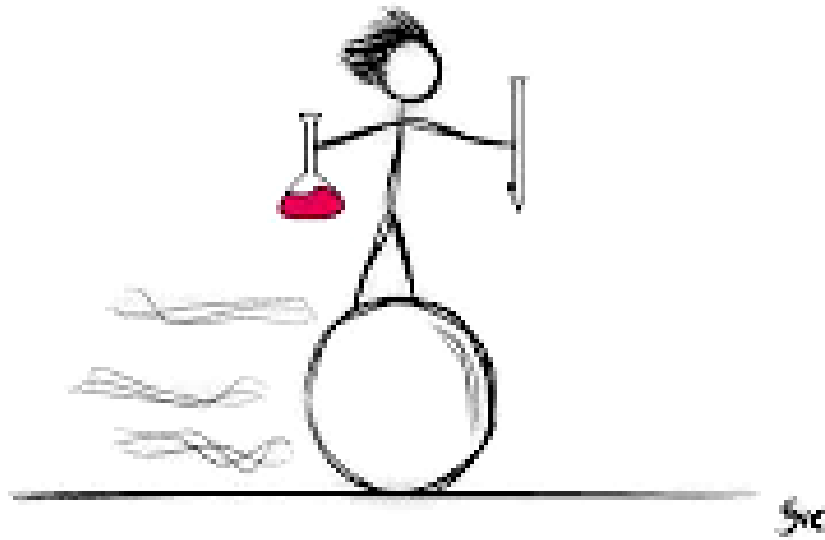


# EQUILIBRIO QUÍMICO



# Temario

**2. La reacción química.** Clases principales de reacciones químicas. Reacciones de óxido-reducción. Ajuste de ecuaciones redox. Cálculos estequiométricos utilización del concepto de mol. Reactivo limitante, pureza y rendimiento. Cálculos estequiométricos. Disoluciones. Distintas formas de expresar la concentración de disoluciones(%, molaridad, fracción molar, g/L, molalidad).

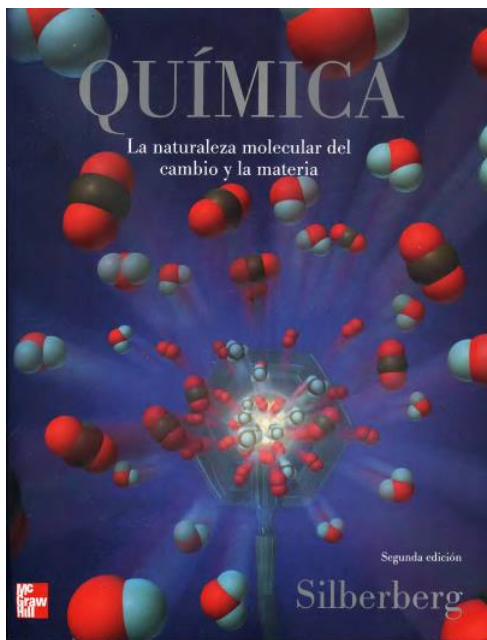
Nociones de Termoquímica y Termodinámica. Conceptos de entalpía y entropía de reacción. Energía libre. Espontaneidad. Calores de reacción: una introducción a la estequiometría de las ecuaciones termoquímicas. Enunciado de Hess.

Nociones de Cinética Química. Una introducción a la velocidad de reacción. Orden de reacción, constante de velocidad y vida media de una reacción.

Reacciones reversibles: una introducción al equilibrio químico. Constante de equilibrio, interpretación y cálculos. Efectos externos sobre los equilibrios. Principio de Le Chatellier.

Energía libre y constante de equilibrio. Cálculo de energía libre fuera de las condiciones de equilibrio.

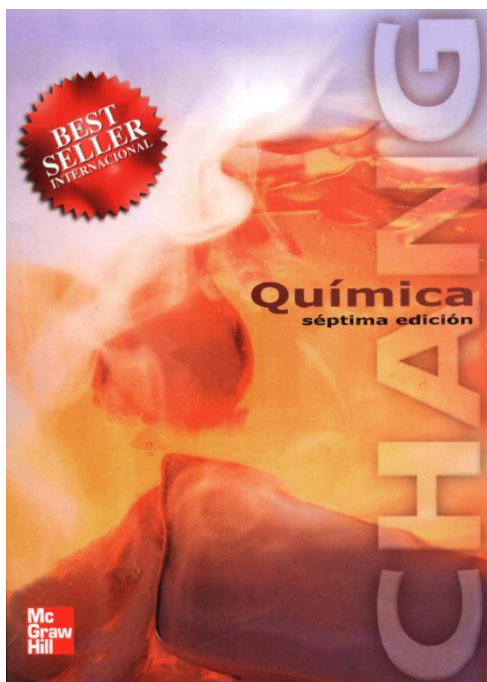
Equilibrios acuosos. Solubilidad y  $K_{ps}$ . Efecto de ión común. Ácidos y bases. Definiciones y teorías de ácidos y bases. Escala de pH. Autoionización del agua. Relaciones entre  $K_a$  y  $K_b$ . Disoluciones amortiguadoras.



**17 Equilibrio: El enlace de las reacciones químicas** 729

**18 Equilibrios ácido-base** 771

**19 Equilibrios iónicos en sistemas acuosos** 821



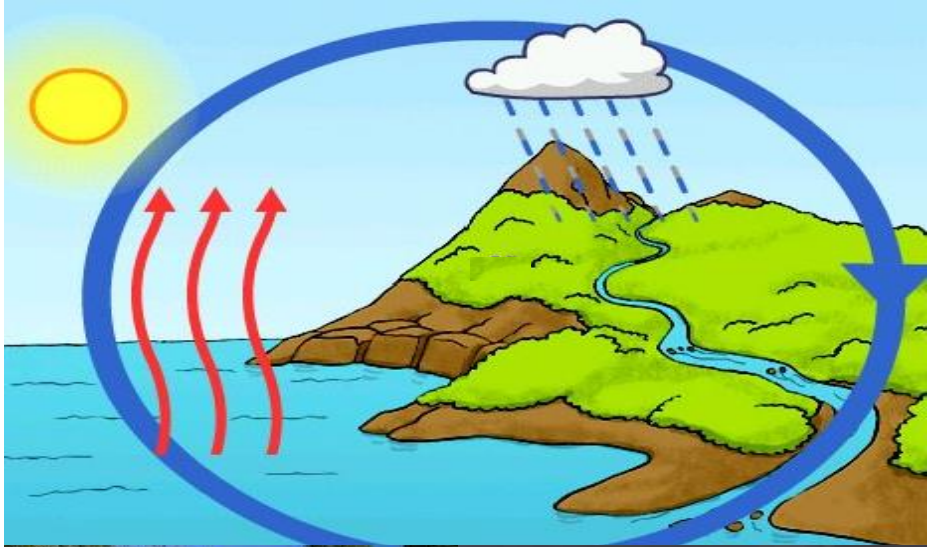
**CAPÍTULO 14 Equilibrio químico** 561

**CAPÍTULO 15 Ácidos y bases** 601

**CAPÍTULO 16 Equilibrios ácido-base y equilibrios de solubilidad** 651

**BIBLIOGRAFÍA**

# HECHOS Y PREGUNTAS ...



## ECOSISTEMA

**¿PORQUÉ CIERTOS FENÓMENOS  
PARECEN SER SÓLO DEPENDIENTES  
DE LA TEMPERATURA?**

**¿LLUVIAS?**

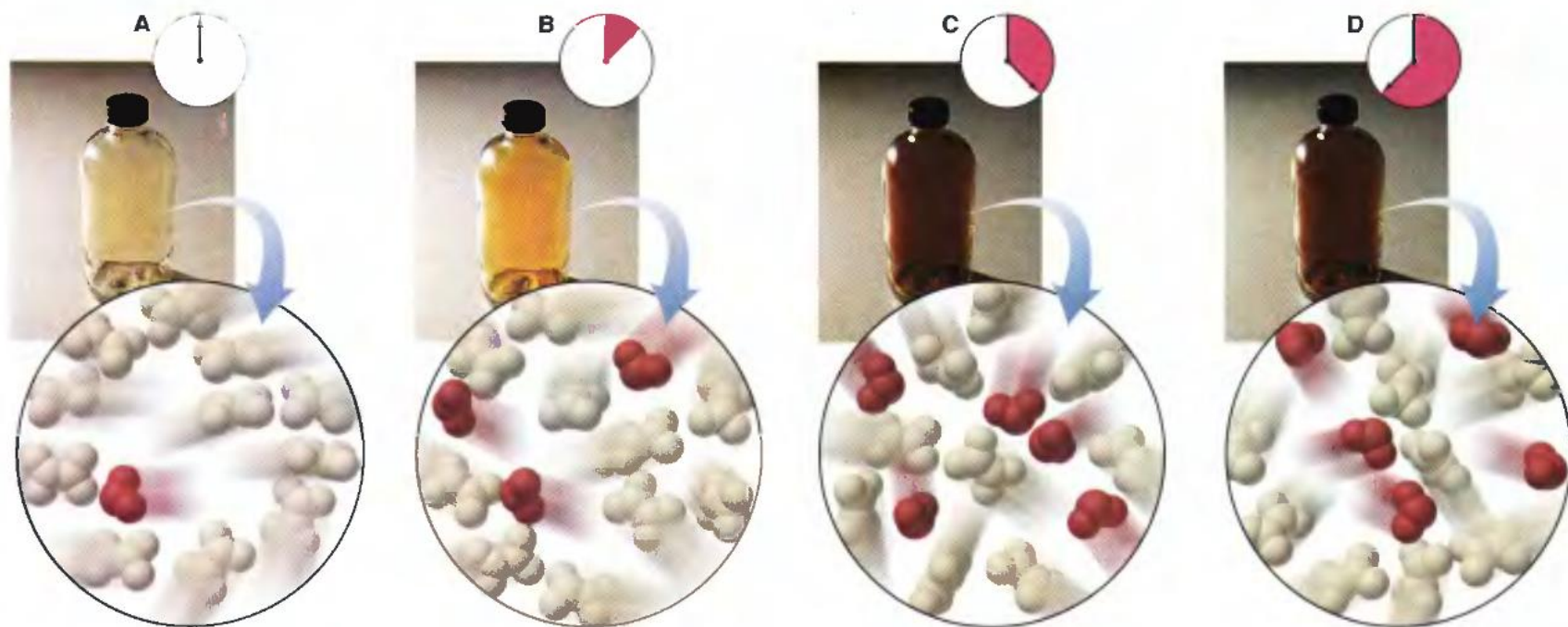
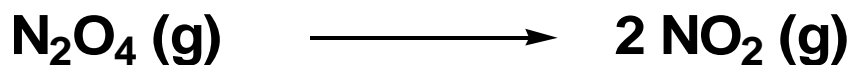
**¿DESHIELOS?**

