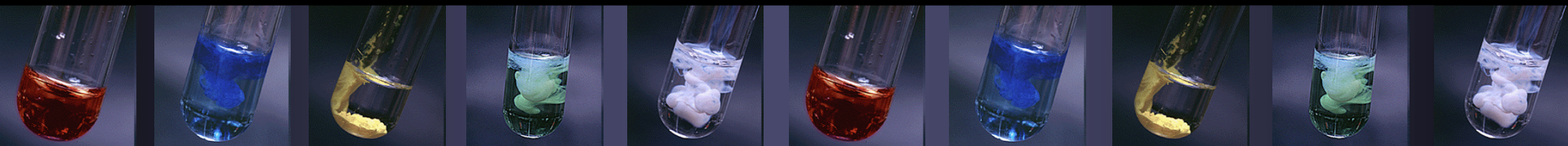


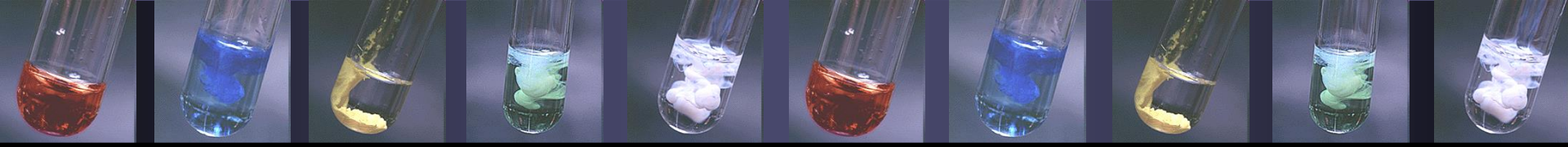
Raymond Chang: Capitulo 14

Brown: Capitulo 15



UNIDAD IV

EQUILIBRIO QUÍMICO



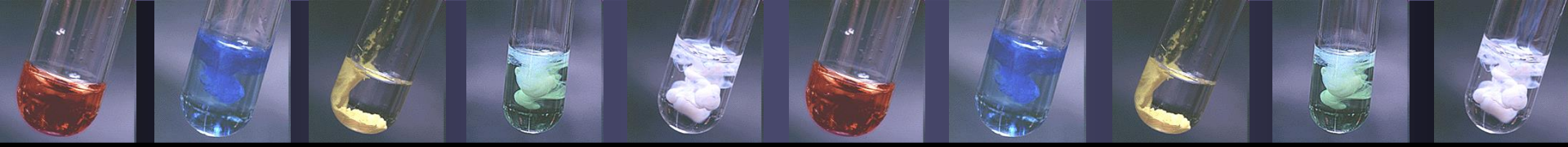
Introducción

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

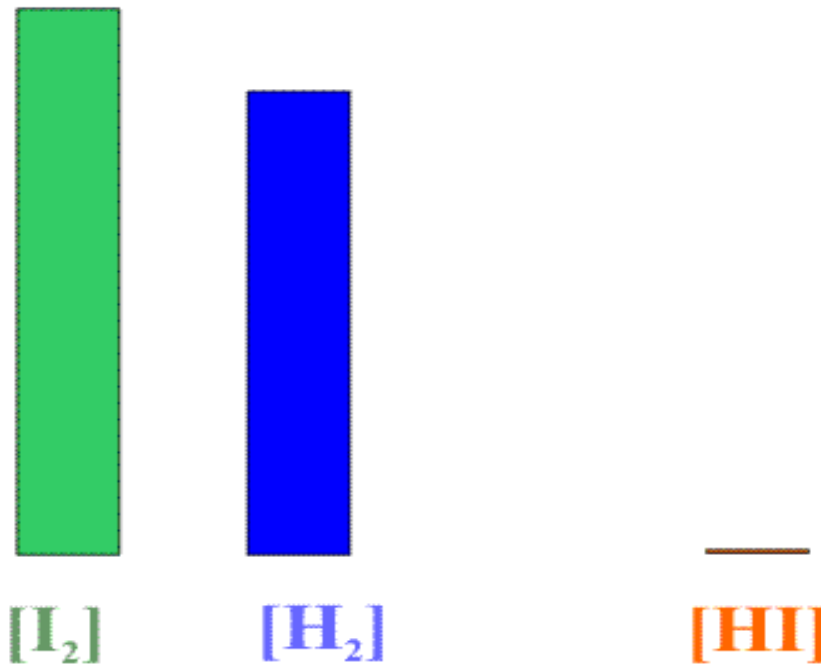
Reacciones reversibles → los productos de una reacción pueden volver a dar las sustancias iniciales o reaccionantes (**equilibrio químico**)

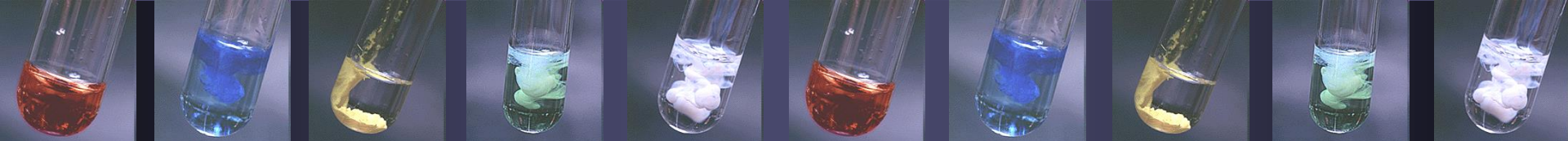
Un **equilibrio químico** es *un estado dinámico, donde es posible encontrar que las reacciones directa e inversa coexisten.*





*Variación de las
concentraciones con el tiempo*





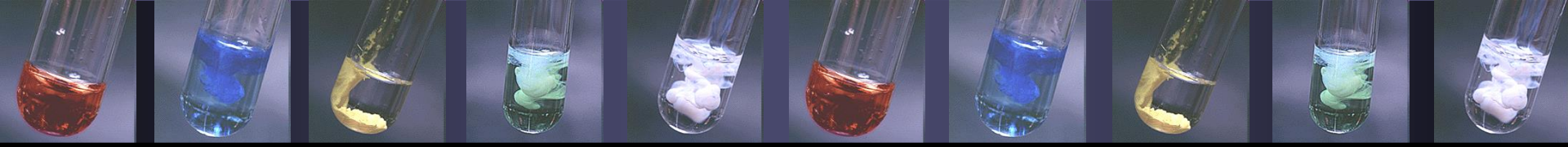
Equilibrio Químico

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



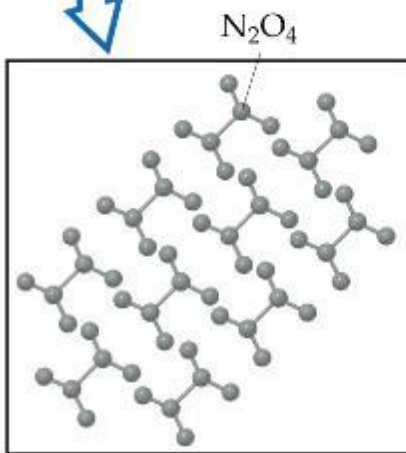
Si el equilibrio se ve perturbado por la alteración de sus variables, el sistema reacciona **reajustándose** de modo que se contrarreste la variable que lo afecta.



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



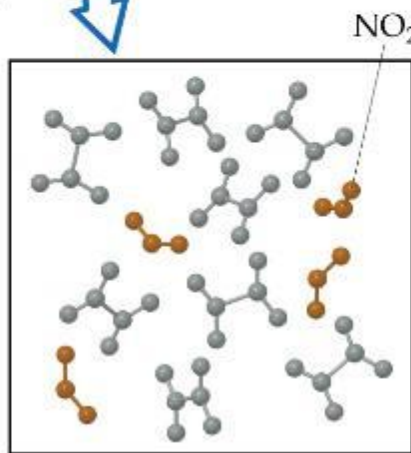
(a)



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



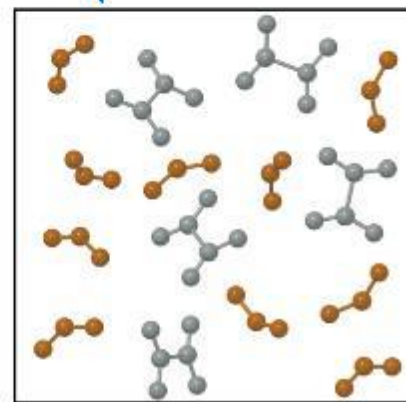
(b)



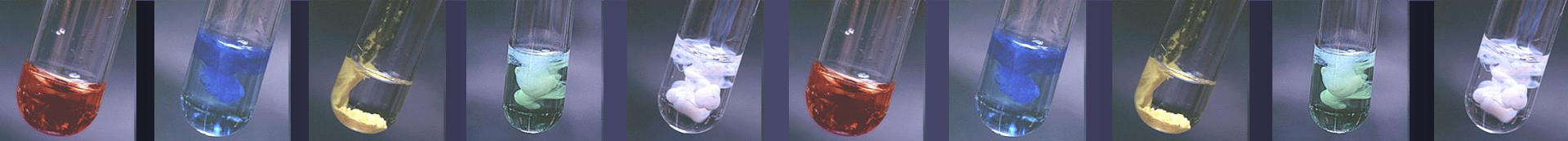
$\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \longrightarrow 2\text{NO}_2(\text{g})$



(c)



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



Introducción

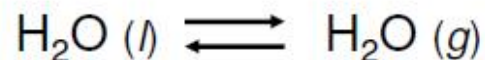
Equilibrio es una situación en la que no hay cambios observables al pasar el tiempo.

