

Equilibrio Químico

QUI3401 – Bloque Profesional

Dr. Oscar Daniel Lara Montaña

6 de noviembre de 2025

Universidad Anáhuac Querétaro

Introducción al Equilibrio Químico

Ejercicios y Aplicaciones

Potencial Químico

Equilibrio en Sistemas Ideales

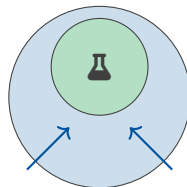
Sistemas No Ideales

Conceptos de Cinética Química

Introducción al Equilibrio Químico

Al finalizar este módulo, serás capaz de:

1. ✓ Identificar condiciones de equilibrio químico en sistemas reaccionantes
2. ✓ Asociar el equilibrio químico con conceptos termodinámicos fundamentales
3. ✓ Aplicar principios éticos en el manejo de sustancias químicas



Equilibrio

Función	Símbolo	Definición
Energía interna	U	Primera Ley
Entalpía	H	$H = U + PV$
Entropía	S	$dS = \frac{\delta q_{\text{rev}}}{T}$
Energía de Helmholtz	A	$A = U - TS$
Energía de Gibbs	G	$G = H - TS$

Variables naturales:

- $A(T, V, \{n_i\}) \rightarrow$ útil a T y V constantes
- $G(T, P, \{n_i\}) \rightarrow$ útil a T y P constantes

⚡ Energía de Helmholtz (A)

Definición

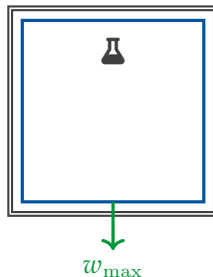
$$A = U - TS$$

$$dA = -S dT - P dV + \sum_i \mu_i dn_i$$

Variables naturales: $T, V, \{n_i\}$

Para un proceso a **temperatura constante**:

$$\Delta A = \Delta U - T \Delta S$$



$V = \text{const}$
 $T = \text{const}$

i

A T, V constantes:

$\Delta A < 0 \rightarrow$ Espontáneo

💡 Interpretación física

$-\Delta A$ representa el **trabajo máximo** que el sistema puede entregar a T y V constantes.

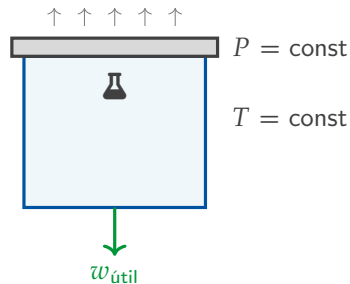
Definición

$$G = H - TS = U + PV - TS$$
$$dG = -S dT + V dP + \sum_i \mu_i dn_i$$

Variables naturales: $T, P, \{n_i\}$

A T y P constantes:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$



A T, P constantes:

$\Delta G < 0 \rightarrow$ Espontáneo

💡 Interpretación física

$-\Delta G$ representa el **trabajo útil máximo** (no- PV) que el sistema puede entregar a T y P constantes.

Comparación: A vs G

Aspecto	Helmholtz (A)	Gibbs (G)
Definición	$A = U - TS$	$G = H - TS$
Variables	$T, V, \{n_i\}$	$T, P, \{n_i\}$
Condiciones	T, V constantes	T, P constantes
Aplicación	Volumen fijo	Presión atmosférica
Espontaneidad	$\Delta A < 0$	$\Delta G < 0$
Trabajo máx.	$-\Delta A$ (total)	$-\Delta G$ (útil)

$$\text{Relación: } G = A + PV$$



Concepto Clave

En química, trabajamos principalmente con G porque las reacciones suelen ocurrir a presión constante, como la de la atmósfera.

Relación fundamental: $\Delta_r G$ y K

Ecuación de estado

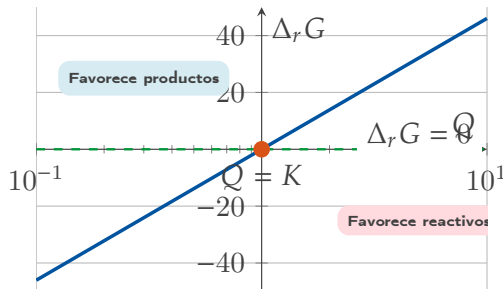
$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q$$

En equilibrio: $\Delta_r G = 0$ y $Q = K$

Relación clave

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K$$

$\Delta_r G^\circ$	K
< 0	> 1
$= 0$	$= 1$
> 0	< 1



Ejemplo rápido

A 298 K: $\Delta_r G^\circ = -25 \text{ kJ/mol} \Rightarrow K = \exp\left(\frac{25000}{8.314 \times 298}\right) \approx 2.5 \times 10^4$

Ejercicios y Aplicaciones

✓ Mini-quiz conceptual

Para reacciones a T, P constantes, decide la espontaneidad a 298 K según los signos:

1. $\Delta H^\circ < 0, \Delta S^\circ > 0$

(¿siempre espontánea?)

