

QUÍMICA GENERAL e INORGÁNICA

UNIDAD VII

EQUILIBRIO QUÍMICO Y CINÉTICA

Reacciones reversibles. Concepto de equilibrio dinámico. Equilibrio y velocidad de reacción. Ley de acción de las masas. Constante de equilibrio en función de las concentraciones. Constante de equilibrio en función de las presiones parciales. Relación entre K_p y K_c . Cambio de K con la forma de la ecuación. Combinación de equilibrios. Principio de Le Chatelier. Equilibrio heterogéneo. Equilibrio en soluciones. Cinética química. Definiciones. Características.

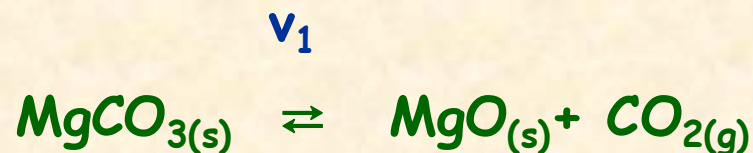
LAS
REACCIÓNES
QUÍMICAS
PUEDEN SER

irreversibles

reversibles



Recipiente abierto

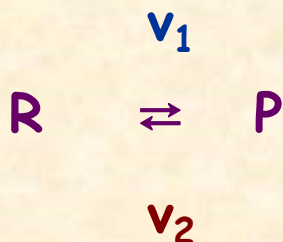


v_2
Recipiente cerrado

v_1 = velocidad directa

v_2 = velocidad inversa

REACCIÓN EN EQUILIBRIO



$$v_1 = v_2$$

Equilibrio químico

EQUILIBRIO QUÍMICO

Una reacción se encuentra en equilibrio cuando ocurren dos reacciones opuestas a igual velocidad

Características:

- ✓ La reacción debe ser reversible
- ✓ Es dinámico
- ✓ Cuando una reacción alcanza el equilibrio las concentraciones de los productos y de los reactivos, no se modifican en el transcurso del tiempo; rara vez en el equilibrio las concentraciones de los productos son iguales a las concentraciones de los reactivos
- ✓ A toda reacción en equilibrio le corresponde una constante K
- ✓ La constante de equilibrio (K) puede ser calculada por una expresión matemática sencilla expresada por:

$$K = \frac{C_{\text{PRODUCTOS}}}{C_{\text{REACTIVOS}}} = \frac{[P]}{[R]}$$

Unidades de
concentración:
Mol/l

CONSTANTE DE EQUILIBRIO K

✓ A toda reacción en equilibrio le corresponde una constante K



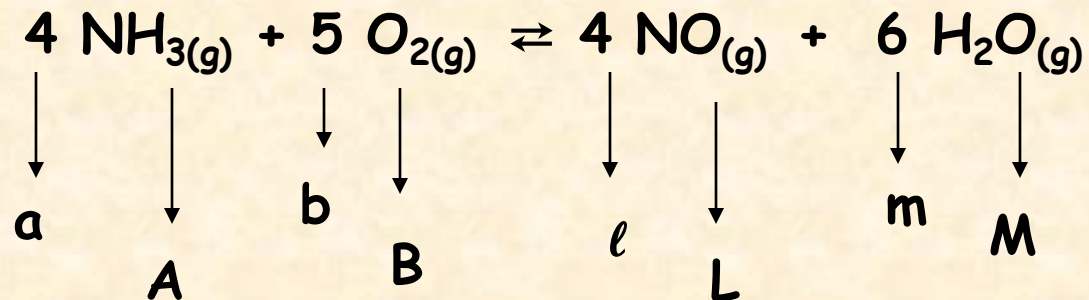
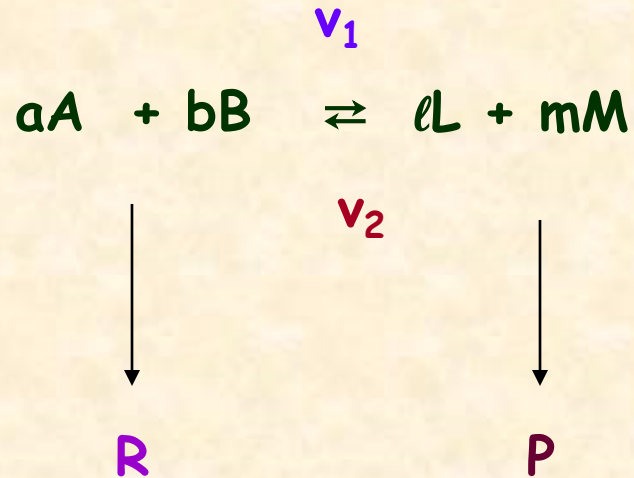
✓ La constante de equilibrio (K) puede ser calculada por una expresión matemática sencilla expresada por:

