

# **Equilibrio Químico**

QUI3401 – Bloque Profesional

---

Dr. Oscar Daniel Lara Montaño

6 de noviembre de 2025

Universidad Anáhuac Querétaro

# Contenido

Introducción al Equilibrio Químico

Ejercicios y Aplicaciones

Potencial Químico

Equilibrio en Sistemas Ideales

Sistemas No Ideales

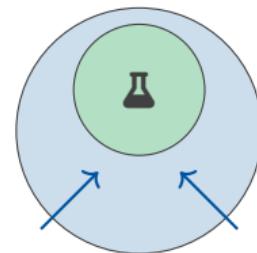
Conceptos de Cinética Química

# 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

## ■ Funciones termodinámicas de estado

Función	Símbolo	Definición
Energía interna	$U$	Primera Ley
Entalpía	$H$	$H = U + PV$
Entropía	$S$	$dS = \frac{\delta q_{rev}}{T}$
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

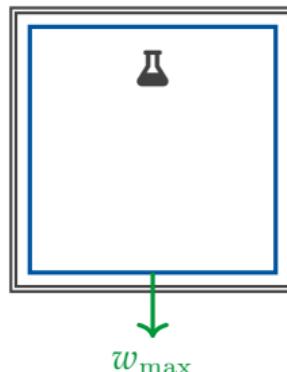
$$A = U - TS$$

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

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

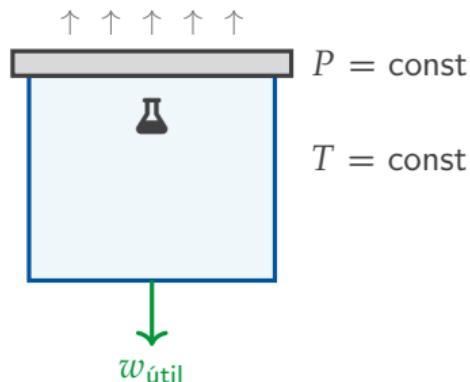
$$G = H - TS = U + PV - TS$$

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

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

A  $T$  y  $P$  constantes:

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



i

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

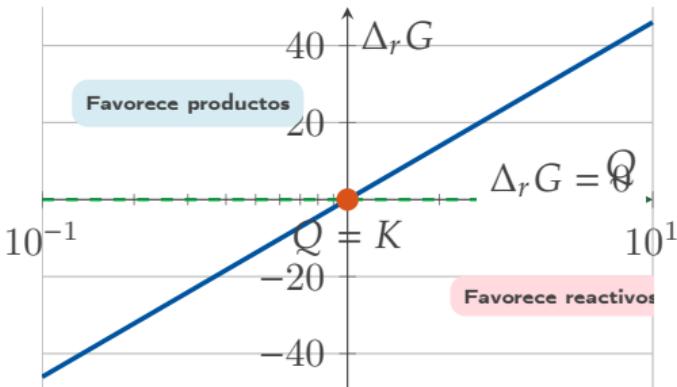
$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q$$

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

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

## 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?*)

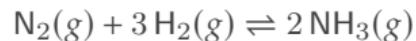
✗ NO, nunca

### 🔑 Recordatorio

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

## De $\Delta H^\circ$ y $\Delta S^\circ$ a $K$

Formación de amoníaco (a 298 K):

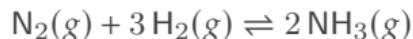


Datos:  $\Delta H^\circ = -92.4 \text{ kJ/mol}$ ,  $\Delta S^\circ = -198 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$

(a) Calcula  $\Delta G^\circ$  a 298 K

## De $\Delta H^\circ$ y $\Delta S^\circ$ 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  $\Delta G^\circ$  a 298 K

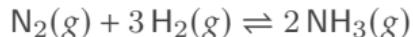
(b) Obtén  $K$  usando la relación

### 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 $\Delta H^\circ$ y $\Delta S^\circ$ 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  $\Delta G^\circ$  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



