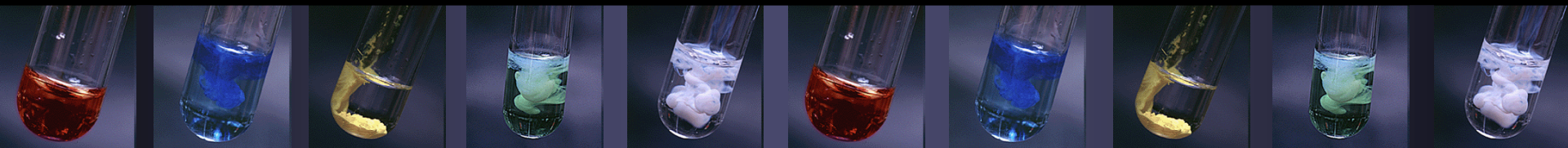


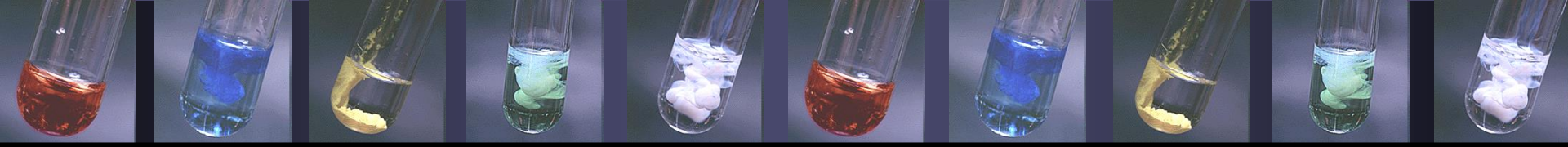
# Raymond Chang: Capitulo 14

## Brown: Capitulo 15



## UNIDAD IV

### EQUILIBRIO QUÍMICO



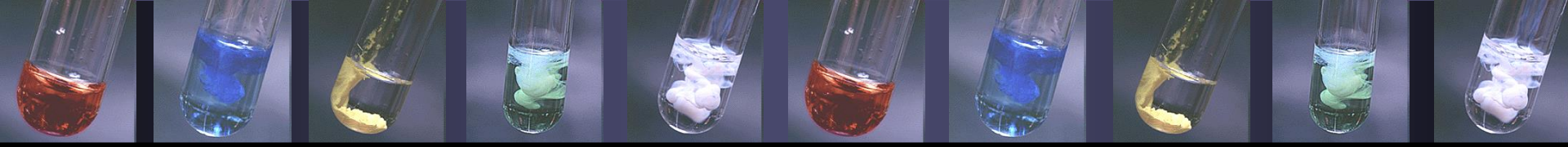
# Introducción

**Reacciones irreversibles** → los productos no reaccionan para **regenerar** las sustancias iniciales o reaccionantes

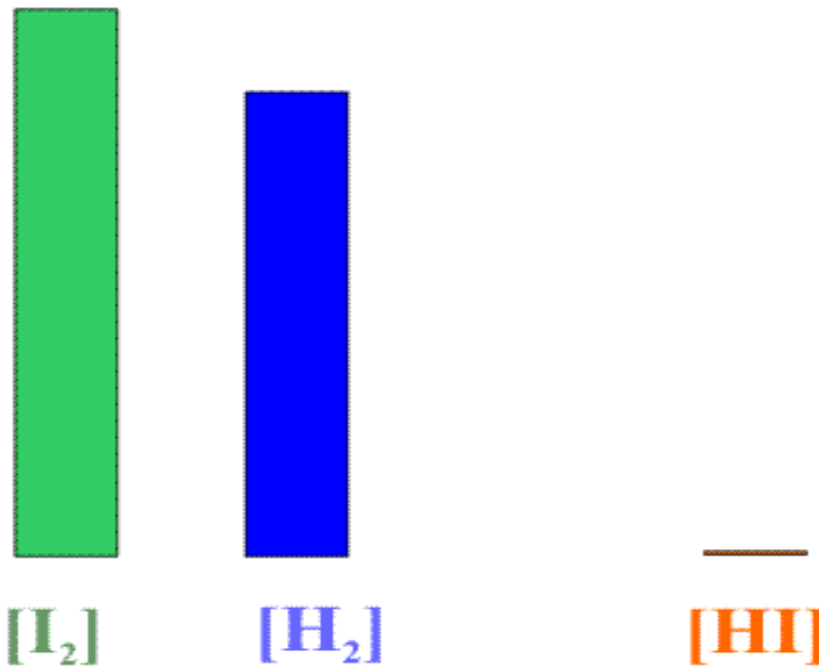
**Reacciones reversibles** → los productos de una reacción pueden volver a dar las sustancias iniciales o reaccionantes (**equilibrio químico**)

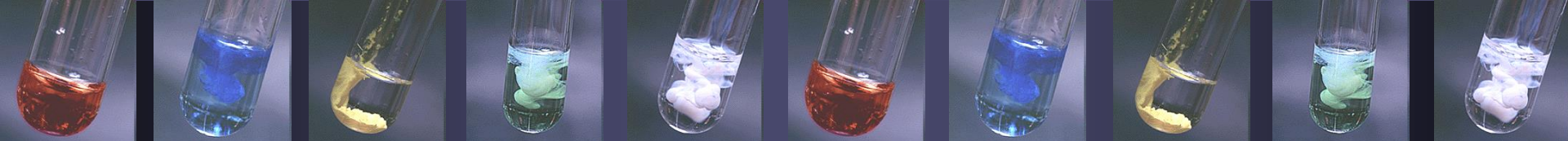
Un **equilibrio químico** es *un estado dinámico, donde es posible encontrar que las reacciones directa e inversa coexisten.*





*Variación de las  
concentraciones con el tiempo*





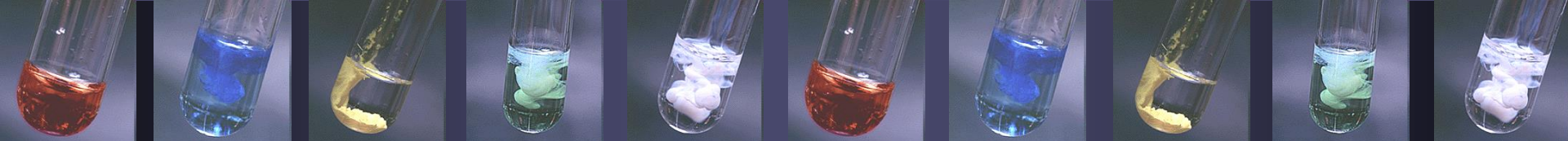
## Equilibrio Químico

En el estado de **equilibrio**:

- Las velocidades de las reacciones directa e inversa se igualan
- Las concentraciones de los reactivos y productos permanecen constantes
- Se representa por una doble flecha:  $\rightleftharpoons$



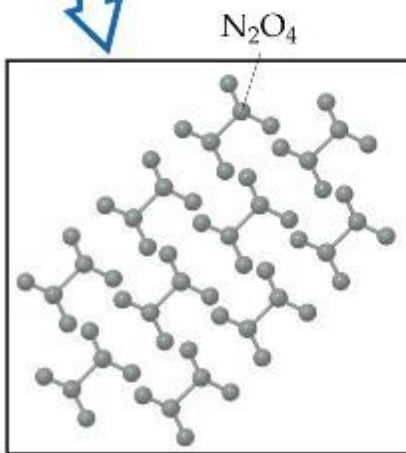
*Si el equilibrio se ve perturbado por la alteración de sus variables*, el sistema reacciona **reajustándose** de modo que se contrarreste la variable que lo afecta.



# Reacción: $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$



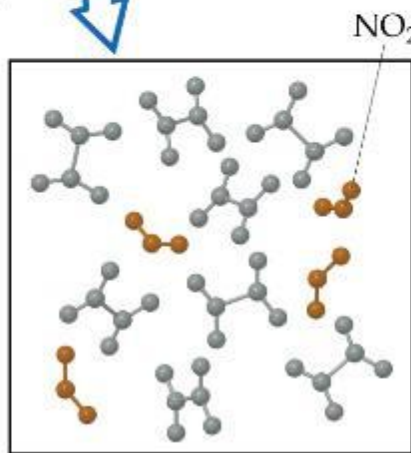
(a)



$\text{N}_2\text{O}_4(\text{s})$



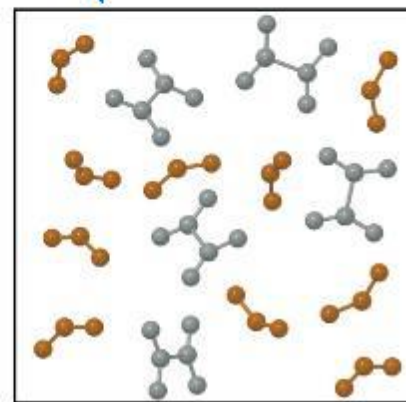
(b)



$\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \longrightarrow 2\text{NO}_2(\text{g})$

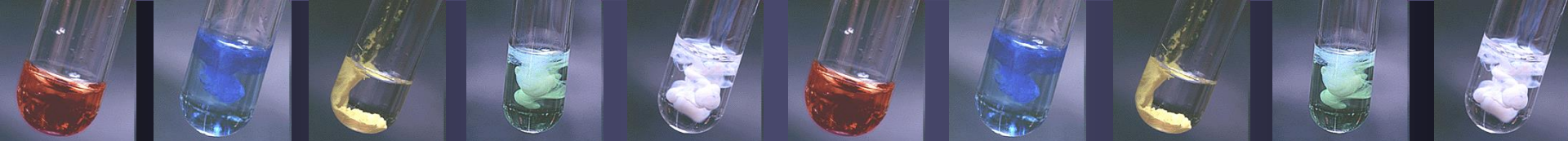


(c)



$\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$





# Introducción

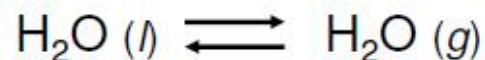
**Equilibrio** es una situación en la que no hay cambios observables al pasar el tiempo.