$$K = \frac{C_{\text{PRODUCTOS}}}{C_{\text{REACTIVOS}}} = \frac{[P]}{[R]}$$

Unidades de
concentración:
Mol/l

Deducción de K

Reacción general



Ley de acción de masas

La velocidad de una reacción, a temperatura cte, es directamente proporcional al producto de las concentraciones de los reactivos, estando cada concentración elevada a una determinada potencia

$$V_1 \propto [A]^x [B]^y \longrightarrow V_1 = K_1 [A]^a [B]^b \quad T = \text{cte}$$

$$V_2 \propto [L]^\ell [M]^m \longrightarrow V_2 = K_2 [L]^\ell [M]^m \quad T = \text{cte}$$

En el equilibrio: $V_1 = V_2$

$$K_1 [A]^a [B]^b = K_2 [L]^\ell [M]^m$$

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{[L]^\ell [M]^m}{[A]^a [B]^b}$$

$$K_c = \frac{[L]^\ell [M]^m}{[A]^a [B]^b}$$

↓
Expresión matemática cte equilibrio

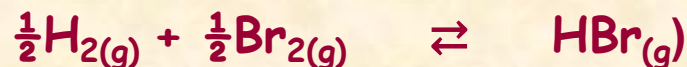
Escriba la expresión matemática de K_c para la siguientes reacciones homogéneas:



$K_c =$



$K_c =$



$K_c =$

K_c solo tiene significado químico cuando está asociada a una determinada ecuación.

Constante de equilibrio en función de las presiones parciales (K_p) y relación con K_c

Cuando todas las sustancias son gaseosas, se puede escribir K en función de las presiones parciales.

$$K_p = \frac{P_L^\ell P_M^m}{P_A^a P_B^b} \longrightarrow \therefore K_p = K_c (R T)^{\Delta n}$$

$\swarrow$ Cte universal gases ideales $\downarrow$ Temperatura absoluta $\searrow$

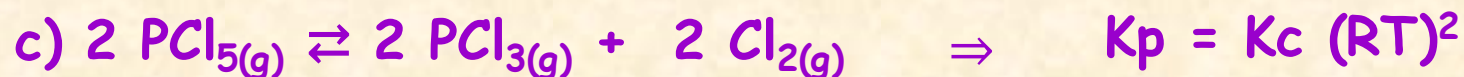
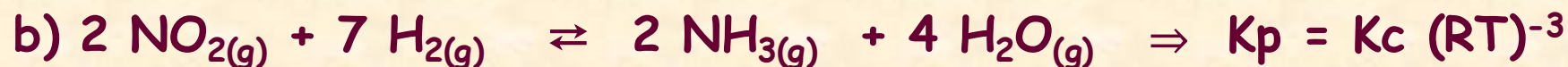
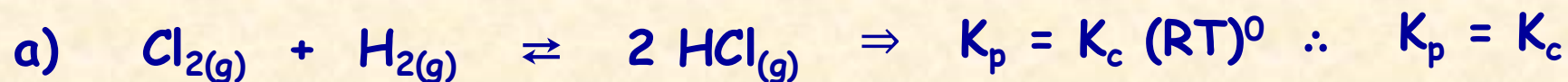
N° de moles productos - N° moles reactivos

$\downarrow$

$$\Delta n = (\ell + m) - (a + b)$$

Ejercicio:

Determine el valor de Δn y halle la relación entre K_p y K_c para las siguientes reacciones:



Equilibrio heterogéneo

Cuando en la reacción que se encuentra en equilibrio aparecen sustancias en estado líquido, gaseoso ó sólido. Los tres estados o dos de ellos.