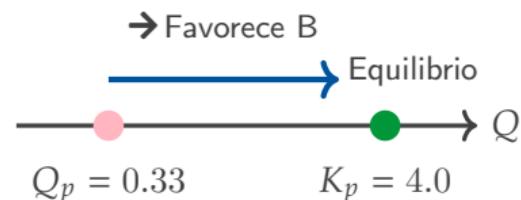
## Cociente de reacción $Q$ vs $K$

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)



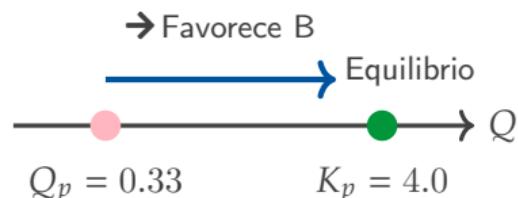
## Cociente de reacción $Q$ vs $K$

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

1. Compresión (baja volumen)

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

1. Compresión (baja volumen) → Desplaza a productos (menos moles de gas)
2. Agregar  $\text{NH}_3$

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

1. Compresión (baja volumen) → Desplaza a productos (menos moles de gas)
2. Agregar  $\text{NH}_3$  → Desplaza a reactivos
3. Remover  $\text{NH}_3$  continuamente

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

1. Compresión (baja volumen) → Desplaza a productos (menos moles de gas)
2. Agregar  $\text{NH}_3$  → Desplaza a reactivos
3. Remover  $\text{NH}_3$  continuamente → Desplaza a productos
4. Agregar gas inerte a  $V$  constante

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

1. Compresión (baja volumen) → Desplaza a productos (menos moles de gas)
2. Agregar  $\text{NH}_3$  → Desplaza a reactivos
3. Remover  $\text{NH}_3$  continuamente → Desplaza a productos
4. Agregar gas inerte a  $V$  constante → Sin efecto
5. Aumentar temperatura

# Le Châtelier en acción

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

1. Compresión (baja volumen) → Desplaza a productos (menos moles de gas)
2. Agregar  $\text{NH}_3$  → Desplaza a reactivos
3. Remover  $\text{NH}_3$  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

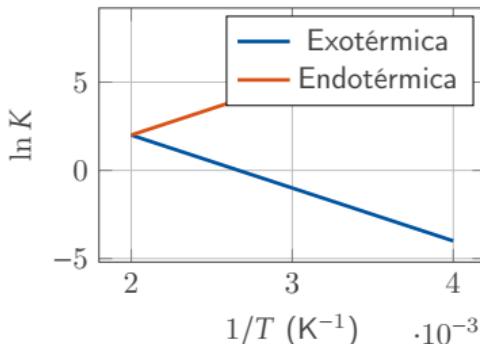
$$\ln \frac{K_2}{K_1} = -\frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

- $\Delta_r H^\circ > 0$  (endotérmica):

$K$  aumenta con  $T$

- $\Delta_r H^\circ < 0$  (exotérmica):

$K$  disminuye con  $T$



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

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

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

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

## 💡 Aplicación industrial

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

# Potencial Químico

---

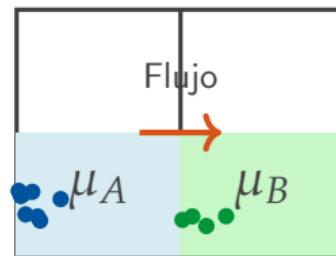
# 💡 ¿Qué es el potencial químico?