✓ Mini-quiz conceptual

Para reacciones a T, P constantes, decide la espontaneidad a 298 K según los signos:

1. $\Delta H^\circ < 0, \Delta S^\circ > 0$

(¿siempre espontánea?)

✓ Sí, siempre

2. $\Delta H^\circ < 0, \Delta S^\circ < 0$

(¿depende de T ?)

✓ Mini-quiz conceptual

Para reacciones a T, P constantes, decide la espontaneidad a 298 K según los signos:

1. $\Delta H^\circ < 0, \Delta S^\circ > 0$

(¿siempre espontánea?)

✓ Sí, siempre

2. $\Delta H^\circ < 0, \Delta S^\circ < 0$

(¿depende de T ?)

? Depende de T

3. $\Delta H^\circ > 0, \Delta S^\circ > 0$

(¿depende de T ?)

✓ Mini-quiz conceptual

Para reacciones a T, P constantes, decide la espontaneidad a 298 K según los signos:

1. $\Delta H^\circ < 0, \Delta S^\circ > 0$

(¿siempre espontánea?)

✓ Sí, siempre

2. $\Delta H^\circ < 0, \Delta S^\circ < 0$

(¿depende de T ?)

? Depende de T

3. $\Delta H^\circ > 0, \Delta S^\circ > 0$

(¿depende de T ?)

? Depende de T

4. $\Delta H^\circ > 0, \Delta S^\circ < 0$

(¿nunca espontánea?)

✓ Mini-quiz conceptual

Para reacciones a T, P constantes, decide la espontaneidad a 298 K según los signos:

1. $\Delta H^\circ < 0, \Delta S^\circ > 0$

(¿siempre espontánea?)

✓ SÍ, siempre

2. $\Delta H^\circ < 0, \Delta S^\circ < 0$

(¿depende de T ?)

? Depende de T

3. $\Delta H^\circ > 0, \Delta S^\circ > 0$

(¿depende de T ?)

? Depende de T

4. $\Delta H^\circ > 0, \Delta S^\circ < 0$

(¿nunca espontánea?)

✗ NO, nunca

✓ Mini-quiz conceptual

Para reacciones a T, P constantes, decide la espontaneidad a 298 K según los signos:

1. $\Delta H^\circ < 0, \Delta S^\circ > 0$

(¿siempre espontánea?)

✓ SÍ, siempre

2. $\Delta H^\circ < 0, \Delta S^\circ < 0$

(¿depende de T ?)

? Depende de T

3. $\Delta H^\circ > 0, \Delta S^\circ > 0$

(¿depende de T ?)

? Depende de T

4. $\Delta H^\circ > 0, \Delta S^\circ < 0$

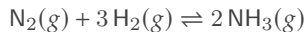
(¿nunca espontánea?)

✗ NO, nunca

🔑 Recordatorio

$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$. Si $\Delta G^\circ < 0$, el proceso es espontáneo a T, P constantes.

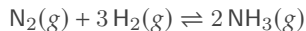
Formación de amoníaco (a 298 K):



Datos: $\Delta H^\circ = -92.4 \text{ kJ/mol}$, $\Delta S^\circ = -198 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$

(a) Calcula ΔG° a 298 K

Formación de amoníaco (a 298 K):



Datos: $\Delta H^\circ = -92.4 \text{ kJ/mol}$, $\Delta S^\circ = -198 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$

(a) Calcula ΔG° a 298 K

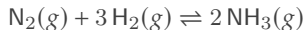
(b) Obtén K usando la relación

Solución

$$\begin{aligned}\Delta G^\circ &= \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \\ &= -92.4 - 298(-0.198) \\ &\approx -33.5 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

De ΔH° y ΔS° a K

Formación de amoníaco (a 298 K):



Datos: $\Delta H^\circ = -92.4 \text{ kJ/mol}$, $\Delta S^\circ = -198 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$