**¿CONGELAMIENTOS?**

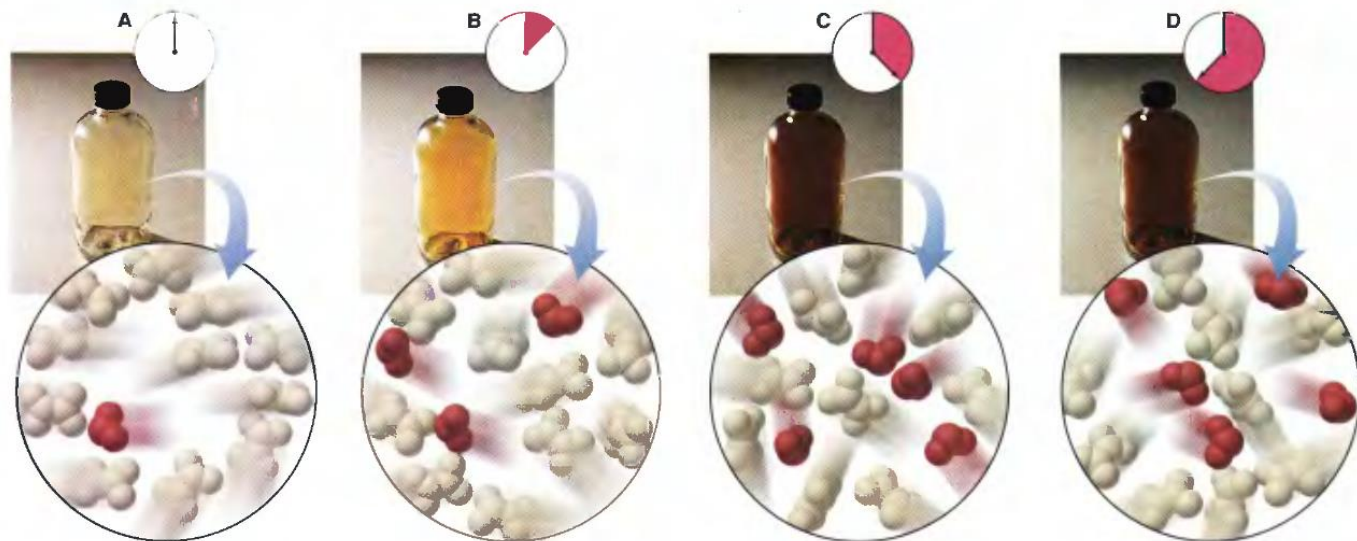
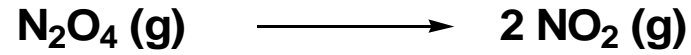
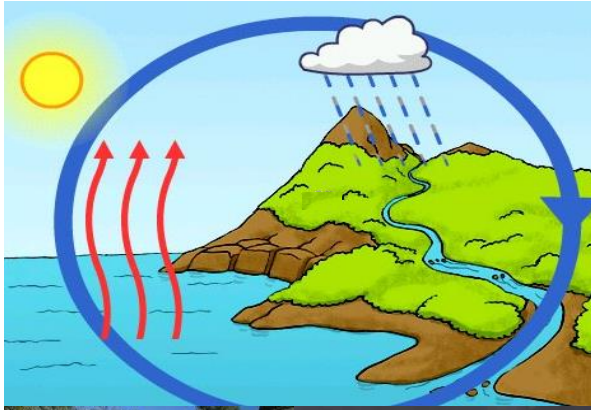
# HECHOS Y PREGUNTAS ...

## PRODUCCIÓN DE UN COMPUESTO

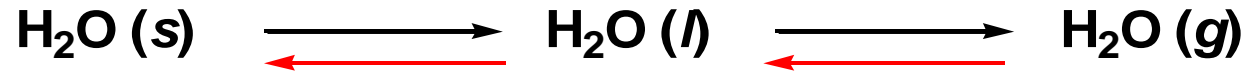
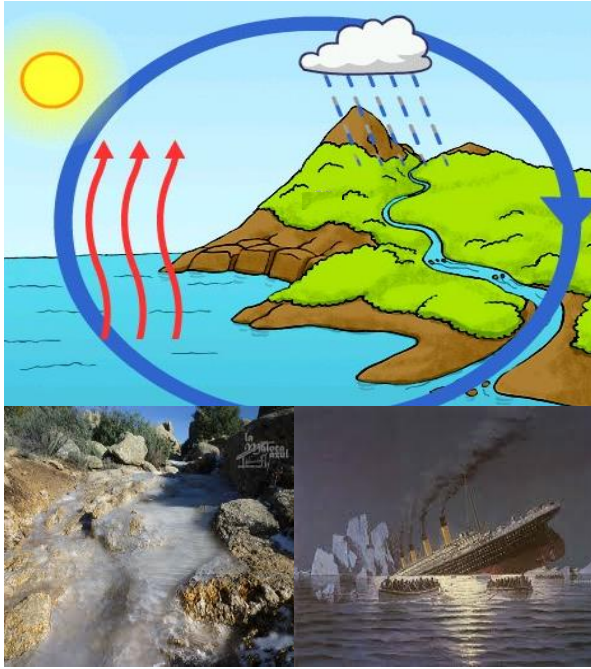
**¿PORQUÉ DESPUÉS DE UN CIERTO TIEMPO NO SE CONSIGUE QUE SE PRODUZCA MÁS DE UN CIERTO COMPUESTO, CUANDO EN REALIDAD AÚN QUEDAN REACTIVOS?**



