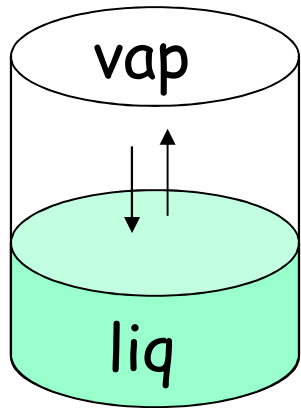


# Equilibrio Químico



# LOS PROCESOS FISICOS EVOLUCIONAN HACIA EL EQUILIBRIO

**Equilibrio:** estado en el que no se observa cambio aparente.

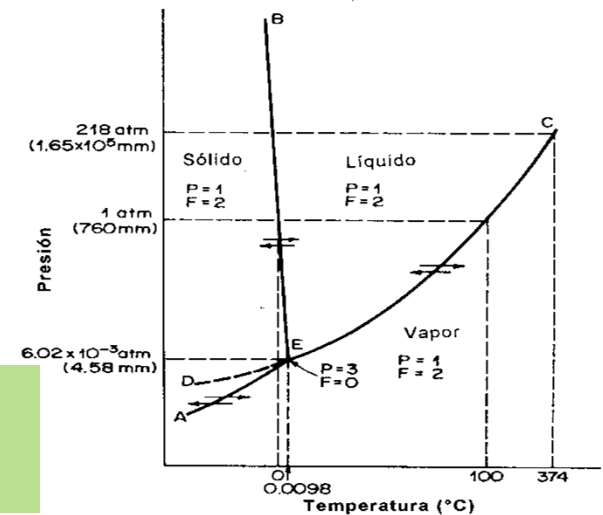


líquido  $\rightleftharpoons$  vapor

$\text{H}_2\text{O(l)} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O(g)}$

El equilibrio es *dinámico*

A una dada T y P  
(punto en la curva de eq. L/V )



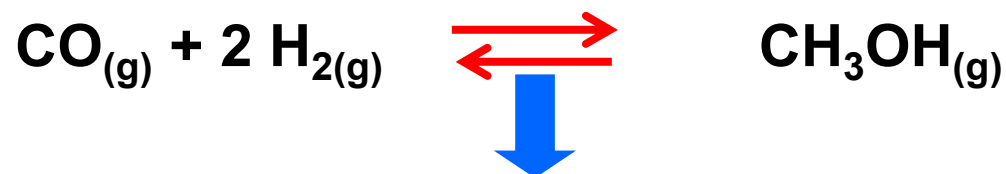
velocidad<sub>(evaporación)</sub> = velocidad<sub>(condensación)</sub>

# EQUILIBRIO QUÍMICO

En las reacciones *irreversibles* los productos *no* se combinan para regenerar los reactivos



En las reacciones *reversibles* los reactivos se consumen hasta un cierto punto, luego del cual los productos también comienzan a consumirse

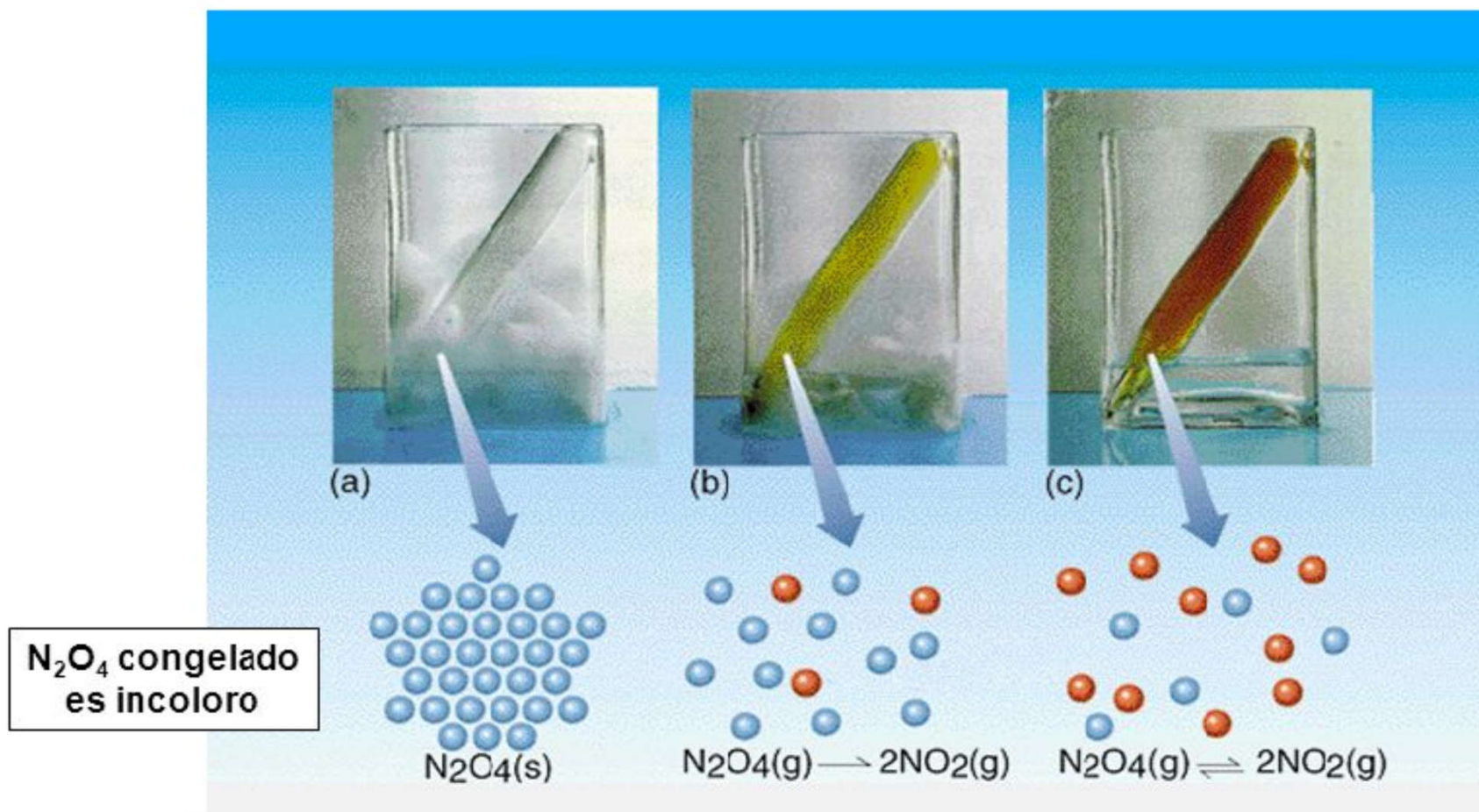


Reacciones reversibles

$$\Delta G = 0$$

**En el equilibrio**, la composición de la mezcla de reacción, concentraciones o presiones parciales de reactivos y productos, es constante, **no cambia**.

