Equilibrio Químico

- El Concepto de Constante de Equilibrio
- K_c y K_p
- Equilibrios Homogéneos y Heterogéneos y la expresión de *K*
- Cálculo de concentraciones en equilibrio

El Concepto de Equilibrio Químico

- Muy pocas reacciones químicas ocurren en una sola dirección. La mayor muestran algún grado de *reversibilidad*

$$CH_4 + 2\ O_2 \longrightarrow CO_2 + 2\ H_2O$$

- Cuando las velocidades de las reacciones directa en inversa de una reacción se igualan y las concentraciones permanecen constantes, se alcanza el *equilibrio químico*

$$N_2O_4 \rightleftharpoons 2\ NO_2$$

- El equilibrio químico es *dinámico* y esto se indica con una doble flecha: $\rightleftharpoons$

La Constante de Equilibrio

- Supongamos una reacción reversible que tiene lugar con un mecanismo en etapas elementales en ambas direcciones:

$$A + 2B \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} AB_2 \qquad v_1 = k_1[A][B]^2 \quad \text{y} \quad v_{-1} = k_{-1}[AB_2]$$

- En el equilibrio, ambas velocidades son iguales: $k_1[A][B]^2 = k_{-1}[AB_2]$

Constante de Equilibrio

$$\frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[AB_2]}{[A][B]^2} \Rightarrow K_c = \frac{[AB_2]}{[A][B]^2}$$

La constante de equilibrio es la proporción constante de productos y reactantes que se obtiene en una reacción, una vez alcanzado el equilibrio. Cuando queda en términos de las concentraciones se denomina K_c. La constante está dada a una temperatura específica. **Los coeficientes estequiométricos si se deben considerar en la constante de equilibrio.**

El Concepto de Equilibrio Químico

Dadas la reacciones:

$$aA_{(ac)} + bB_{(ac)} \rightleftharpoons cC_{(ac)} + dD_{(ac)}$$

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

$$[\ ] = concentración\ mol/L$$

$$aA_{(g)} + bB_{(g)} \rightleftharpoons cC_{(g)} + dD_{(g)}$$

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

$$P = Presión\ Parcial$$

Relacion Entre K_c y K_p

$aA_{(g)} \longrightarrow bB_{(g)}$ $\qquad K_c = \dfrac{[B]^b}{[A]^a}$ y $\qquad K_p = \dfrac{P_B^b}{P_A^a}$

$$PV = nRT \longrightarrow P = \frac{n}{V}RT \longrightarrow K_p = \frac{\left(\frac{n_B}{V}RT\right)^b}{\left(\frac{n_A}{V}RT\right)^a}$$

$$K_p = \frac{\left(\frac{n_B}{V}\right)^b}{\left(\frac{n_A}{V}\right)^a}(RT)^{b-a} \longrightarrow K_p = \frac{[B]^b}{[A]^a}(RT)^{b-a} \longrightarrow K_p = K_c(RT)^{\Delta n}$$

K_c

$\Delta n = moles\ producto - moles\ de\ reactantes$

El Concepto de Equilibrio Químico

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

$$\Delta n = b - a = moles\ producto - moles\ de\ reactantes$$

- Para presiones en atmósferas: $K_p = K_c(0{,}0821T)^{\Delta n}$

- $K_p \neq K_c$, excepto cuándo $\Delta n = 0$: $K_p = K_c(0{,}0821T)^0 \longrightarrow K_p = K_c$

