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

- **Equilibrio químico:** se define cuando las velocidades de las reacciones directa en inversa de una reacción se igualan y las concentraciones permanecen constantes en el tiempo.
- El equilibrio químico es *dinámico* y esto se indica con una doble flecha: ⇌

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

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

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

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 $\qquad K_p = \dfrac{P_B^b}{P_A^a}$

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

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

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

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

Interpretación de la Constante de Equilibrio

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

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

El valor de *K* es constante…siempre a *T* = constante

- *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 

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

Dirección de la reacción (Q)

Para predecir en que dirección procederá una reacción neta se calcula ***Q*** (cociente de reacción) 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

Ejercicio:

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

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**

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

Concentración Inicial	**0,5**	**0,5**	**0**
Cambio	**- *x***	**- *x***	**+ 2*x***
En el equilibrio	**0,5 - *x***	**0,5 - *x***	**2*x***

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

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

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

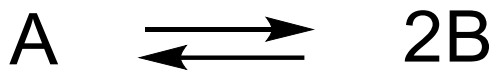
$$[I_2] = 0{,}5 - 0{,}393 = 0{,}107$$

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

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

$$aA + bB \rightleftharpoons gG + hH$$

- 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 :

$$\Rightarrow 0 = \Delta G^\circ + RT\ln K \Rightarrow \boxed{\Delta G^\circ = -RT\ln K} \xrightarrow{\ln} \ln K = -\frac{\Delta G^\circ}{RT} \Rightarrow \boxed{K = e^{-\frac{\Delta G^\circ}{RT}}}$$

Dónde *K* puede ser K_c o K_p

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"

Cambios de Concentración

a A + b B ⇔ c C + d D

Modificación	Dirección del desplazamiento
+ [ ] de A o B	derecha
+ [ ] de C o D	izquierda
- [ ] de A o B	izquierda
- [ ] de C o D	derecha

Cambios de Presión o Volumen

		Dirección del desplazamiento
+	Presión	hacia donde *disminuye* el número total de moles de gases
-	Presión	hacia donde *aumenta* el número total de moles de gases
+	Volumen	hacia donde *aumenta* el número total de moles de gases
-	Volumen	hacia donde *disminuye* el número total de moles de gases

Principio de Le Châtelier

Cambios de Temperatura

a A + b B ⇔ c C + d D

- En una *reacción endotérmica,* un incremento de T desplaza el equilibrio a la derecha;

- En una *reacción exotérmica,* un aumento de T desplaza el equilibrio a la izquierda.

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:

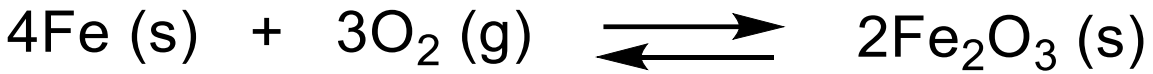
$$N_2\,(g) + 3H_2\,(g) \rightleftharpoons 2NH_3\,(g) \qquad K_c = 1{,}2$$

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:



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})