# Interconversión de los óxidos de nitrógeno

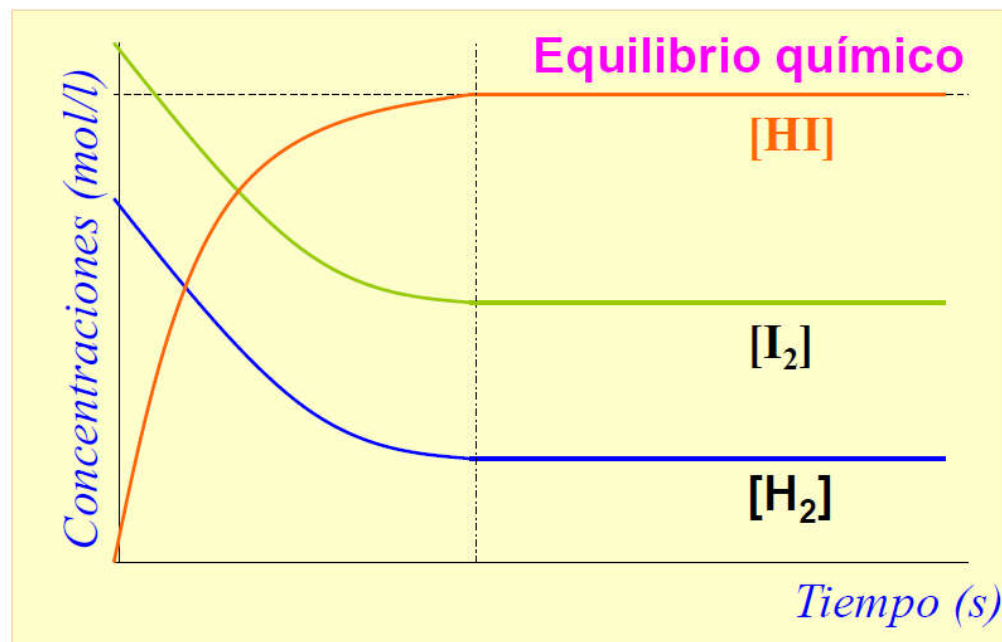


**b)**  $\text{N}_2\text{O}_4$ , **incoloro**, empieza a disociarse en  $\text{NO}_2$ , color **pardo**.

**c)** Con el tiempo, la interconversión ocurre con la misma velocidad.

**El color se intensifica a medida que el  $\text{N}_2\text{O}_4$  se disocia, hasta que se alcanza el equilibrio químico.**

# VARIACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN CON EL TIEMPO



**Equilibrio Químico**      reactivos  $\rightleftharpoons$  productos

El equilibrio químico se presenta cuando reacciones opuestas ocurren con velocidades iguales.

# EQUILIBRIO QUÍMICO

**Ley de acción de las masas:** En un proceso reversible, en equilibrio, el producto de las concentraciones de los productos elevadas a sus respectivos coeficientes estequiométricos, dividido por el producto de las concentraciones de los reactivos elevadas a sus respectivos coeficientes estequiométricos, es, a determinada temperatura, igual a una constante de equilibrio  $K_{eq}$ .



$$\text{Constante de equilibrio } (K_{eq}) = \frac{[\text{productos}]}{[\text{reactivos}]}$$

$$K_{eq} = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} \quad K_{eq} = \text{cte a } T = \text{cte}$$

La expresión de  $K_{eq}$

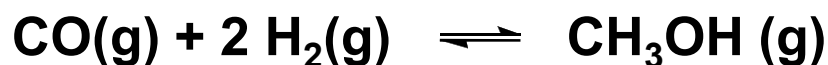
- Depende de la estequiometría
- No depende del mecanismo de reacción (cinética)

El valor de  $K_{eq}$

- Depende de la temperatura
- No depende de las condiciones iniciales de concentración

# EQUILIBRIO QUÍMICO

**Ejemplo:**



Concentraciones iniciales (M)

$$[\text{CO}] = [\text{H}_2] = 0,1; [\text{CH}_3\text{OH}] = 0$$

$$[\text{CO}] = [\text{H}_2] = 0; [\text{CH}_3\text{OH}] = 0,1$$

$$[\text{CO}] = [\text{H}_2] = [\text{CH}_3\text{OH}] = 0,1$$

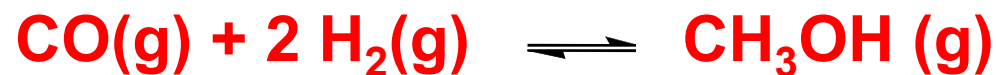
Matraz de 10 litros $T = 483 \text{ K}$			
mol/L	$[\text{CO}]_{\text{eq}}$	$[\text{H}_2]_{\text{eq}}$	$[\text{CH}_3\text{OH}]_{\text{eq}}$
Exp. 1	0,0911	0,0822	0,00892
Exp. 2	0,0753	0,151	0,0247
Exp. 3	0,138	0,176	0,0620

Los tres experimentos dan el mismo valor de  $K_c$

$$K_c = \frac{[\text{CH}_3\text{OH}]}{[\text{CO}] [\text{H}_2]^2} = 14,5$$

Se utilizan concentraciones molares (M)

A **temperatura constante**, el valor de  $K_c$  es independiente de la forma en que se alcanzó el equilibrio.



$$K_c = \frac{[\text{CH}_3\text{OH}]}{[\text{CO}] [\text{H}_2]^2} = 14,5$$

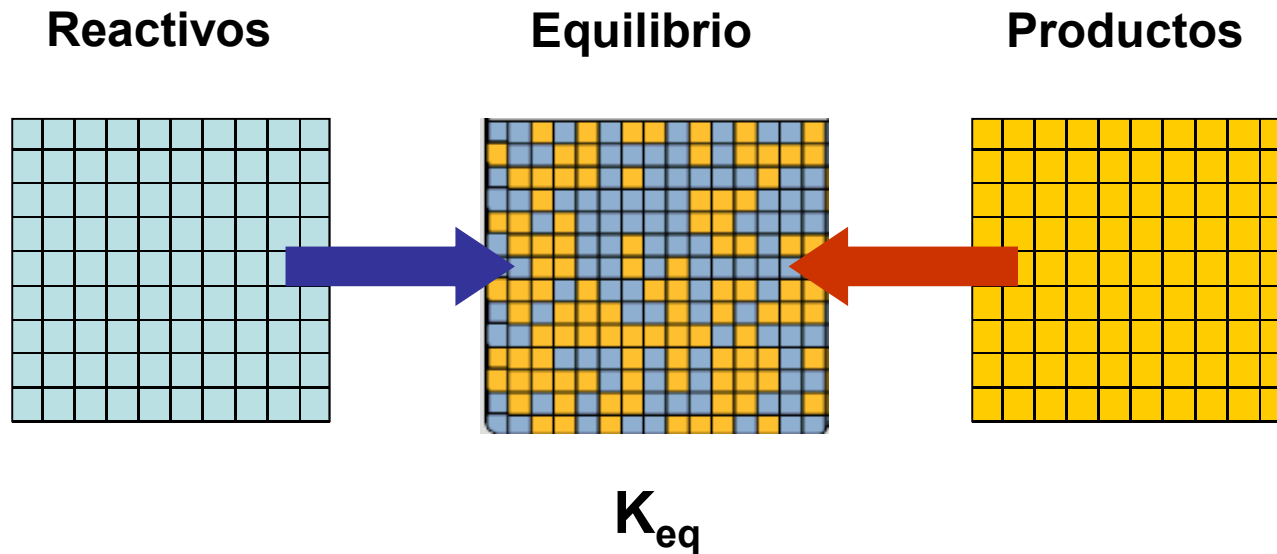
Cuando expresamos  $K_c$  escribimos la concentración de cada componente como una relación entre su concentración en el equilibrio y la concentración de referencia (1M). De esta manera  **$K_c$  es adimensional**.