Se alcanza el **equilibrio químico** cuando:

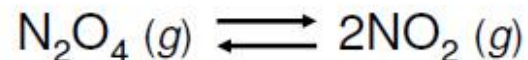
- Las velocidades de las reacciones directa e inversa son iguales y
- Las concentraciones de los reactivos y de los productos permanecen constantes

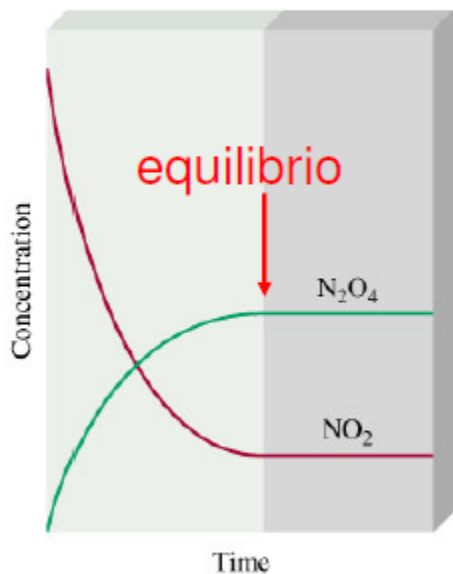
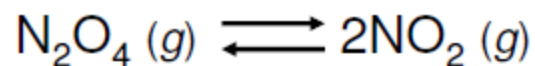
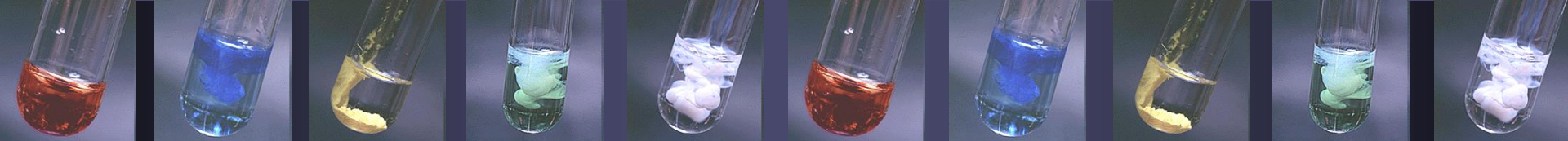


## Equilibrio físico

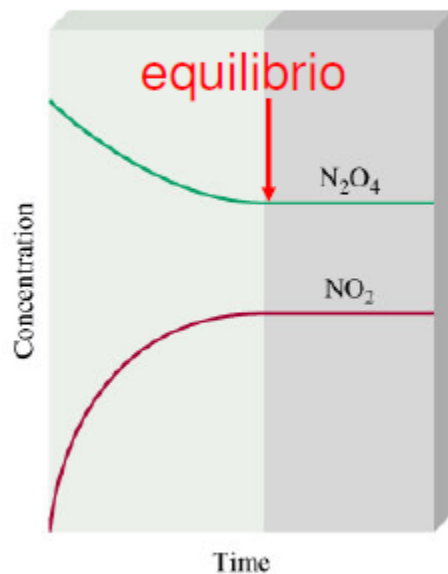


## Equilibrio químico

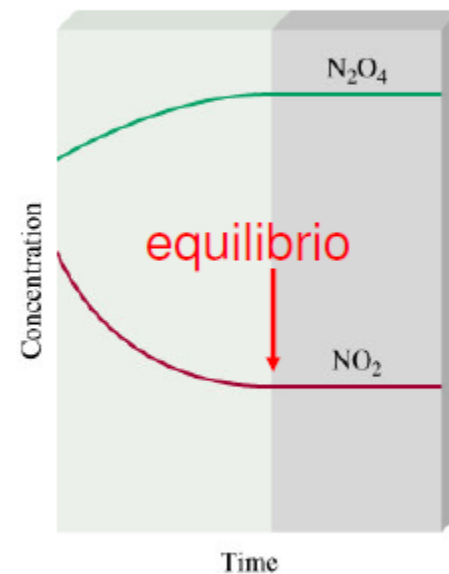




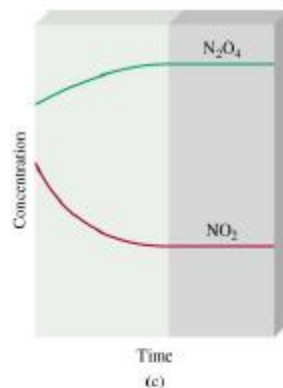
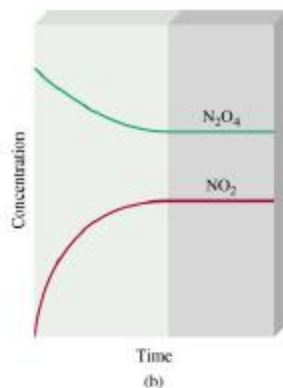
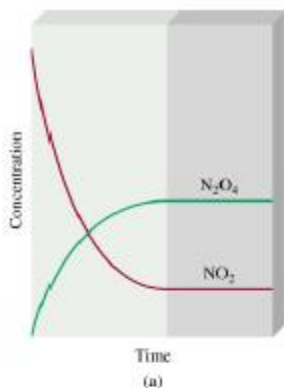
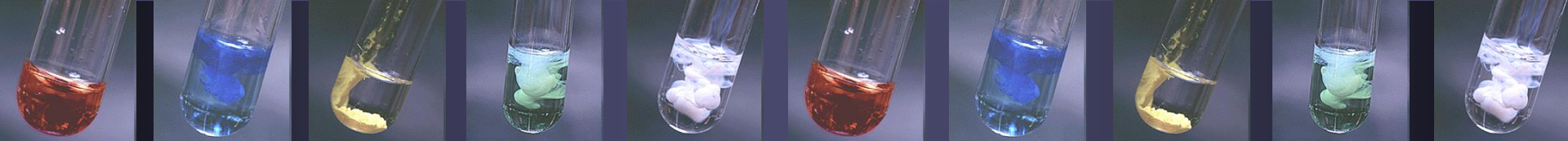
Empezamos con  $\text{NO}_2$



Empezamos con  $\text{N}_2\text{O}_4$



Empezamos con  
 $\text{NO}_2$  &  $\text{N}_2\text{O}_4$

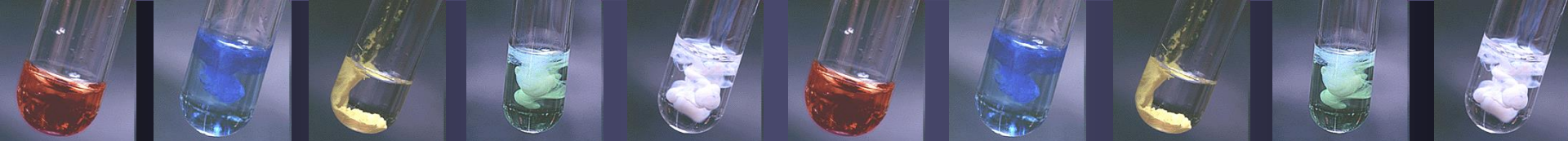


constante

**Table 14.1** The  $\text{NO}_2$ – $\text{N}_2\text{O}_4$  System at  $25^\circ\text{C}$

Initial Concentrations (M)		Equilibrium Concentrations (M)		Ratio of Concentrations at Equilibrium	
$[\text{NO}_2]$	$[\text{N}_2\text{O}_4]$	$[\text{NO}_2]$	$[\text{N}_2\text{O}_4]$	$\frac{[\text{NO}_2]}{[\text{N}_2\text{O}_4]}$	$\frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]}$
0.000	0.670	0.0547	0.643	0.0851	$4.65 \times 10^{-3}$
0.0500	0.446	0.0457	0.448	0.102	$4.66 \times 10^{-3}$
0.0300	0.500	0.0475	0.491	0.0967	$4.60 \times 10^{-3}$
0.0400	0.600	0.0523	0.594	0.0880	$4.60 \times 10^{-3}$
0.200	0.000	0.0204	0.0898	0.227	$4.63 \times 10^{-3}$



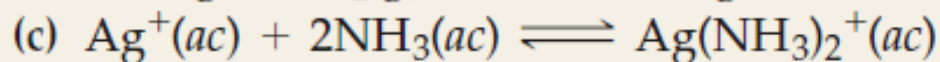
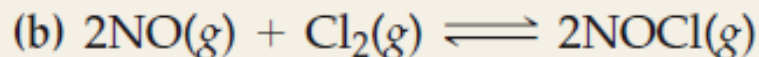
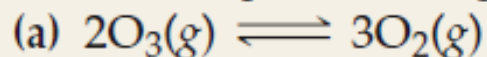


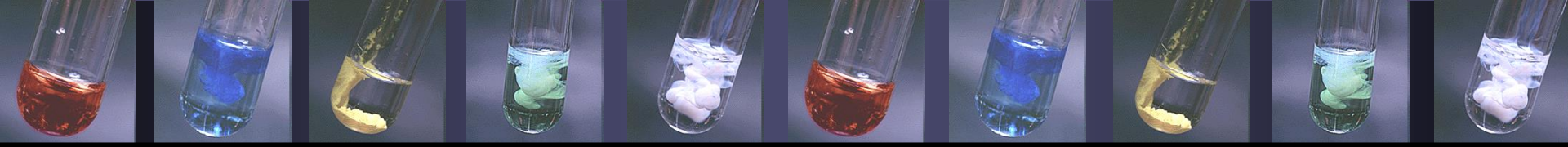
## Reacción: $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$

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

*La expresión de la constante de equilibrio depende únicamente de la estequiometría de la reacción y de la temperatura.*

Escriba la expresión de equilibrio de  $K_{eq}$  que corresponde a las reacciones siguientes:





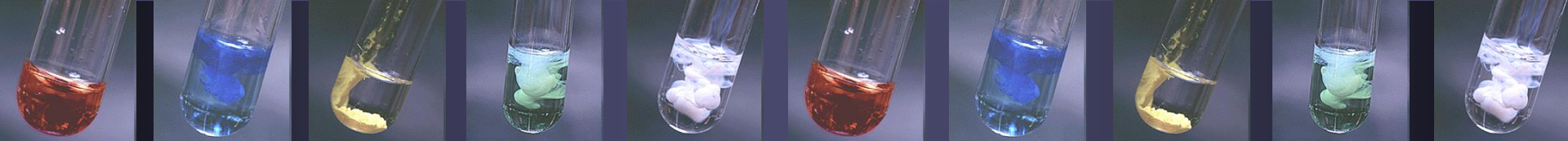
# Introducción

Existe una expresión matemática que relaciona la concentración de todas las especies que participan en el equilibrio químico: **constante de equilibrio,  $K_{eq}$**   
(tiene un valor determinado a una temperatura dada)



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

*La concentración se expresa en moles/L*

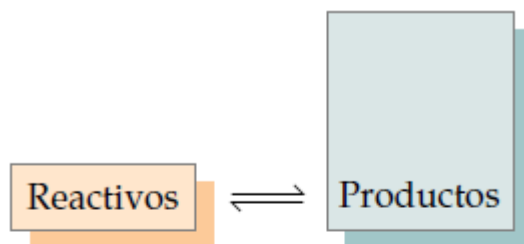


## Interpretación cualitativa de la constante de equilibrio

Las constantes de equilibrio pueden ser muy grandes o muy pequeñas.