# HECHOS Y RESPUESTAS ...



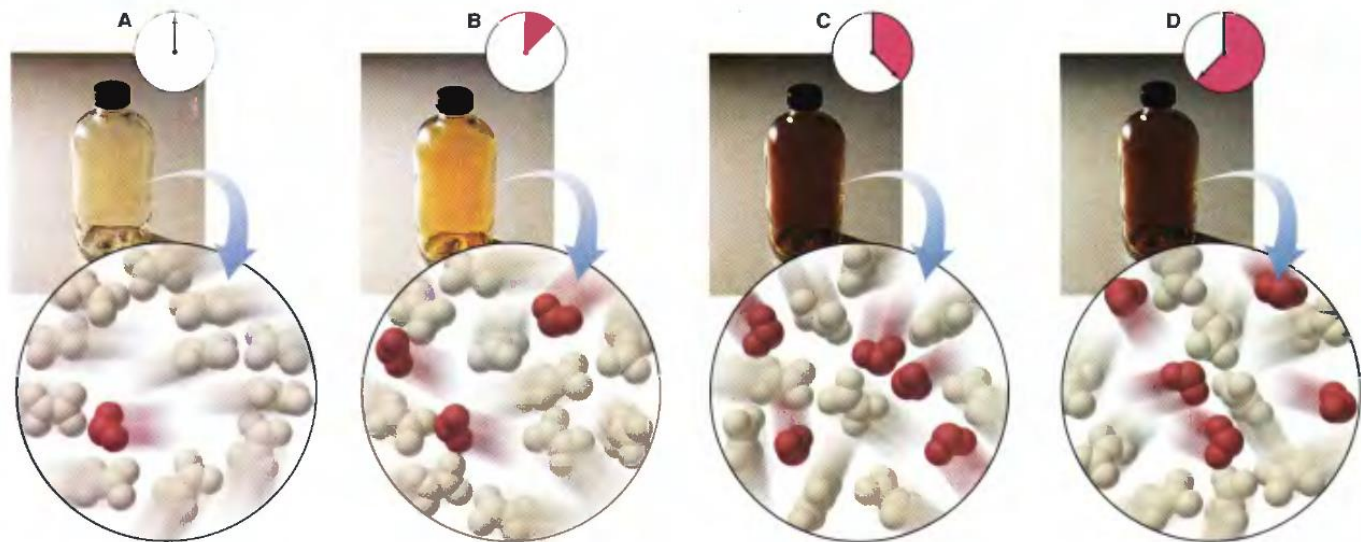
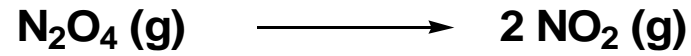
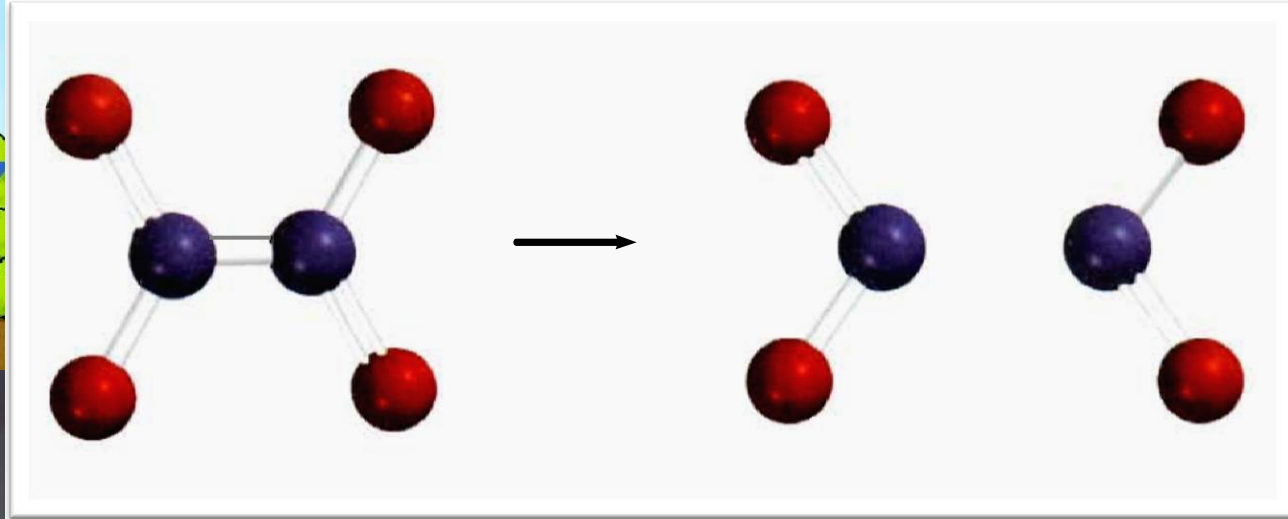
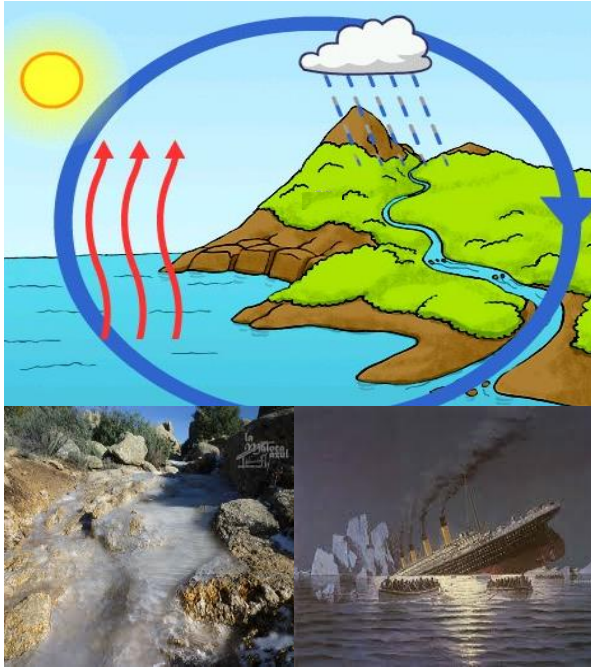
# HECHOS Y RESPUESTAS ...



*hay un equilibrio entre los estados de agregación del agua en un determinado ecosistema*

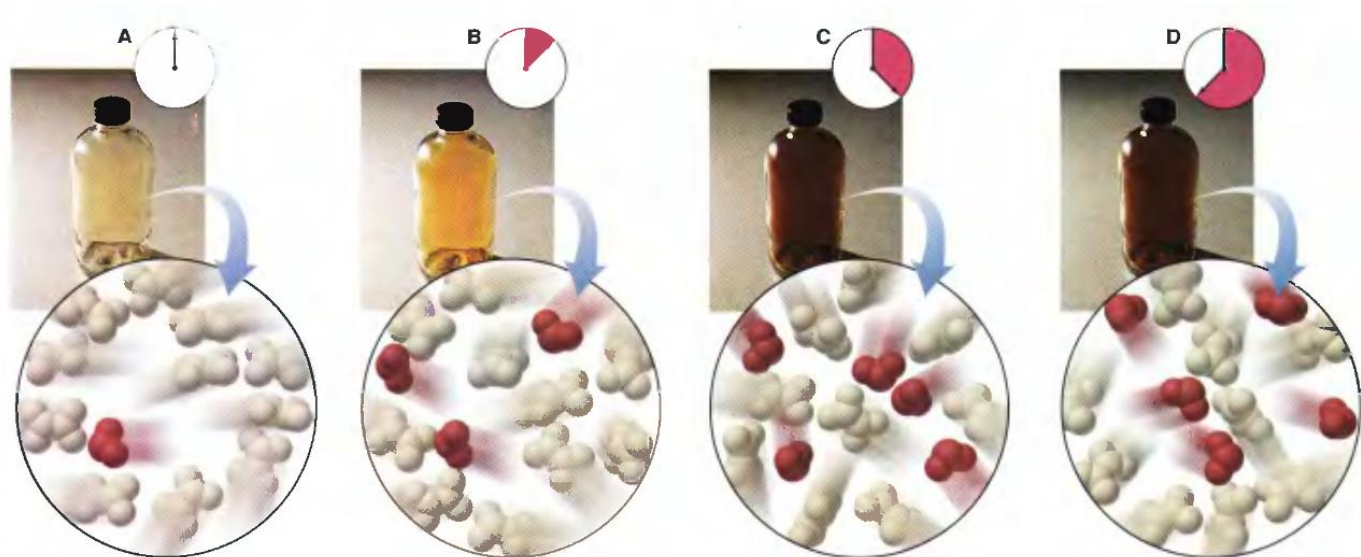
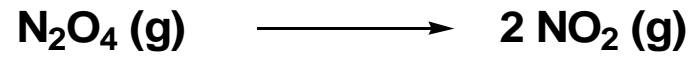
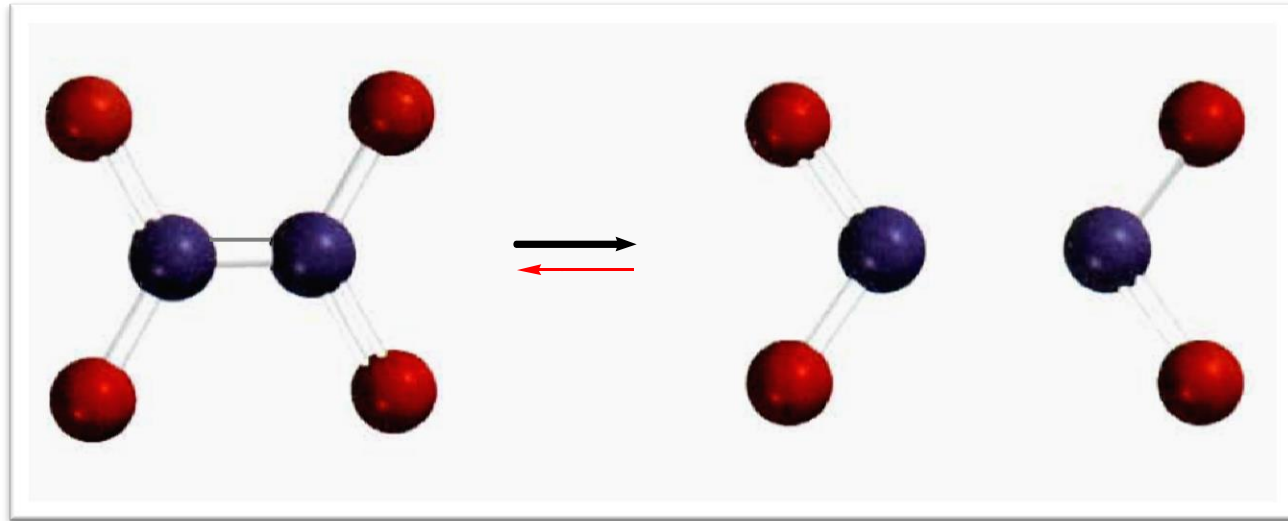


# HECHOS Y RESPUESTAS ...

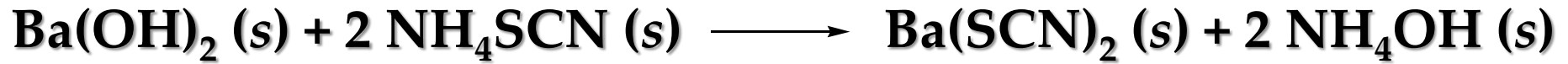




# HECHOS Y RESPUESTAS ...



*... volviendo a la reacción química*



$$v = k [\text{Ba(OH)}_2]^\alpha [\text{NH}_4\text{SCN}]^\beta$$

$$\Delta H < 0$$

$$\Delta G < 0$$

**Pero, ¿falta algo más?**

**SI,**

**saber si la reacción está desplazada unidireccionalmente, hacia productos, o es un equilibrio, reactivos pasan a productos y productos pasan a reactivos**