(a) Calcula ΔG° a 298 K

Solución

$$\begin{aligned}\Delta G^\circ &= \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \\ &= -92.4 - 298(-0.198) \\ &\approx -33.5 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

(b) Obtén K usando la relación

Solución

$$\begin{aligned}\ln K &= \frac{-\Delta G^\circ}{RT} \\ &\approx \frac{33500}{8.314 \times 298} \\ &\approx 13.5 \\ K &\approx 7.3 \times 10^5\end{aligned}$$

 $K \gg 1$ indica que el equilibrio favorece **fuertemente** a los productos



Cociente de reacción Q vs K

Para $A(g) \rightleftharpoons B(g)$, a 500 K: $K_p = 4.0$

Estado inicial: $P_A = 3.0$ bar, $P_B = 1.0$ bar

(a) Calcula Q_p



Cociente de reacción Q vs K

Para $A(g) \rightleftharpoons B(g)$, a 500 K: $K_p = 4.0$

Estado inicial: $P_A = 3.0$ bar, $P_B = 1.0$ bar

(a) Calcula Q_p

$$Q_p = \frac{P_B}{P_A} = \frac{1.0}{3.0} = 0.33$$

(b) Dirección de avance



Cociente de reacción Q vs K

Para $A(g) \rightleftharpoons B(g)$, a 500 K: $K_p = 4.0$

Estado inicial: $P_A = 3.0$ bar, $P_B = 1.0$ bar

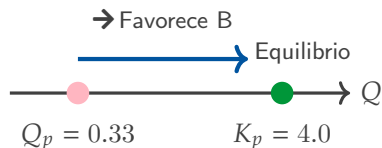
(a) Calcula Q_p

$$Q_p = \frac{P_B}{P_A} = \frac{1.0}{3.0} = 0.33$$

(b) Dirección de avance

Como $Q_p < K_p$:

→ Avanza hacia **productos** (B)





Cociente de reacción Q vs K

Para $A(g) \rightleftharpoons B(g)$, a 500 K: $K_p = 4.0$

Estado inicial: $P_A = 3.0$ bar, $P_B = 1.0$ bar

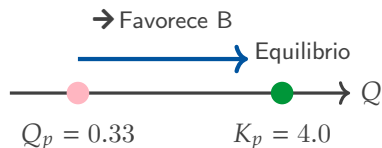
(a) Calcula Q_p

$$Q_p = \frac{P_B}{P_A} = \frac{1.0}{3.0} = 0.33$$

(b) Dirección de avance

Como $Q_p < K_p$:

→ Avanza hacia **productos** (B)



Comportamiento del sistema

A T, P constantes, el sistema evoluciona **disminuyendo** G hasta alcanzar el equilibrio donde G es mínimo.

Tabla ICE rápida (volumen constante)

$A \rightleftharpoons B$ en recipiente rígido (V cte)

Inicial: $n_A = 1.00$ mol, $n_B = 0$. A 400 K: $K_c = 4.00$

	A	B
Inicial	1.00	0
Cambio	$-x$	$+x$
Equilibrio	$1.00 - x$	x

Tabla ICE rápida (volumen constante)

$A \rightleftharpoons B$ en recipiente rígido (V cte)

Inicial: $n_A = 1.00$ mol, $n_B = 0$. A 400 K: $K_c = 4.00$

	A	B
Inicial	1.00	0
Cambio	$-x$	$+x$
Equilibrio	$1.00 - x$	x

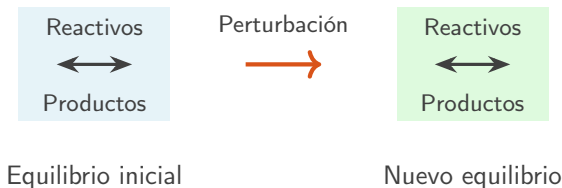
Solución

$$K_c = \frac{x}{1-x} = 4.00 \quad \Rightarrow \quad x = \frac{4}{5} = 0.800$$





En equilibrio: $n_A^{eq} = 0.200$ mol, $n_B^{eq} = 0.800$ mol

Enunciado

Cuando se perturba un sistema en equilibrio, este se desplaza en la dirección que **contrarresta** la perturbación.