Se alcanza el **equilibrio químico** cuando:

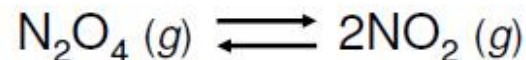
- Las velocidades de las reacciones directa e inversa son iguales y
- Las concentraciones de los reactivos y de los productos permanecen constantes

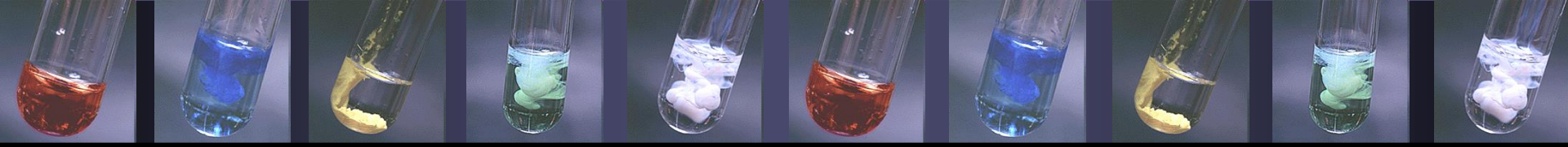


Equilibrio físico

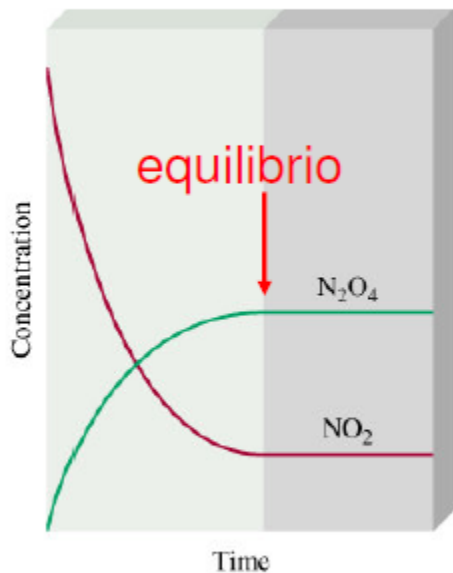
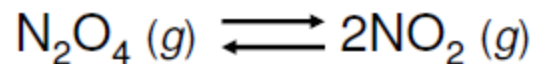


Equilibrio químico

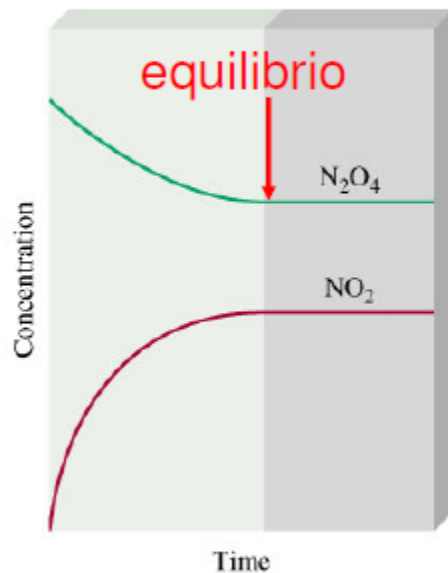




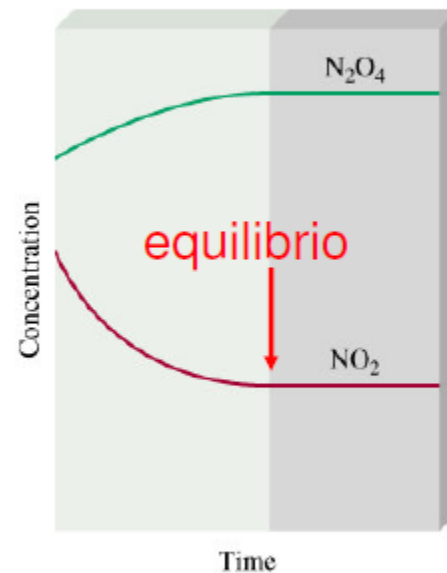
Reacción: $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$



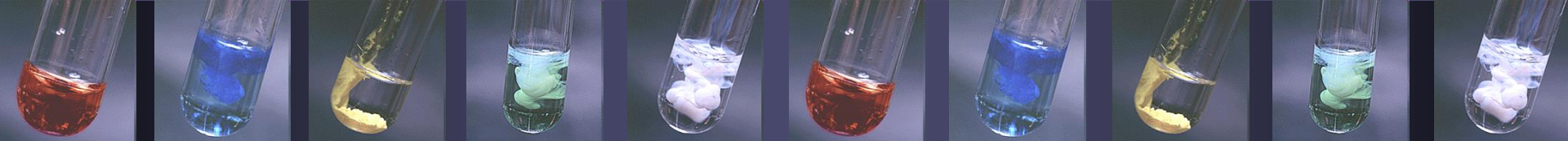
Empezamos con NO_2



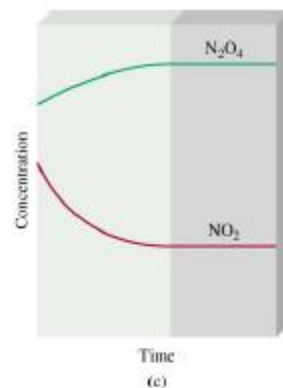
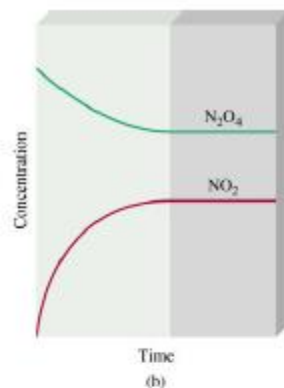
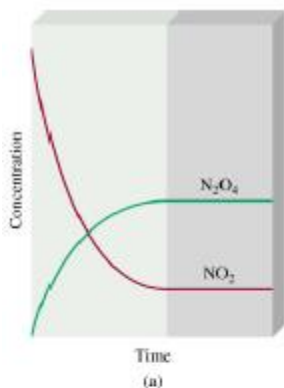
Empezamos con N_2O_4



Empezamos con NO_2 & N_2O_4



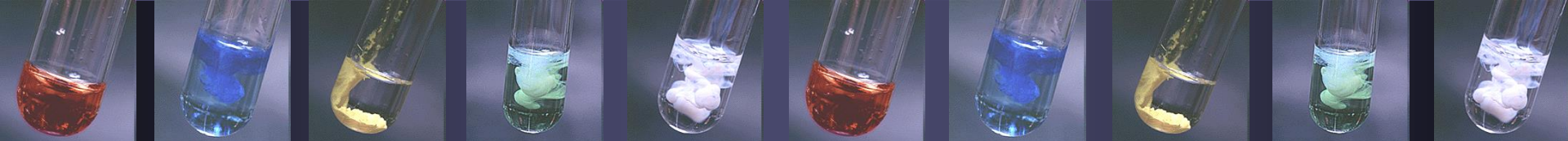
Reacción: $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$



constante

Table 14.1 The NO_2 – N_2O_4 System at 25°C

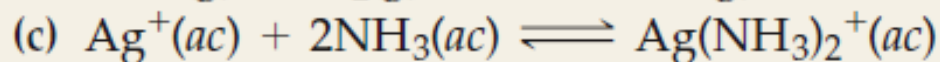
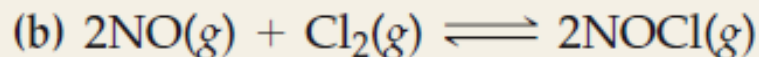
Initial Concentrations (M)		Equilibrium Concentrations (M)		Ratio of Concentrations at Equilibrium	
$[\text{NO}_2]$	$[\text{N}_2\text{O}_4]$	$[\text{NO}_2]$	$[\text{N}_2\text{O}_4]$	$\frac{[\text{NO}_2]}{[\text{N}_2\text{O}_4]}$	$\frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]}$
0.000	0.670	0.0547	0.643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

