ACCIÓN DE MASAS



LEY DE ACCIÓN DE MASAS

- *Para una reacción reversible en equilibrio y a una temperatura constante, una relación determinada de concentraciones de reactivos y productos tiene un valor constante K (la constante de equilibrio).*
- Aunque las concentraciones pueden variar, el valor de K para una reacción dada permanece constante, siempre y cuando la reacción esté en equilibrio y la temperatura no cambie.

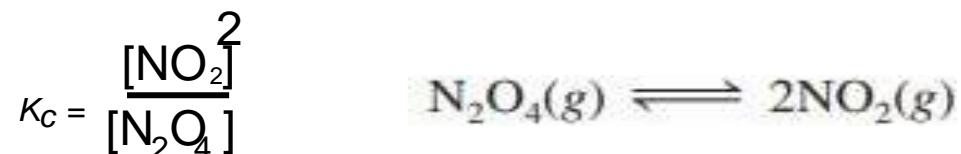
Si K es mucho mayor que 1 (es decir, $K \gg 1$), el equilibrio se desplazará hacia la derecha y favorecerá a los productos.

Si K es mucho menor que 1 (es decir, $K \ll 1$), el equilibrio se desplazará a la izquierda y favorecerá a los reactivos.



EQUILIBRIOS HOMOGÉNEOS

- El término equilibrio homogéneo se aplica a las reacciones en las que todas las especies reactivas se encuentran en la misma fase. La disociación del N_2O_4 es un ejemplo de equilibrio homogéneo en fase gaseosa.



- El subíndice en K_c indica que las concentraciones de las especies reactivas se expresan en molaridad.
- Las concentraciones de reactivos y productos en las reacciones de gases también se pueden expresar en términos de sus presiones parciales.

$$K_p = \frac{P_{\text{NO}_2}^2}{P_{\text{N}_2\text{O}_4}}$$



EQUILIBRIOS HOMOGÉNEOS

- Ejemplo: ionización del ácido acético (CH_3COOH) en agua.



$$K'_c = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{H}_2\text{O}]}$$

- ✓ La magnitud $[\text{H}_2\text{O}]$ la consideramos como una constante y la constante de equilibrio se reduce a:

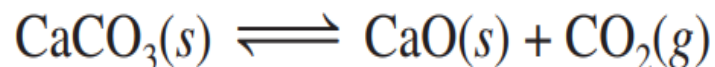
$$K_c = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

$$K_c = K'_c [\text{H}_2\text{O}]$$



EQUILIBRIOS HETEROGÉNEOS

- Una reacción reversible en la que intervienen reactivos y productos en distintas fases conduce a un equilibrio heterogéneo.
- Por ejemplo, cuando el carbonato de calcio se calienta en un recipiente cerrado, se establece el siguiente equilibrio:



- Los dos sólidos y el gas constituyen tres fases distintas. La constante de equilibrio se puede expresar como:

$$K'_c = \frac{[\text{CaO}][\text{CO}_2]}{[\text{CaCO}_3]}$$



EQUILIBRIOS HETEROGÉNEOS

- Los términos $[\text{CaCO}_3]$ y $[\text{CaO}]$ son en sí mismos constantes y se pueden combinar con la constante de equilibrio.
- De esta forma, la ecuación se simplifica así:

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

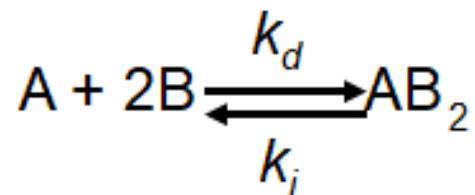
- También podemos expresar la constante de equilibrio como:

$$K_p = P_{\text{CO}_2}$$



RELACIÓN ENTRE CINÉTICA Y EQUILIBRIO QUÍMICO

- La magnitud de K , es constante a una temperatura dada y no depende de las variaciones de cada una de las concentraciones de equilibrio.
- La siguiente reacción reversible se lleva a cabo por un mecanismo que consta de un solo paso elemental, tanto en la dirección hacia la derecha como en el sentido inverso (a la izquierda):



RELACIÓN ENTRE CINÉTICA Y EQUILIBRIO QUÍMICO

- La rapidez de la reacción hacia la derecha está dada por:

$$\text{velocidad}_d = k_d[A][B]^2$$

- Y la rapidez de la reacción inversa esta dada por:

$$\text{velocidad}_i = k_i [AB_2]$$

- Donde K_d y K_r son las constantes de rapidez para las reacciones hacia la derecha y hacia la izquierda. En el equilibrio, cuando ya no se producen cambios netos, las dos rapidezces deberán ser iguales:

$$\text{Equilibrio}$$
$$\text{velocidad}_d = \text{velocidad}_i$$



RELACIÓN ENTRE CINÉTICA Y EQUILIBRIO QUÍMICO

- Debido a que k_d y k_r son constantes a una temperatura dada, su cociente también es una constante, la cual es igual a la constante de equilibrio K_c .

$$\frac{k_d}{k_i} = K_c = \frac{[AB_2]}{[A][B]^2}$$

- K_c siempre es una constante y no depende de las concentraciones en el equilibrio de las especies reactivas, cociente de dos cantidades que en sí mismas son constantes a una temperatura dada.
- Como las constantes de rapidez sí dependen de la temperatura se deduce que la constante de equilibrio debe cambiar también con la temperatura.



FACTORES QUE AFECTAN AL EQUILIBRIO

- El equilibrio químico representa un balance entre las reacciones hacia la derecha y hacia la izquierda.
- Los cambios en las condiciones experimentales pueden alterar el balance y desplazar la posición del equilibrio para que se forme mayor o menor cantidad de producto deseado.
- Los factores son:
 - 1. Concentración**
 - 2. Presión**
 - 3. Volumen**
 - 4. Temperatura**



PRINCIPIO DE LE CHATELIER

- Establece que si se presenta una perturbación externa sobre un sistema en equilibrio, el sistema se ajustará de tal manera que se cancele parcialmente dicha perturbación en la medida que el sistema alcanza una nueva posición de equilibrio.
- El término “perturbación” significa aquí un cambio de concentración, presión, volumen o temperatura que altera el estado de equilibrio de un sistema.

- **Cambios en el volumen y la presión:**

- Un aumento en la presión (disminución de volumen) favorece la reacción neta que reduce el número total de moles de gases (en este caso, la reacción hacia la izquierda).



PRINCIPIO DE LE CHATELIER

- **Cambios en el volumen y la presión:**

- Un aumento en la presión (disminución de volumen) favorece la reacción neta que reduce el número total de moles de gases (en este caso, la reacción hacia la izquierda).
- Una disminución en la presión (aumento de volumen) favorece la reacción neta que aumenta el número total de moles de gases (aquí, la reacción hacia la derecha).

- **Cambios en la temperatura:**

- El valor de la constante de equilibrio sólo se altera con los cambios en la temperatura. Para entender esto, consideremos la reacción



PRINCIPIO DE LE CHATELIER



La reacción hacia la derecha es endotérmica (absorbe calor, $\Delta H^\circ > 0$)

La reacción hacia la izquierda es exotérmica (libera calor, $\Delta H^\circ < 0$)

- Un **aumento en la temperatura** favorece la dirección endotérmica de la reacción: (de izquierda a derecha en la ecuación de equilibrio), que disminuye $[\text{N}_2\text{O}_4]$ e incrementa $[\text{NO}_2]$.
- Una **disminución en la temperatura** favorece la dirección exotérmica de la reacción: (de derecha a izquierda en la ecuación de equilibrio).