Perturbaciones comunes:

-  Cambios de temperatura
-  Cambios de presión/volumen
-  Cambios de concentración
-  Adición de catalizador

Para $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$ con $\Delta H < 0$:

1. **Compresión** (baja volumen)

Para $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$ con $\Delta H < 0$:

1. **Compresión** (baja volumen) → Desplaza a productos (menos moles de gas)
2. **Agregar** NH_3

Para $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$ con $\Delta H < 0$:

1. **Compresión** (baja volumen) → Desplaza a productos (menos moles de gas)
2. **Agregar NH_3** → Desplaza a reactivos
3. **Remover NH_3** continuamente

Para $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$ con $\Delta H < 0$:










1. **Compresión** (baja volumen) → Desplaza a productos (menos moles de gas)
2. **Agregar NH_3** → Desplaza a reactivos
3. **Remover NH_3** continuamente → Desplaza a productos
4. **Agregar gas inerte** a V constante

Para $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$ con $\Delta H < 0$:

1. **Compresión** (baja volumen) → Desplaza a productos (menos moles de gas)
2. **Agregar NH_3** → Desplaza a reactivos
3. **Remover NH_3** continuamente → Desplaza a productos
4. **Agregar gas inerte** a V constante → Sin efecto
5. **Aumentar temperatura**

Para $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$ con $\Delta H < 0$:

1. **Compresión** (baja volumen) → Desplaza a productos (menos moles de gas)
2. **Agregar NH_3** → Desplaza a reactivos
3. **Remover NH_3** continuamente → Desplaza a productos
4. **Agregar gas inerte a V constante** → Sin efecto
5. **Aumentar temperatura** → Desplaza a reactivos (endotérmica inversa)

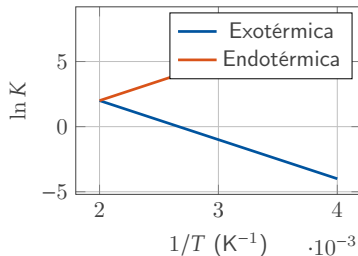
				
$\uparrow T$	$\uparrow P$	$+ \text{NH}_3$	$- \text{NH}_3$	$+ \text{Ar}$
				Sin efecto
←	→	←	→	

🔧 Efecto de temperatura: Van't Hoff

Ecuación de Van't Hoff

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

- $\Delta_r H^\circ > 0$ (endotérmica):
 K **aumenta** con T
- $\Delta_r H^\circ < 0$ (exotérmica):
 K **disminuye** con T



$$\Delta_r H^\circ = -92 \text{ kJ/mol}$$

$$K(298 \text{ K}) = 10.0$$

Estima $K(350 \text{ K})$

$$\Rightarrow K(350) \approx 0.52$$

💡 Aplicación industrial

En el proceso Haber, se busca un **compromiso**: alta T para rapidez, pero no tan alta que disminuya K .




Potencial Químico

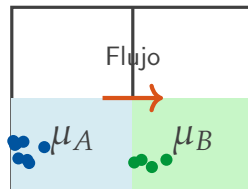
¿Qué es el potencial químico?

Definición

$$\mu_i \equiv \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}}$$

Interpretación:

-  Energía libre molar parcial
-  Cuánto cambia G al agregar un “poquito” del componente i
-  Dirige difusión, reparto de fases y reacciones



$$\mu_A > \mu_B$$

Regla de oro

Las especies fluyen de **mayor** a **menor** potencial químico hasta que se igualan en todas las fases.

Partiendo de:

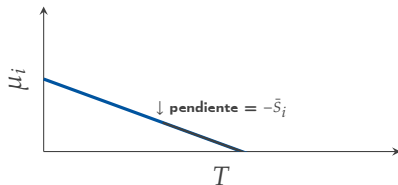
$$dG = -S dT + V dP + \sum_i \mu_i dn_i$$

Propiedades parciales molares

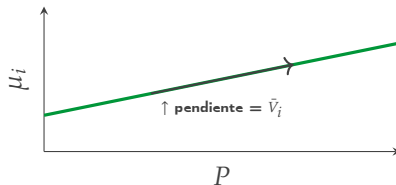
$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{P,n} = -\bar{S}_i$$

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_{T,n} = \bar{V}_i$$

Dependencia con T



Dependencia con P



Para un gas ideal en mezcla:

Potencial químico

$$\mu_i(T, P, y_i) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln \left(\frac{y_i P}{P^\circ} \right)$$

donde:

- $\mu_i^\circ(T)$: potencial químico estándar a $P^\circ = 1$ bar
- y_i : fracción molar en la mezcla
- P : presión total

Importante:

El argumento del logaritmo debe ser **adimensional**. Por eso dividimos entre P° .