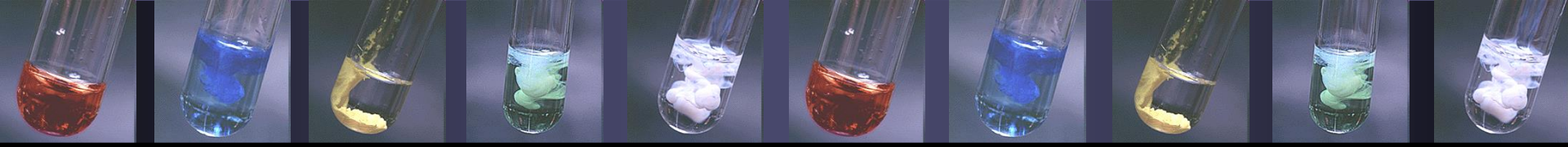


Para la reacción: $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$ $K = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} = 4.63 \times 10^{-3}$

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:





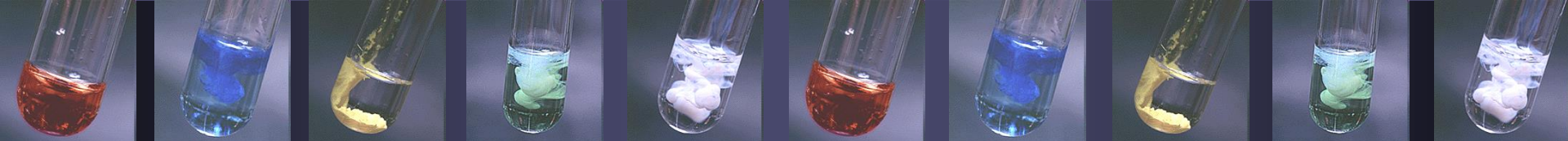
Introducción

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

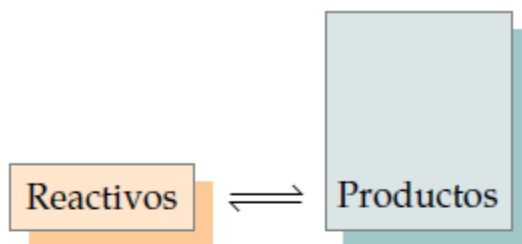


Interpretación cualitativa de la constante de equilibrio

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

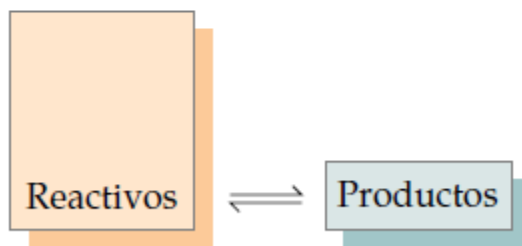
La magnitud de la constante proporciona importante información acerca de la composición de una mezcla de equilibrio.

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



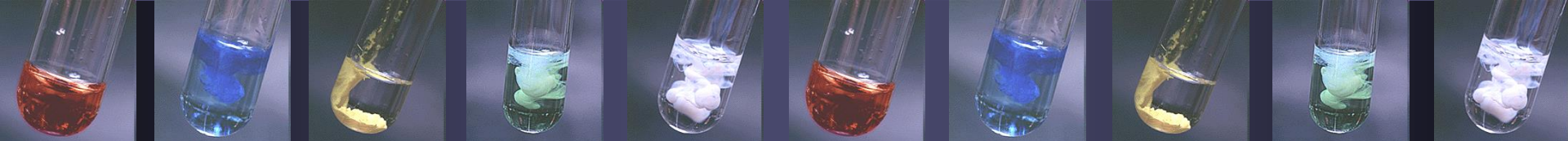
(a) $K_{eq} \gg 1$

Favorece a los productos

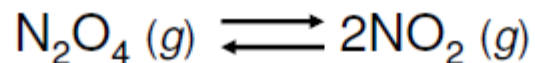


(b) $K_{eq} \ll 1$

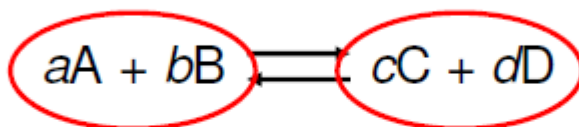
Favorece a los reactantes



Interpretación cualitativa de la constante de equilibrio



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

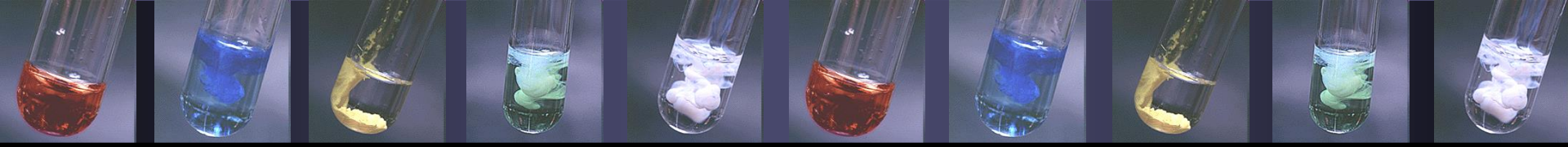


$$K = \frac{[\text{C}]^c[\text{D}]^d}{[\text{A}]^a[\text{B}]^b}$$

Ley de Acción de Masas

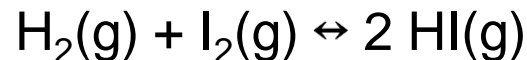
Equilibrio

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



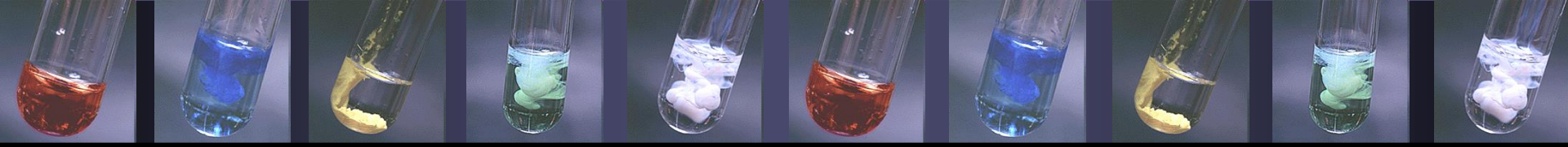
Significado del valor de K_{eq}

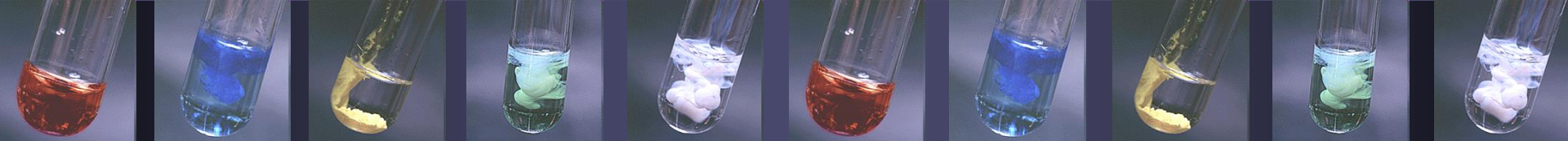
La constante de equilibrio para la reacción:



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?



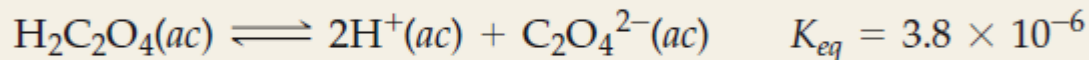
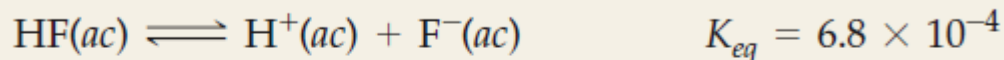


Otras Formas de Manipular Ecuaciones Químicas y Valores de K_{eq}

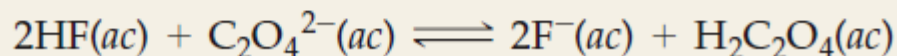
1. La constante de equilibrio de una reacción en el sentido inverso es el inverso de la constante de equilibrio de la reacción en el sentido directo.
2. La constante de equilibrio de una reacción que ha sido multiplicada por un número es la constante de equilibrio elevada a una potencia igual a ese número.
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.

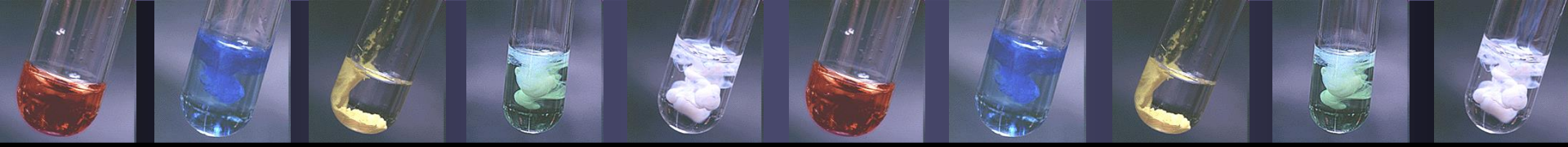
Ejercicio

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**.