## 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.

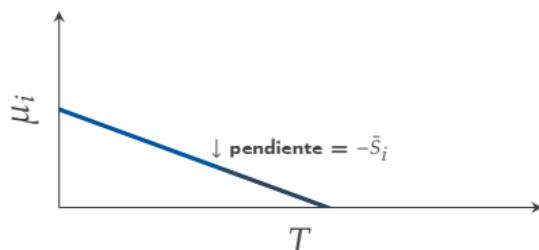
Partiendo de:

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

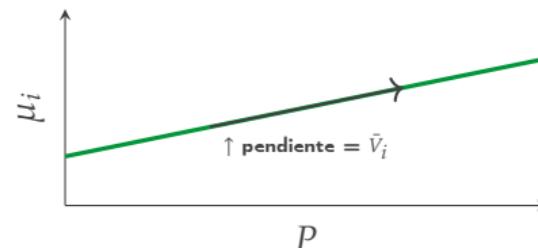
### Propiedades parciales molares

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

Dependencia con  $T$



Dependencia con  $P$



# Gases ideales: forma explícita

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  $P^\circ$ .

## 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	$a_i = 1$

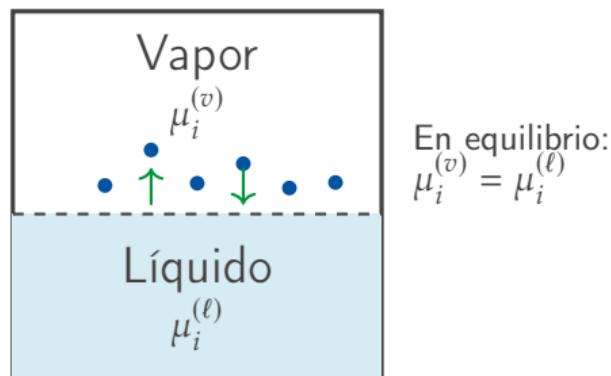
#### Concepto Clave

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

**Condición general:** En equilibrio,  $\mu_i$  es igual en todas las fases

## Equilibrio líquido-vapor

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



## Condición general

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

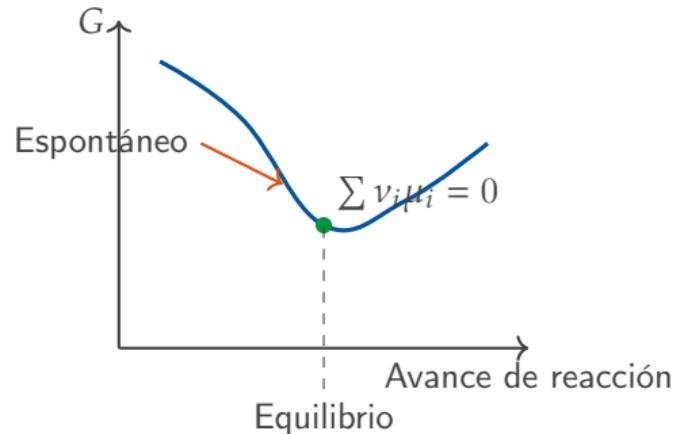
Con  $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i$ :

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

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**

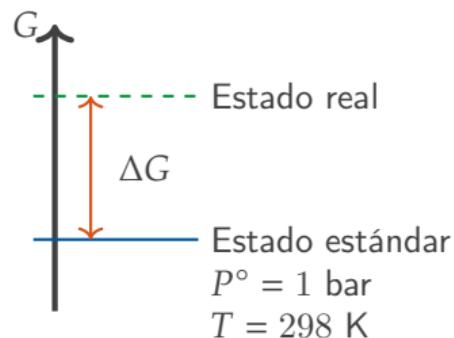
---

## 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 ( $K_p$ )

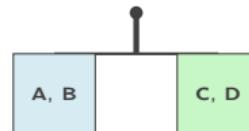
Para  $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$  (gases ideales):

## 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  $P_{\text{tot}}$  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 $K_c$