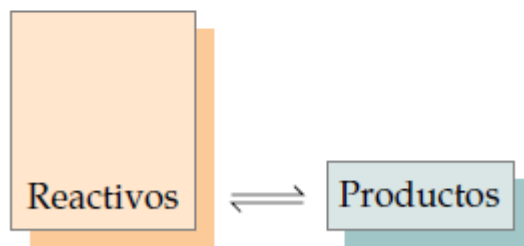
La magnitud de la constante proporciona importante información acerca de la composición de una mezcla de equilibrio.

$$K = \frac{\text{Productos}}{\text{Reactivos}}$$



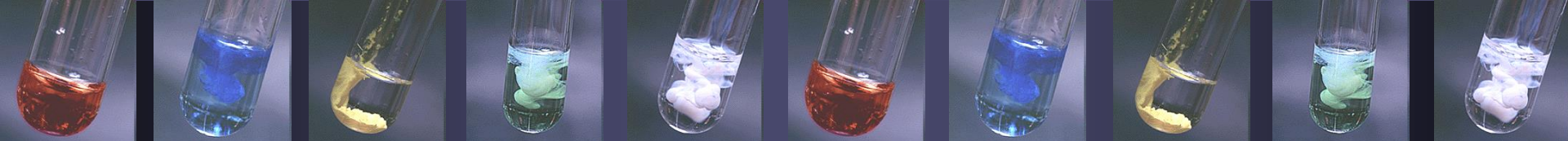
(a)  $K_{eq} \gg 1$

**Favorece a los productos**

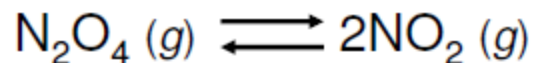


(b)  $K_{eq} \ll 1$

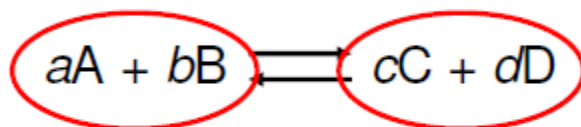
**Favorece a los reactantes**



## Interpretación cualitativa de la constante de equilibrio



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

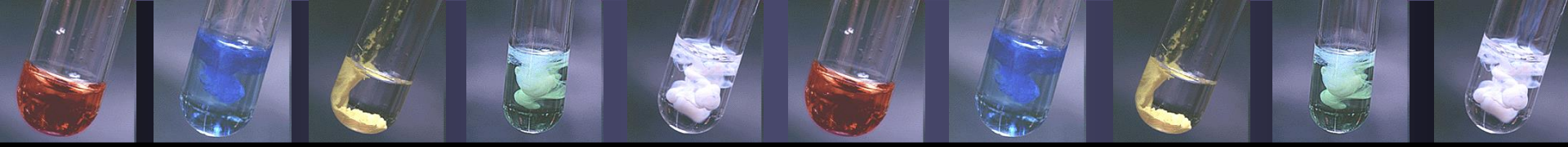


$$K = \frac{[\text{C}]^c[\text{D}]^d}{[\text{A}]^a[\text{B}]^b}$$

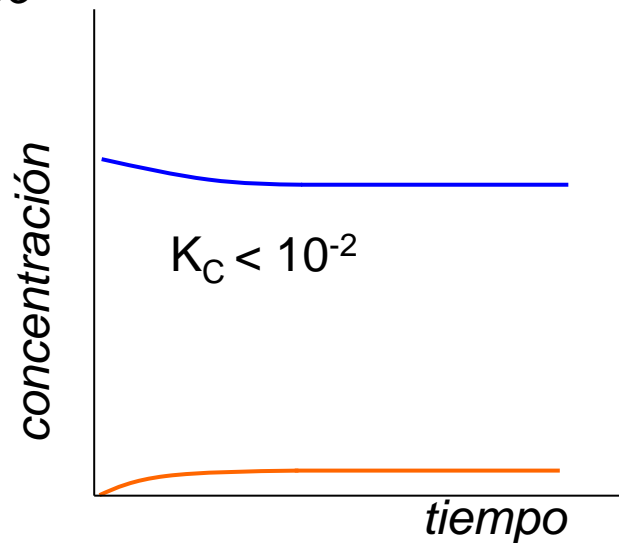
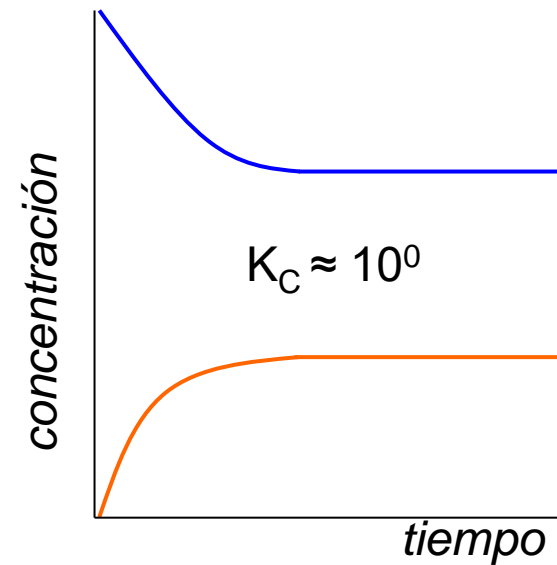
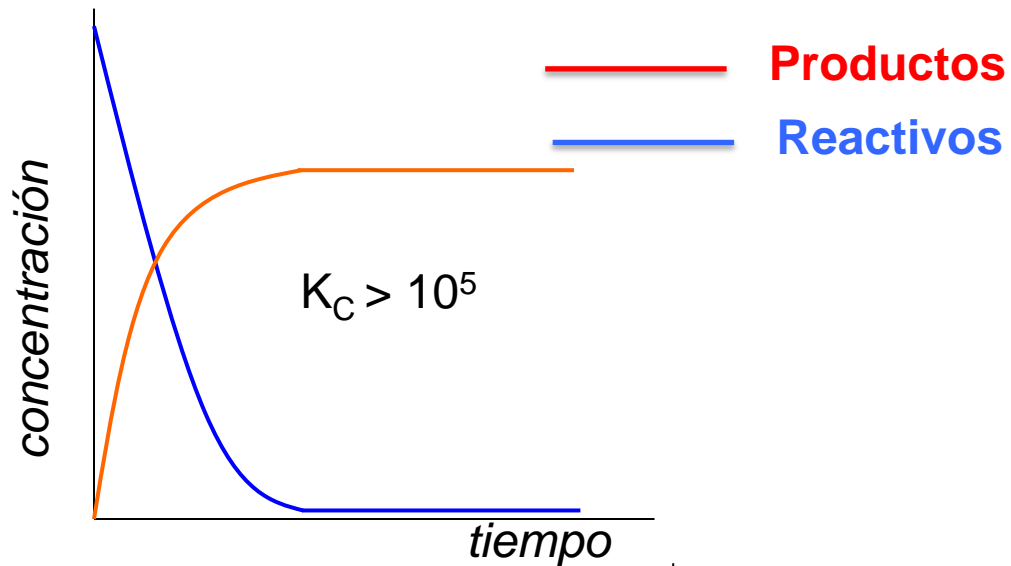
***Ley de Acción de Masas***

Equilibrio

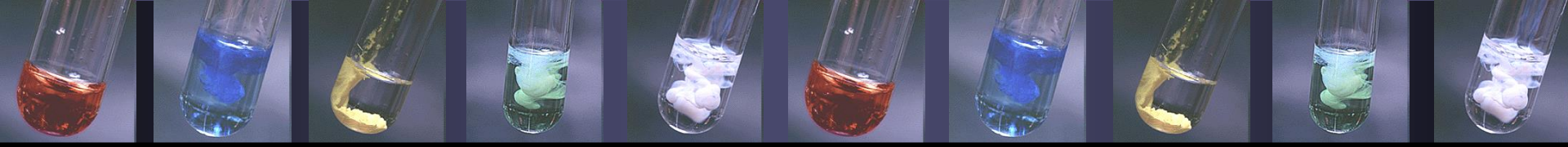
$K \gg 1$	Hacia la derecha	más productos
$K \ll 1$	Hacia la izquierda	más reactivos



# Significado del valor de $K_{eq}$

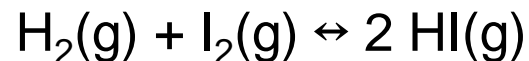






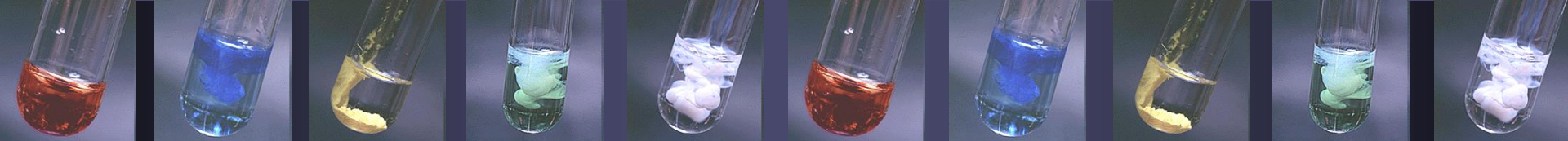
## Significado del valor de $K_{eq}$

La constante de equilibrio para la reacción:



varía con la temperatura como sigue:  $K_{eq}$ : 794 a 298 K,  $K_{eq}$ : 54 a 700 K.

¿Se favorece más la formación de HI a una temperatura más alta, o a una más baja?

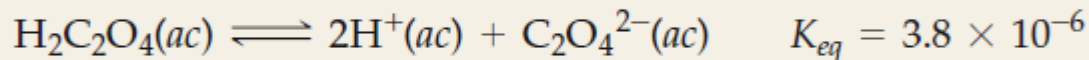
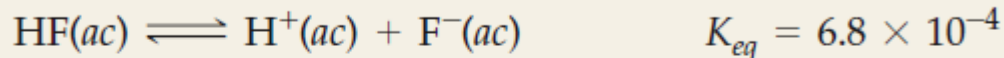


## Otras Formas de Manipular Ecuaciones Químicas y Valores de $K_{eq}$

1. La constante de equilibrio de una reacción en el sentido inverso es el inverso de la constante de equilibrio de la reacción en el sentido directo.
2. La constante de equilibrio de una reacción que ha sido multiplicada por un número es la constante de equilibrio elevada a una potencia igual a ese número.
3. La constante de equilibrio para una reacción neta compuesta de dos o más pasos es el producto de las constantes de equilibrio de los pasos individuales.

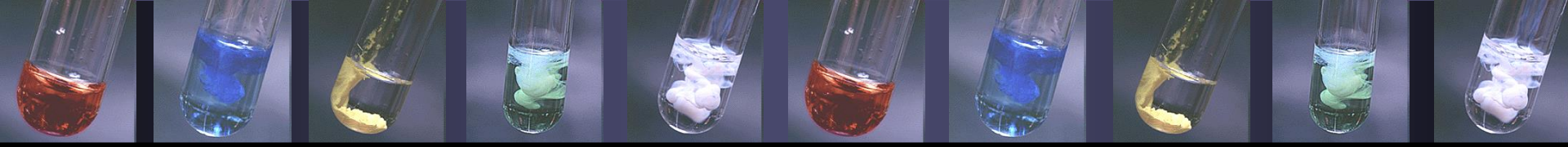
### Ejercicio

Dada la información siguiente,



Determine el valor de la constante de equilibrio de la reacción siguiente:





## Equilibrios Homogéneos, heterogéneos y múltiples

**1. Equilibrios homogéneos** son reacciones de equilibrio en las que todas las especies **están en la misma fase**.



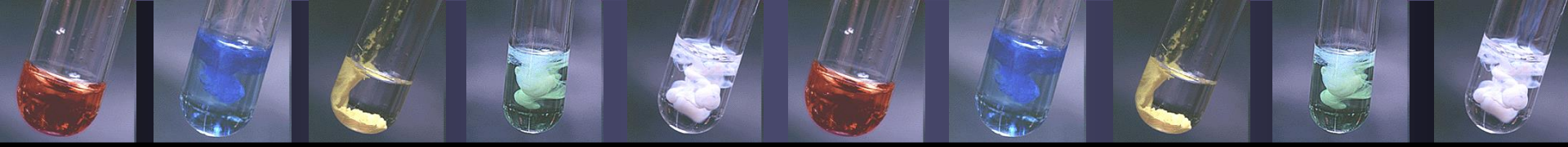
*Reactivos y productos son gases*

$$K_c = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]}$$

Como K está expresado en concentraciones entonces se designa como **K<sub>c</sub>**

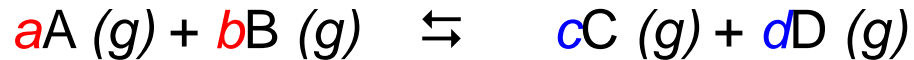
Cuando los reactivos y productos son gases, la constante se puede expresar en relación a sus **presiones**:

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



## Equilibrios Homogéneos

Kp y Kc se relacionan de la siguiente manera:

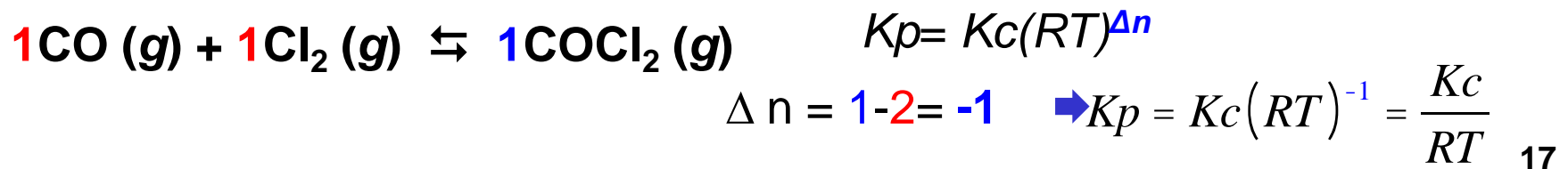
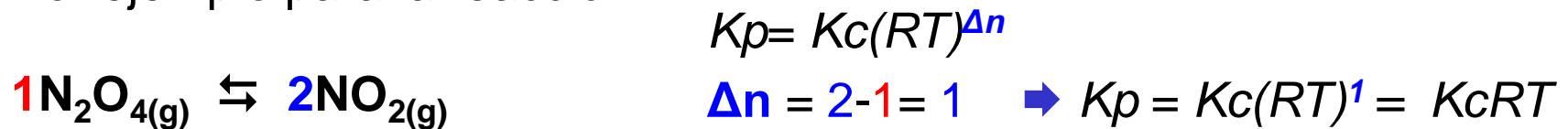


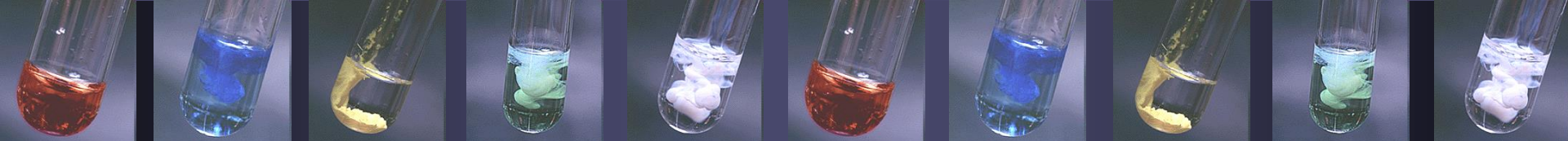
$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$$

$\Delta n$  = moles de productos gaseosos – moles de reactivos gaseosos

$$\Delta n = (c + d) - (a + b)$$

Por ejemplo para la reacción:





## EJERCICIO

Las concentraciones de equilibrio para la reacción entre monóxido de carbono y cloro molecular para formar  $\text{COCl}_2$  (g) a  $74^\circ\text{C}$  son  $[\text{CO}] = 0.0120 \text{ mol/L}$ ,  $[\text{Cl}_2] = 0.0540 \text{ mol/L}$ , y  $[\text{COCl}_2] = 0.140 \text{ mol/L}$ . Calcule las constantes de equilibrio  $K_c$  y  $K_p$ .



$$K_c = \frac{[\text{COCl}_2]}{[\text{CO}][\text{Cl}_2]} = \frac{0.140}{0.0120 \times 0.0540} = 216$$

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

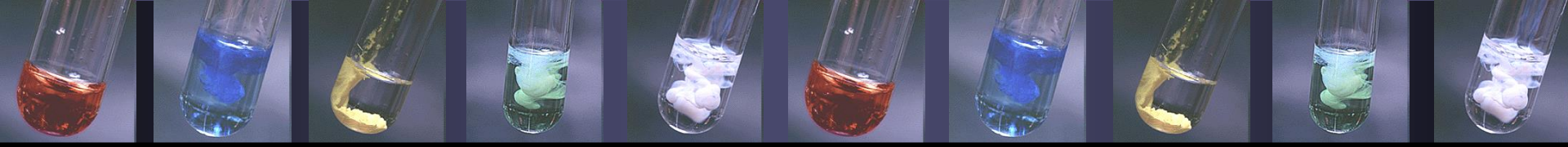
$$\Delta n = 1 - 2 = -1$$

$$R = 0.0821$$

$$T = 273 + 74 = 347 \text{ K}$$

$$K_p = 216 \times (0.08206 \times 347)^{-1} = 7.59$$





## Equilibrios Heterogéneos

**2. Equilibrios heterogéneos** son reacciones en que los reactivos y productos están en diferentes fases.

Por ejemplo, cuando se calienta  $\text{CaCO}_3$  en un recipiente cerrado se establece el siguiente equilibrio:



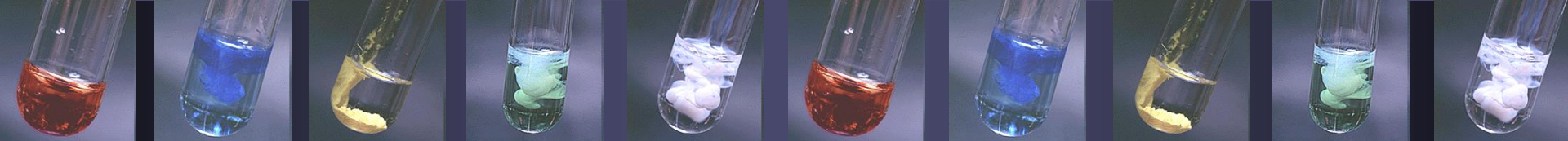
$$K'_c = \frac{[\text{CaO}][\text{CO}_2]}{[\text{CaCO}_3]}$$

$$\begin{aligned} [\text{CaCO}_3] &= \text{constante} \\ [\text{CaO}] &= \text{constante} \end{aligned}$$

$$K_c = [\text{CO}_2]$$

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

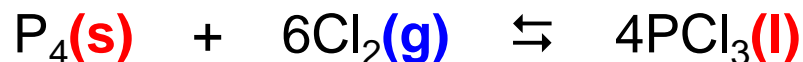
Para sólidos y líquidos puros la concentración en moles/L no cambia en el tiempo, por lo tanto se consideran constantes.



## Equilibrios Heterogéneos

La concentración de **sólidos** y **líquidos puros** **NO** son incluidos en la expresión para la constante de equilibrio.

Otro ejemplo es la reacción:



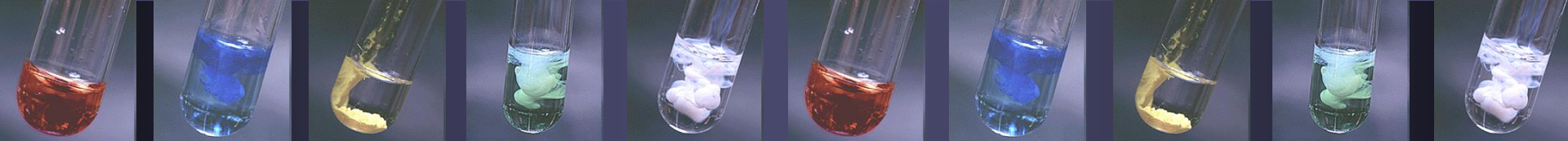
De acuerdo a la ecuación la expresión de la constante de equilibrio sería:

$$K'_c = \frac{[\text{PCl}_3]^4}{[\text{P}_4] [\text{Cl}_2]^6}$$

Como  $\text{P}_4$  y  $\text{PCl}_3$  son un sólido y un líquido puro entonces la constante se expresa como:

$$K_c = \frac{1}{[\text{Cl}_2]^6}$$

$$K_c = \frac{1}{P_{\text{Cl}_2}^6}$$



## EJERCICIO

Considere el equilibrio siguiente en 295 K:



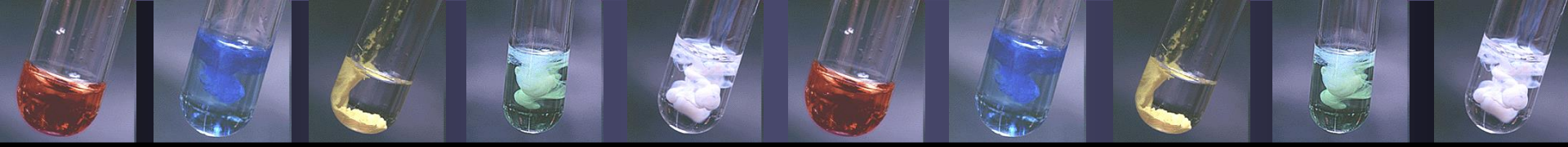
La presión parcial de cada gas es 0.265 atm. ¿Calcule  $K_p$  y  $K_c$  para la reacción?

$$K_p = P_{\text{NH}_3} P_{\text{H}_2\text{S}} = 0.265 \times 0.265 = \mathbf{0.0702}$$

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

$$\Delta n = 2 - 0 = 2$$

$$\frac{K_p}{(RT)^{\Delta n}} = K_c = \frac{0.0702}{(0.0821 \times 295)^2} = \mathbf{1.20 \times 10^{-4}}$$



## Cociente de reacción (Q)

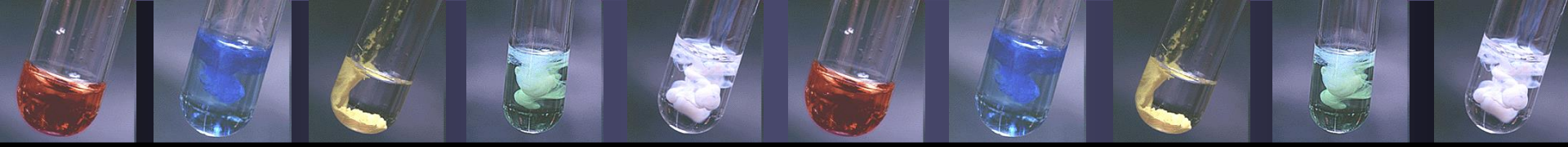
En una reacción cualquiera:



se llama cociente de reacción a:

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

Tiene la misma fórmula que la  $K_c$  pero a diferencia que las concentraciones no tienen porqué ser las del equilibrio.



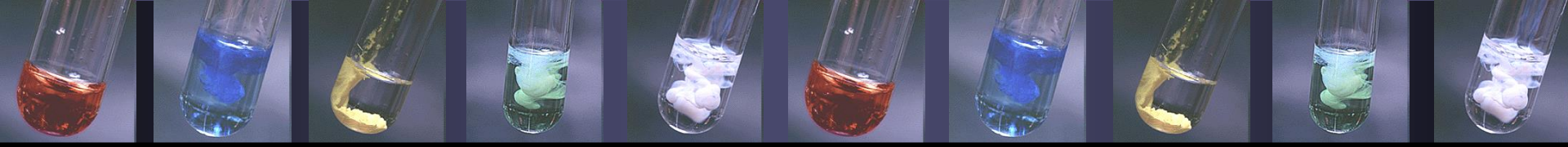
## Cociente de reacción (Q)

Si  $Q = K_c$  entonces el sistema está en **equilibrio**.

Si  $Q < K_c$  el sistema evolucionará hacia la **derecha**, es decir, aumentarán las concentraciones de los productos y disminuirán las de los reactivos hasta que Q se iguale con  $K_c$ .

Si  $Q > K_c$  el sistema evolucionará hacia la **izquierda**, es decir, aumentarán las concentraciones de los reactivos y disminuirán las de los productos hasta que Q se iguale con  $K_c$ .