Interpretación de la Constante de Equilibrio

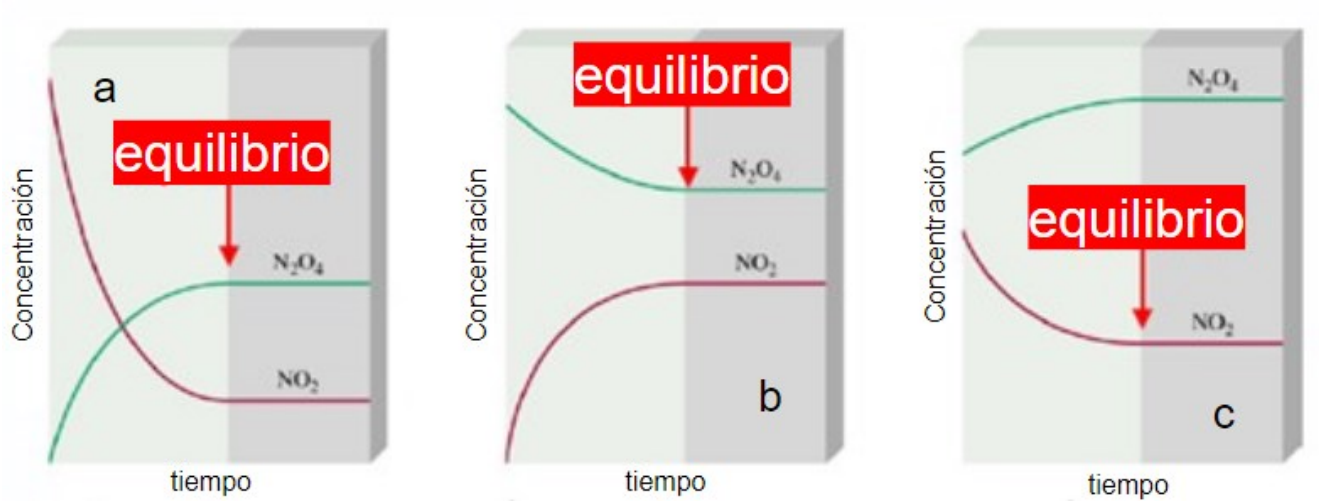
$$aA_{(ac)} + bB_{(ac)} \rightleftharpoons cC_{(ac)} + dD_{(ac)}$$

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

- *K* no tiene unidades. No contempla las concentraciones de equilibrio puesto que deriva de k_1/k_{-1}
- Si K es >> 1, entonces el equilibrio estará desplazado hacia los productos 
- Si K es << 1, entonces el equilibrio estará desplazado hacia los reactantes 

Reversibilidad y Equilibrio: El Sistema $NO_2 - N_2O_4$

$$N_2O_4\ (g) \rightleftharpoons 2NO_2\ (g) \qquad K_c = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]}$$



a) Inicialmente sólo hay NO_2
b) Inicialmente sólo hay N_2O_4
c) Inicialmente hay una mezcla de ambos reactivos

$$N_2O_4\,(g) \rightleftharpoons 2NO_2\,(g) \qquad K_c = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]}$$

Concentraciones iniciales (*M*)		Concentraciones de equilibrio (*M*)		Relación de concentraciones de equilibrio	
$[NO_2]$	$[N_2O_4]$	$[NO_2]$	$[N_2O_4]$	$\frac{[NO_2]}{[N_2O_4]}$	$\frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]}$
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}

Esta relación no es constante, depende de las condiciones iniciales

Pero el valor de *K* si es constante…siempre a *T* = constante

- Las *concentraciones en equilibrio no siempre son las mismas*. Sin embargo, aún cuando los conjuntos individuales de concentraciones en equilibrio son bastante distintas para las diferentes situaciones, la *constante de equilibrio, la cual depende de la razón de las concentraciones, permanece igual*.

- A cada *conjunto de concentraciones en equilibrio* se le llama *posición de equilibrio*. Solo hay *una* constante de equilibrio para un sistema particular a una temperatura particular, pero hay un numero *infinito* de posiciones de equilibrio.

- La posición de equilibrio especifica adoptada por un sistema depende de las concentraciones iniciales; la constante de equilibrio no.

Expresión de la Constante de Equilibrio

- Las concentraciones de solventes y sólidos puros se consideran constantes y por lo tanto están incluidos en el valor de *K* y no aparecen en la expresión de la constante

$HF_{(ac)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_3O^+_{(ac)} + F^-_{(ac)}$ (equilibrio homogéneo)

$$K_c' = \frac{[H_3O^+]\,[F^-]}{[HF][H_2O]} \Rightarrow K_c = \frac{[H_3O^+]\,[F^-]}{[HF]}$$

Constante

$CaCO_{3(s)} \rightleftharpoons CaO_{(s)} + CO_{2(g)}$ (equilibrio heterogéneo)

$$K_c' = \frac{[CaO]\,[CO_2]}{[CaCO_3]} \Rightarrow K_c = [CO_2] \Rightarrow K_p = P_{CO_2}$$