Gases reales

Para gases reales, sustituye $y_i P$ por la **fugacidad** $f_i = \varphi_i y_i P$

Forma general unificada:

Potencial químico en solución

$$\mu_i = \mu_i^\circ(T, P) + RT \ln a_i$$

donde a_i es la **actividad** (adimensional)

Caso	Actividad
Solvente ideal	$a_i = x_i$
Soluto diluido	$a_i \approx x_i$ (Henry)
No ideal	$a_i = \gamma_i x_i$
Sólido puro	$a_i = 1$

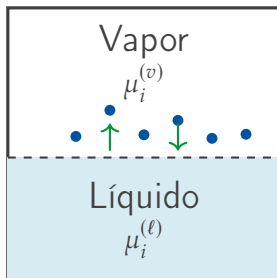
Concepto Clave

En equilibrios heterogéneos: $a_{\text{sólido}} = a_{\text{líquido puro}} = 1$

Condición general: En equilibrio, μ_i es igual en todas las fases

Equilibrio líquido-vapor

$$\mu_i^{(v)} = \mu_i^{(\ell)} \iff f_i^{(v)} = f_i^{(\ell)}$$



En equilibrio:
 $\mu_i^{(v)} = \mu_i^{(\ell)}$

Condición general

$$\sum_i \nu_i \mu_i = 0 \iff \Delta_r G = 0$$

Con $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i$:

$$\sum_i \nu_i \mu_i^\circ + RT \ln Q = 0$$

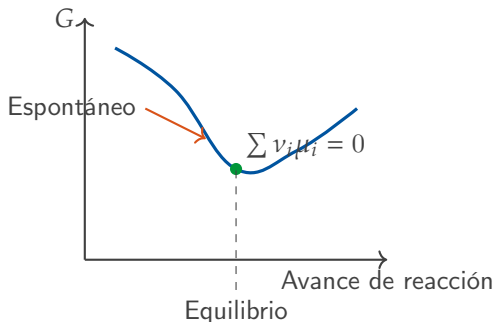
En equilibrio ($Q = K$):

Relación fundamental

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K$$

Consistencia

Esta ecuación conecta la termodinámica ($\Delta_r G^\circ$) con las concentraciones de equilibrio (K).



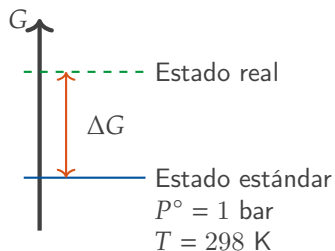
Equilibrio en Sistemas Ideales

Convenciones

- Gases ideales: $P^\circ = 1 \text{ bar}$
- Soluciones diluidas: $c^\circ = 1 \text{ mol/L}$
- Temperatura de referencia: 298.15 K (25°C)

Energía libre de reacción estándar:

$$\Delta_r G^\circ = \sum_{\text{prod}} \nu_i \Delta G_{f,i}^\circ - \sum_{\text{reac}} \nu_j \Delta G_{f,j}^\circ$$



⚠ Importante

Usar siempre actividades adimensionales: $a_i = P_i/P^\circ$ para gases ideales

⚙ Ley de acción de masas (K_p)

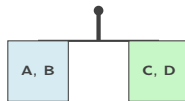
Para $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ (gases ideales):

Constante de equilibrio

$$K_p = \frac{\left(\frac{P_C}{P^\circ}\right)^c \left(\frac{P_D}{P^\circ}\right)^d}{\left(\frac{P_A}{P^\circ}\right)^a \left(\frac{P_B}{P^\circ}\right)^b}$$

Propiedades:

- K_p es **adimensional**
- Depende **solo de T**
- No depende de P_{tot} ni de cantidades iniciales



K_p fija la posición

📊 Cociente de reacción

Q_p tiene la misma forma que K_p , pero con presiones **actuales** (no de equilibrio)

⇌ Relación entre K_p y K_c

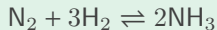
Para gases ideales: $P_i = c_i RT$

Conversión

$$K_p = K_c \left(\frac{RT}{P^\circ} \right)^{\Delta n}$$

donde $\Delta n = (c + d) - (a + b)$ = cambio en moles gaseosos

🧪 Ejemplo: Síntesis de amoníaco



$$\Delta n = 2 - (1 + 3) = -2$$

$$K_p = K_c \left(\frac{RT}{P^\circ} \right)^{-2} = \frac{K_c}{\left(\frac{RT}{P^\circ} \right)^2}$$