**es necesario tener información sobre dicho**  
**EQUILIBRIO QUÍMICO**

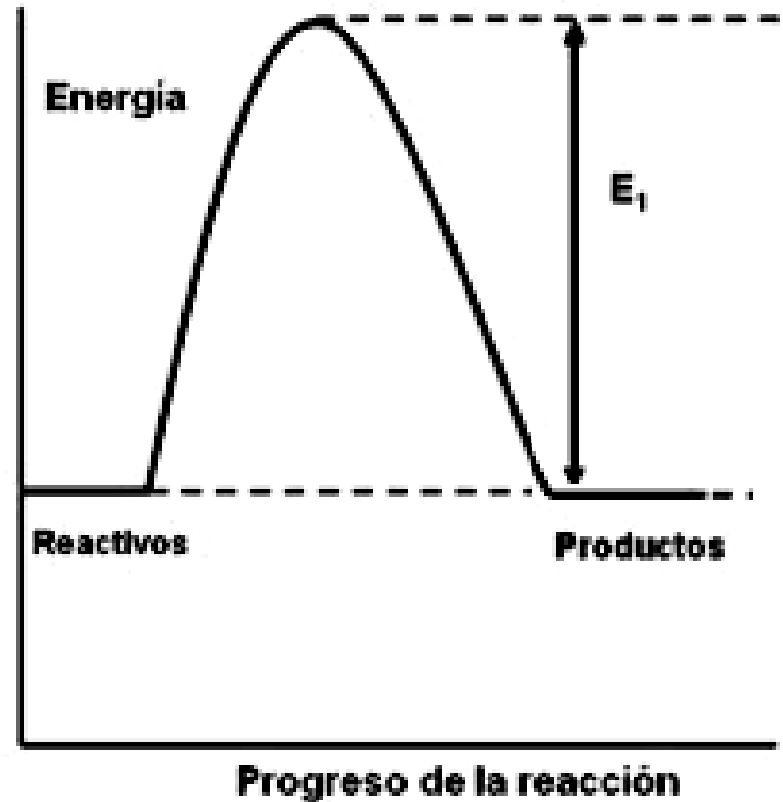
**ESTOS ASPECTOS ESTÁN  
RELACIONADOS CON LO QUE  
LLAMAMOS EL**

## **EQUILIBRIO QUÍMICO**

Un **equilibrio químico** es una reacción que nunca llega a completarse, pues ocurre en ambos sentidos (los reactivos forman productos y éstos forman nuevamente reactivos)

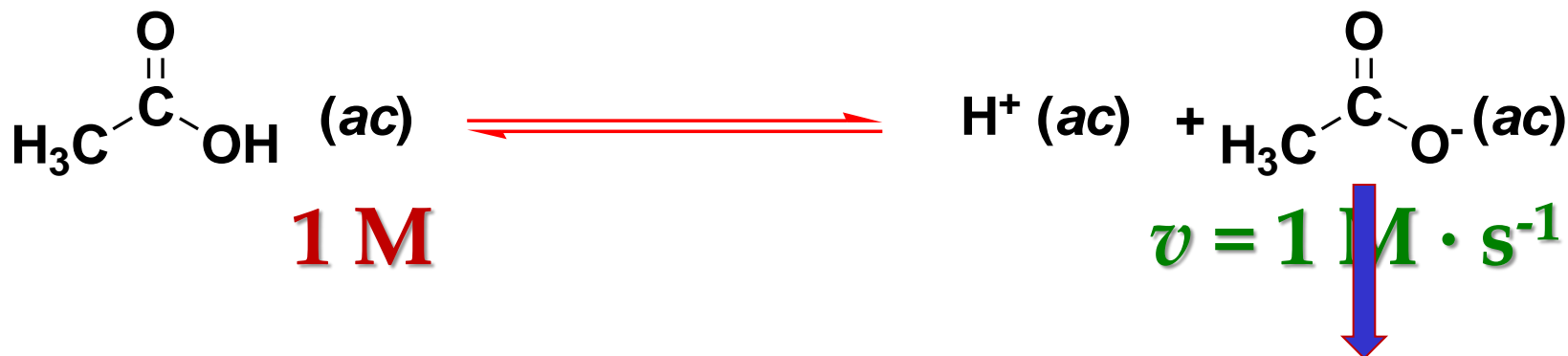
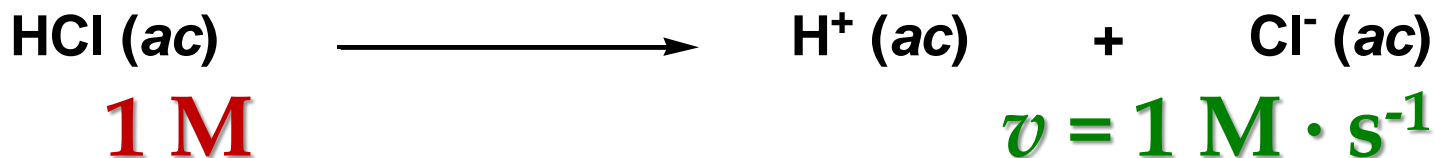
**EN TÉRMINOS DE ENERGÍA EL EQUILIBRIO SE DARÁ CUANDO AMBOS PROCESOS (DIRECTO E INVERSO) SEAN**

**ENERGÉTICAMENTE IDÉNTICOS**



Un **equilibrio químico** es una reacción que nunca llega a completarse, pues ocurre en ambos sentidos (los reactivos forman productos y éstos forman nuevamente reactivos)

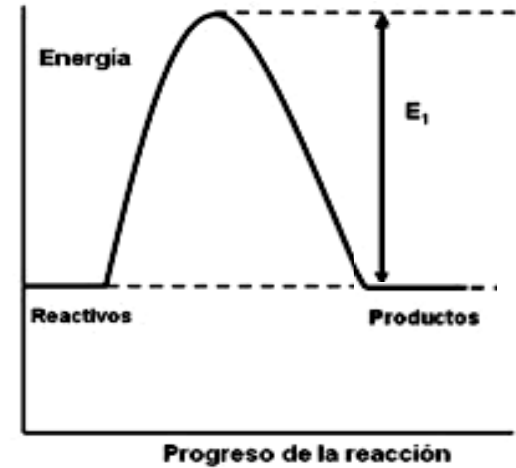
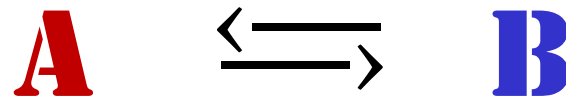
# RELACIÓN ENTRE LA CINÉTICA Y EL EQUILIBRIO QUÍMICO DE UNA REACCIÓN (EN UN DETERMINADO SENTIDO)



en 1 s menos del 1% está presente

Para una reacción dada, en el ejemplo la generación de  $\text{H}^+$ , no hay relación entre CINÉTICA y EQUILIBRIO QUÍMICO

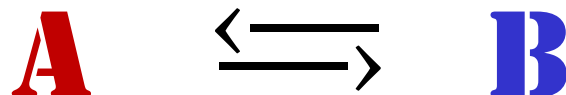
# ¿Cuál es la relación entre la *cinética* de los procesos y el *equilibrio*?



Se considera a cada una de las transformaciones como eventos moleculares simples, **reacciones elementales**, por lo que la ley de velocidad será proporcional al producto de las concentraciones de los reactivos

*O sea, los coeficientes estequiométricos de la ecuación serán los órdenes de reacción en la ley de velocidad para una reacción elemental*

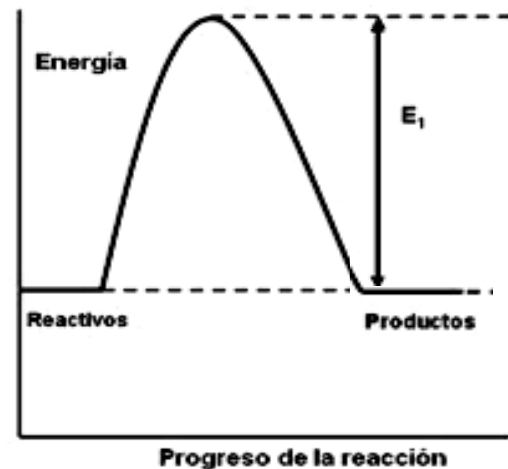
¿Cuál es la relación entre la *cinética* de los procesos y el *equilibrio*?



$$v_d = v_r$$

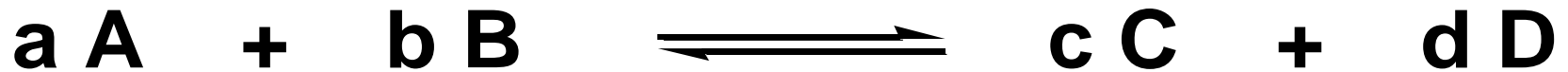
$$k_d [\mathbf{A}] = k_r [\mathbf{B}]$$

$$K_c = \frac{k_d}{k_r} = \frac{[\mathbf{B}]}{[\mathbf{A}]}$$



# $K_c$ Y COEFICIENTES ESTEQUIOMÉTRICOS

## LEY DE ACCIÓN DE MASAS



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

- $K_c$  es propia de cada reacción y no cambia si la misma llegó al equilibrio a una T dada (al igual que  $k$  depende de T)
- en la **ley de acción de masas** sólo se incluyen especies gaseosas y en disolución. Las especies en estado sólido o líquido (disolventes) suelen tener una concentración constante y por ende se incluyen dentro de la  $K_c$