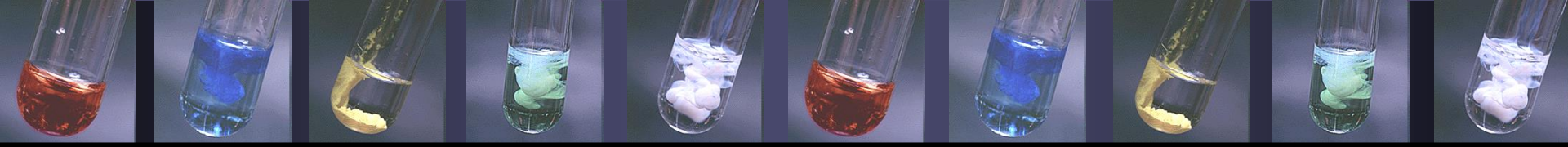


## Modificaciones del equilibrio

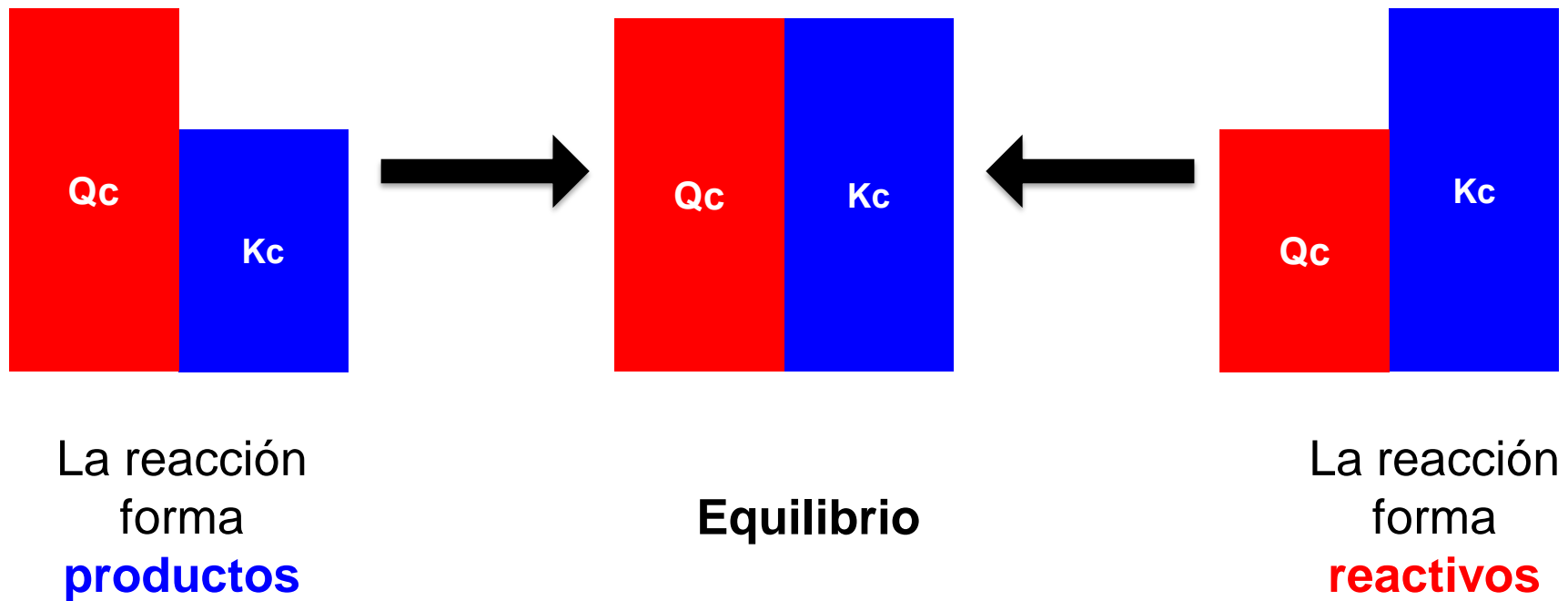
Si un sistema se encuentra en equilibrio ( $Q = K_c$ ) y se produce una perturbación:

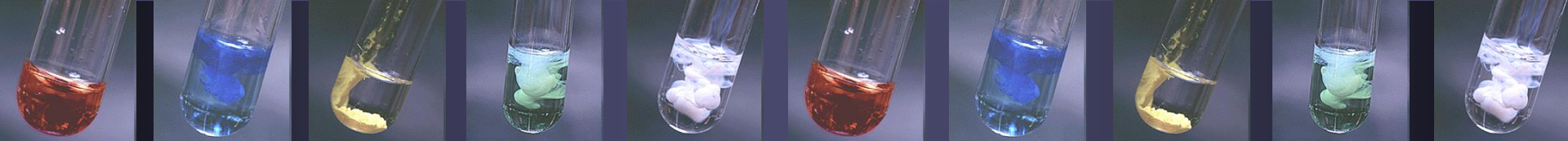
- Cambio en la concentración de alguno de los reactivos o productos.
- Cambio en la presión (o volumen)
- Cambio en la temperatura.

El sistema deja de estar en equilibrio y trata de volver a él.



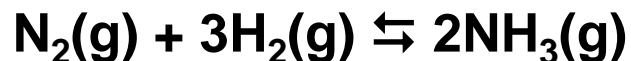
## Predicción del sentido de la reacción





## PREDICCIÓN DEL SENTIDO DE LA REACCIÓN

Supongamos que tenemos 2.00 mol de  $\text{H}_2$ , 1.00 mol de  $\text{N}_2$  y 2.00 mol de  $\text{NH}_3$  en un recipiente de 1.00 L a  $472^\circ\text{C}$ . ¿Reaccionarán el  $\text{N}_2$  y el  $\text{H}_2$  para formar más  $\text{NH}_3$ ? si  $K_p = 2.79 \times 10^{-5}$ .

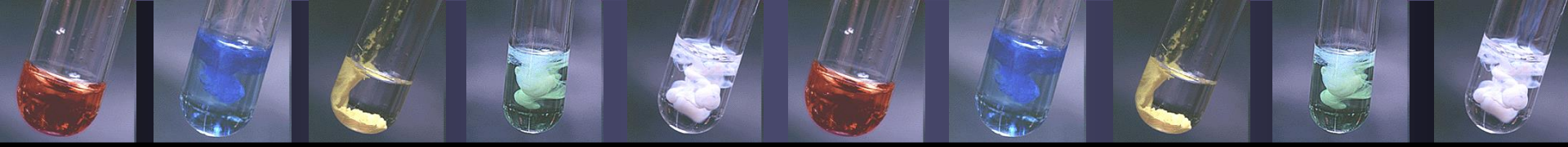


Primero calculamos las presiones parciales

$$\frac{(P_{\text{NH}_3})^2}{P_{\text{N}_2}(P_{\text{H}_2})^3} = \frac{(122)^2}{(61.2)(122)^3} = 1.34 \times 10^{-4} \quad K_{\text{eq}} < Q$$

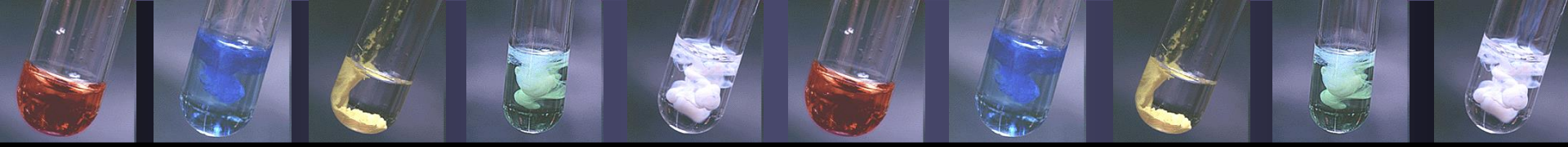
Por lo tanto la reacción avanza hacia los reactivos (Izquierda)

Entonces para que la reacción alcance el equilibrio debe disminuir la presión parcial de  $\text{NH}_3$  y las de  $\text{N}_2$  y  $\text{H}_2$  aumenta.



## RESUMNE SOBRE LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO

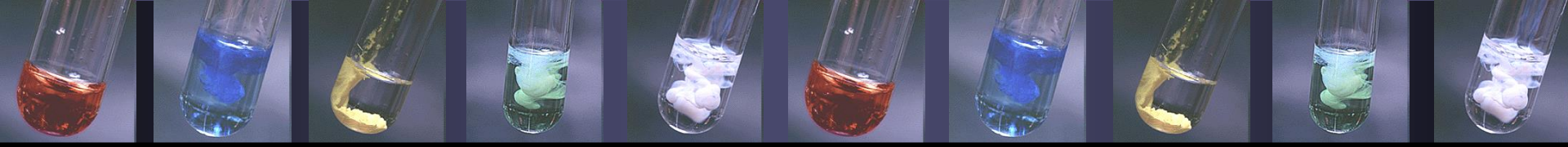
- Las concentraciones de las especies en fase condensada se expresa en mol/L. En fase gaseosa, las concentraciones de las especies se pueden utilizar en mol/L o en atm.
- Las concentraciones de sólidos puros y disolventes no aparecen en las expresiones de las constantes de equilibrio
- La constante de equilibrio es una cantidad adimensional.
- Al dar el valor de una constante de equilibrio se debe especificar la ecuación a la que pertenece y la temperatura.
- Si una reacción es suma de dos o más reacciones, la constante de equilibrio de la reacción total es igual al producto de las constantes de equilibrio de las reacciones individuales.



## Cálculo de constante de equilibrio

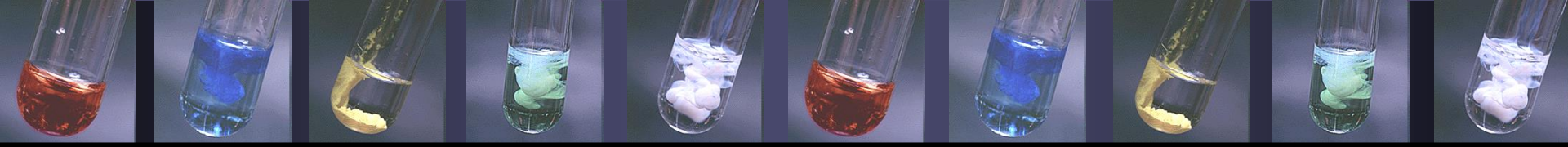
Las concentraciones iniciales de  $\text{SCN}^-$  y  $\text{Fe}^{3+}$  son  $0.100 \text{ mol/L}$  y  $0.0500 \text{ mol/L}$  y en el momento del equilibrio se encuentra que la concentración de producto  $\text{FeSCN}^{2+}$  es  $0.0440 \text{ mol/L}$ . Calcule  $K_c$  para la reacción dada en esas condiciones.



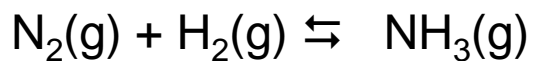


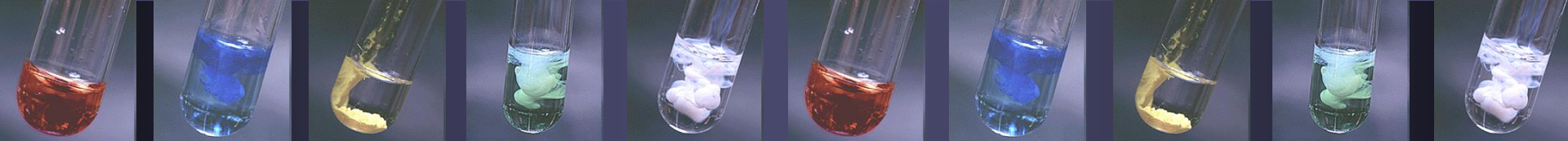
## Cálculo de constante o concentraciones de equilibrio

1. Expresar las concentraciones en equilibrio de todas las especies en términos de las concentraciones iniciales y una única incógnita  $x$ , que represente el cambio en concentración.
2. Escribir la expresión de la constante de equilibrio en términos de las concentraciones en equilibrio. Sabiendo el valor de la constante resolver la ecuación para determinar  $x$ .
3. Habiendo encontrado  $x$ , calcular las concentraciones en el equilibrio de todas las especies.