 Nota

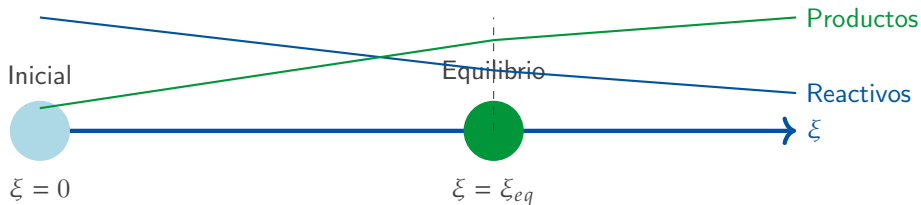
Si $\Delta n = 0$, entonces $K_p = K_c$ numéricamente (aunque las unidades son diferentes)

Base general:

$$n_i = n_{i,0} + \nu_i \xi$$

donde:

- $n_{i,0}$: moles iniciales del componente i
- ν_i : coeficiente estequiométrico (negativo para reactivos)
- ξ : extensión de reacción (avance)



Ejemplo resuelto: Síntesis de NH_3

Reacción: $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$ a $T = 500 \text{ K}$

Datos: $K_p = 0.5$; $P_{\text{N}_2,0} = 3 \text{ bar}$, $P_{\text{H}_2,0} = 9 \text{ bar}$; $P_{\text{tot}} = 12 \text{ bar}$ (constante)

Tabla ICE (moles):

	N_2	H_2	NH_3
I	3	9	0
C	$-\xi$	-3ξ	$+2\xi$
E	$3 - \xi$	$9 - 3\xi$	2ξ

$$n_{\text{tot}} = 12 - 2\xi$$

$$y_i = \frac{n_i}{n_{\text{tot}}}; P_i = y_i P_{\text{tot}}$$

Ecuación de equilibrio:

$$K_p = \frac{(P_{\text{NH}_3}/P^\circ)^2}{(P_{\text{N}_2}/P^\circ)(P_{\text{H}_2}/P^\circ)^3}$$

Resolver para ξ ...

Ejemplo resuelto: Síntesis de NH_3

Reacción: $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$ a $T = 500 \text{ K}$

Datos: $K_p = 0.5$; $P_{\text{N}_2,0} = 3 \text{ bar}$, $P_{\text{H}_2,0} = 9 \text{ bar}$; $P_{\text{tot}} = 12 \text{ bar}$ (constante)

Tabla ICE (moles):

	N_2	H_2	NH_3
I	3	9	0
C	$-\xi$	-3ξ	$+2\xi$
E	$3 - \xi$	$9 - 3\xi$	2ξ

$$n_{\text{tot}} = 12 - 2\xi$$

$$y_i = \frac{n_i}{n_{\text{tot}}}; P_i = y_i P_{\text{tot}}$$

Ecuación de equilibrio:

$$K_p = \frac{(P_{\text{NH}_3}/P^\circ)^2}{(P_{\text{N}_2}/P^\circ)(P_{\text{H}_2}/P^\circ)^3}$$

Resolver para ξ ...

Resultado

$$\xi \approx 2.14 \text{ mol}$$

$$P_{\text{N}_2} \approx 1.3 \text{ bar}$$

$$P_{\text{H}_2} \approx 4.0 \text{ bar}$$

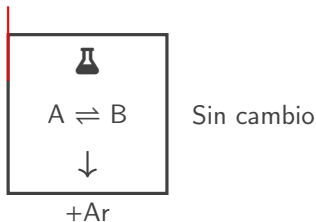
$$P_{\text{NH}_3} \approx 6.6 \text{ bar}$$

⇒ Efecto de gases inertes

Agregar un gas inerte (que no reacciona):

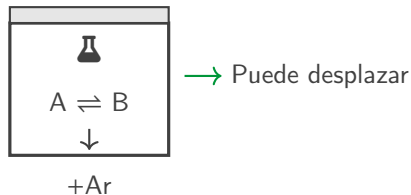
A volumen constante

- $c_i = n_i/V$ no cambia
- Q_c no cambia
- Sin efecto en equilibrio



A presión constante

- y_i cambia (dilución)
- Q_p cambia
- Desplaza según Δn



⚖️ Regla de Le Châtelier

- Si $\Delta n < 0$: aumentar P_{tot} favorece **productos**
- Si $\Delta n > 0$: aumentar P_{tot} favorece **reactivos**

Sistemas No Ideales

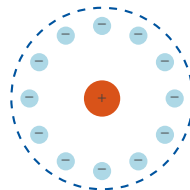
¿Por qué no ideales?