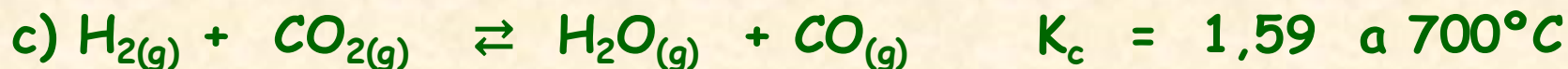
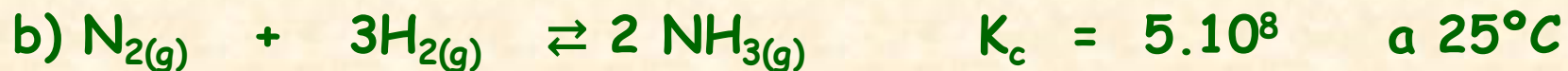
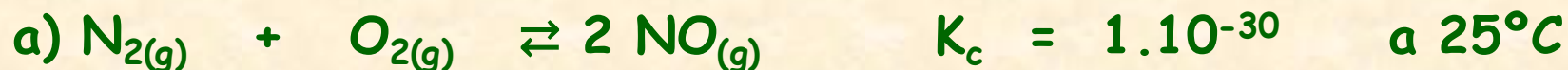
Escriba la expresión de K_c para los siguientes equilibrios heterogéneos



APLICACIONES DE K

I) Análisis del valor numérico de K

El valor de K es una medida de la tendencia que tienen los reactivos a transformarse en productos.



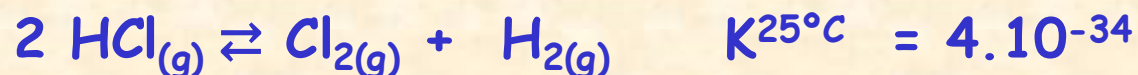
II) Cambio de K con la forma de la ecuación

El valor de K cambia cuando:

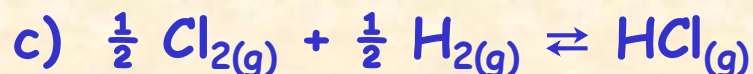
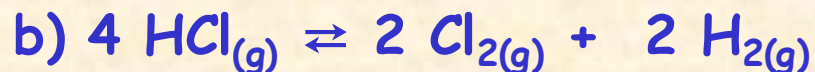
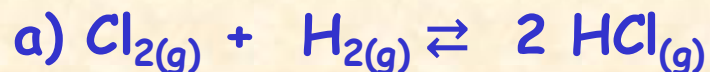
≠ La reacción en equilibrio se invierte

≠ La reacción en equilibrio se multiplica por un determinado número

A partir de la siguiente reacción:

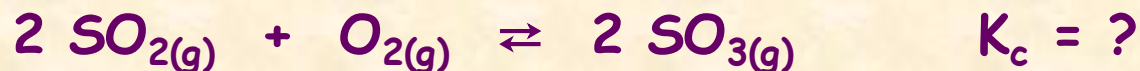


Calcule los valores de K cuando la reacción se escribe:



III) Combinación de equilibrios

Calcule el valor de K de la reacción



A partir de las siguientes reacciones y constantes de equilibrio:



Cuando se suman dos o mas ecuaciones en equilibrio para obtener una determinada reacción final, el valor de K de la última reacción será igual al productos de las constantes de equilibrio (K_1 y K_2)

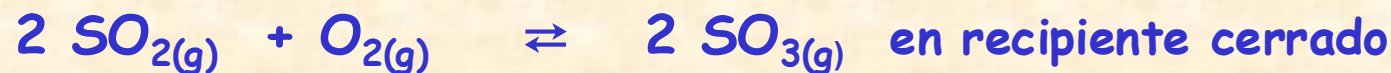
Principio de Le Chatelier

Establece que cuando se realiza un cambio de condiciones en una reacción que se halla en equilibrio, la reacción es perturbada. Para hacer mínima la perturbación la reacción se desplaza hacia los reactivos o hacia los productos, alcanzando un nuevo estado de equilibrio, en el cual es mínima la perturbación.