# OTROS ASPECTOS DE $K_c$

Dada



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



$$K'_c = \left( \frac{[C]^c \times [D]^d}{[A]^a \times [B]^b} \right)^n$$

# OTROS ASPECTOS DE $K_c$

Dada



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



$$K_c'' = \frac{1}{K_c}$$

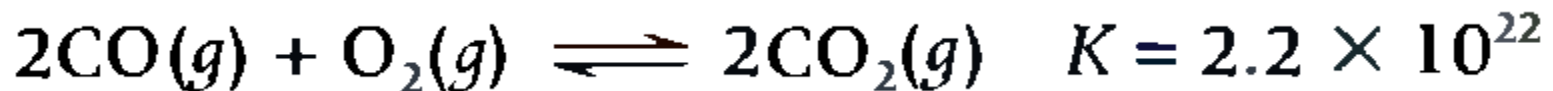
- UNIDADES DE  $K_c$
- Dependerá de cómo ha sido expresada
  - Muchas veces se expresa sin unidades

# MAGNITUD DE $K_c$

$K_c$  **pequeña**: la reacción se desplaza muy poco hacia productos antes de alcanzar el equilibrio



$K_c$  **grande**: la reacción se desplaza mucho hacia productos, “se lleva a cabo completamente”



$K_c$  **intermedia**: se encuentran cantidades significativas de reactivos y productos



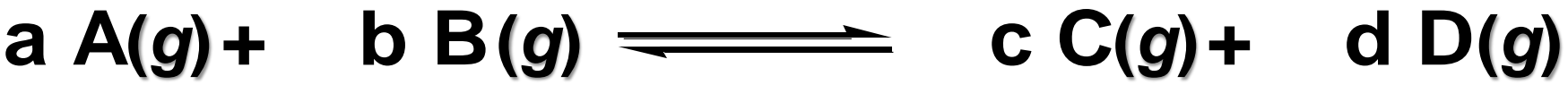
# CONSTANTE DE EQUILIBRIO BASADA EN PRESIONES ( $K_p$ )



Se utiliza cuando en la reacción participan todos gases, donde se emplea la presión de cada uno (presión parcial,  $p$ )

$$K_P = \frac{p_C^c \times p_D^d}{p_A^a \times p_B^b}$$

# RELACIÓN ENTRE $K_p$ Y $K_c$ PARA UN SISTEMA DADO



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

Por la ley de los gases

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

$$P = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} \text{ concentración}$$

$$p_X = [X] \cdot R \cdot T$$

R = cte de los gases = 8.314 J/mol.K

↓ agrupando

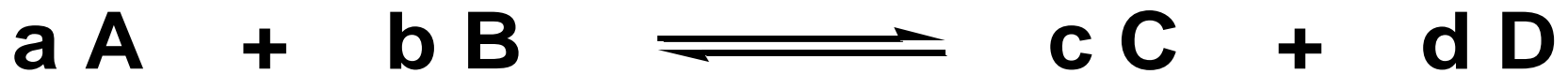
$$\frac{[C]^c \cdot [D]^d \cdot (RT)^{c+d-a-b}}{[A]^a \cdot [B]^b} K_c$$

↓

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

$$\Delta n = n_{\text{productos}} - n_{\text{reactivos}}$$

# COCIENTE DE REACCIÓN (Q)



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

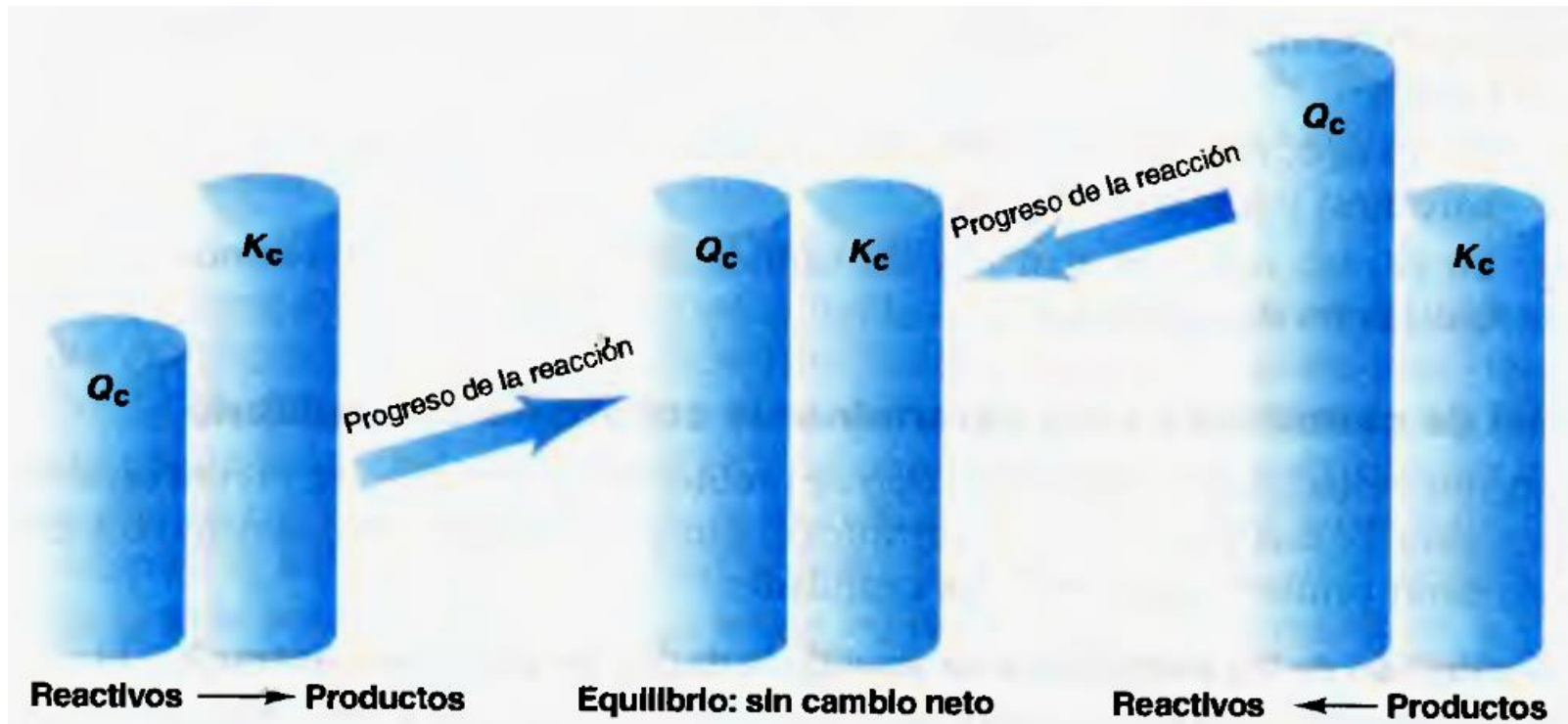
Tiene la misma fórmula que la  $K_c$ , sin embargo las concentraciones **NO TIENEN** porqué ser las del equilibrio

En el **EQUILIBRIO**

$$K_c = Q$$

# COCIENTE DE REACCIÓN ( $Q$ )

Comparar  $K_c$  con  $Q$  permitirá saber la dirección de la reacción



**Ejemplo:** Para la reacción  $\text{N}_2\text{O}_4(g) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(g)$ ,  $K_c = 0.21$  a  $100^\circ\text{C}$ . En un punto de la reacción,  $[\text{N}_2\text{O}_4] = 0.12 \text{ M}$  y  $[\text{NO}_2] = 0.55 \text{ M}$ . ¿Está la reacción en equilibrio? En caso negativo, ¿en qué dirección se desarrolla?

## RESOLUCIÓN

Escribimos la expresión para  $Q_c$ , encontramos su valor al sustituir las concentraciones dadas, y luego comparamos su valor con el dado para  $K_c$ .

$$Q_c = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} = \frac{0.55^2}{0.12} = 2.5$$

Ya que  $Q_c > K_c$

la reacción no está en equilibrio y procederá hacia la izquierda hasta que

$$Q_c = K_c$$



## Ejemplo:

Para la reacción:  $A + B \rightleftharpoons C + D$ , el valor de la constante de equilibrio a una determinada temperatura es  $K_c = 50$ . Si inicialmente se ponen 0,4 moles de A y 0,4 moles de B en un recipiente de 2,0 litros, ¿cuál será la concentración de todas las especies cuando se alcance el equilibrio a esa misma temperatura?

## RESOLUCIÓN

Las concentraciones al inicio serán:  $[A] = [B] = \frac{0,4}{2} = 0,2 \text{ M}$ ;  $[C] = 0$ ;  $[D] = 0$ .