Constante

Aplicaciones que Involucran la Constante de Equilibrio

$$H_2\,(g) + I_2\,(g) \rightleftharpoons 2HI\,(g) \qquad K_c = 54{,}3 \text{ a } T = 430\ ^oC$$

- Supongamos un recipiente de 1 L que contiene las siguientes *cantidades iniciales* de reactivos:

H_2	I_2	HI
0,234 moles	0,146 moles	1,98 moles

- Habrá un reacción neta en la que se formen más reactantes o producto?

$$\frac{[HI]_0^2}{[H_2]_0[I_2]_0} = \frac{(1{,}98)^2}{(0{,}243)(0{,}146)} = 111$$

⬅ *Cuociente de Reacción (Q_c)*

$Q_c > K_c$ por lo que HI reaccionará para formar reactantes

Por lo tanto, para predecir en que dirección procederá una reacción neta se calcula ***Q*** y se compara con ***K***:

- *Q < K entonces la reacción procederá hacia los productos para alcanzar el equilibrio*
- *Q > K entonces la reacción procederá hacia los reactantes para alcanzar el equilibrio*
- *Q = K entonces el sistema está en equilibrio*

Cálculo de las Concentraciones en el Equilibrio

$$H_2\,(g) + I_2\,(g) \rightleftharpoons 2HI\,(g)$$

Una mezcla de 0,5 moles de H_2 y 0,5 moles de I_2 se coloca en un recipiente de acero de 1 L a 430 °C. Si K_c para esta reacción a esta temperatura es 54,3, calcule las concentraciones de H_2, I_2 y HI en el equilibrio

$$54{,}3 = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]}$$

	$H_2\,(g)$	+ $I_2\,(g)$	$\rightleftharpoons$ $2HI\,(g)$
Concentración Inicial	**0,5**	**0,5**	**0**

$$H_2\,(g) + I_2\,(g) \rightleftharpoons 2HI\,(g)$$

	H_2 (g)	I_2 (g)	2HI (g)
Concentración Inicial	**0,5**	**0,5**	**0**
Cambio	**- *x***	**- *x***	**+ 2*x***
En el equilibrio	**0,5 - *x***	**0,5 - *x***	**2*x***

$$54{,}3 = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]}$$

$$54{,}3 = \frac{[2x]^2}{[0{,}5 - x][0{,}5 - x]} \rightarrow 54{,}3 = \frac{[2x]^2}{[0{,}5 - x]^2} \xrightarrow{\sqrt{}} 7{,}37 = \frac{2x}{0{,}5 - x}$$

$$x = 0{,}393\ mol/L \rightarrow [H_2] = 0{,}5 - 0{,}393 = 0{,}107$$

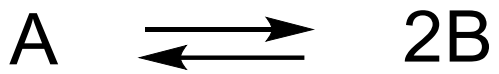
$$[I_2] = 0{,}5 - 0{,}393 = 0{,}107$$

$$[HI] = 2(0{,}393) = 0{,}786$$

Grado de Disociación (α)

- Las reacciones en el equilibrio, también pueden ser descritas en términos de la fracción de reactantes que se disocian para alcanzar dicho equilibrio.

- Esta fracción es llamada el ***grado de disociación***, abreviado "α"