$$K_c = \frac{x\text{M}/1\text{M}}{y\text{M}/1\text{M} \cdot (z\text{M})^2/1\text{M}^2}$$



# EQUILIBRIO QUÍMICO

Si una reacción reversible se inicia a partir de reactivos puros, de productos puros o de una mezcla de ambos:



**El sistema siempre tenderá** hacia una mezcla de reactivos y productos, cuyas concentraciones molares estarán de acuerdo con el valor de **la constante de equilibrio** de la reacción a la temperatura del experimento.

# EQUILIBRIO QUÍMICO EN FASE GASEOSA

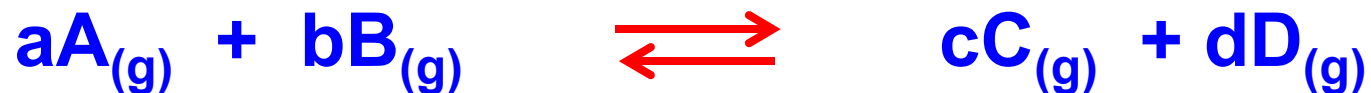


La constante puede expresarse en función de sus **presiones parciales**:

$$K_p = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b}$$

Cuando expresamos **K<sub>p</sub>**, escribimos la presión parcial de **cada componente gaseoso** como una relación entre su presión parcial en el equilibrio y la presión de referencia (1 atm). De esta manera **K<sub>p</sub>** es adimensional.

## RELACION ENTRE $K_c$ y $K_p$



$$K_p = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b}$$

$$P = \left( \frac{n_x}{V} \right) R T$$

$$P = [X] R T$$

$$[X] = \text{moles/litro}$$

$$K_p = \frac{[C]^c (RT)^c \cdot [D]^d (RT)^d}{[A]^a (RT)^a \cdot [B]^b (RT)^b}$$

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

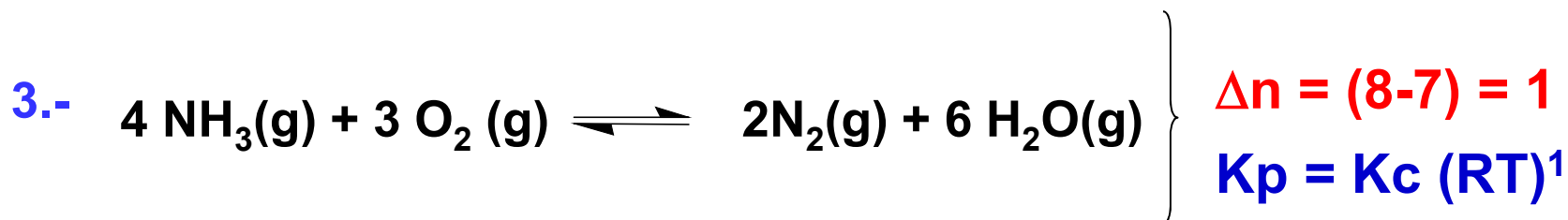
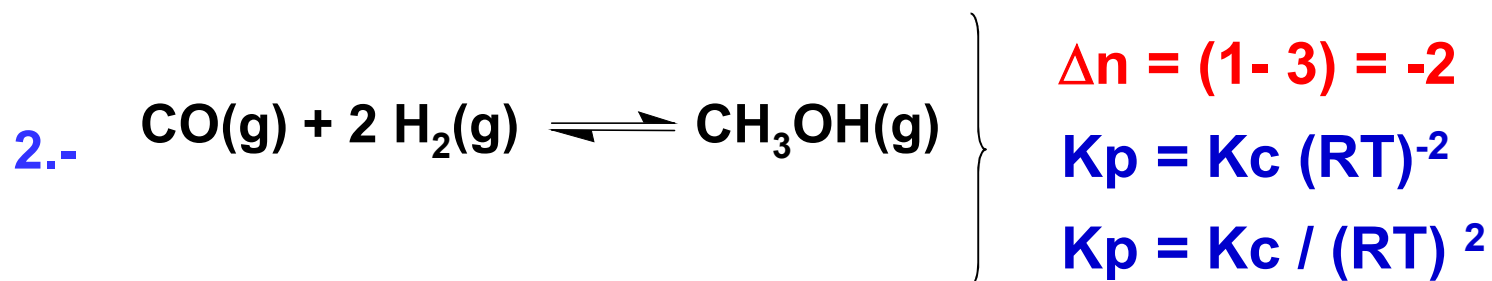
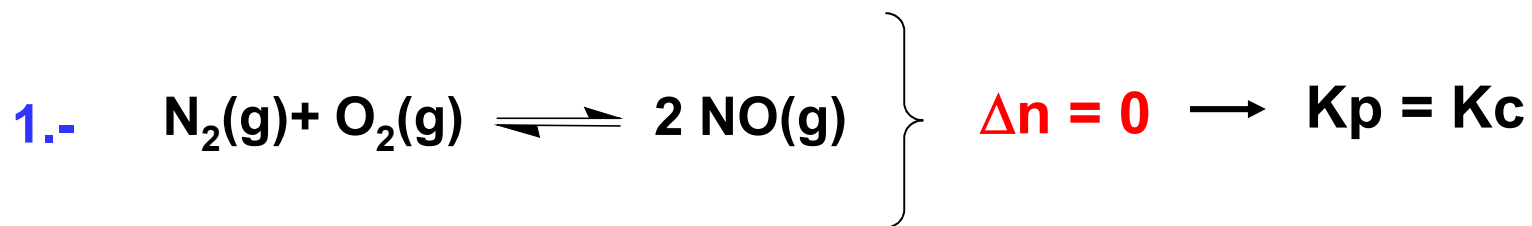
$$\Delta n = (c + d) - (a + b)$$

$\Delta n$  = número de moles solamente gaseosos de productos menos número de moles de reactivos gaseosos.

# EQUILIBRIO QUÍMICO

Ejemplos de cálculos de  $\Delta n$  :

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



Por convención:  $K_p$  y  $K_c$  se escriben sin unidades.