- ⚡ Interacciones electrostáticas fuertes
- ⚙ Desviaciones significativas de la ley de Raoult
- ⚖ Necesitamos **coeficientes de actividad** γ_i

Actividad

$$a_i = \gamma_i \frac{c_i}{c^\circ}$$

donde γ_i corrige las desviaciones de idealidad



Nube iónica

Criterio

En equilibrios de electrolitos, usa **siempre actividades**, no concentraciones directamente.

Definición

$$I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2$$

donde:

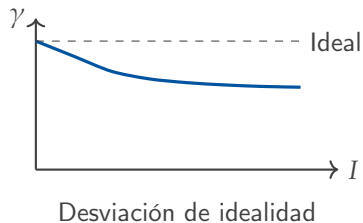
- c_i : concentración del ión i
- z_i : carga del ión i

Nota: Los iones con mayor carga contribuyen más (z^2)

Ejemplo

0.010 M NaCl + 0.005 M CaCl₂:

$$\begin{aligned} I &= \frac{1}{2} [0.010(1)^2 + \\ &\quad 0.020(1)^2 + \\ &\quad 0.005(2)^2] \\ &= 0.0275 \end{aligned}$$



Ley límite (muy diluido)

$$\log_{10} \gamma_i = -Az_i^2 \sqrt{I}$$

Válida para $I \lesssim 10^{-2}$ M

Extendida (moderado)

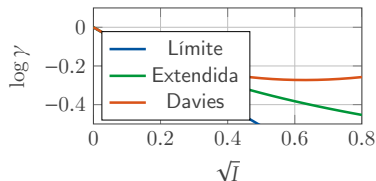
$$\log_{10} \gamma_i = -\frac{Az_i^2 \sqrt{I}}{1 + Ba_i \sqrt{I}}$$

Válida hasta $I \sim 0.1$ M

Davies (práctica)

$$\log_{10} \gamma_i = -Az_i^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0.3I \right)$$








Útil hasta $I \sim 0.5$ M




 Nota

Para agua a 25°C: $A \approx 0.51 \text{ (mol/L)}^{-1/2}$

Algoritmo para resolver con actividades

1.  Plantea tabla ICE con concentraciones
2.  Calcula fuerza iónica: $I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2$
3.  Elige modelo para γ (límite, extendida, Davies)
4.  Calcula coeficientes de actividad $\gamma_i(I)$
5.  Arma $Q = \prod a_i^{v_i}$ con $a_i = \gamma_i c_i / c^\circ$
6.  Resuelve $Q = K(T)$
7.  Verifica: $c_i \geq 0$, balance de masas/cargas

 **Importante:** A menudo requiere **iteración** porque I depende de las concentraciones de equilibrio desconocidas.

Ejemplo: Solubilidad con actividades



Pasos:

1. Si solubilidad = s :

- $c_{\text{Ca}^{2+}} = s$
- $c_{\text{F}^-} = 2s$

2. Fuerza iónica:

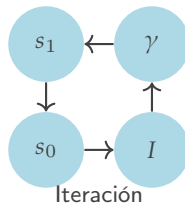
$$I = \frac{1}{2}[s(2)^2 + 2s(1)^2] = 3s$$

3. Calcular $\gamma_{\text{Ca}^{2+}}$ y γ_{F^-}

4. Aplicar K_{ps} :

$$K_{ps} = \gamma_{\text{Ca}^{2+}} \frac{s}{c^\circ} \left(\gamma_{\text{F}^-} \frac{2s}{c^\circ} \right)^2$$

5. Resolver para s (iterativo)



Observación

La solubilidad con actividades es **mayor** que la calculada sin considerar γ (porque $\gamma < 1$)

Conceptos de Cinética Química

Definición

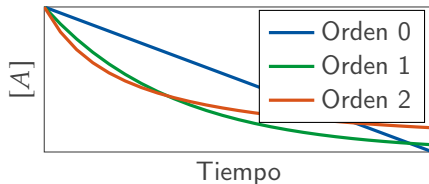
Cambio en la concentración por unidad de tiempo