Sabemos que la reacción solo puede transcurrir hacia la derecha, pero también podríamos averiguarlo aplicando:

$$Q = \frac{[C][D]}{[A][B]} = \frac{0 \cdot 0}{(0,2) \cdot (0,2)} = 0$$

Por tanto, como  $Q < K_c$ , la reacción transcurrirá hacia la derecha:



Esto último significa que si reaccionan  $x$  moles de A con  $x$  moles de B, en el equilibrio quedan  $(0,2 - x)$  moles de A y  $(0,2 - x)$  moles de B. Ya que el equilibrio se produce por reacción de un mol de A con un mol de B para obtener un mol de C y un mol de D, se producirán  $x$  moles de C y  $x$  moles de D. En caso de que alguna sustancia estuviese multiplicada por un coeficiente estequiométrico, la correspondiente cantidad  $x$  vendría multiplicada por él también.

$$K_c = \frac{[C][D]}{[A][B]} = \frac{x \cdot x}{(0,2 - x) \cdot (0,2 - x)} = 50 ; \text{ resolviendo queda } x = 0,175$$

Así pues:  $[A] = [B] = (0,200 - 0,175) = 0,025 \text{ M}$ ;  $[C] = [D] = 0,175 \text{ M}$

Se comprueba que las concentraciones en el equilibrio de los productos son mucho mayores que la de los reactivos, ya que  $K_c$  es considerablemente mayor que la unidad.

# **EFFECTOS EXTERNOS SOBRE LOS EQUILIBRIOS**

**Un sistema en equilibrio ( $Q = K_c$ ) dejará de estar en equilibrio y tratará de volver al mismo, si:**

- La concentración de algún reactivo o producto cambia**
- La presión (o el volumen) cambia**
- La temperatura cambia**

# **EFFECTOS EXTERNOS SOBRE LOS EQUILIBRIOS**

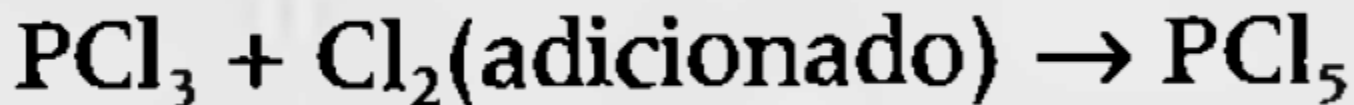
## **PRINCIPIO DE LE CHÂTELIER**

*un cambio o perturbación en cualquiera de las variables que determinan el estado de equilibrio químico produce un desplazamiento del mismo en el sentido que contrarresta o minimiza el efecto causado por la perturbación*

# EFFECTOS EXTERNOS SOBRE LOS EQUILIBRIOS

## CONCENTRACIÓN DE REACTIVOS O PRODUCTOS

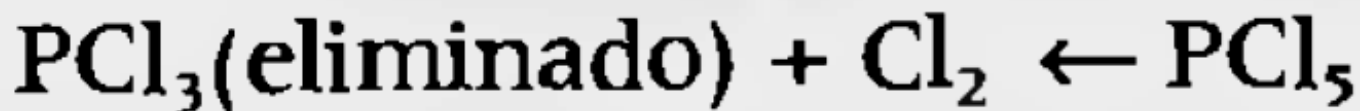
Si cambian las concentraciones de reactivos o productos (agregando o quitando) la  $Q$  cambiará y para que vuelva a ser igual a  $K_c$  las concentraciones se modificarán



# EFFECTOS EXTERNOS SOBRE LOS EQUILIBRIOS

## CONCENTRACIÓN DE REACTIVOS O PRODUCTOS

Si cambian las concentraciones de reactivos o productos (agregando o quitando) la  $Q$  cambiará y para que vuelva a ser igual a  $K_c$  las concentraciones se modificarán



# EFFECTOS EXTERNOS SOBRE LOS EQUILIBRIOS

## CONCENTRACIÓN DE REACTIVOS O PRODUCTOS

Si cambian las concentraciones de reactivos o productos (agregando o quitando) la  $Q$  cambiará y para que vuelva a ser igual a  $K_c$  las concentraciones se modificarán



# EFFECTOS EXTERNOS SOBRE LOS EQUILIBRIOS

## PRESIÓN (VOLUMEN)

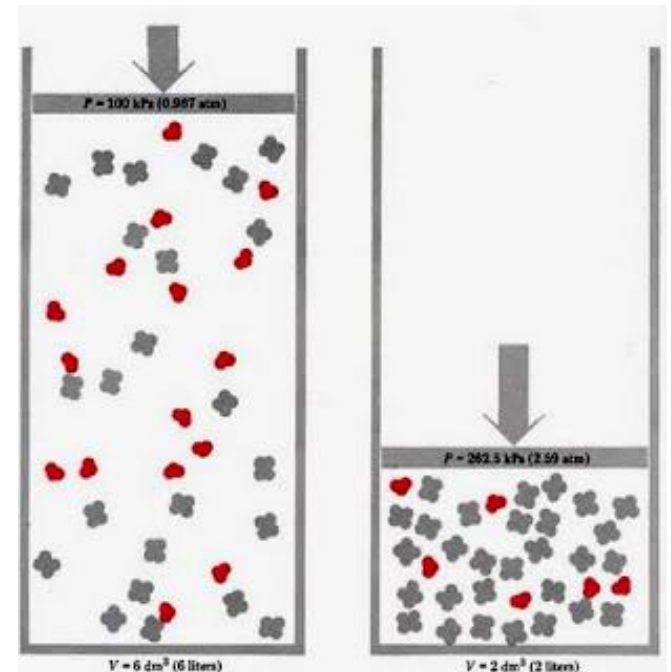
Los cambios de presión, en general, no alterarán las especies en estado sólido o disueltas (en disolución)

Sin embargo, cambios de presión alterarán las especies en estado gaseoso

Nuevamente la ley de los gases participa

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

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



# EFFECTOS EXTERNOS SOBRE LOS EQUILIBRIOS

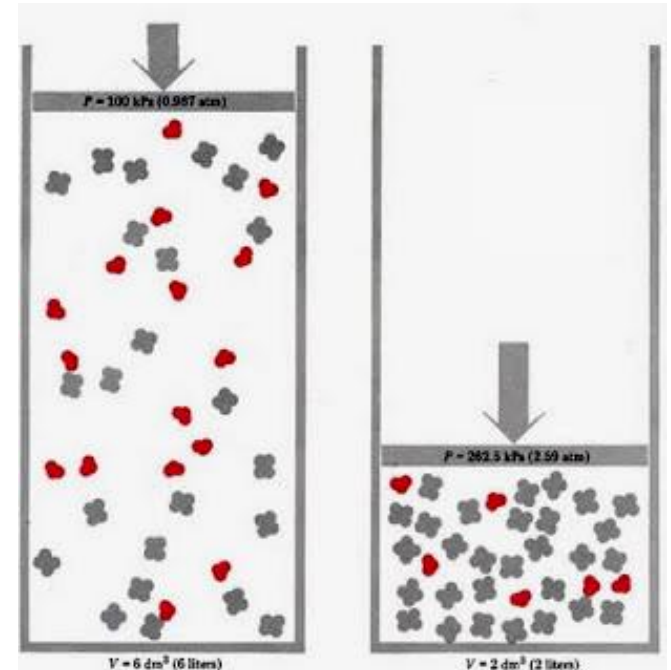
## PRESIÓN (VOLUMEN)

Aumentará la concentración, tanto de reactivos como de productos

Por lo visto anteriormente el equilibrio se desplazará para contrarrestar dichos cambios



*en este caso en reactivos habrá mayor concentración de entidades*

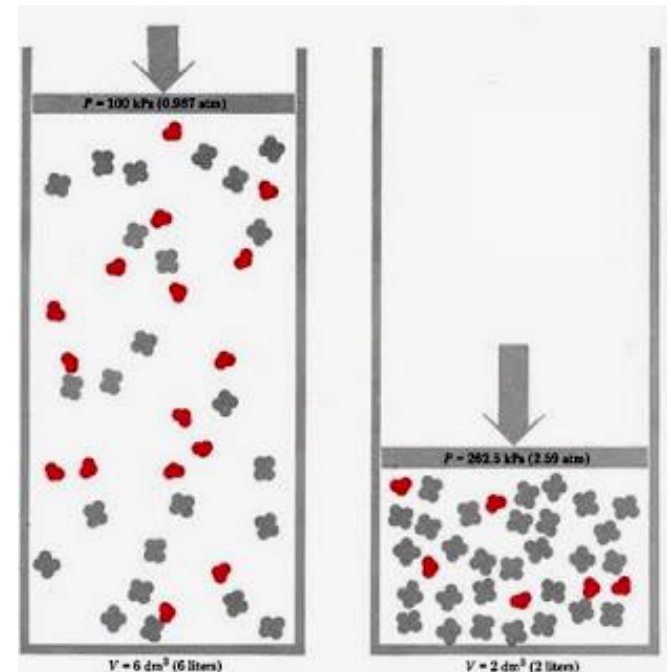
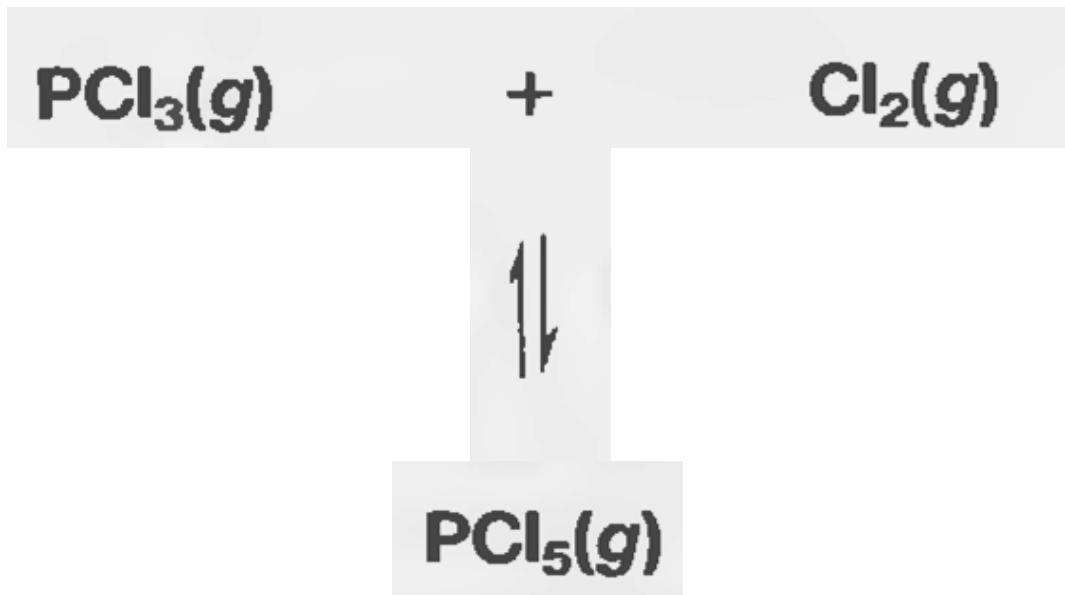