(Presión de Ref.: 1 atm; Concentración de Ref.: 1 M)

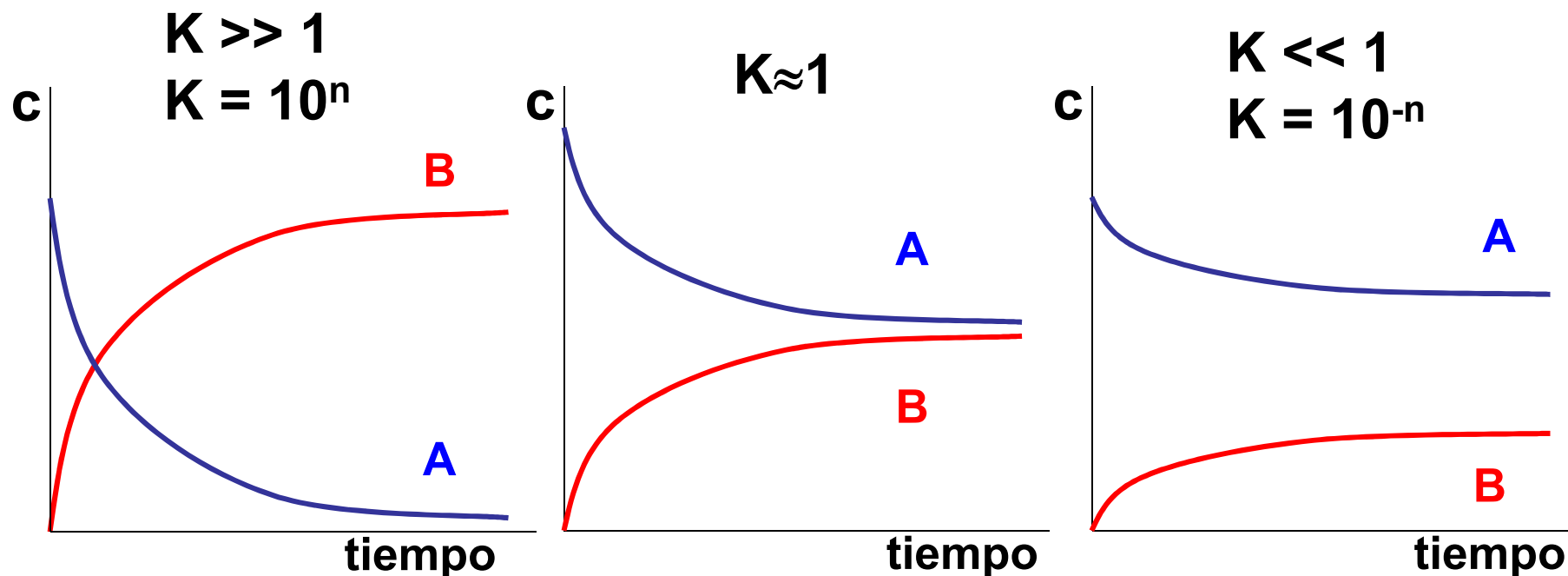
# EQUILIBRIO QUÍMICO

## La magnitud de $K_{eq}$

¿Qué significado tiene el valor numérico de  $K_{eq}$ ?

Indica en qué extensión los reactivos se convierten en productos. Da una idea de la composición del sistema en equilibrio y del **rendimiento** de la reacción .

$$K_{eq} = \frac{[B]}{[A]}$$



# EQUILIBRIO QUÍMICO

Según el estado de agregación de los reactivos y productos, se pueden establecer dos tipos de equilibrio:

a) **Equilibrio Homogéneo:** cuando reactivos y productos están en la misma fase.



b) **Equilibrio Heterogéneo:** cuando reactivos y productos están en fases diferentes.



# EQUILIBRIO QUÍMICO

## Equilibrio Heterogéneo



$$K_c = \frac{[\text{AgNO}_3]^2}{[\text{HNO}_3]^2}$$

$$[\text{H}_2\text{O}](\text{l}) = \text{cte}$$

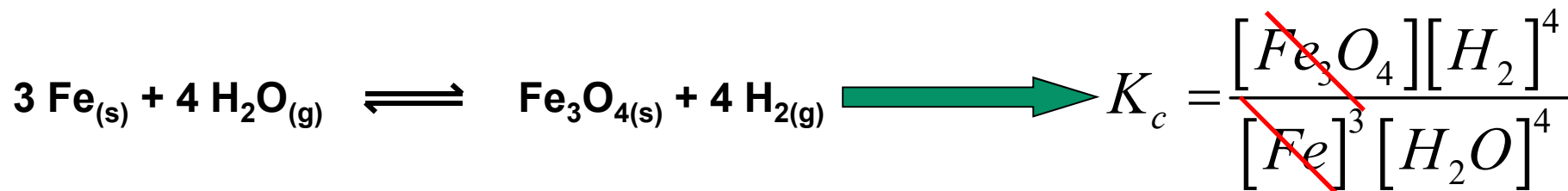
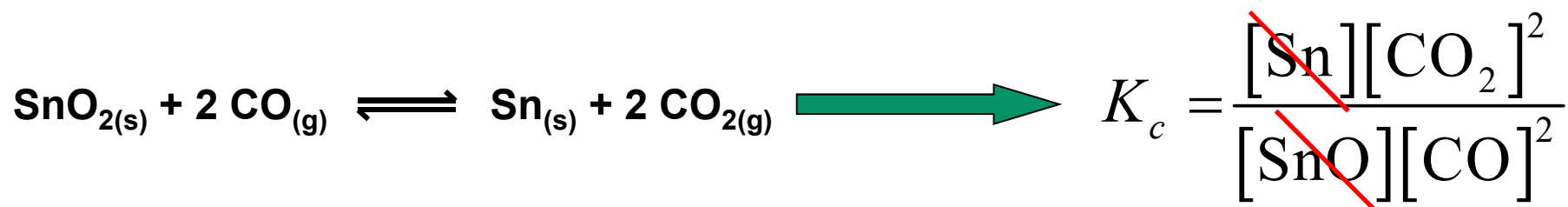
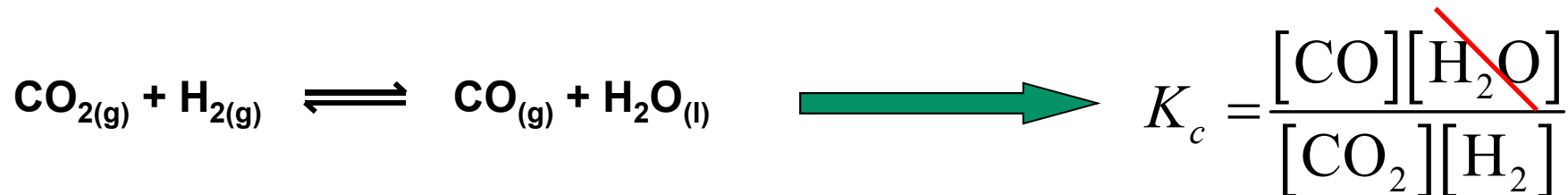
$$[\text{Ag}_2\text{O}](\text{s}) = \text{cte}$$