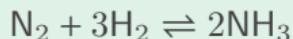
Para gases ideales:  $P_i = c_i RT$

### 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)

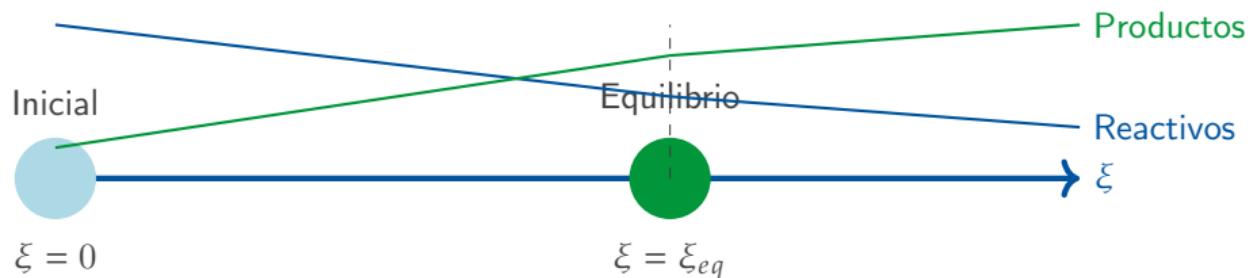
# Método de extensión de reacción ( $\xi$ )

Base general:

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

donde:

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



## Ejemplo resuelto: Síntesis de NH<sub>3</sub>

**Reacción:** N<sub>2</sub> + 3H<sub>2</sub> ⇌ 2NH<sub>3</sub> a T = 500 K

**Datos:**  $K_p = 0.5$ ;  $P_{N_2,0} = 3$  bar,  $P_{H_2,0} = 9$  bar;  $P_{\text{tot}} = 12$  bar (constante)

**Tabla ICE (moles):**

	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>
I	3	9	0
C	- $\xi$	-3 $\xi$	+2 $\xi$
E	3 - $\xi$	9 - 3 $\xi$	2 $\xi$

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

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

**Ecuación de equilibrio:**

$$K_p = \frac{(P_{NH_3}/P^\circ)^2}{(P_{N_2}/P^\circ)(P_{H_2}/P^\circ)^3}$$

Resolver para  $\xi$ ...

## Ejemplo resuelto: Síntesis de NH<sub>3</sub>

**Reacción:** N<sub>2</sub> + 3H<sub>2</sub> ⇌ 2NH<sub>3</sub> a T = 500 K

**Datos:**  $K_p = 0.5$ ;  $P_{N_2,0} = 3$  bar,  $P_{H_2,0} = 9$  bar;  $P_{\text{tot}} = 12$  bar (constante)

**Tabla ICE (moles):**

	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>
I	3	9	0
C	$-ξ$	$-3ξ$	$+2ξ$
E	$3 - ξ$	$9 - 3ξ$	$2ξ$

$$n_{\text{tot}} = 12 - 2ξ$$

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

**Ecuación de equilibrio:**

$$K_p = \frac{(P_{NH_3}/P^\circ)^2}{(P_{N_2}/P^\circ)(P_{H_2}/P^\circ)^3}$$

Resolver para  $ξ$ ...

### Resultado

$$ξ ≈ 2.14 \text{ mol}$$

$$P_{N_2} ≈ 1.3 \text{ bar}$$

$$P_{H_2} ≈ 4.0 \text{ bar}$$

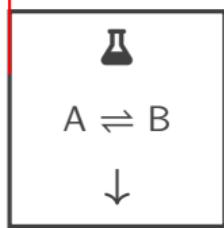
$$P_{NH_3} ≈ 6.6 \text{ bar}$$

# 25 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



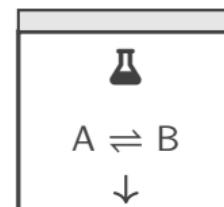
Sin cambio



+Ar

## A presión constante

- $y_i$  cambia (dilución)
- $Q_p$  cambia
- Desplaza según  $\Delta n$



→ Puede desplazar

## Δ Regla de Le Châtelier

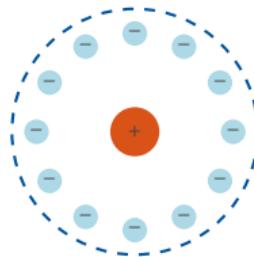
- Si  $\Delta n < 0$ : aumentar  $P_{\text{tot}}$  favorece **productos**
- Si  $\Delta n > 0$ : aumentar  $P_{\text{tot}}$  favorece **reactivos**

