# 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*

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

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

# 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*

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

# 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

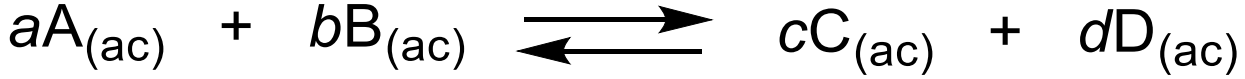
$$K_p = K_c(RT)^{\Delta n}$$

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

- 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

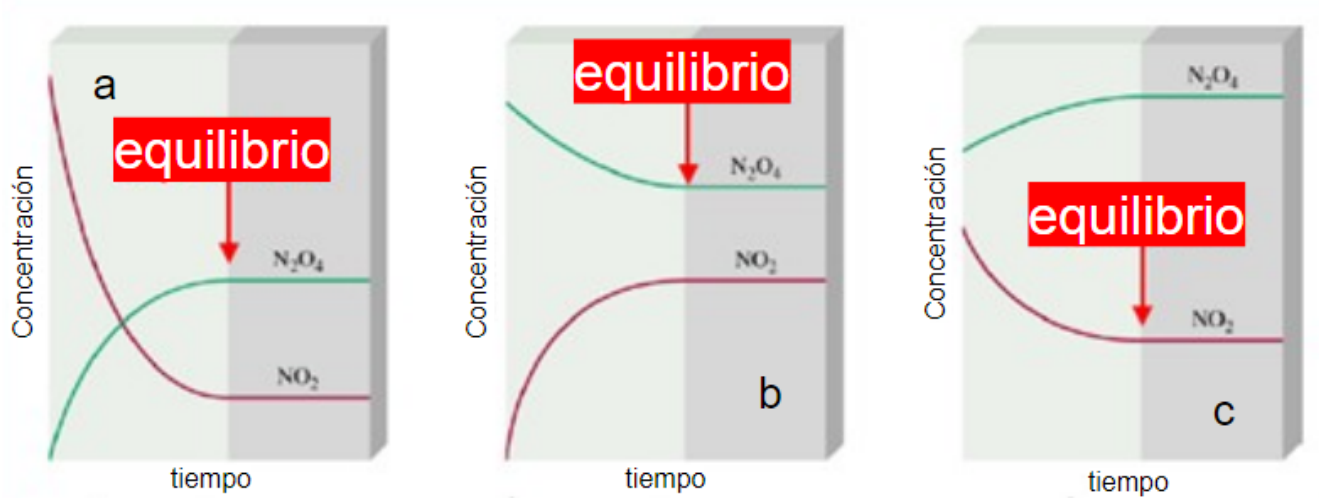



$$K_c = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}$$

- *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 | $4.65 \times 10^{-3}$ |
| 0.0500 | 0.446 | 0.0457 | 0.448 | 0.102 | $4.66 \times 10^{-3}$ |
| 0.0300 | 0.500 | 0.0475 | 0.491 | 0.0967 | $4.60 \times 10^{-3}$ |
| 0.0400 | 0.600 | 0.0523 | 0.594 | 0.0880 | $4.60 \times 10^{-3}$ |
| 0.200 | 0.000 | 0.0204 | 0.0898 | 0.227 | $4.63 \times 10^{-3}$ |

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*** |

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

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

$$x = 0{,}393\ mol/L \rightarrow$$

$$[H_2] = 0{,}5 - 0{,}393 = 0{,}107$$

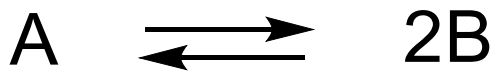
$$[I_2] = 0{,}5 - 0{,}393 = 0{,}107$$

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

# 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* | -$\alpha$n | +2$\alpha$n |
| *En El Equilibrio* | n(1-$\alpha$) | 2$\alpha$n |