A temperatura constante, los sólidos y los líquidos puros no deben incluirse en la expresión de la constante de equilibrio, debido a que la concentración molar de un sólido o de un líquido puro es constante y no depende de la cantidad de sustancia presente.

$$[X] = \frac{\text{moles}}{L} = \frac{\text{masa}}{M} \frac{1}{L} = \frac{\delta}{M} = \text{cte} \quad \text{a } T = \text{cte}$$

# EQUILIBRIO QUÍMICO

**Ejercicio:** escriba la constante de equilibrio para las siguientes reacciones:





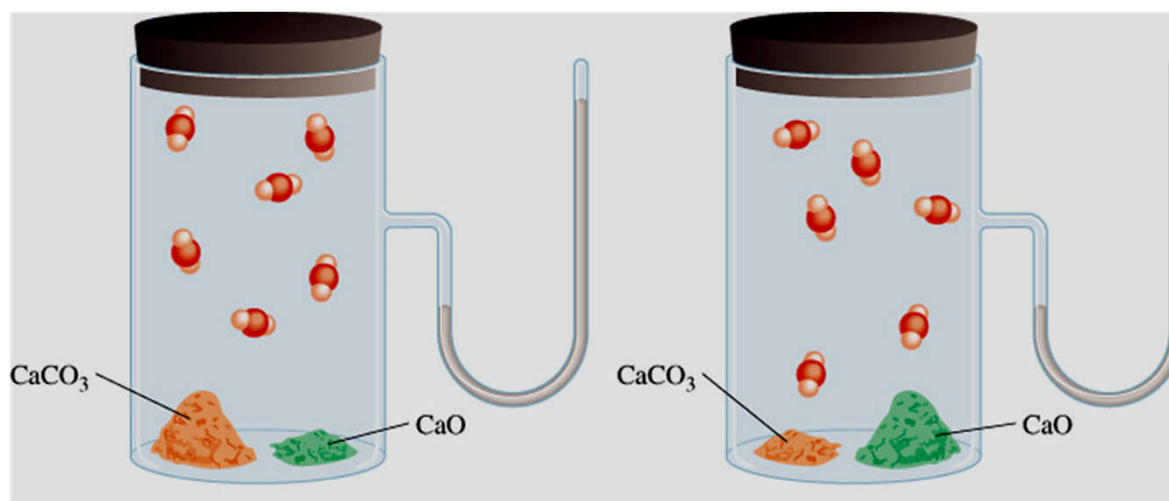
# EQUILIBRIO QUÍMICO



$$K_c = [\text{CO}_2]$$
$$K_p = P(\text{CO}_2)$$

$$K_p = K_c (RT)^1$$

$$\Delta n = 1 - 0 = 1$$



**Observar:**  $P_{(\text{CO}_2)}$  no depende de la cantidad de  $\text{CaCO}_3$  o de  $\text{CaO}$  presente. Pero siempre debe haber algo de ambos presente, de lo contrario, no se establecería el equilibrio.

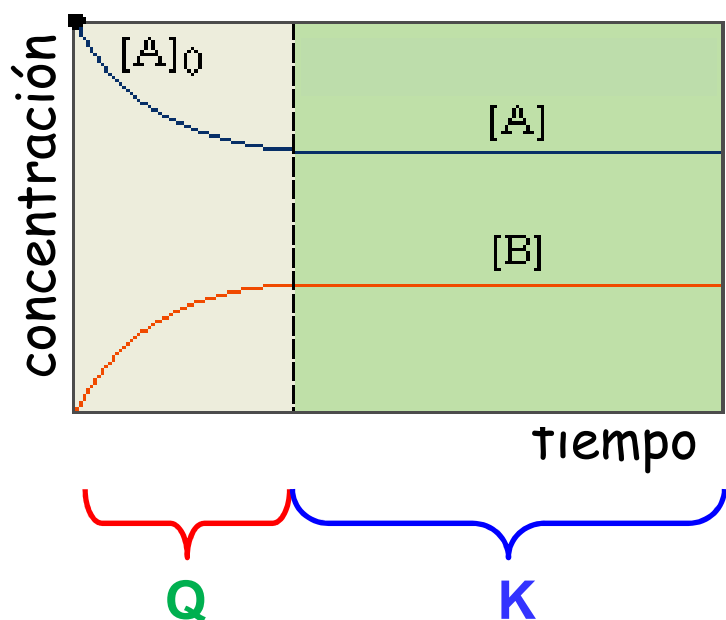
## RELACIONES ENTRE CONSTANTES DE EQUILIBRIO

Ecuación química	Constante de equilibrio
$a A + b B \rightleftharpoons c C + d D$	$K_1$
$c C + d D \rightleftharpoons a A + b B$	$K_2 = 1/K_1 = (K_1)^{-1}$
$naA + nbB \rightleftharpoons ncC + ndD$	$K_3 = (K_1)^n$

- Si se invierte una ecuación química, se invierte el valor de  $K$ .
- Si se multiplica la ecuación química por un factor  $n$ , se debe elevar  $K_c$  a la potencia de  $n$ .

# EQUILIBRIO QUÍMICO

¿Qué significado tiene la relación entre las concentraciones de reactivos y productos *antes* de llegar el equilibrio?



**Q = Cociente de reacción**

Se calcula como el cociente de las concentraciones o presiones parciales de productos y reactivos en un momento particular de la reacción, fuera del equilibrio.

$$Q = \frac{[B]}{[A]} \neq K$$

# EQUILIBRIO QUÍMICO

Notar que:

- ✓ La **expresión de Q coincide** con la de K.
- ✓ El **valor de Q es diferente** al de K.
- ✓ El valor de **Q es variable** en el tiempo mientras que el de **K permanece constante**.

En forma general

$$Q = \left( \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} \right)_{\text{no equil.}}$$

El sistema evolucionará para alcanzar el equilibrio, de modo que **Q** adquiera el valor de **K**.

El valor de **Q permite predecir** en qué sentido evolucionará la reacción para alcanzar el equilibrio.

# EQUILIBRIO QUÍMICO

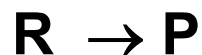
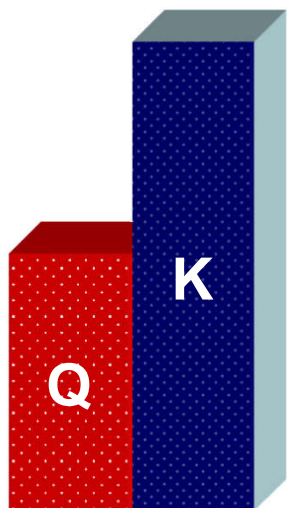
¿Cómo podemos predecir en qué sentido evolucionará el sistema para alcanzar el equilibrio?