A un sistema se agregan 8.00 moles de nitrógeno, 6.00 moles de hidrógeno y 2.00 moles de amoníaco. Si en el equilibrio se encuentran 4.00 moles de amoníaco. Cual es el valor de  $K_c$  si el los gases se encuentran en un volumen de un litro a 25 °C.



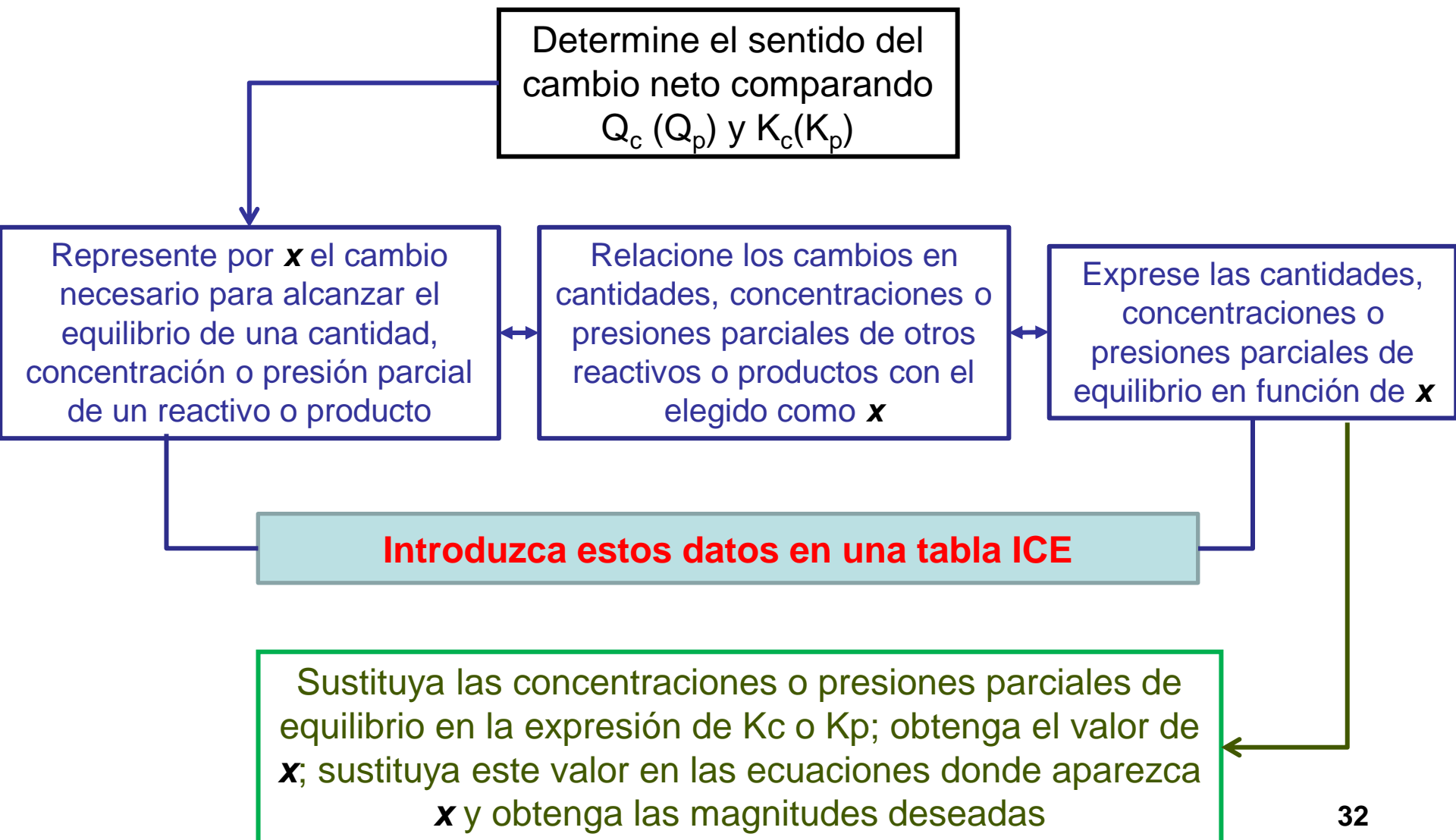
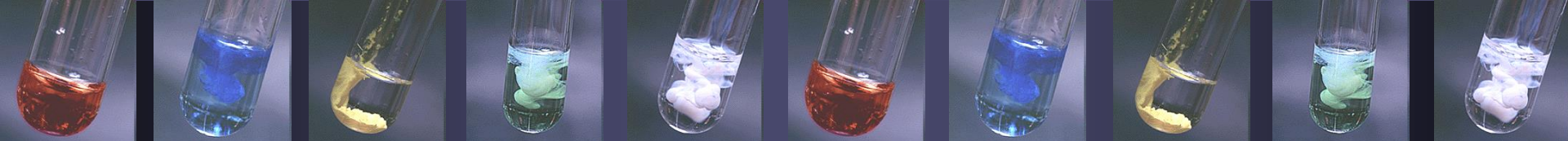


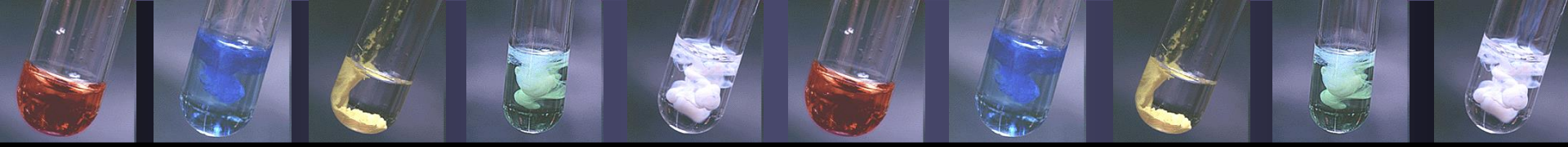
## Cálculo de concentraciones de equilibrio

El pentacloruro de fósforo ( $\text{PCl}_5$ ) a cierta temperatura se descompone en tricloruro de fósforo ( $\text{PCl}_3$ ) y cloro. Si a un reactor se agregan 0.80 (mol/L) de  $\text{PCl}_5$ , a dicha temperatura su constante de equilibrio es  $K_c=3.4$ . Encuentre las concentraciones en equilibrio de  $\text{PCl}_5$ ,  $\text{PCl}_3$  y  $\text{Cl}_2$



$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

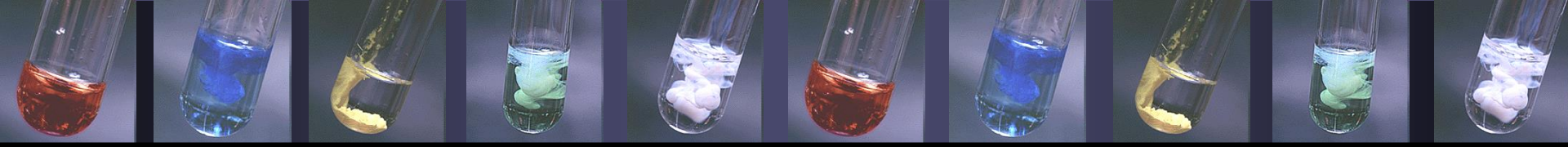




## Principio de Le Châtelier

# Principio de Le Chatelier

“Un cambio o perturbación en cualquiera de las variables que determinan el estado de equilibrio químico produce un desplazamiento del equilibrio en el sentido de contrarrestar o minimizar el efecto causado por la perturbación”.

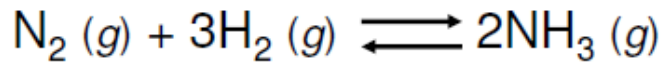


## Principio de Le Châtelier

### *Principio de Le Châtelier*

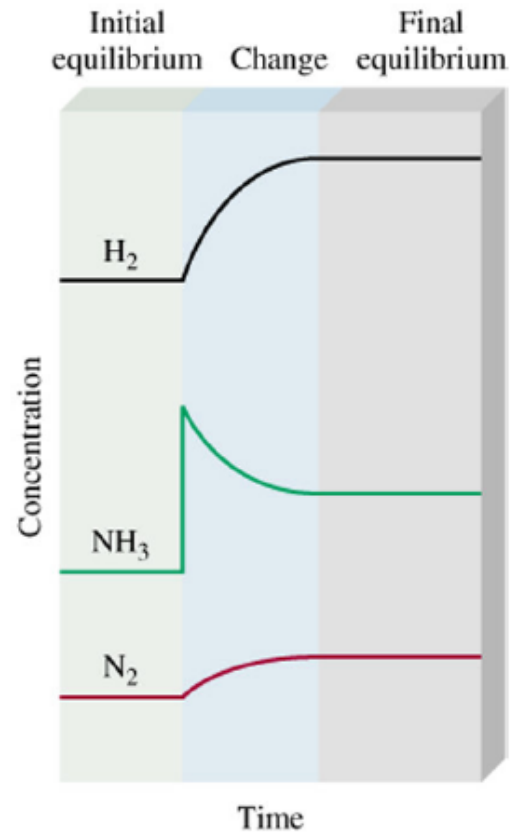
Si se aplica alguna acción a un sistema en equilibrio, el sistema se reajusta de tal modo que alcanza un nuevo equilibrio neutralizando la acción aplicada sobre él.