	A	2B
Inicialmente	n	0
Cambio	-αn	+2αn
En El Equilibrio	n(1-α)	2αn

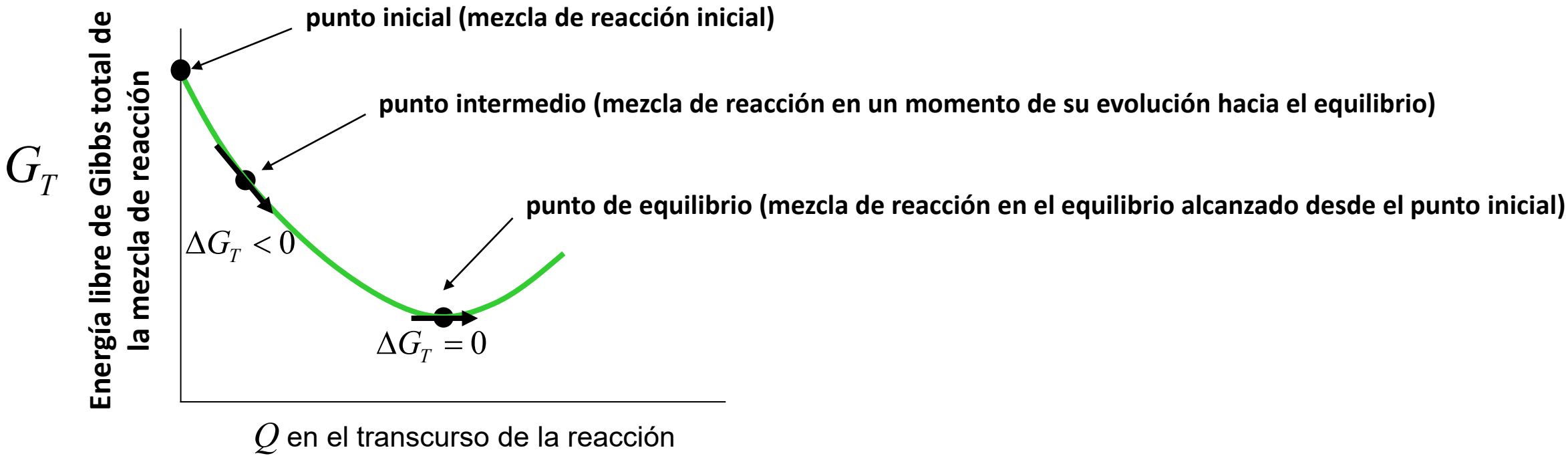
En términos de fracciones molares:

$$X_i = \frac{n_i}{n_{totales}} \quad \text{(definición)}$$

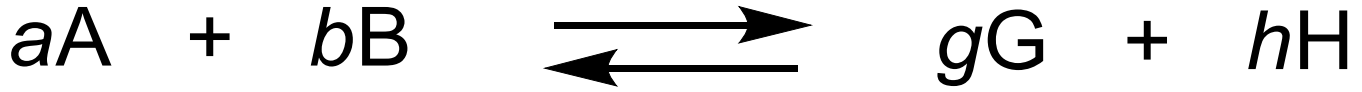
$$X_A = \frac{n(1-\alpha)}{n(1-\alpha)+2\alpha n} = \frac{1-\alpha}{1+\alpha}$$

$$X_B = \frac{2\alpha n}{n(1-\alpha)+2\alpha n} = \frac{2\alpha}{1+\alpha}$$

Energía de Gibbs y Equilibrio Químico



Energía de Gibbs y Equilibrio Químico



- Se puede demostrar que la relación entre energía libre y el cociente de reacción es:

reactivos y productos en condiciones estándar

reactivos y productos en un punto de la reacción (no estándar) → $\Delta G_T = \Delta G_T^\circ + RT\ln Q$ ← *cociente de reacción termodinámico de la mezcla de reacción*

$$Q = \frac{[G]^g[H]^h}{[A]^a[B]^b}$$

- Por definición en el equilibrio $\Delta G = 0$ y $Q = K$, por lo tanto :

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RTlnQ \quad \rightarrow \quad 0 = \Delta G^\circ + RTlnK \quad \rightarrow \quad \boxed{\Delta G^\circ = -RTlnK}$$

Dónde *K* puede ser K_c o K_p

$$lnK = -\frac{\Delta G^\circ}{RT} \quad \rightarrow \quad \boxed{K = e^{-\frac{\Delta G^\circ}{RT}}}$$

Constante de equilibrio termodinámica a la temperatura T

Principio de Le Châtelier

- Enunciado:

"Si se aplica una fuerza externa a un sistema en equilibrio, el sistema se ajusta de tal manera que se compense parcialmente dicha tensión"

- Considere la reacción de la síntesis del amoniaco: $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$

- Suponga que existe una posición de equilibrio descrita por estas concentraciones:

$[N_2] = 0.399\ M \quad [H_2] = 1.197\ M \quad [NH_3] = 0.203\ M$

¿Que sucederá si de pronto se inyecta en el sistema 1.000 mol/L de N_2?