Comparamos Q con K



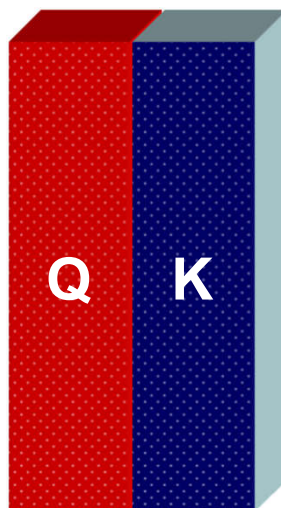
$$Q < K$$

el sistema evolucionará de izquierda a derecha.



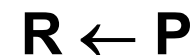
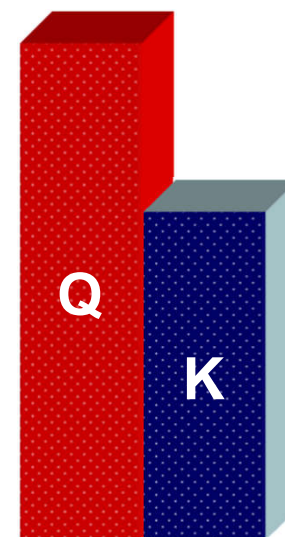
$$Q = K$$

Sistema en equilibrio,  
no hay cambio neto





$$Q > K$$

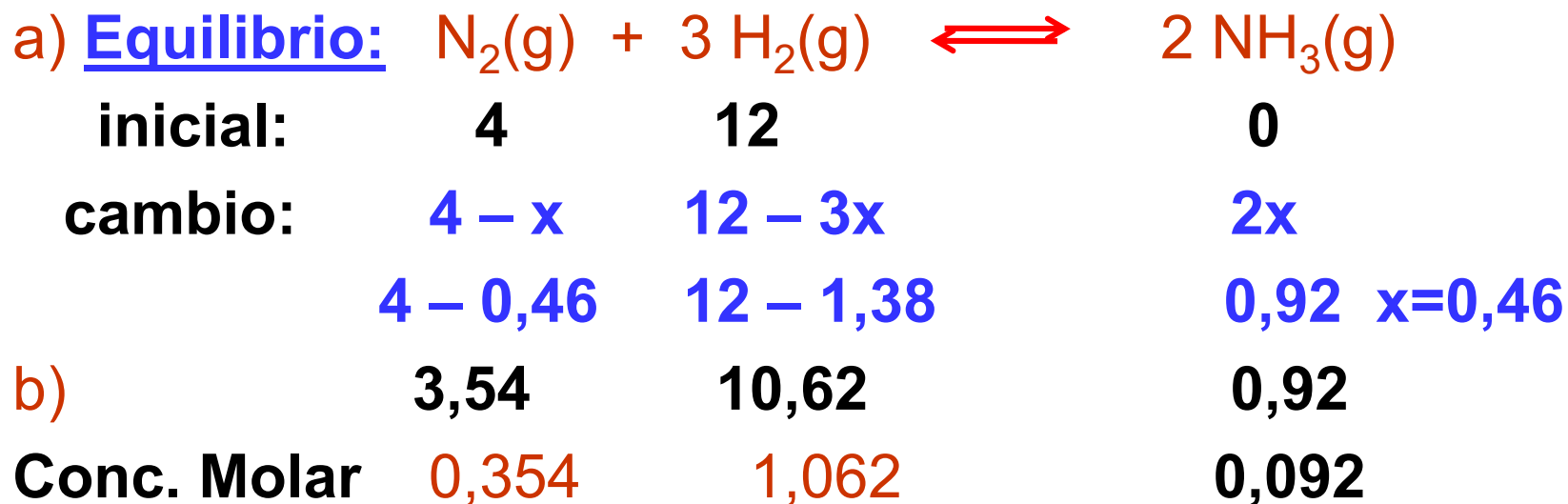
el sistema evolucionará de derecha a izquierda.



## 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  $K_c$  

**Ejemplo 1:** En un recipiente de 10 litros se introduce una mezcla de 4 moles de  $\text{N}_2(\text{g})$  y 12 moles de  $\text{H}_2(\text{g})$ ; **a)** escribir la reacción de equilibrio; **b)** si en el equilibrio hay 0,92 moles de  $\text{NH}_3(\text{g})$ , determinar las concentraciones de  $\text{N}_2$  e  $\text{H}_2$  en el equilibrio y la constante  $K_c$ .



$$K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{H}_2]^3 \cdot [\text{N}_2]} = \frac{0,092^2}{1,062^3 \cdot 0,354} = 1,996 \cdot 10^{-2}$$

# FACTORES QUE AFECTAN EL EQUILIBRIO

## Principio de Le Chatelier

El químico francés Henry Le Châtelier (1850-1936) identificó el principio general que permite predecir cómo cambia la composición de una mezcla de reacción en el equilibrio cuando se alteran las condiciones.

**“Si un sistema químico en equilibrio es perturbado por un cambio en la temperatura, presión o concentración de uno de los componentes, el sistema **desplazará su posición de equilibrio** para contrarrestar el efecto de la perturbación”.**



**Se puede modificar la proporción de reactivos y productos de un sistema en equilibrio mediante:**

- ✓ **Concentración de reactivos o productos (especies gaseosas o en solución). El valor de K no se modifica**
- ✓ **Presión o volumen. El valor de K no se modifica**
- ✓ **Temperatura. Se modifica el valor K**

# EQUILIBRIO QUÍMICO

## Acciones que *perturban* el estado de equilibrio

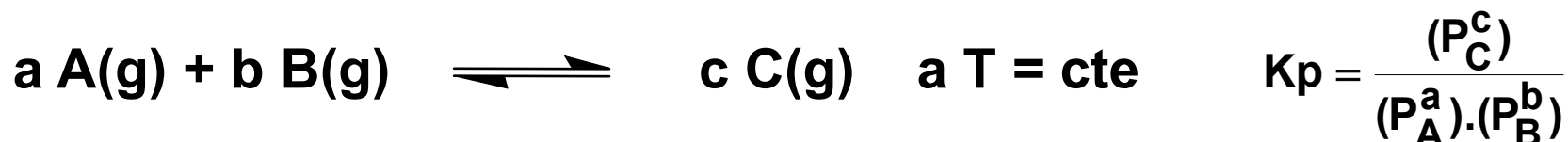
1) Cambios en la concentración de reactivos y/o productos gaseosos o en solución (a T y P constantes):

- ✓ Si a un sistema en equilibrio *se le extrae* un reactivo o producto, el sistema evoluciona de manera de *producir* esa especie y compensar ese defecto.
- ✓ Si a un sistema en equilibrio *se le agrega* un reactivo o producto en exceso, el sistema evoluciona de manera de *consumir* dicho exceso.
- ✓ El sistema tiende a alcanzar un nuevo estado de equilibrio.

$$K_c = \frac{[\text{Prod}]_i}{[\text{React}]_i} \quad \longrightarrow \quad K_c \neq \frac{[\text{Prod}]_{\text{pert}}}{[\text{React}]_{\text{pert}}} \quad \longrightarrow \quad K_c = \frac{[\text{Prod}]_f}{[\text{React}]_f}$$

# EQUILIBRIO QUÍMICO

En general para la reacción:



Se perturba el equilibrio cuando:

a) Se adiciona producto (C)

**Se adiciona Producto**

**Se forma R**

El equilibrio se desplaza hacia la izquierda, para consumir parte de C.