Una reacción química en equilibrio puede ser perturbada modificando

- A. La concentración de un reactivo o de un producto
- B. Cambiando el volumen
- C. Cambiando la temperatura

a) Variación de la concentración



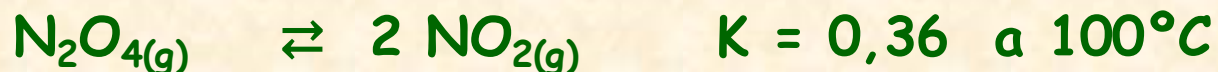
1) Se añade reactivo (O_2)

2) Se extrae reactivo (SO_2)

3) Se extrae producto (SO_3)

4) Se añade producto (SO_3)

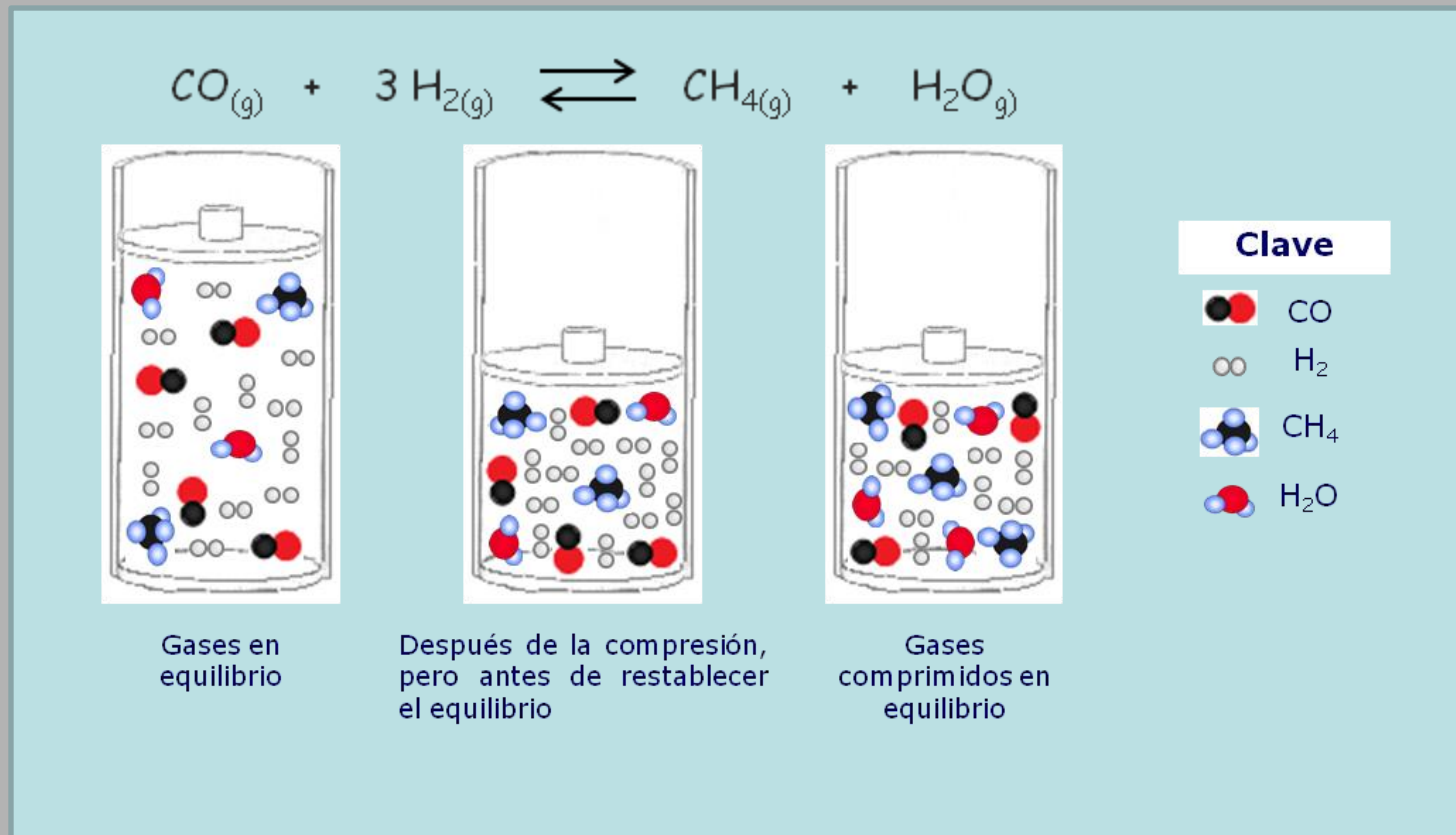
b) Efecto de un cambio de volumen



V (L)	NO ₂ (mol)	N ₂ O ₄ (mol)	Total (mol)
10	1,20	0,40	1,60
5	0,96	0,52	1,48
2	0,68	0,66	1,34
1	0,52	0,74	1,26

Al disminuir el volumen la reacción SIEMPRE se desplaza hacia donde hay menor número de moles

Otro ejemplo



Observamos que al disminuir el volumen del sistema en equilibrio, se incrementa presión interna, en consecuencia la reacción buscará disminuirla, desplazándose hacia donde haya menor número de moles, por lo tanto se favorece el sentido directo de la reacción, hasta restablecer el estado de equilibrio.

Si **aumenta la presión** de un sistema gaseoso en equilibrio, **disminuye el volumen**, entonces el sistema **se desplaza hacia donde hay MENOR número de moles**.

Si **la presión** de un sistema gaseoso en equilibrio **disminuye**, el **volumen aumenta**, entonces el sistema **se desplaza hacia donde hay mayor número de moles**.

En conclusión:

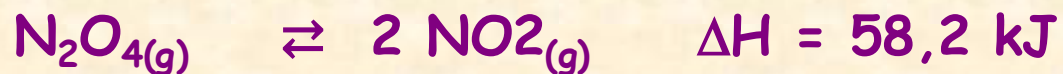
- Si **aumenta la presión** de un sistema gaseoso en equilibrio, el sistema se desplaza hacia **donde hay menor número de moles**.