- Cambios en la Concentración

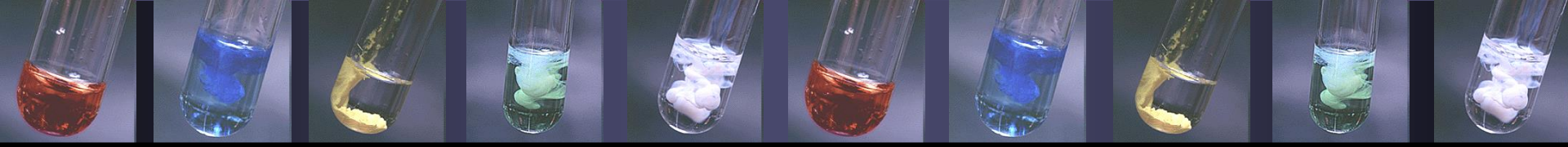


Equilibrio a  
la izquierda  
consume  
 $\text{NH}_3$

↑  
Añado  
 $\text{NH}_3$



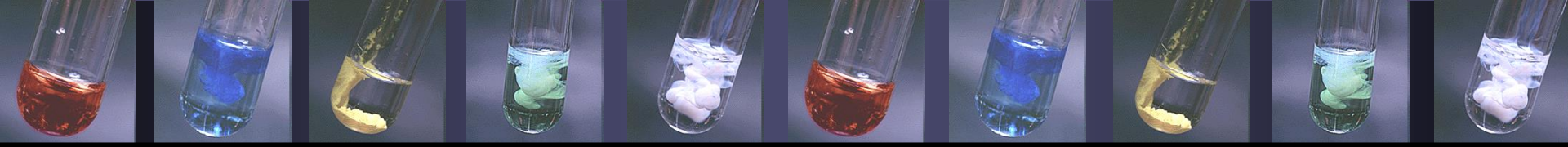




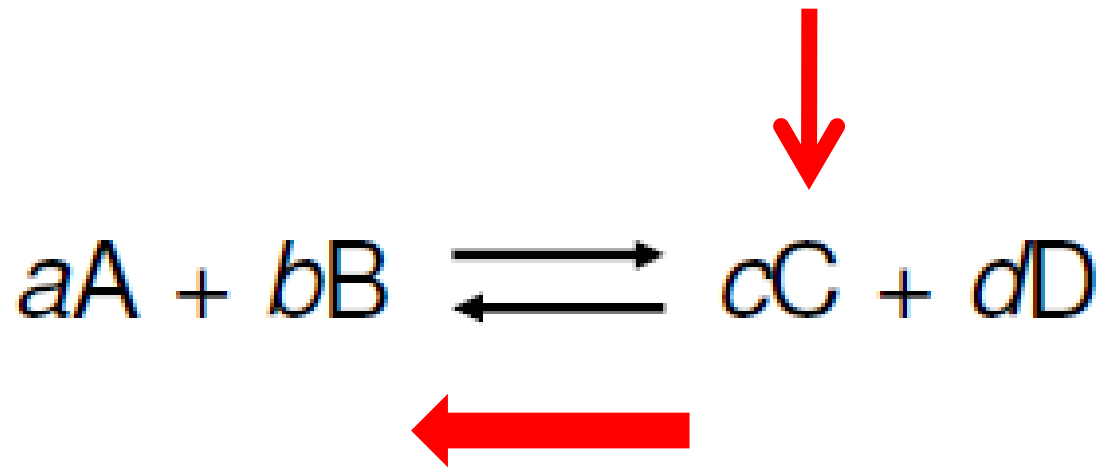
## Principio de Le Châtelier

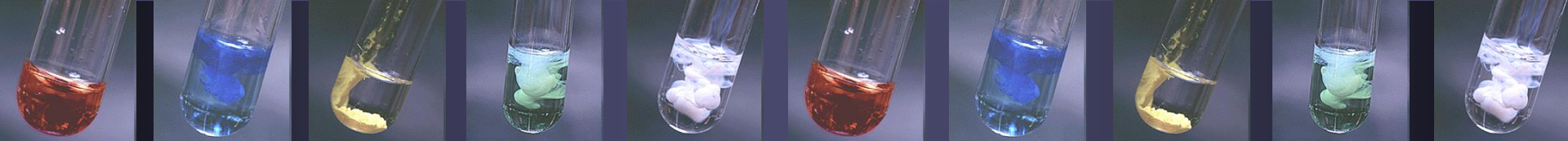
### *Principio de Le Châtelier*





## Principio de Le Châtelier



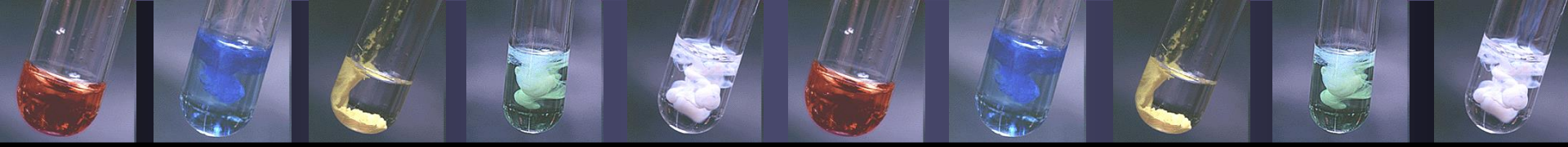


## Principio de Le Châtelier

- Cambios en Concentración (continúa)



<u>Cambio</u>	<u>Desplaza Equilibrio</u>
Aumento concentración de producto(s)	izquierda
Descenso concentración de producto(s)	derecha
Aumento concentración de reactivos(s)	derecha
Descenso concentración de reactivos(s)	izquierda



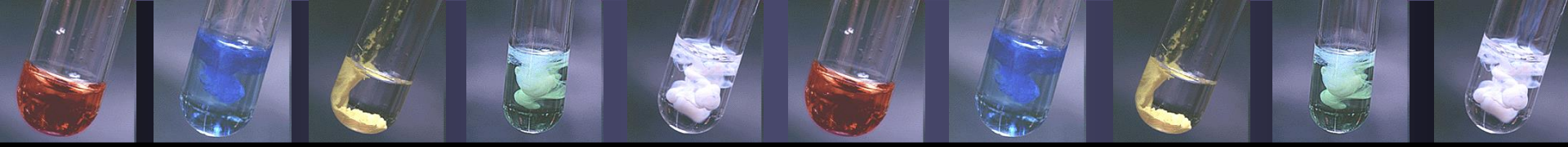
## Cambios en el volumen y la presión

Los cambios de presión no alteran las concentraciones de especies en fase condensada (disoluciones acuosas) pero si en las concentraciones de los gases



$$PV = nRT$$

$$P = \left( \frac{n}{V} \right) RT$$



Que sucede si aumentamos la presión a temperatura constante:

$$P = \left( \frac{n}{V} \right) RT$$

**Disminuye el volumen**

**Aumentan las concentraciones de  $\text{N}_2\text{O}_4$  y  $\text{NO}_2$**

$$Q_c = \frac{[\text{NO}_2]_o^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]_o}$$

$K_c < Q_c$

Equilibrio

**Donde haya menos moles**

Que sucede si disminuimos la presión a temperatura constante:

**Aumenta el volumen**

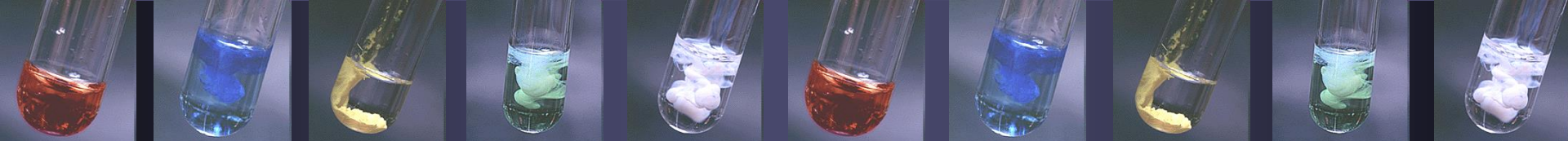
**Disminuyen las concentraciones de  $\text{N}_2\text{O}_4$  y  $\text{NO}_2$**

$$Q_c = \frac{[\text{NO}_2]_o^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]_o}$$

$K_c > Q_c$

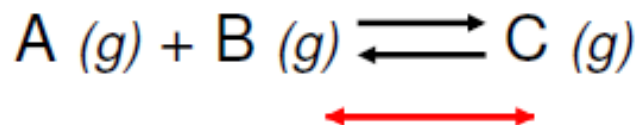
Equilibrio

**Donde haya mas moles**



## Cambios en el volumen y la presión

- Cambios en Volumen y Presión



### Cambio

Aumento de presión

Descenso de presión

Aumento de volumen

Descenso de volumen

### Desplaza el Equilibrio

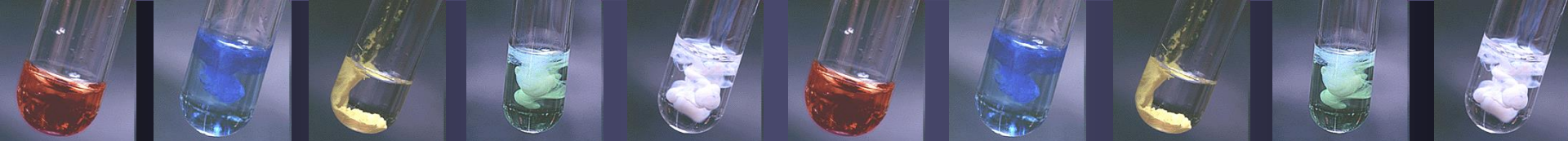
Lado con menos moles de gas

Lado con más moles de gas

Lado con más moles de gas

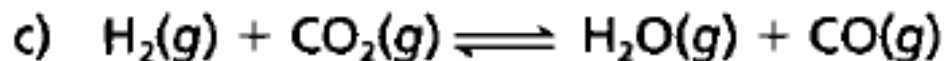
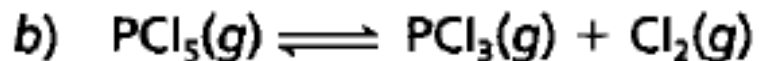
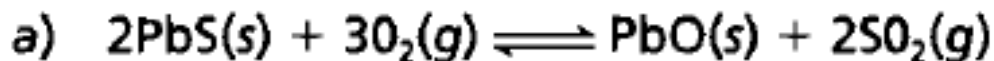
Lado con menos moles de gas

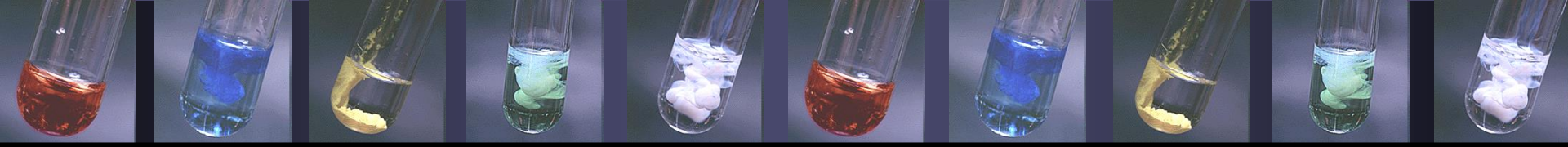




## Cambios en el volumen y la presión

Para cada uno de los siguientes equilibrios pronostique la dirección de la reacción neta cuando se aumenta la presión (disminución del volumen) del sistema a temperatura constante.





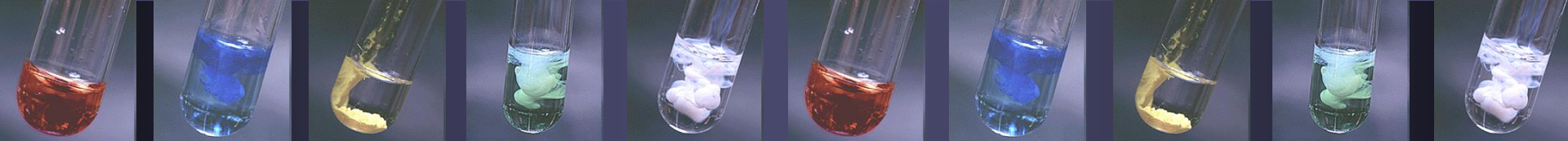
## Cambios en el volumen y la presión

**¿Es posible modificar la presión de un sistema sin cambiar el volumen?**

**Supongamos un recipiente de acero inoxidable de volumen constante y aumentamos la presión agregando un gas inerte (Ar o He).**

**Al agregar el gas inerte aumenta la presión del gas y disminuyen las fracciones molares de los gases.**

**Pero la presión parcial de cada gas ( $P_A = X_A P_T$ ) no cambia y como estas están en la expresión de la constante de equilibrio, la presencia de un gas **inerte no altera el equilibrio****



## Cambios en la temperatura

### Cambios en la Temperatura

Los cambios de concentración, presión o volumen pueden alterar la posición de equilibrio.