$R \leftarrow P$

$Q > K$

b) Se adiciona reactivo (A o B)

**Se adiciona Reactivo**

**Se forma P**

El equilibrio se desplaza hacia la derecha, para consumir parte de lo añadido.

$R \rightarrow P$

$Q < K$

*Cuando se añade un reactivo a una mezcla de reacción en el equilibrio, la reacción tiende a formar productos. Cuando se extrae un reactivo, tienden a formarse más reactivos.*

*Cuando se añade un producto, la reacción tiende a formar reactivos.*

*Cuando se extrae un producto, se forman más productos.*

**IMPORTANTE:** al alterar las concentraciones el valor de K **no cambia**. Cambia Q para acercarlo su valor al de K. Por ejemplo:

Cuando la [reactivo]  $\uparrow$  el cociente de reacción  $Q < K$ , por lo tanto, la reacción responde formando productos.

Cuando la [producto]  $\uparrow$ ;  $Q > K$ , la reacción responde formando reactivos.

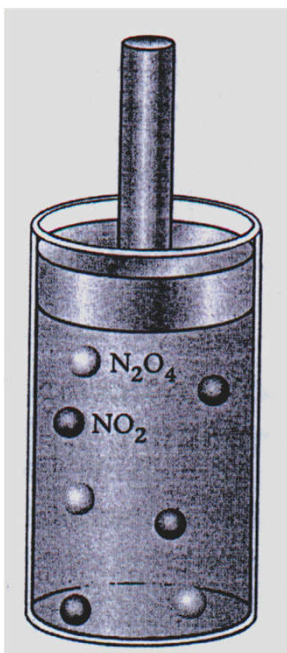
$$Q = \frac{[P]}{[R]}$$

# EQUILIBRIO QUÍMICO

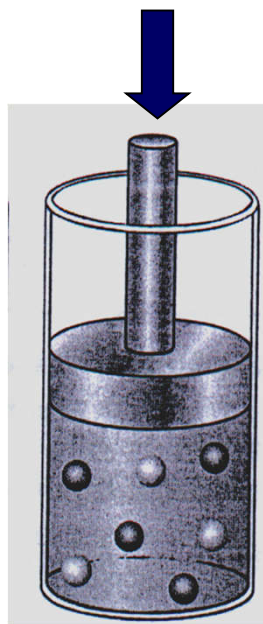
## 2) Modificación de la presión por cambio del volumen a $T = \text{cte}$ (expansión o compresión).



Equilibrio.  
inicial



Se comprime  
el sistema



Eq. perturbado

La presión es inversamente proporcional al volumen:

$$P = \frac{n.R.T}{V}$$

por lo tanto si se aumenta la presión disminuye el volumen.

El sistema responde desplazando el equilibrio hacia la formación de  $\text{N}_2\text{O}_4$  (menor número de moles gaseosos) para reducir la presión.

$P_g \uparrow$

Como  $T = \text{cte}$ ,  $K$  no se modifica.

## EQUILIBRIO QUÍMICO

### 3) Cambios en el volumen (y la presión) de una mezcla de reacción en la que participan gases (a T constante):

- ✓ Si el volumen disminuye (aumenta P), el sistema evolucionará de manera de disminuir el número de moles gaseosos.
- ✓ Si el volumen aumenta (disminuye P), el sistema evoluciona de manera de aumentar el número de moles gaseosos.
- ✓ El sistema tiende a alcanzar un nuevo equilibrio.
- ✓ **K no se modifica**

**Además:** Si  $\Delta n = 0$ , la variación de presión (volumen), no afecta la posición del equilibrio.

Por ejemplo:



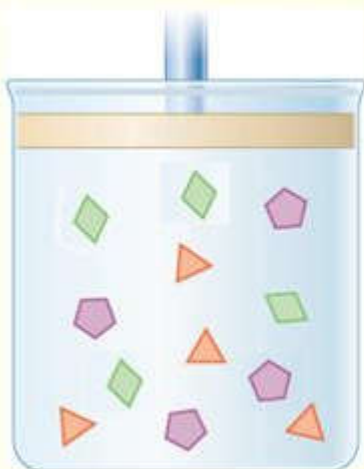
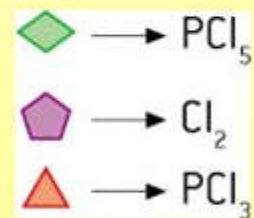


En un equilibrio químico con reactivos y/o productos gaseosos, una variación en el volumen (y por tanto en la presión) del sistema **desplaza el equilibrio en el sentido en que la variación de los moles gaseosos anule la variación de la presión.**

**Ejemplo:** Consideremos el equilibrio entre gases  $\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$

a) Un efecto inmediato de una disminución de volumen del sistema es un **aumento de la presión del recipiente**. Dicho aumento se contrarresta si parte del  $\text{PCl}_5$  se combina con  $\text{Cl}_2$  dando  $\text{PCl}_3$ , para reducir el número total de moles gaseosos y con ello, la presión total.

b) **El equilibrio se desplaza hacia la izquierda.**



Mezcla en equilibrio



Equilibrio roto







Equilibrio final

# EQUILIBRIO QUÍMICO

## Ejercicios:

Indique hacia donde se desplaza el equilibrio en los siguientes casos cuando:

Sistema	Aumenta la Presión total	Aumenta V
$\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3(\text{g})$		
$\text{C}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$		
$\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{HI}(\text{g})$	Sin efecto	Sin efecto



# EQUILIBRIO QUÍMICO

## 4) Cambios en la temperatura del sistema:

- Afectan la posición del equilibrio y el **valor de K**.
- Los efectos de la temperatura sobre una reacción depende de si la misma es **endotérmica o exotérmica**.