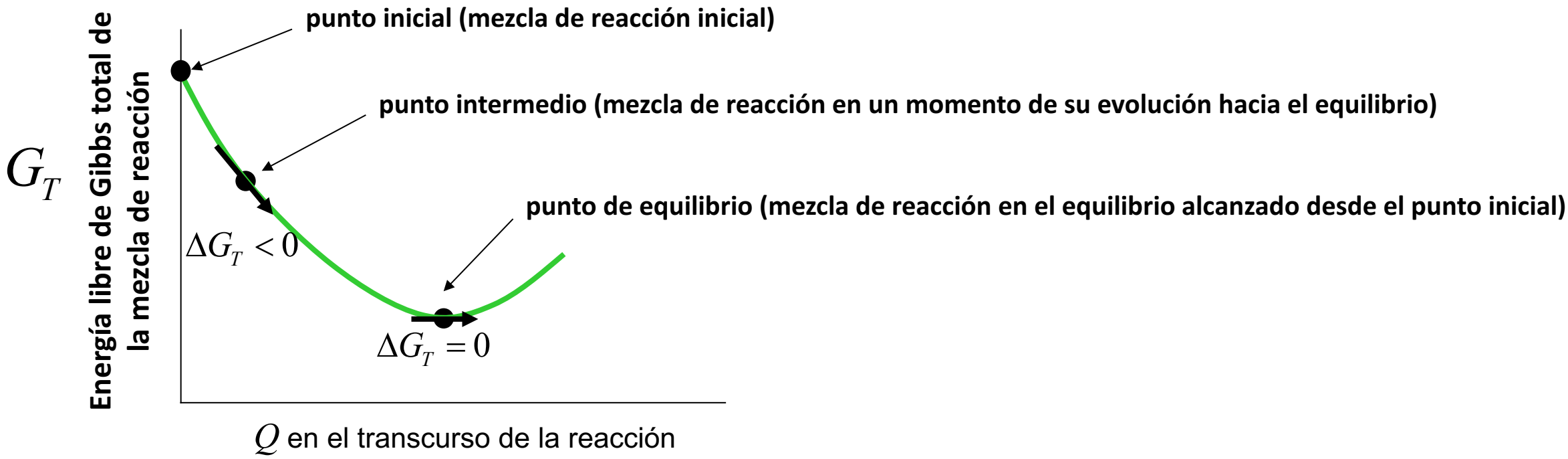
En términos de fracciones molares:

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

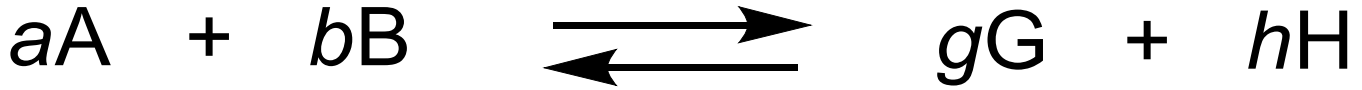
$$X_A = \frac{n(1-\alpha)}{n(1-\alpha)+2\alpha n} = \frac{1-\alpha}{1+\alpha}$$

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

# 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 reaccion de la sintesis 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 sucedera si de pronto se inyecta en el sistema 1.000 mol/L de $N_2$?

Cuando se adiciona $N_2$, hay mas 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 $\quad K = \dfrac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3} = \dfrac{(0.203)^2}{(0.399)(1.197)^3} = 0.0602$
- Posición II $\quad K = \dfrac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3} = \dfrac{(0.303)^2}{(1.348)(1.044)^3} = 0.0602$

***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

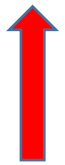
**Regla general:**

***"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

$$2H_2O\ (l) \rightleftharpoons 2H_2\ (g) + O_2\ (g)$$

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 | $\Delta H_f^o$ (kJ/mol) | $\Delta S^o$ (J/K·mol) |
|---|---|---|
| $Fe_2O_3$ (s) | -826 | 90 |
| Fe (s) | 0 | 27 |
| $O_2$ (g) | 0 | 205 |

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