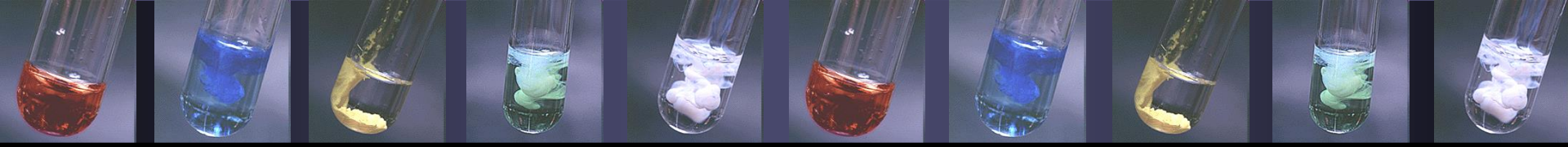
Reactivos y productos son gases

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

Como K está expresado en concentraciones entonces se designa como **K_c**

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:

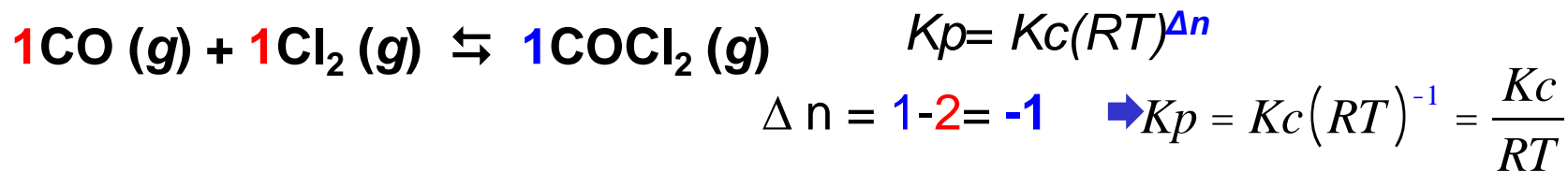
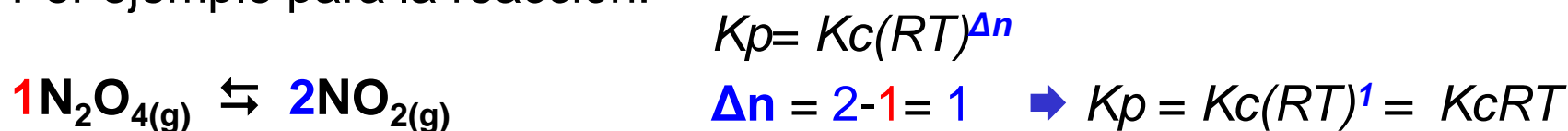


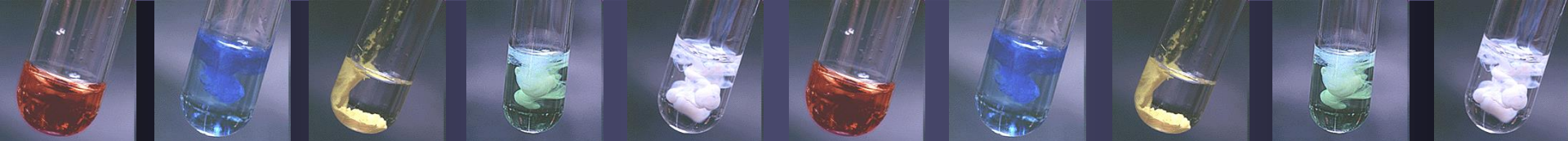
$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$$

Δn = 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 COCl_2 (g) a 74°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 .



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

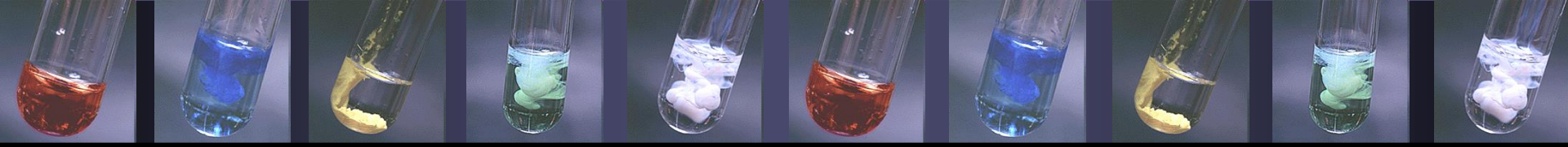
$$K_p = K_c(RT)^{\Delta n}$$

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

$$R = 0.0821$$

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

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



Equilibrios Heterogéneos

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

Por ejemplo, cuando se calienta CaCO_3 en un recipiente cerrado se establece el siguiente equilibrio:



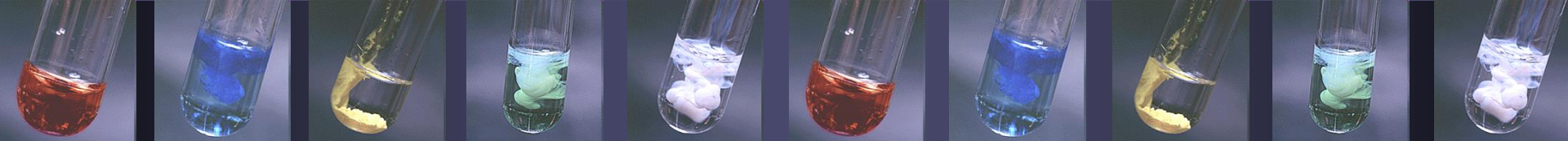
$$K'_c = \frac{[\text{CaO}][\text{CO}_2]}{[\text{CaCO}_3]}$$

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

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

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

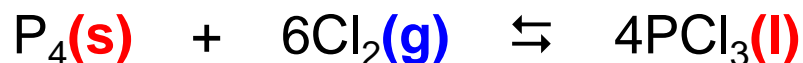
Para sólidos y líquidos puros la concentración en moles/L no cambia en el tiempo, por lo tanto se consideran constantes.



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:



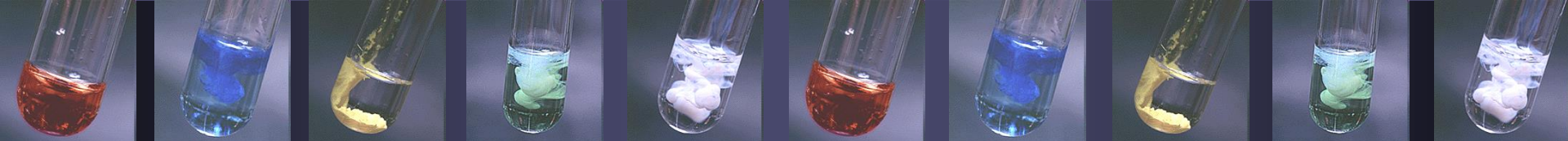
De acuerdo a la ecuación la expresión de la constante de equilibrio sería:

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

Como P_4 y 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:



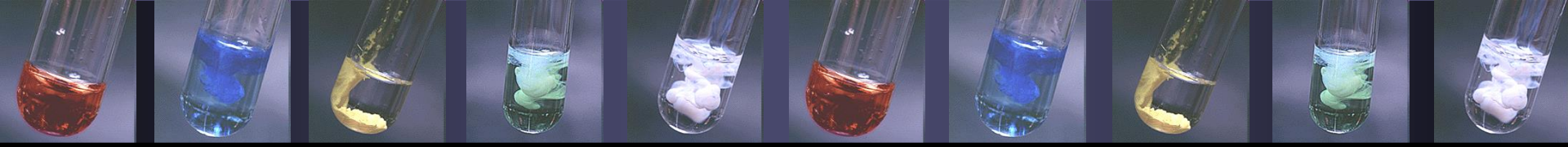
La presión parcial de cada gas es 0.265 atm. ¿Calcule K_p y K_c para la reacción?

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

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

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

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



Cociente de reacción (Q)

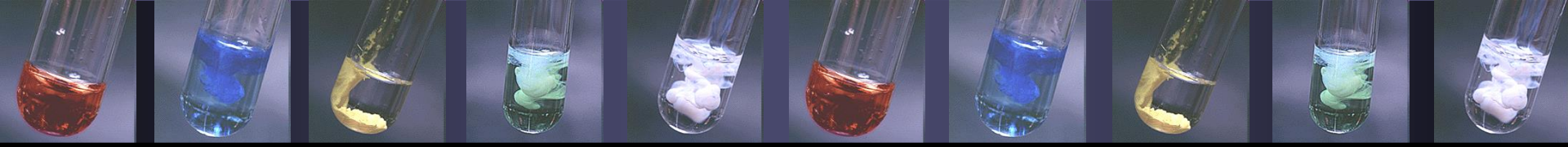
En una reacción cualquiera:



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.

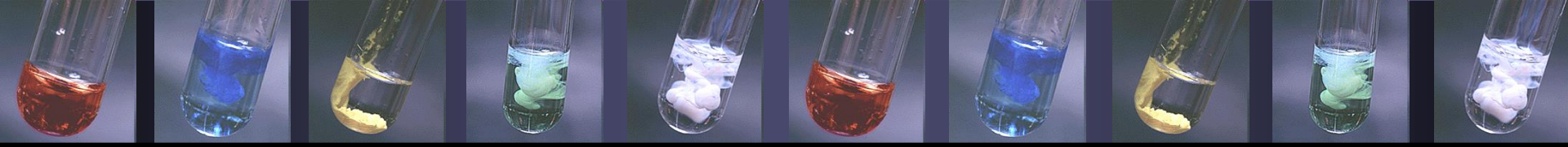


Cociente de reacción (Q)

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 .

