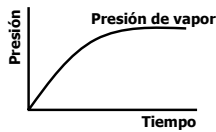
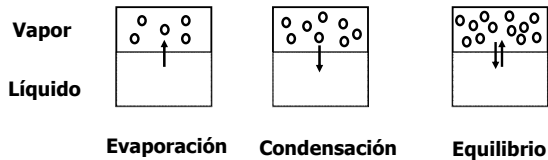
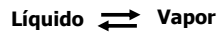


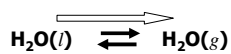
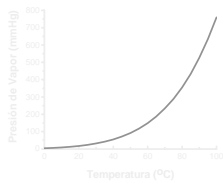
Capítulo II

Equilibrio Químico

1. Naturaleza del equilibrio químico
2. La constante de equilibrio
3. Aspectos cuantitativos del equilibrio químico
4. Perturbación del equilibrio químico
5. Aplicaciones del equilibrio químico
 - Reacciones ácido-base (Capítulo III)
 - Reacciones de precipitación (Capítulo IV)
 - Reacciones de óxido-reducción (Capítulo V)

Equilibrio Físico:





Aumento de la temperatura
Aumento de la presión de vapor

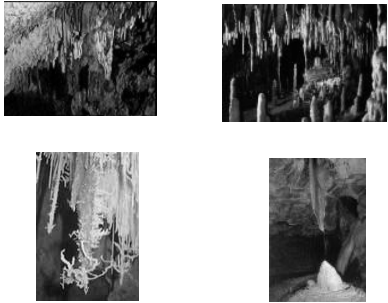
El equilibrio físico:

Se representa con \rightleftharpoons :
tienen lugar la evaporación y la condensación

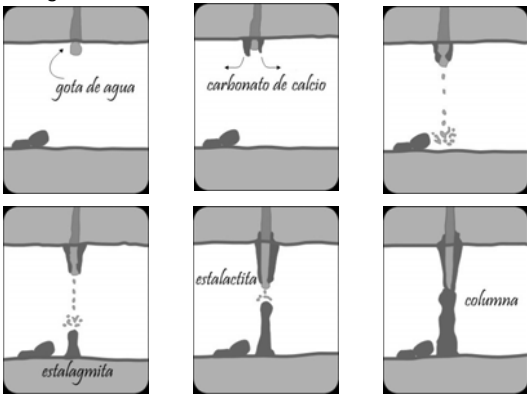
Es dinámico:
ambos procesos ocurren a igual velocidad

Depende de la temperatura

Formación de estalactitas y estalagmitas:



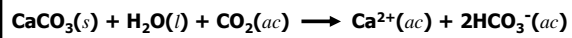
En las grutas:



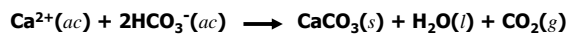
Depósitos: $\text{CaCO}_3(s)$

Gota de agua: $\text{H}_2\text{O}(l) + \text{CO}_2(ac)$

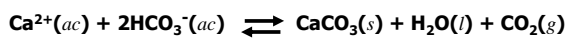
Reacción de disolución:

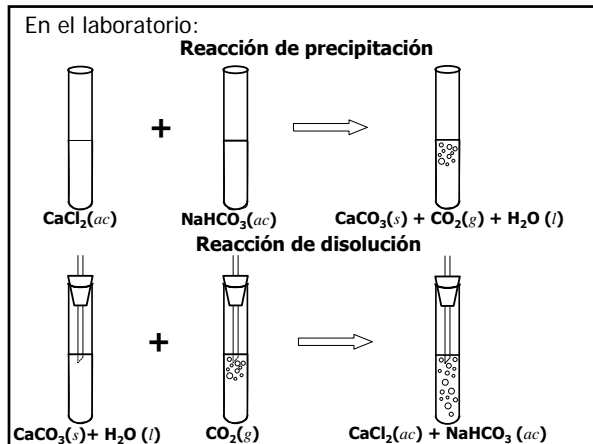


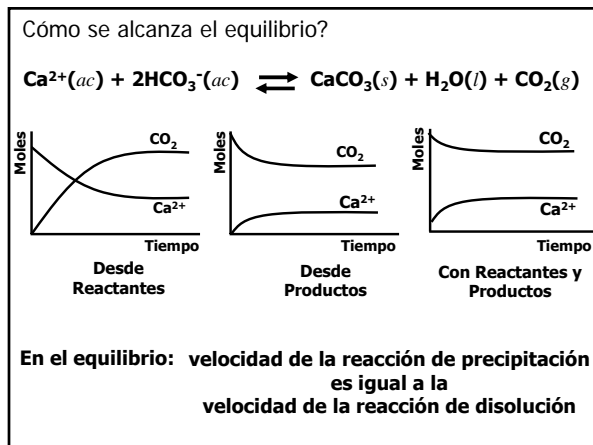
Reacción de precipitación:



Reacción química reversible







Características del equilibrio químico

- Reversible** La naturaleza y las propiedades del estado de equilibrio son las mismas, independientemente de la dirección desde la que se alcanza.
- Dinámico** Situación permanente mantenida por la igualdad de las velocidades de dos reacciones químicas opuestas.
- Espontáneo** Un sistema evoluciona espontáneamente hacia el estado de equilibrio y sólo se aparta de este estado por una perturbación externa.