Cuando se adiciona N_2, hay más colisiones entre las moléculas de N_2 y H_2. Esto incrementa la velocidad de la reacción directa

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$$

Posición de equilibrio I

$[N_2] = 0.399\ M$
$[H_2] = 1.197\ M$
$[NH_3] = 0.203\ M$



Adición de 1.000 mol/L de N_2

Posición de equilibrio II

$[N_2] = 1.348\ M$
$[H_2] = 1.044\ M$
$[NH_3] = 0.304\ M$

Equilibrio de desplaza a la derecha

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$$

Posición de equilibrio I

$[N_2] = 0.399\ M$
$[H_2] = 1.197\ M$
$[NH_3] = 0.203\ M$



Adición de 1.000 mol/L de N_2

Posición de equilibrio II

$[N_2] = 1.348\ M$
$[H_2] = 1.044\ M$
$[NH_3] = 0.304\ M$

- Posición I $$K = \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3} = \frac{(0.203)^2}{(0.399)(1.197)^3} = 0.0602$$
- Posición II $$K = \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3} = \frac{(0.303)^2}{(1.348)(1.044)^3} = 0.0602$$

Valor de K no cambia

Cambios en la Presión y el Volumen

- Para una solución los cambios en [ ] con la presión son insignificantes, pero las [ ] de gases son altamente susceptibles al cambio en P

$$N_2O_4\ (g) \rightleftharpoons 2NO_2\ (g) \qquad K_c = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]}$$

$$PV = nRT \rightarrow P = \left(\frac{n}{V}\right)RT \rightarrow$$

A mayor *P*, [NO_2] se afecta mas que [N_2O_4] (cuadrado) ∴ equilibrio se desplaza hacia reactante

- Relación inversa entre P y V
- Relación directa P y concentración

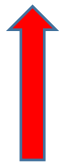
Regla general:

"Un aumento en la presión favorece la reacción que reduce el número total de moléculas gaseosas"

Cambios en la Temperatura

- Concentración, presión y volumen pueden alterar la posición del equilibrio, pero no la constante *K*
- Sólo un cambio en temperatura altera la constante de equilibrio
- Esto se debe a que *K* es una relación de constantes de velocidad (k_1/k_{-1}) que son afectadas por T

$$\boldsymbol{Q} + N_2O_4\,(g) \rightleftharpoons 2NO_2\,(g) \qquad \Delta H^o = 58\ kJ/mol$$



Calor puede ser tratado como un "reactivo" más para predecir cambio en el equilibrio

Manipulación Matemática de la Constante de Equilibrio

Reglas:

- Si una ecuación es escrita en la dirección opuesta, entonces ***K*** es su recíproco (**1/*K***)

- Si una ecuación es **multiplicada** por un número, entonces ***K* es elevada** a la potencia de ese mismo número

- Si una ecuación es **dividida** por un número, entonces ***K* es la raíz** de ese mismo número

Ejercicios

1. El metanol se elabora industrialmente, mediante la reacción mostrada más abajo. La constante de equilibrio (K_C) para la reacción es de 10,5 a 220 °C. Determine el valor de K_P a esa temperatura.



2. Calcular concentraciones en el equilibrio de H_2, I_2 y HI a 425 °C, si las concentraciones iniciales de H_2 y de I_2 son 0,500 y 0,900 moles/L respectivamente. La constante de equilibrio para la reacción (K_c) es de 56.0 a 435 °C.



3. Se introducen 0,249 moles de N_2, 3,21 x 10^{-2} moles de H_2 y 6,42 x 10^{-4} moles de NH_3 en un recipiente de 3,5 L a 375 ^oC y se monitorea la siguiente reacción:

$$N_2\,(g) + 3H_2\,(g) \rightleftharpoons 2NH_3\,(g) \qquad K_c = 1{,}2$$

Determine si el sistema está en equilibrio, y si no, prediga la dirección de la reacción neta

4. Calcule la constante de equilibrio K_p para la siguiente reacción a 25 ^oC, utilizando las valores termodinámicos que necesite



5. La reacción general para la oxidación del hierro con oxígeno es dada por la ecuación:

$$4Fe\ (s) + 3O_2\ (g) \rightleftharpoons 2Fe_2O_3\ (s)$$

Utilizando los siguientes datos termodinámicos, calcule la constante de equilibrio para esta reacción a 25 °C

Sustancia	ΔH_f^o (kJ/mol)	ΔS^o (J/K·mol)
Fe_2O_3 (s)	-826	90
Fe (s)	0	27
O_2 (g)	0	205

(Respuesta = e^{601} o 10^{261})