## Sistemas No Ideales

---

## ¿Por qué no ideales?

- ⚡ Interacciones electrostáticas fuertes
- ⚛ Desviaciones significativas de la ley de Raoult
- ⚖ Necesitamos **coeficientes de actividad**  $\gamma_i$



## Actividad

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

donde  $\gamma_i$  corrige las desviaciones de idealidad

### Criterio

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

## Fuerza iónica (I)

### Definición

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

donde:

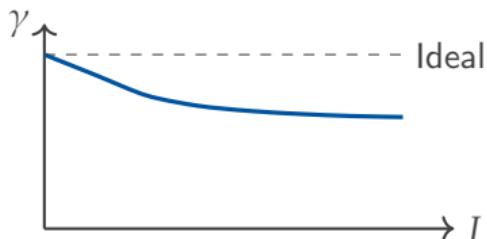
- $c_i$ : concentración del ión  $i$
- $z_i$ : carga del ión  $i$

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

### Ejemplo

0.010 M NaCl + 0.005 M CaCl<sub>2</sub>:

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



Desviación de idealidad

## Ley límite (muy diluido)

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

Válida para  $I \lesssim 10^{-2}$  M

## Extendida (moderado)

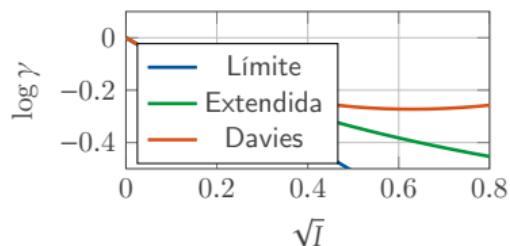
$$\log_{10} \gamma_i = -\frac{Az_i^2 \sqrt{I}}{1 + Ba_i \sqrt{I}}$$

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  $\gamma$  (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:

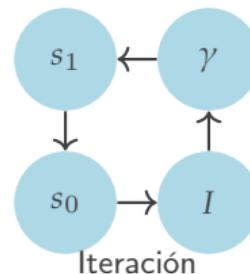
$$I = \frac{1}{2}[s(2)^2 + 2s(1)^2] = 3s$$

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

4. Aplicar  $K_{ps}$ :

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

5. Resolver para  $s$  (iterativo)



### ⚠ Observación

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

# Conceptos de Cinética Química

---

## Definición

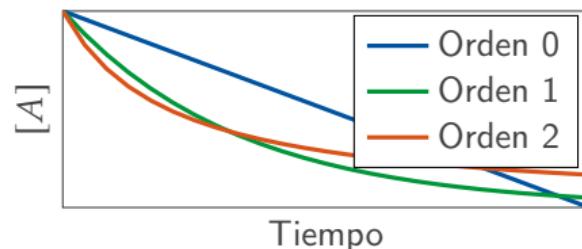
Cambio en la concentración por unidad de tiempo

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:

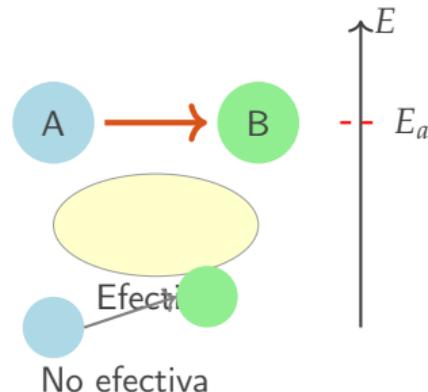
1. Las moléculas deben **colisionar** para reaccionar
2. Requieren **energía mínima ( $E_a$ )**
3. Necesitan **orientación adecuada**