### Reacción Endotérmica



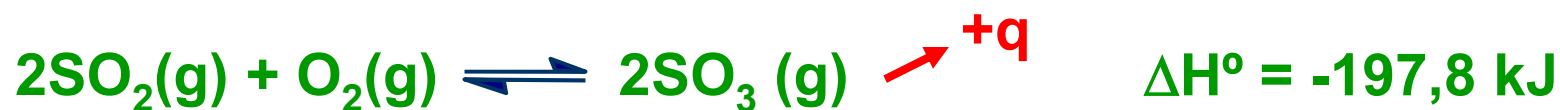
$$K_p = \frac{P_{\text{NO}}^2}{P_{\text{N}_2} \cdot P_{\text{O}_2}}$$

T = 298 K	$K_p = 4,5 \cdot 10^{-31}$
T = 900 K	$K_p = 6,7 \cdot 10^{-10}$
T = 2.300 K	$K_p = 1,7 \cdot 10^{-3}$

**A mayor T, mayor K<sub>p</sub> (R→P)**  
la reacción se desplaza hacia los productos

# EQUILIBRIO QUÍMICO

## Reacción Exotérmica



$$K_p = \frac{P_{\text{SO}_3}^2}{P_{\text{SO}_2}^2 \cdot P_{\text{O}_2}}$$

$$T = 1.240 \text{ K}$$

$$K_p = 5,8 \cdot 10^{-2}$$

$$T = 850 \text{ K}$$

$$K_p = 1,7 \cdot 10^2$$

$$T = 508 \text{ K}$$

$$K_p = 5 \cdot 10^9$$

**A mayor T, menor Kp (P→R)**

la reacción se desplaza hacia los reactivos.

Un **aumento de T** favorece a las reacciones endotérmicas (K aumenta) y desfavorece a las exotérmicas (K disminuye).

Una **disminución de T** favorece a las reacciones exotérmicas (K aumenta) y desfavorece a las endotérmicas (K disminuye).

## Ecuación de Van't Hoff

**Ecuación de Van't Hoff:** nos permite calcular la constante de equilibrio a otra temperatura.

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{-\Delta H^0}{R} \left[ \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right]$$

**Donde:**

$K_1$ : cte de equilibrio a  $T_1$

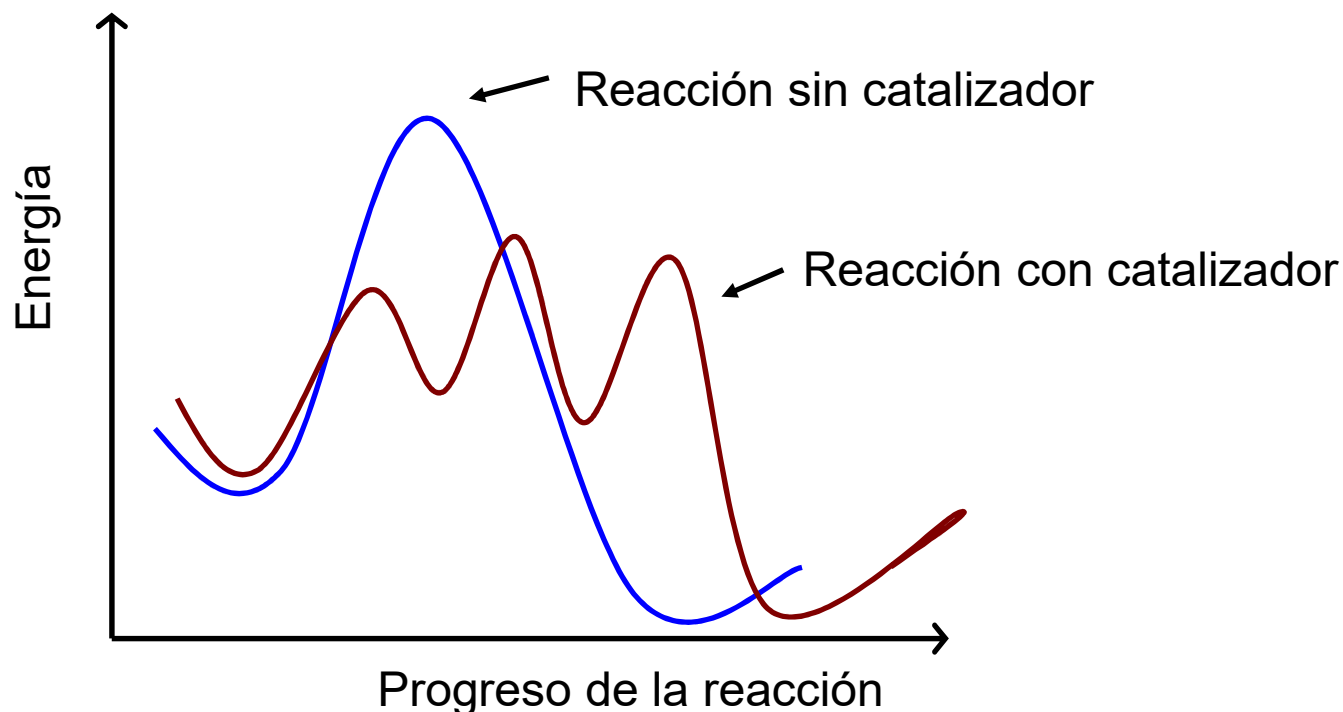
$K_2$ : cte de equilibrio a  $T_2$

$\Delta H^0$ : Entalpía de la reacción

$R$ : Cte de los gases (Joules o calorías)

# EQUILIBRIO QUÍMICO

**La adición de un catalizador:** sólo ocasiona que la reacción *alcance más rápidamente el equilibrio*. No afecta la posición del equilibrio ni influye en el valor de la constante:



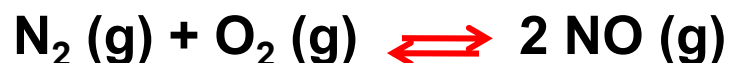
Un **catalizador** es una sustancia que incrementa la velocidad de una reacción química sin ser autoconsumido.

Un catalizador acelera tanto la reacción directa como la reacción inversa por igual. Por lo tanto, el equilibrio no se afecta.

**Ejemplo 2:** Para la siguiente reacción:  $\text{N}_2 (\text{g}) + \text{O}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO} (\text{g})$

$\Delta H = 180,5 \text{ kJ}$  y  $K_c = 2,5 \times 10^{-3}$  (a 2000 K). En un recipiente de **1 litro** se introducen **10 moles** de  $\text{N}_2$ , **240 g** de  $\text{O}_2$  y **0,01 mol** de  $\text{NO}$ .

- a)** Determine si el sistema se encuentra en equilibrio, y de no estarlo, indique hacia qué lado debe evolucionar la reacción para alcanzarlo. **b)** ¿Cuáles son las concentraciones en el equilibrio?
- c)** ¿Qué valor tiene  $K_p$ ?



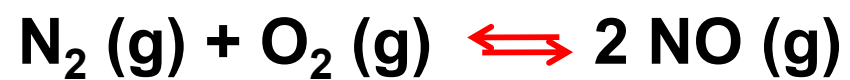
- a)** Determine si el sistema se encuentra en equilibrio

**b) ¿Cuáles son las concentraciones en el equilibrio?**



**Constante de equilibrio:**

**c)** ¿Qué valor tiene  $K_p$ ?



$$K_c = 2,5 \times 10^{-3}$$

$$T = 2000 \text{ K}$$

$$V = 1 \text{ litro}$$