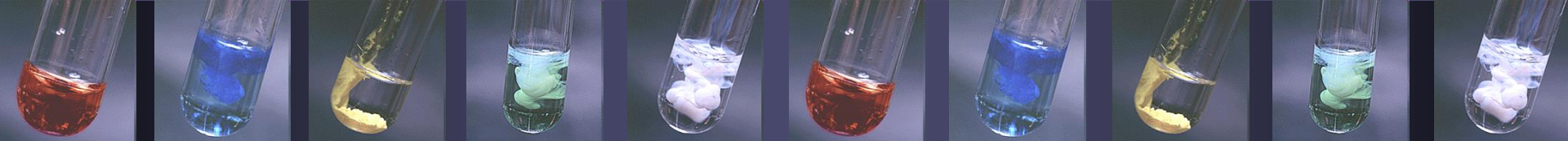


Modificaciones del equilibrio

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

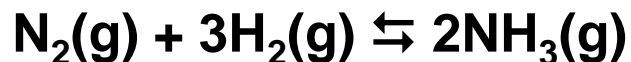
- Cambio en la concentración de alguno de los reactivos o productos.
- Cambio en la presión (o volumen)
- Cambio en la temperatura.

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



PREDICCIÓN DEL SENTIDO DE LA REACCIÓN

Supongamos que tenemos 2.00 mol de H_2 , 1.00 mol de N_2 y 2.00 mol de NH_3 en un recipiente de 1.00 L a 472°C . ¿Reaccionarán el N_2 y el H_2 para formar más NH_3 ? si $K_p = 2.79 \times 10^{-5}$.

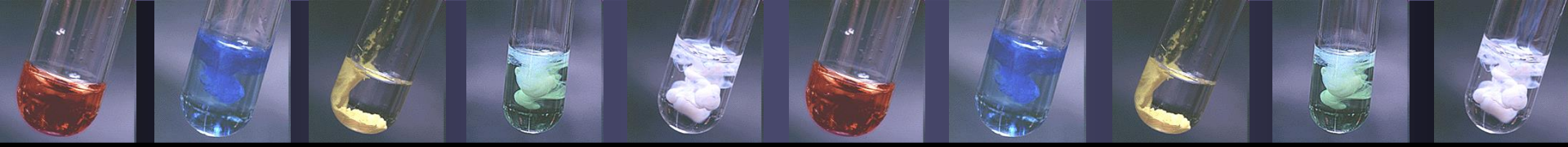


Primero calculamos las presiones parciales

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

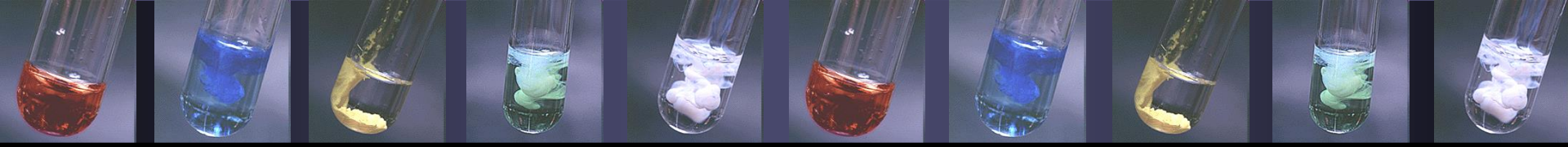
Por lo tanto la reacción avanza hacia los reactivos (Izquierda)

Entonces para que la reacción alcance el equilibrio debe disminuir la presión parcial de NH_3 y las de N_2 y H_2 aumenta.



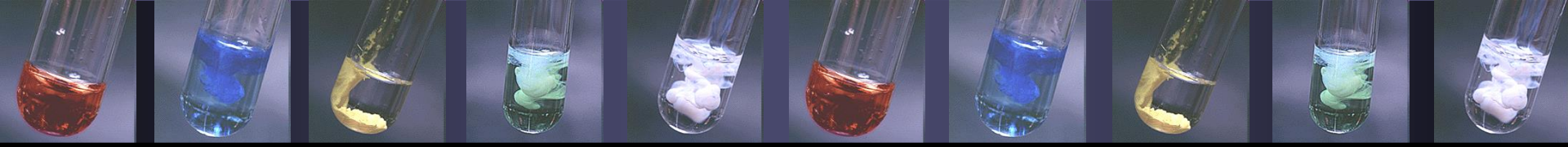
RESUMNE SOBRE LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO

- 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.

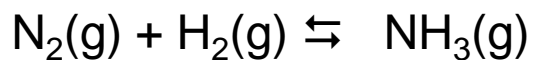


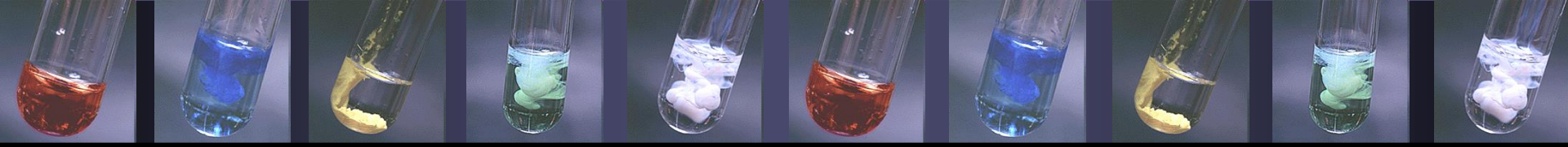
Cálculo de constante o concentraciones de equilibrio

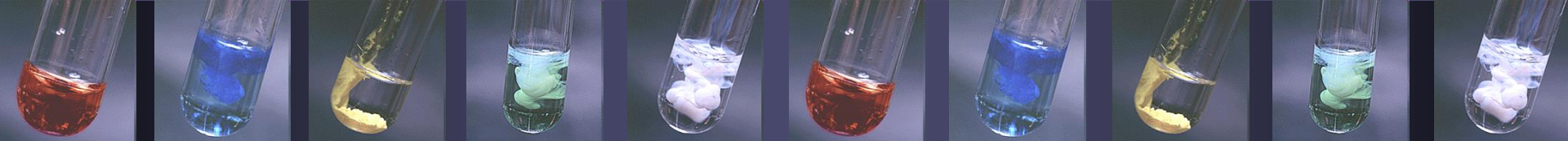
1. Expresar las concentraciones en equilibrio de todas las especies en términos de las concentraciones iniciales y una única incógnita x , que represente el cambio en concentración.
2. Escribir la expresión de la constante de equilibrio en términos de las concentraciones en equilibrio. Sabiendo el valor 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. ¿Cuál es el valor de K_c si los gases se encuentran en un volumen de un litro a 25 °C?.





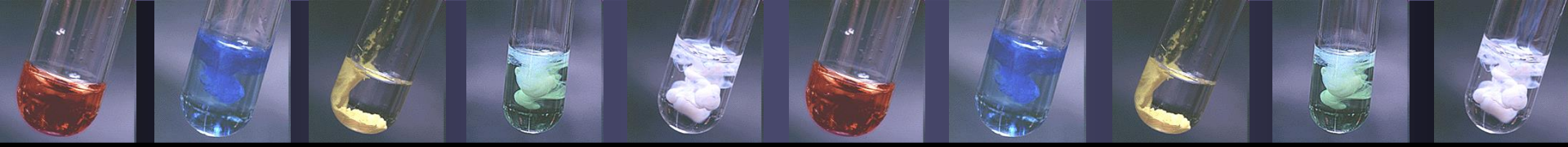


Cálculo de concentraciones de equilibrio

El pentacloruro de fósforo (PCl_5) a cierta temperatura se descompone en tricloruro de fósforo (PCl_3) y cloro. Si a un reactor se agregan 0.80 (mol/L) de PCl_5 , a dicha temperatura su constante de equilibrio es $K_c=3.4$. Encuentre las concentraciones en equilibrio de PCl_5 , PCl_3 y Cl_2



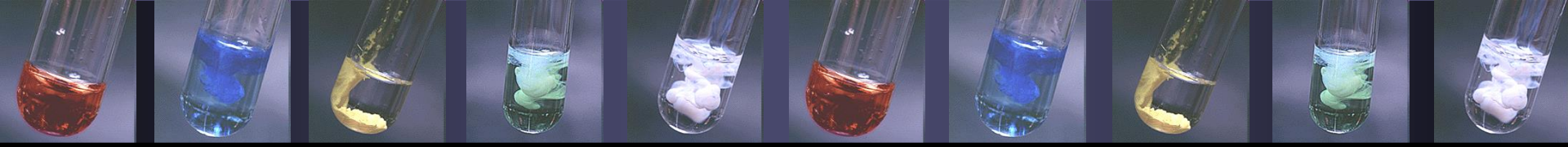
$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$



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”.