- Si **disminuye la presión** de un sistema gaseoso en equilibrio, el sistema se desplaza hacia **donde hay mayor número de moles**.



- ✓ Si **disminuye el volumen** de un sistema gaseoso en equilibrio, el sistema se desplaza hacia **donde hay menor número de moles**.
- ✓ Si **aumenta el volumen** de un sistema gaseoso en equilibrio, el sistema se desplaza hacia **donde hay mayor número de moles**.

c) Efecto de la temperatura

1.- Reacción endotérmica



t°C	0	50	100
K	$5 \cdot 10^{-4}$	$2,2 \cdot 10^{-2}$	$3,6 \cdot 10^{-1}$

2.- Reacción exotérmica



t°C	200	400	600
K	650	$5 \cdot 10^{-1}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$

La temperatura es el único factor que al variar modifica el valor de K

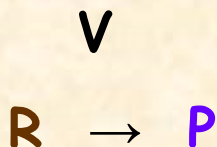
CINETICA QUÍMICA

Es la rama de la química que estudia la velocidad con que se producen las reacciones químicas.

Se ocupa también del estudio de los mecanismos de reacción.

La velocidad de una reacción se define como:

La variación de las concentraciones de los reactivos o de los productos en un intervalo de tiempo.



$$\mathbf{v} = - \frac{\Delta[\mathbf{R}]}{\Delta \mathbf{t}}$$

$$\mathbf{v} = \frac{\Delta[\mathbf{P}]}{\Delta \mathbf{t}}$$

La variación negativa de la concentración de un reactivo en un intervalo de tiempo o como la variación positiva de la concentración de un producto en un intervalo de tiempo

La velocidad de una reacción es siempre una magnitud positiva.