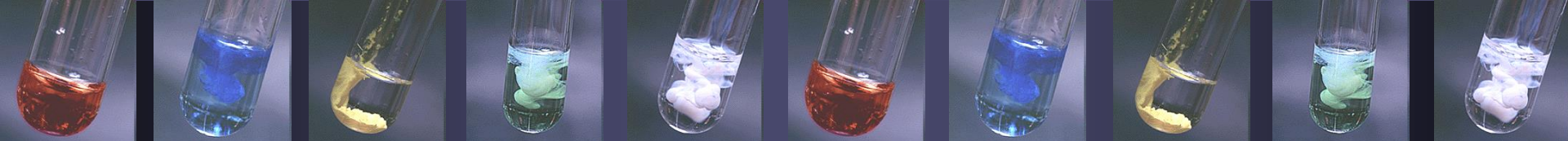
Pero sólo la temperatura altera el valor de una constante de equilibrio.

La formación de  $\text{N}_2\text{O}_4$  es una reacción endotérmica:



La formación de  $\text{NO}_2$  es una reacción exotérmica:





## Cambios en la temperatura

En el equilibrio, el efecto térmico es cero porque no hay una reacción neta.

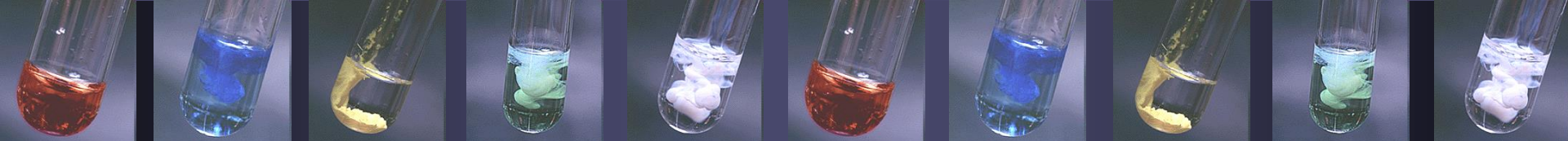


La dependencia de la temperatura con respecto a la constante de equilibrio lo podemos deducir aplicando el principio de Le Chatêlier.

Considerando el **calor como un reactivo en la ecuación química**. En una reacción **endotérmica se considera el calor como un reactivo** y en una reacción **exotérmica el calor se considera como un producto**.

Endotérmica:    Reactivos + **Calor**     $\rightleftharpoons$     Productos

Exotérmica:    Reactivos     $\rightleftharpoons$     Productos + **Calor**

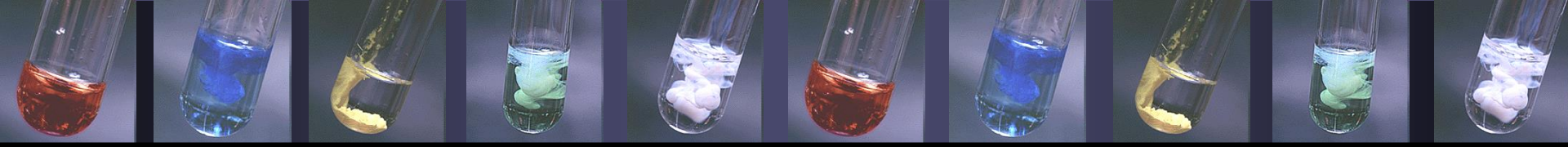


## Cambios en la temperatura

*Cuando se aumenta la temperatura, es como hubiese agregado un reactivo o producto al sistema en equilibrio. El equilibrio se desplaza en el sentido que se consume el reactivo (o producto), esto es calor en exceso.*

**Reacción Endotérmica:** Aumentar  $T$  da por resultado que  $K_{eq}$  aumente

**Reacción Exotérmica:** Aumentar  $T$  da por resultado que  $K_{eq}$  disminuya



## Cambios en la temperatura

- Cambios en la Temperatura

### Cambio

Aumento de  $T$   
Descenso de  $T$

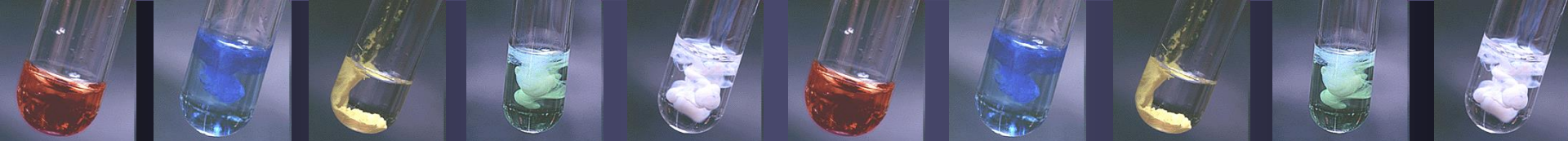
### Rx Exotérmica

$K$  disminuye  
 $K$  aumenta

### Rx Endotérmica

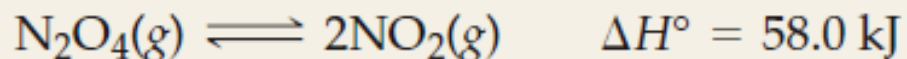
$K$  aumenta  
 $K$  disminuye



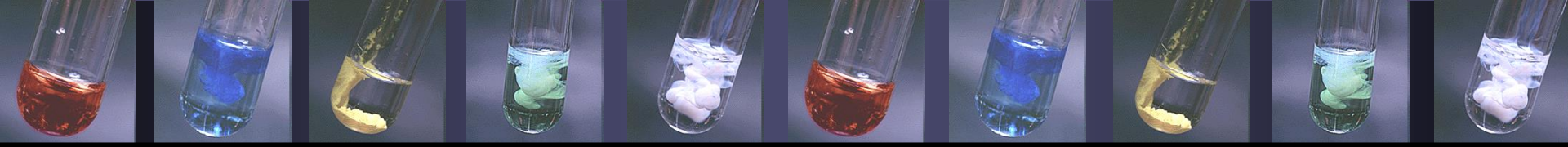


## Cambios en la temperatura

Considérese el equilibrio siguiente:



¿En qué sentido se desplazará el equilibrio al efectuar los cambios siguientes a un sistema en equilibrio? (a) Agregar  $\text{N}_2\text{O}_4$ ; (b) extraer  $\text{NO}$ ; (c) aumentar la presión total agregando  $\text{N}_2(g)$ ; (d) aumentar el volumen; (e) reducir la temperatura.



## Catalizadores

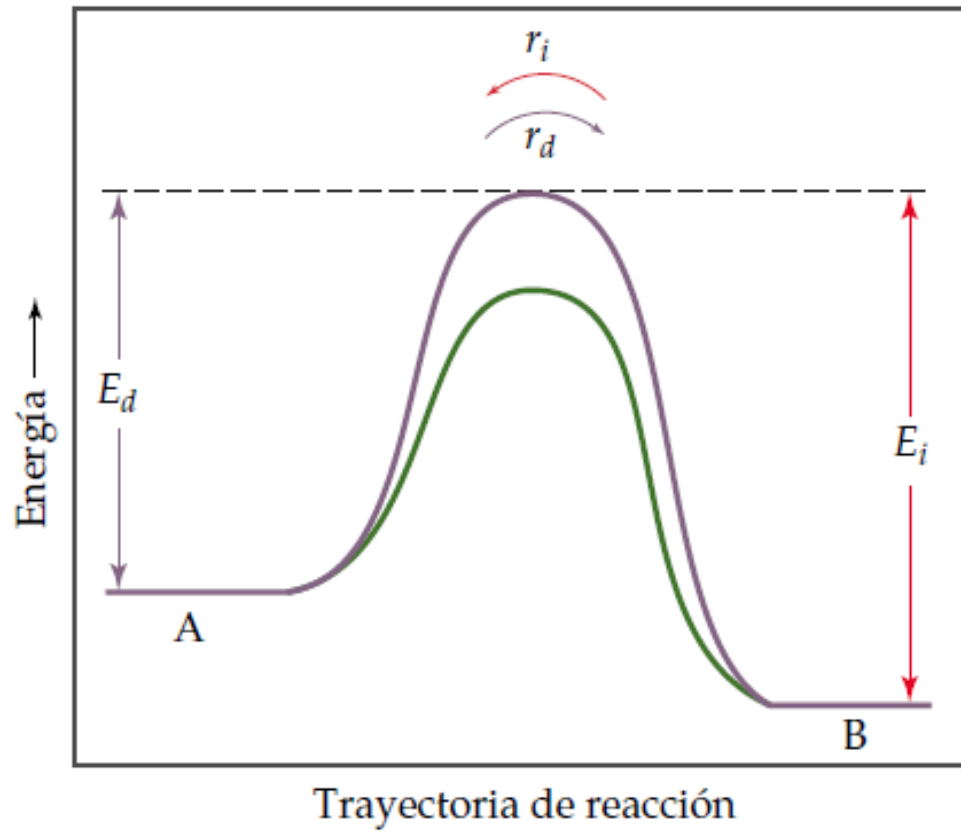
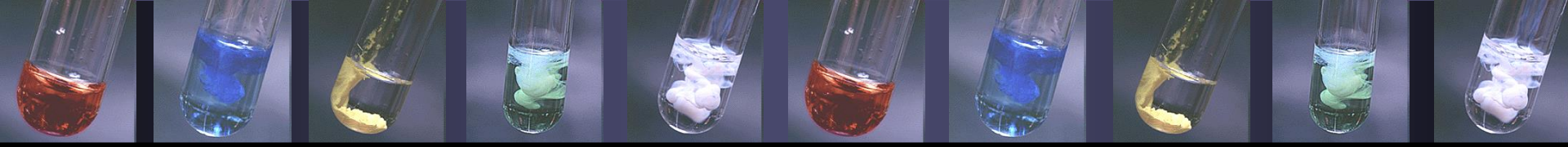
### Efecto de los Catalizadores

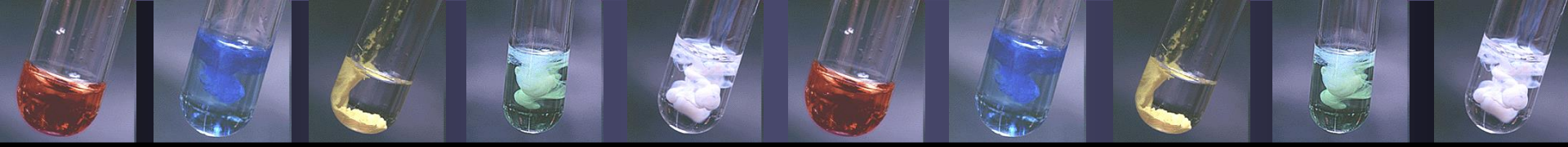
Un catalizador reduce la barrera de la energía de activación entre reactivos y productos.

*Un catalizador **aumenta la rapidez** con la que alcanza el equilibrio, pero no modifica la composición de la mezcla de equilibrio.*

El catalizador no modifica la constante de equilibrio

El catalizador no se consume ni se transforma





## Variaciones en el equilibrio

$\Delta [\text{reactivos}] > 0$



$\Delta [\text{reactivos}] < 0$



$\Delta [\text{productos}] > 0$



$\Delta [\text{productos}] < 0$



$\Delta T > 0$  (exotérmicas)



$\Delta T > 0$  (endotérmicas)



$\Delta T < 0$  (exotérmicas)



$\Delta T < 0$  (endotérmicas)



$\Delta p > 0$  Hacia donde menos  $n^0$  moles de gases

$\Delta p < 0$  Hacia donde más  $n^0$  moles de gases