# EFFECTOS EXTERNOS SOBRE LOS EQUILIBRIOS

## PRESIÓN (VOLUMEN)

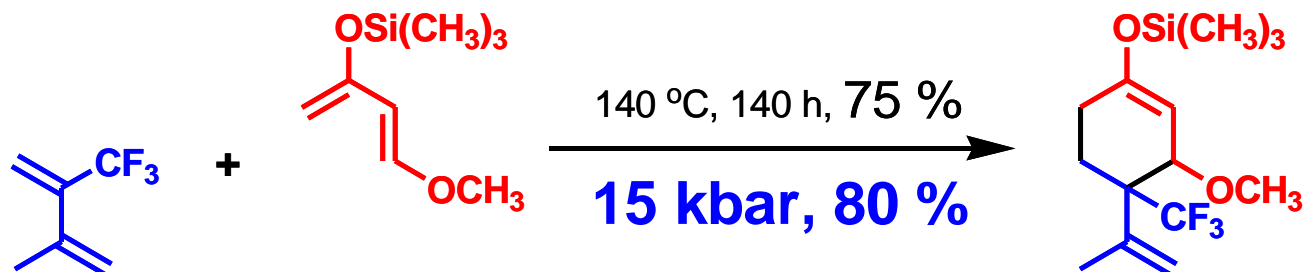
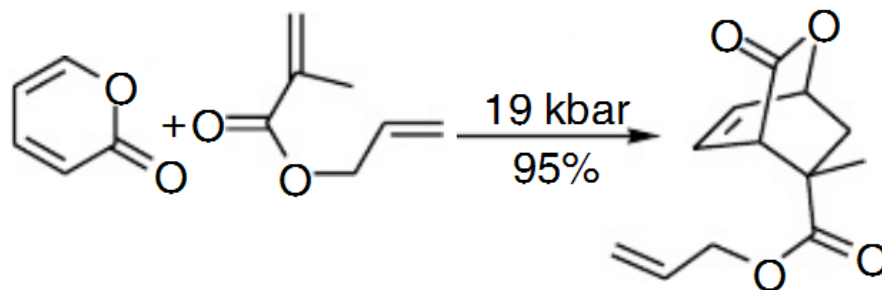
Un *aumento de la presión* del sistema promueve el desplazamiento del equilibrio hacia el lado que tiene *menos mol de gas*



# EFFECTOS EXTERNOS SOBRE LOS EQUILIBRIOS

## PRESIÓN (VOLUMEN)

Otro ejemplo: reacción de *Diels-Alder*

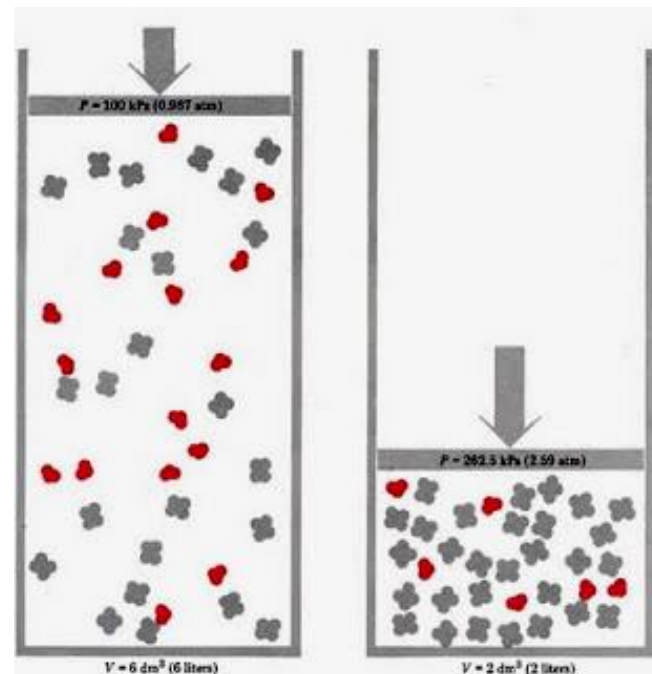
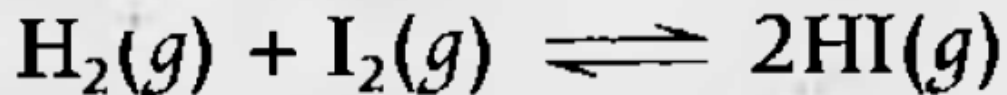


1 bar  $\cong$  1 atm

# EFFECTOS EXTERNOS SOBRE LOS EQUILIBRIOS

## PRESIÓN (VOLUMEN)

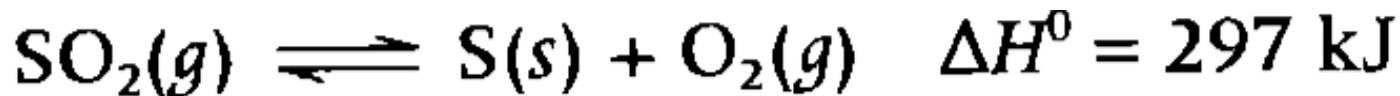
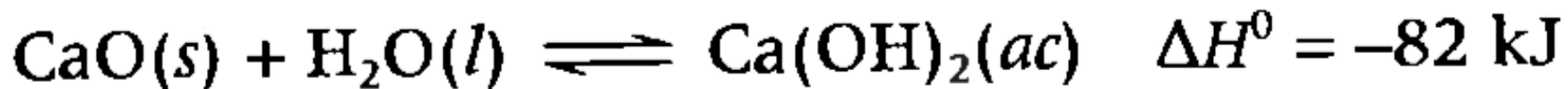
Si el *número de mol* es idéntico a ambos lados del equilibrio los *cambios de presión no tendrán efecto sobre el mismo*



# EFFECTOS EXTERNOS SOBRE LOS EQUILIBRIOS

## TEMPERATURA

El efecto de la temperatura depende si el proceso es *exotérmico* o *endotérmico*

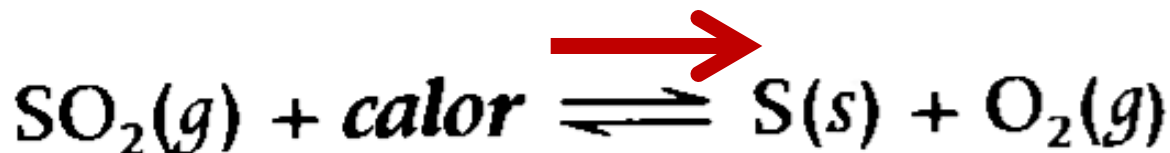
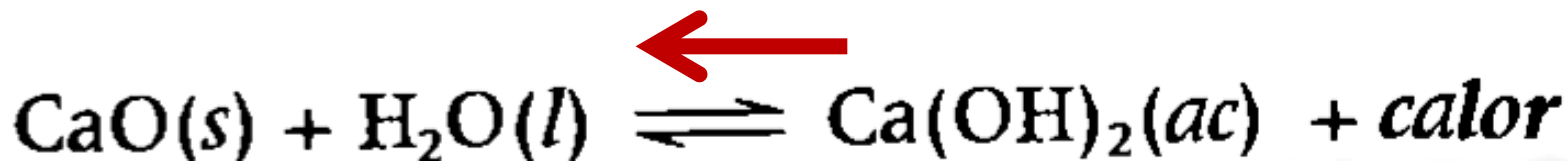
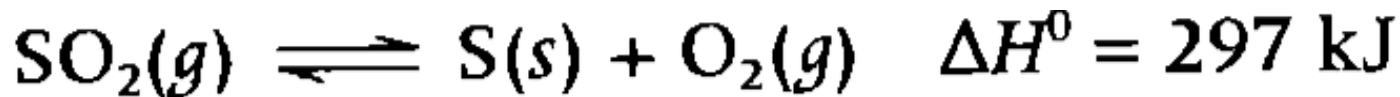
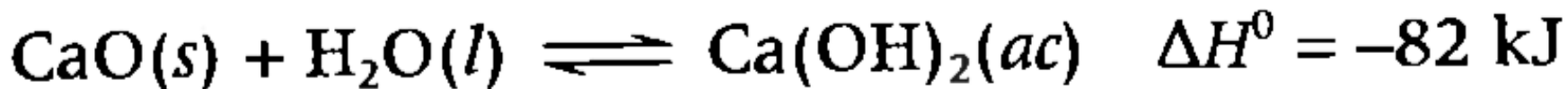