Unidades

$$\frac{[]}{tiempo} \longrightarrow \frac{mol/L}{s} \quad \therefore \quad v = \frac{mol}{s \cdot L}$$

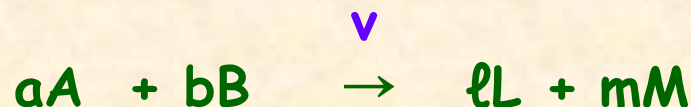
Factores que afectan la velocidad

Concentración de los reactivos

Temperatura

Catalizadores

Concentración de los reactivos



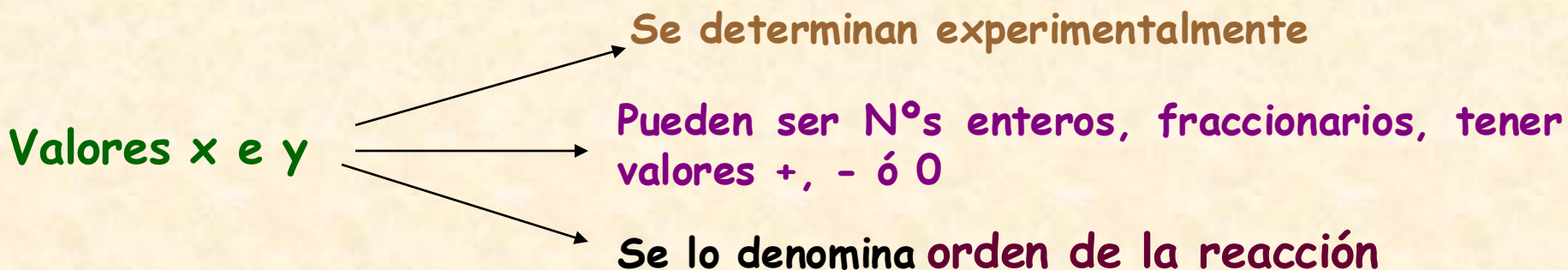
$$V_1 \propto [A]^x [B]^y$$

$$V = K_1 [A]^x [B]^y$$



Constante específica de velocidad

Representa la velocidad que tendría una reacción si las concentraciones de los reactivos es 1 M.



Suma de las potencia a las cuales están elevada las concentraciones de los reactivos en la ecuación de velocidad.

$$x + y = 1$$

Reacción de 1er. orden

$$x + y = 2$$

Reacción de 2do. orden

$$x + y = 3$$

Reacción de 3er. Orden. Estas reacciones son difíciles de encontrar.

Temperatura

Como aproximación se puede establecer que la velocidad de una reacción se duplica y en ciertos casos se triplica por cada 10 grados de aumento de temperatura

Catalizadores

Sustancias sólida o gaseosa que se añade a una reacción para aumentar su velocidad.

Un catalizador solo interviene en el mecanismo de la reacción, no se consume.

Actúa especialmente en la etapa que tenga baja velocidad.

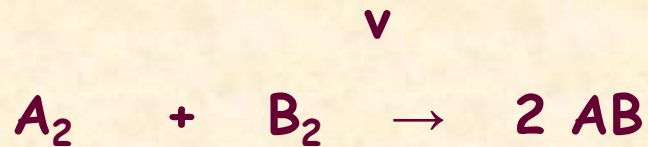
Ejemplos: $\text{MnO}_{2(s)}$; $\text{Fe}_{(s)}$; $\text{Pt}_{(s)}$; $\text{NO}_{(g)}$; entre otros.

Mecanismos de la reacción

Son los pasos o etapas que siguen los reactivos para convertirse en productos.

Se determinan experimentalmente.

Ejemplo



Esta reacción se cumple en etapas cuya velocidad puede ser alta al principio y lenta después.

Primera etapa $A_2 \rightarrow 2 A$ Velocidad Lenta

Segunda etapa $B_2 \rightarrow 2 B$ Velocidad Elevada

Tercera etapa $2 A + 2 B \rightarrow 2 AB$ Velocidad Rápida

La velocidad de la reacción total está gobernada por la velocidad de la etapa más lenta.

Para aumentar la velocidad de esta etapa se añade un catalizador