Para $A \rightarrow$ productos:

$$r = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^n$$

Variables:

- r : rapidez de reacción
- k : constante de rapidez
- n : orden de reacción
- $[A]$: concentración de A



Nota

El orden de reacción n se determina **experimentalmente**, no de la estequiometría

Postulados:

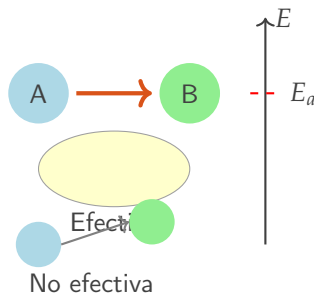
1. Las moléculas deben **colisionar** para reaccionar
2. Requieren **energía mínima** (E_a)
3. Necesitan **orientación adecuada**

Ecuación

$$k = Z \cdot p \cdot e^{-E_a/RT}$$

donde:

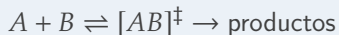
- Z : frecuencia de colisión
- p : factor estérico
- E_a : energía de activación



Clave

Solo una fracción de las colisiones tiene suficiente energía y orientación correcta para

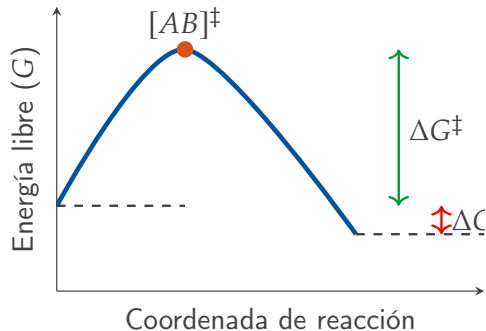
Idea central



- $[AB]^{\ddagger}$: complejo activado
- En equilibrio con reactivos
- Se descompone rápido a productos

Ecuación de Eyring

$$k = \kappa \frac{k_B T}{h} e^{-\Delta G^{\ddagger}/RT}$$



Ecuación de Arrhenius

Forma exponencial

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

Forma lineal

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

Variables:

- A : factor de frecuencia
- E_a : energía de activación
- R : constante de gases
- T : temperatura

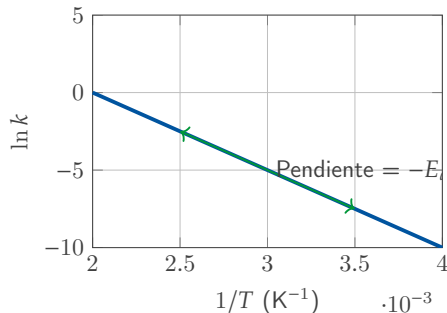


Gráfico de $\ln k$ vs $1/T$ da línea recta con pendiente $-E_a/R$

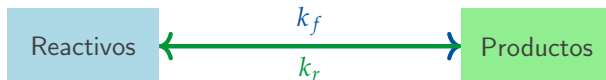
↑ Efecto de temperatura

Al **aumentar** T , k aumenta exponencialmente \Rightarrow reacciones más rápidas

Principio de Balance Detallado

Para una reacción elemental en equilibrio:

$$K = \frac{k_f}{k_r}$$



En equilibrio: $k_f[R]_{eq} = k_r[P]_{eq}$

$$\Rightarrow K = \frac{[P]_{eq}}{[R]_{eq}} = \frac{k_f}{k_r}$$

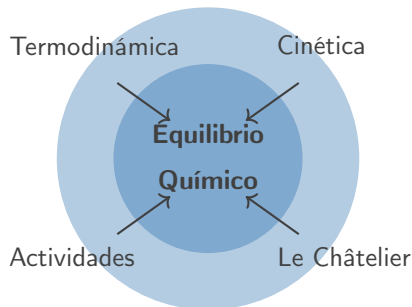
Mensaje importante

- **Termodinámica** (K) determina **posición** del equilibrio
- **Cinética** (k) determina **rapidez** para alcanzarlo

Conclusiones y Cierre

Hemos cubierto:

1. ⚙️ Fundamentos termodinámicos
 - Funciones A y G
 - Potencial químico μ
2. 🧪 Sistemas ideales
 - Gases ideales
 - Constantes K_p y K_c
3. 💧 Sistemas no ideales
 - Actividades
 - Teoría de Debye-Hückel
4. 🕒 Cinética química



★ El equilibrio químico es fundamental para comprender y predecir el comportamiento de sistemas reaccionantes