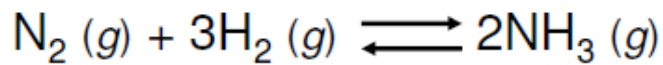


Principio de Le Châtelier

Principio de Le Châtelier

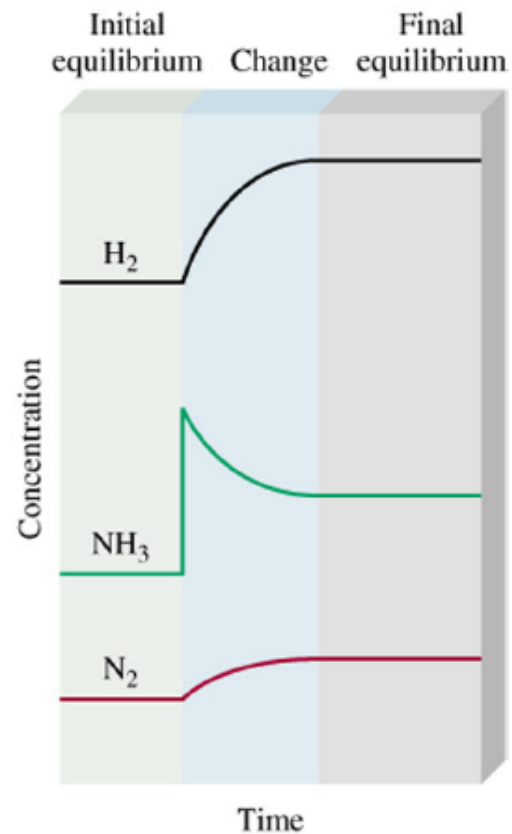
Si se aplica alguna acción a un sistema en equilibrio, el sistema se reajusta de tal modo que alcanza un nuevo equilibrio neutralizando la acción aplicada sobre él.

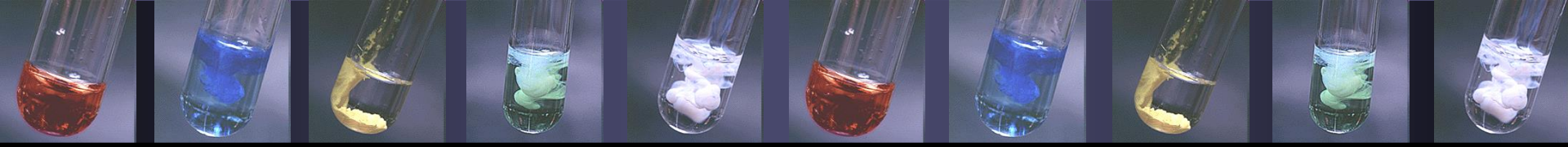
- Cambios en la Concentración



Equilibrio a
la izquierda
consume
 NH_3

↑
Añado
 NH_3

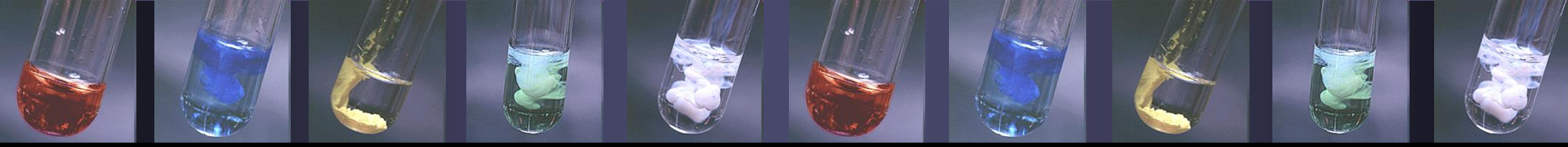




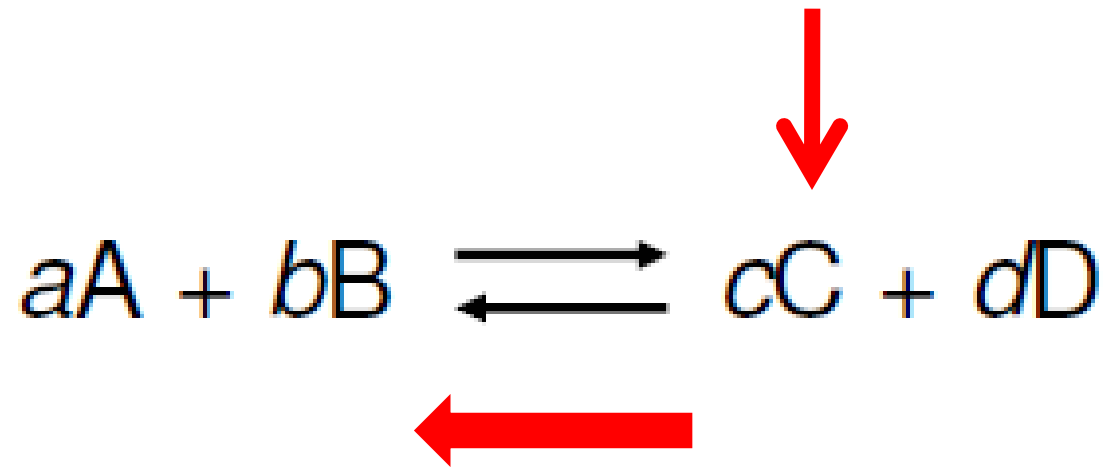
Principio de Le Châtelier

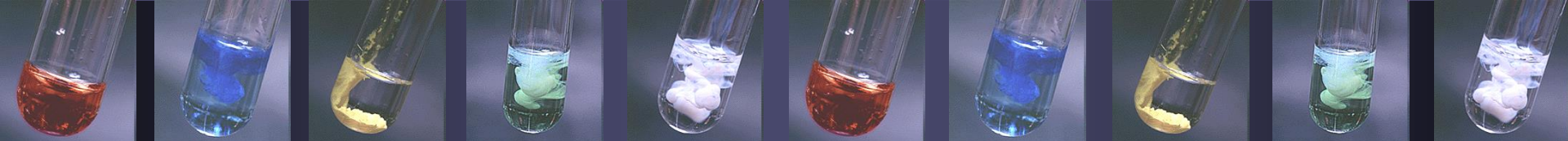
Principio de Le Châtelier





Principio de Le Châtelier



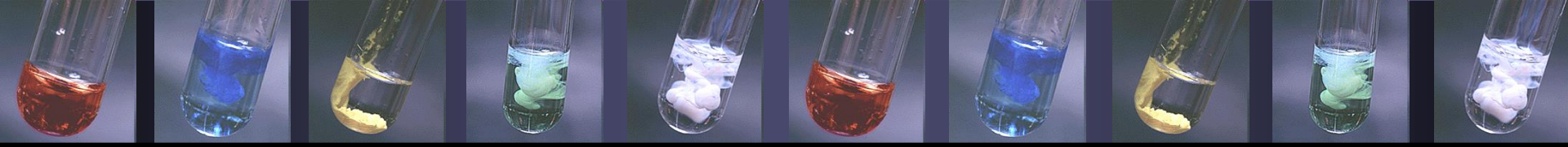


Principio de Le Châtelier

- 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



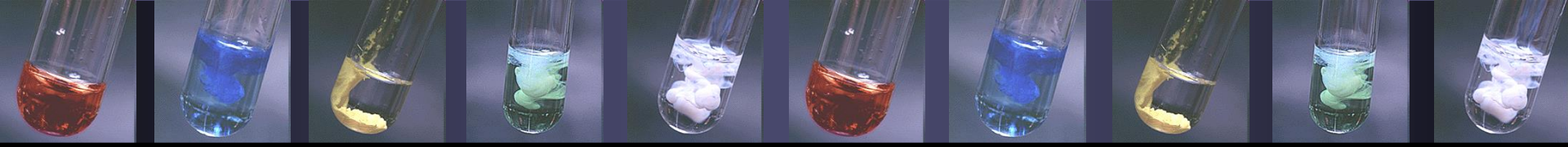
Cambios en el volumen y la presión

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 N_2O_4 y 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

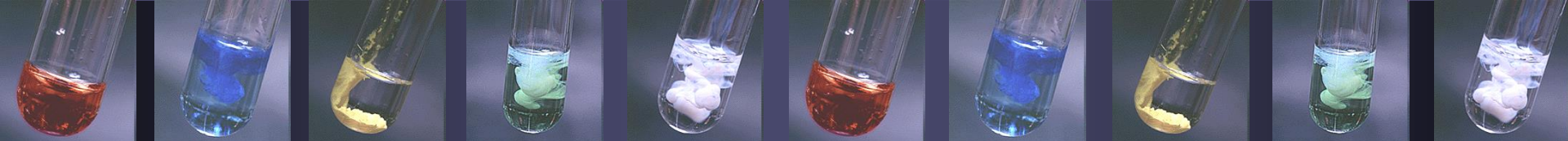
Disminuyen las concentraciones de N_2O_4 y NO_2