## Ecuación

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

donde:

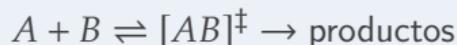
- $Z$ : frecuencia de colisión
- $p$ : factor estérico
- $E_a$ : energía de activación



## 💡 Clave

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

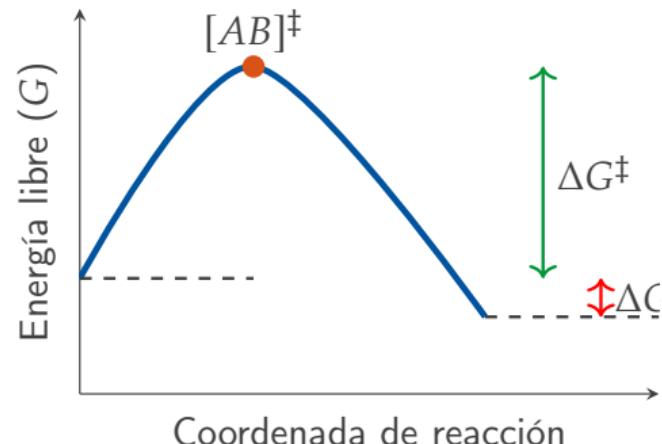
## Idea central



- $[AB]^\ddagger$ : 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

$$k = A e^{-E_a/RT}$$

## 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

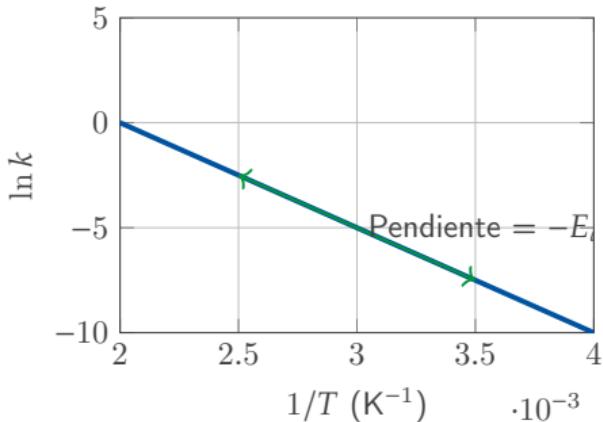


Gráfico de  $\ln k$  vs  $1/T$  da línea recta con pendiente  $-E_a/R$

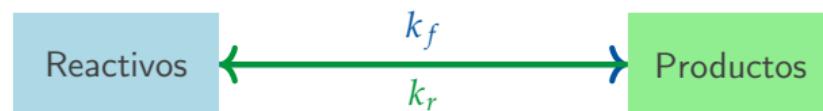
## ↑ Efecto de temperatura

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

## Principio de Balance Detallado

Para una reacción elemental en equilibrio:

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



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

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

### 💡 Mensaje importante

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

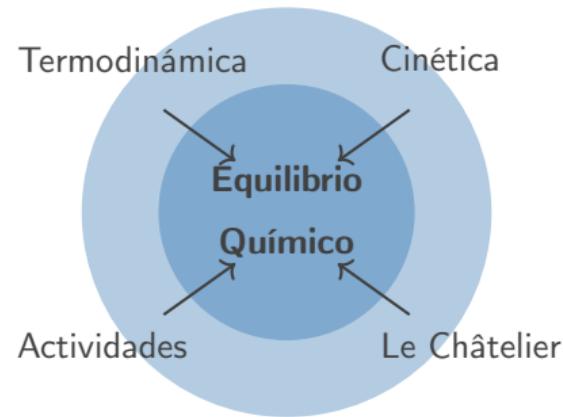
## Conclusiones y Cierre

---

# ✓ Resumen del Curso

## Hemos cubierto:

1. Fundamentos termodinámicos
  - Funciones  $A$  y  $G$
  - Potencial químico  $\mu$
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