El calor liberado (proceso *exotérmico*) o absorbido (proceso *endotérmico*) debe considerarse como otro componente del equilibrio

# EFFECTOS EXTERNOS SOBRE LOS EQUILIBRIOS

## TEMPERATURA

El efecto de la temperatura depende si el proceso es *exotérmico* o *endotérmico*

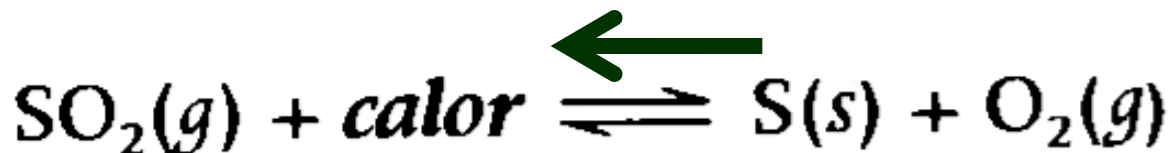
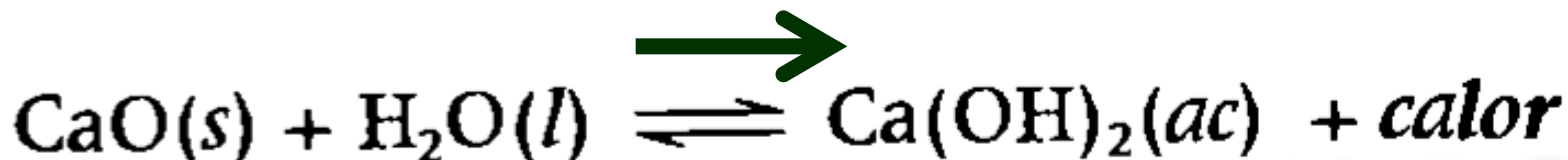
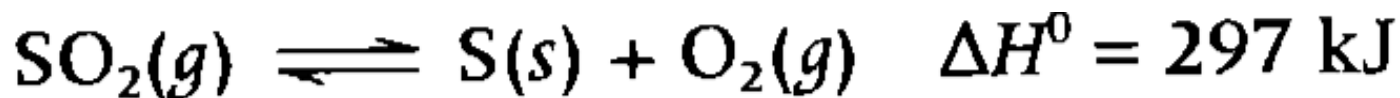
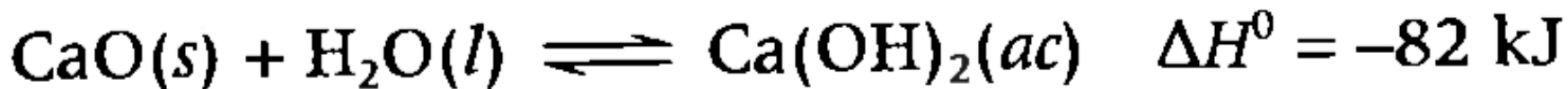


**Si aumenta T (se da calor al sistema)**

# EFFECTOS EXTERNOS SOBRE LOS EQUILIBRIOS

## TEMPERATURA

El efecto de la temperatura depende si el proceso es *exotérmico* o *endotérmico*



Si disminuye **T** (se quita calor al sistema)

# EFFECTOS EXTERNOS SOBRE LOS EQUILIBRIOS

## CATALIZADORES

¿Tienen los *catalizadores* efectos sobre los equilibrios?

Ninguno

Los *catalizadores* SÓLO modifican la *cinética del proceso*

# RESUMEN

---

## El efecto de varias perturbaciones en un sistema en equilibrio

Perturbación	Dirección neta de la reacción
Concentración	
Aumento [reactivo]	Hacia la formación de producto
Disminución [reactivo]	Hacia la formación de reactivo
Presión (volumen)	
Aumento de $P$	Hacia la formación de menor cantidad (moles) de gas
Disminución de $P$	Hacia la formación de mayor cantidad (moles) de gas
Temperatura	
Aumento de $T$	Hacia la absorción de calor
Disminución de $T$	Hacia la liberación de calor
Adición de catalizador	Ninguna; las velocidades de las reacciones directa e inversa aumentan de la misma manera

---



# ENERGÍA LIBRE Y CONSTANTE DE EQUILIBRIO

Para un sistema en equilibrio

$$\Delta G^{\circ} = - RT \ln K$$

$$R = 8.314 \text{ J/mol.K}$$

La relación entre  $\Delta G^{\circ}$  y  $K$  a 298 K

$\Delta G^{\circ}$  (kJ)

Significancia

200  
100  
50  
10  
1  
0  
-1  
-10  
-50  
-100  
-200

{ Esencialmente no hay reacción directa; la  
reacción inversa se realiza completamente

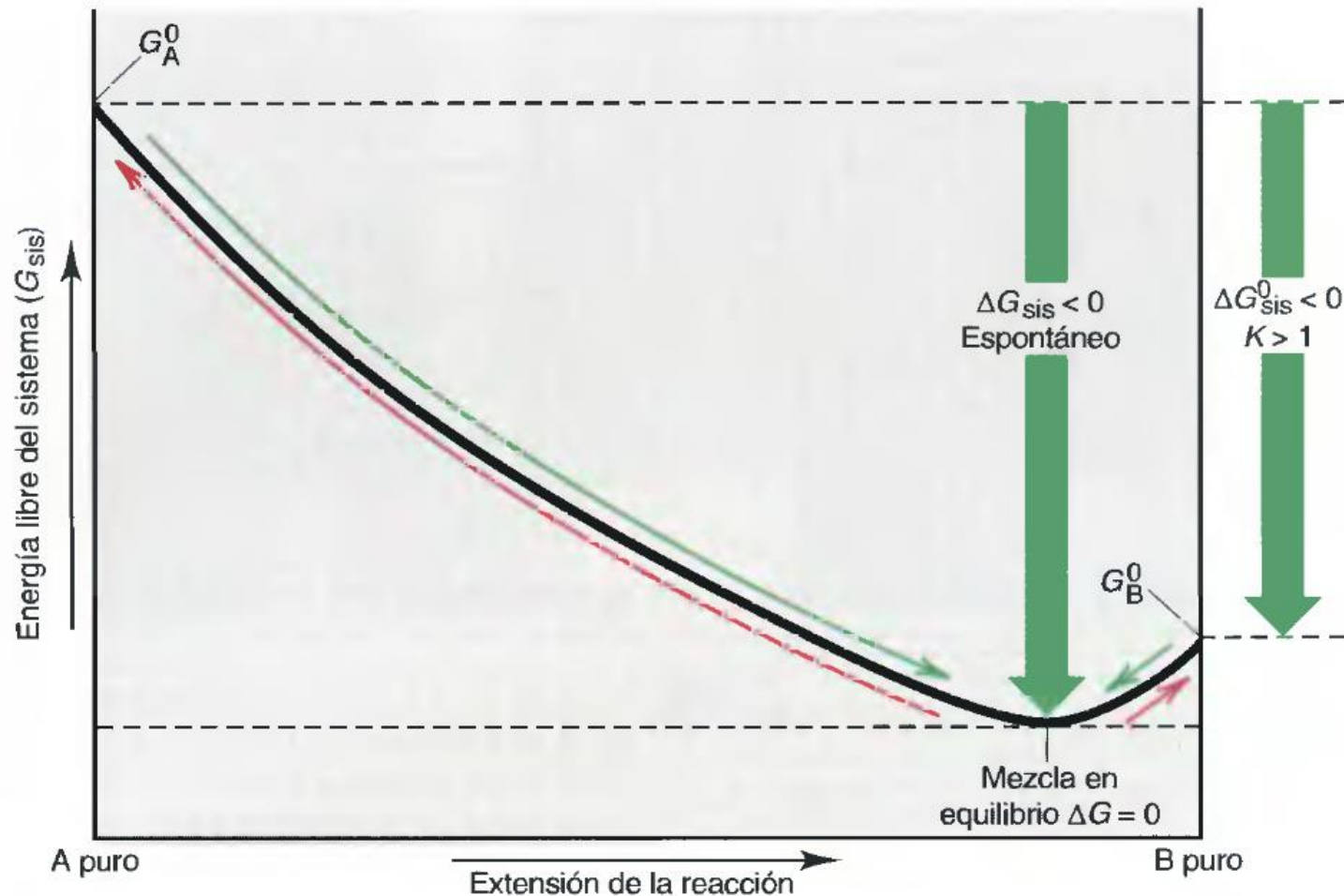
{ Las reacciones directa e inversa proceden en la  
misma extensión

{ La reacción directa se realiza por completo;  
esencialmente no hay reacción inversa

# ENERGÍA LIBRE Y CONSTANTE DE EQUILIBRIO

Para un sistema fuera del equilibrio

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln Q$$



**TAREA 11**

**COMIENZO VIERNES 02/07 20:00 H**