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

$K_c > Q_c$

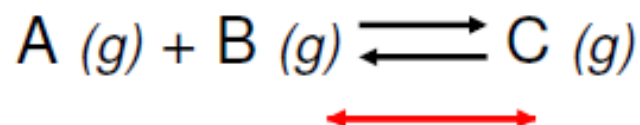
Equilibrio

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

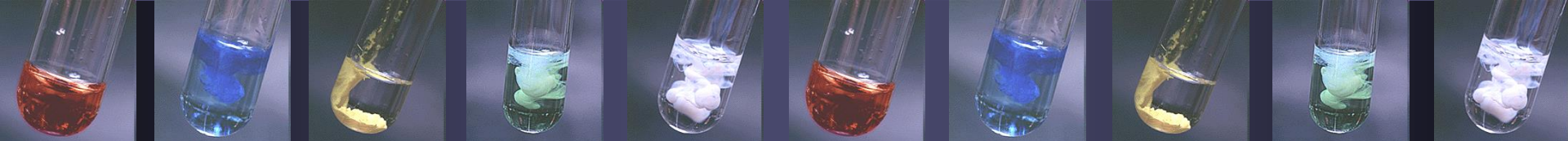
Desplaza el Equilibrio

Lado con menos moles de gas

Lado con más moles de gas

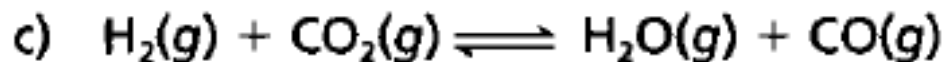
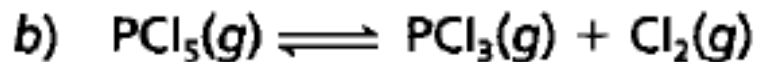
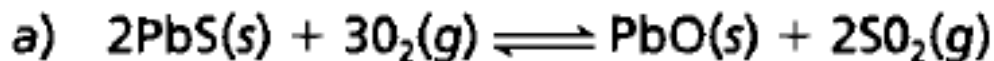
Lado con más moles de gas

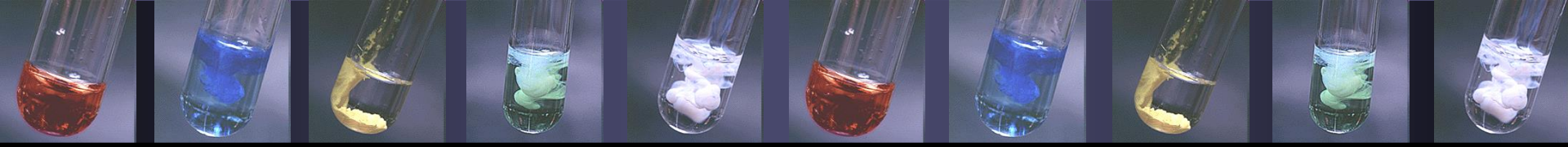
Lado con menos moles de gas



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.





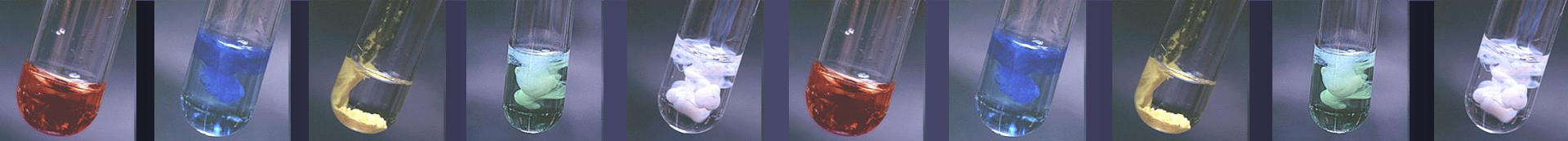
Cambios en el volumen y la presión

¿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.

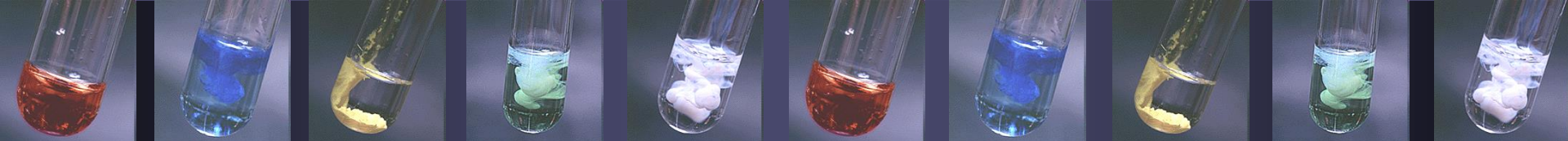
Pero sólo la temperatura altera el valor de una constante de equilibrio.

La formación de N_2O_4 es una reacción endotérmica:



La formación de NO_2 es una reacción exotérmica:





Cambios en la temperatura

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

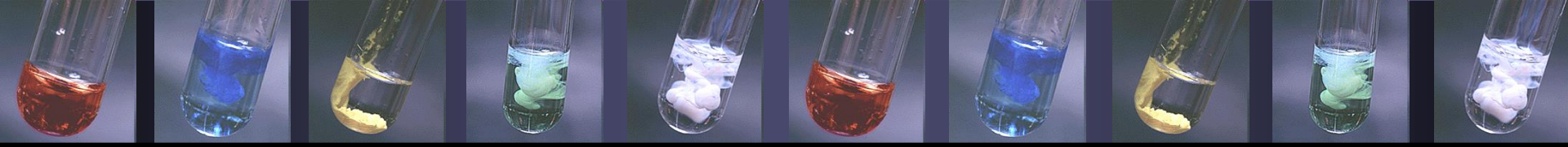


La dependencia de la temperatura con respecto a la constante de equilibrio lo podemos deducir aplicando el principio de Le Chatêlier.

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*

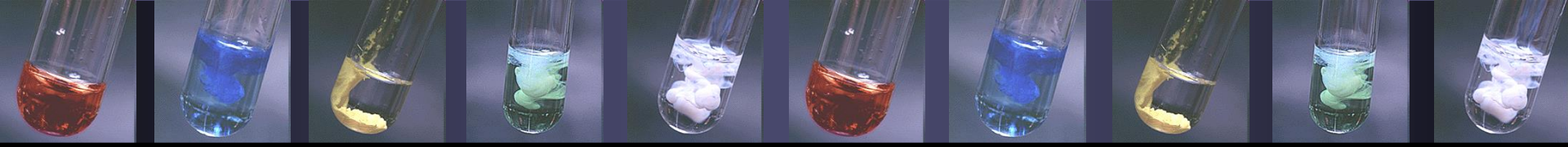


Cambios en la temperatura

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

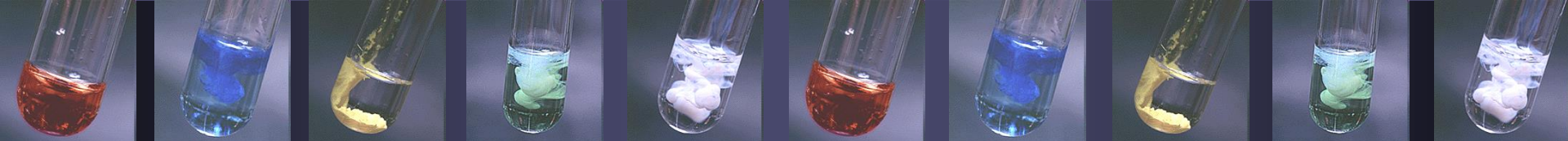
Aumento de T
Descenso de T

Rx Exotérmica

K disminuye
 K aumenta

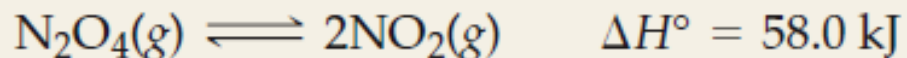
Rx Endotérmica

K aumenta
 K disminuye

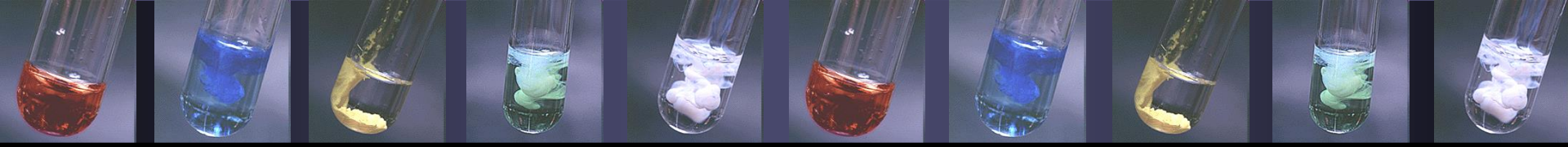


Cambios en la temperatura

Considérese el equilibrio siguiente:



¿En qué sentido se desplazará el equilibrio al efectuar los cambios siguientes a un sistema en equilibrio? (a) Agregar N_2O_4 ; (b) extraer NO ; (c) aumentar la presión total agregando $\text{N}_2(g)$; (d) aumentar el volumen; (e) reducir la temperatura.



Catalizadores

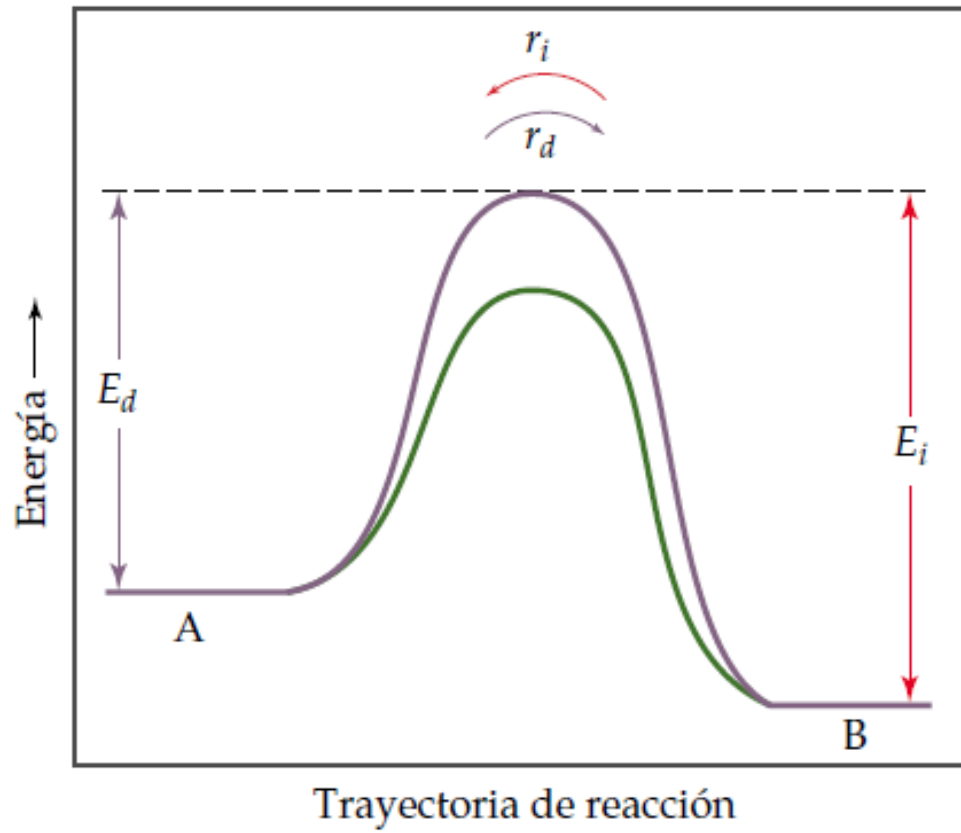
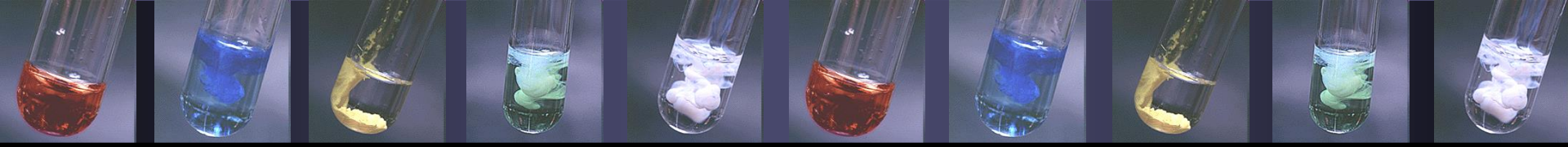
Efecto de los Catalizadores

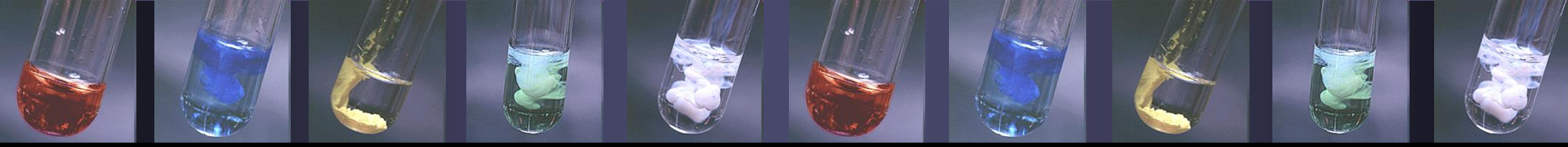
Un catalizador reduce la barrera de la energía de activación entre reactivos y productos.

*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)

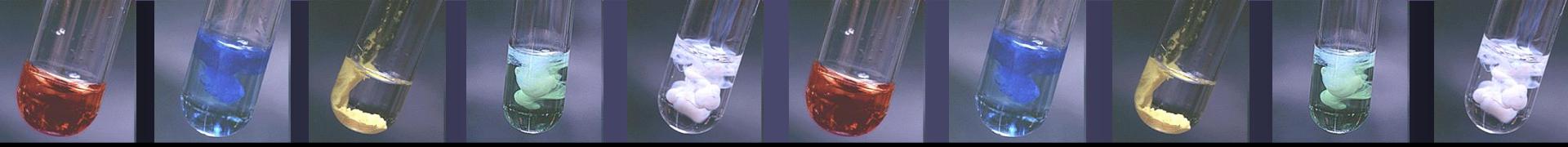


$\Delta T < 0$ (endotérmicas)



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

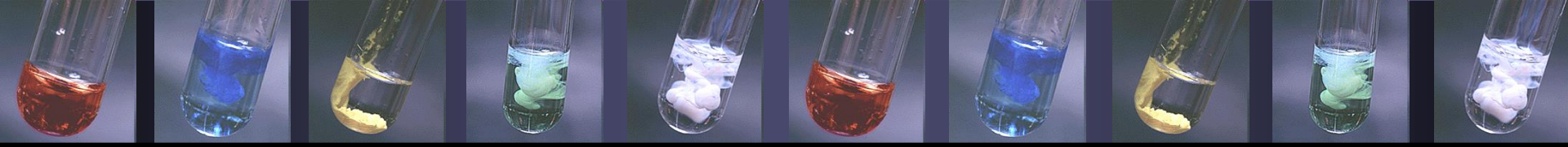
$\Delta p < 0$ Hacia donde más n^0 moles de gases



A temperaturas cercanas a 800°C , el vapor de agua que se hace pasar sobre coque caliente reacciona con la formación de CO y H_2 .

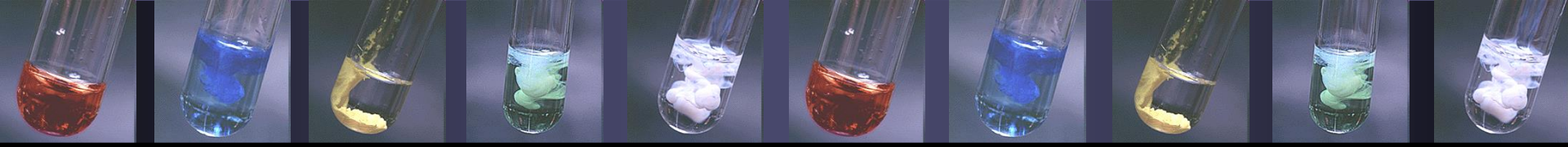


- a) A 800°C la constante de equilibrio de esta reacción es $K_p=14.1$. ¿Cuáles son las presiones parciales de H_2O , CO y H_2 en la mezcla de equilibrio a esta temperatura si se parte de carbono sólido y 0.100 mol de H_2O en un recipiente de 1.00L .
- b) ¿Cuál es la presión total en el recipiente en el equilibrio?
- c) A 25°C el valor de la K_p de esta reacción es de 1.7×10^{-21} . ¿Es exotérmica o endotérmica la reacción?
- d) Para producir la cantidad máxima de CO y H_2 en el equilibrio, ¿se debe aumentar o disminuir la presión?



El equilibrio entre $\text{SO}_2(\text{g})$, $\text{O}_2(\text{g})$ y $\text{SO}_3(\text{g})$ es importante en la producción de ácido sulfúrico. Cuando se introduce una muestra de 0.0200 mol de SO_3 en un recipiente de 1.52 L a 900 K en el que se ha hecho el vacío, se encuentra que en el equilibrio hay presencia de 0.0142 mol de SO_3 . ¿cuál es el valor de K_c y K_p para la disociación de $\text{SO}_3(\text{g})$ a 900 K?





Para la reacción: $A + B \rightleftharpoons C + D$, el valor de la constante de equilibrio a una determinada temperatura es $K_c=56.0$. Si inicialmente se ponen 1.00 mol de A en 2.00 moles de B en un recipiente de 10 litros. ¿cuál será la concentración de todas las especies cuando alcance el equilibrio?