Descripción del equilibrio químico

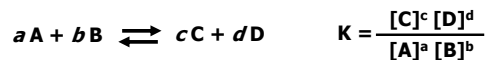
Concentraciones de reactantes y productos

↳ Función única a una dada temperatura

↓

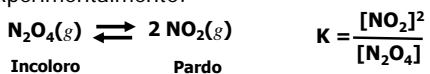
Constante de equilibrio, K

Constante de equilibrio:

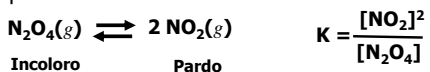


- La concentración de los productos siempre aparece en el numerador.
- La concentración de los reactantes siempre aparece en el denominador.
- Cada concentración siempre está elevada a una potencia igual a su coeficiente estequiométrico en la ecuación balanceada.
- El valor de la constante de equilibrio sólo depende de la reacción específica y de la temperatura.
- La constante de equilibrio no tiene unidades.

Experimentalmente:

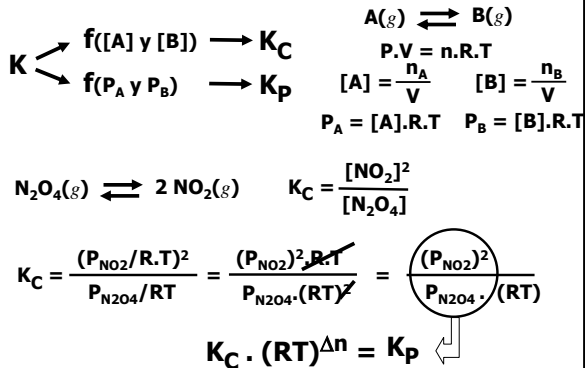


Experimentalmente:



T = 373K	[N ₂ O ₄]/M Inicial	[NO ₂]/M Inicial	[N ₂ O ₄]/M Equilibrio	[NO ₂]/M Equilibrio	K _c
1	0,00	0,0200	0,0014	0,0172	0,211
2	0,00	0,0300	0,0028	0,0243	0,211
3	0,00	0,0400	0,0045	0,0310	0,213
4	0,0200	0,00	0,0045	0,0310	0,213

Formas de la constante de equilibrio:



$K_{\text{P}}:$
 $a\text{A(g)} + b\text{B(g)} \rightleftharpoons c\text{C(g)} + d\text{D(g)} \quad K_{\text{P}} = \frac{\text{P}_{\text{C}}^c \text{P}_{\text{D}}^d}{\text{P}_{\text{A}}^a \text{P}_{\text{B}}^b}$

- La presión de los productos gaseosos siempre aparece en el numerador.
- La presión de los reactantes gaseosos siempre aparece en el denominador.
- Cada presión siempre está elevada a una potencia igual a su coeficiente estequiométrico en la ecuación balanceada.
- El valor de la constante de equilibrio sólo depende de la reacción específica y de la temperatura.
- La constante de equilibrio no tiene unidades.

Por qué la K no tiene unidades?

Las concentraciones o presiones de reactantes y productos están referidas a concentraciones o presiones de referencia

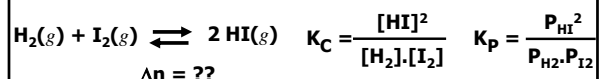
Estrictamente, para:

$$\text{A(g)} \rightleftharpoons \text{B(g)}$$

$$K_{\text{C}} = \frac{\{[\text{NO}_2]/\text{C}^\circ\}^2}{\{[\text{N}_2\text{O}_4]/\text{C}^\circ\}} \quad \text{C}^\circ = 1 \text{ M}$$

$$K_{\text{P}} = \frac{\{\text{P}_{\text{NO}_2}/\text{P}^\circ\}^2}{\{\text{P}_{\text{N}_2\text{O}_4}/\text{P}^\circ\}} \quad \text{P}^\circ = 1 \text{ bar}$$

Algunos ejemplos



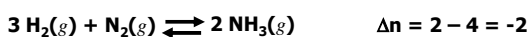
$$\Delta n = ??$$

$\Delta n =$ total moles productos gaseosos
- total moles reactantes gaseosos

$$\Delta n = 0 \quad K_C \cdot (RT)^{\Delta n} = K_P \quad K_P = K_C ???$$

$$K_C = \frac{(P_{\text{HI}}/R.T)^2}{(P_{\text{H}_2}/R.T) \cdot (P_{\text{O}_2}/R.T)} = \frac{(P_{\text{HI}})^2 / \cancel{(R.T)^2}}{\{(P_{\text{H}_2}) \cdot (P_{\text{O}_2})\} / \cancel{(R.T)^2}}$$

$$K_C = \frac{(P_{\text{HI}})^2}{(P_{\text{H}_2}) \cdot (P_{\text{O}_2})} = K_P$$



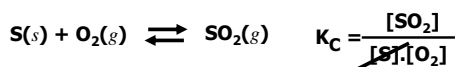
$$K_C = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{H}_2]^3 \cdot [\text{N}_2]} \quad K_P = \frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{H}_2}^3 \cdot P_{\text{N}_2}} \quad K_P = K_C \cdot (R.T)^{\Delta n}$$

$$K_P = K_C \cdot (R.T)^{-2}$$

$$K_C = \frac{(P_{\text{NH}_3}/R.T)^2}{(P_{\text{H}_2}/R.T)^3 \cdot (P_{\text{N}_2}/R.T)} = \frac{(P_{\text{NH}_3})^2 / \cancel{(R.T)^2}}{\{(P_{\text{H}_2})^3 \cdot (P_{\text{N}_2})\} / \cancel{(R.T)^4}}$$

$$K_C = \frac{(P_{\text{NH}_3})^2}{(P_{\text{H}_2})^3 \cdot (P_{\text{N}_2})} (R.T)^2 = K_P \cdot (R.T)^2$$

Equilibrios heterogéneos: sólidos



Cómo se expresa la concentración de un sólido???



El estado de referencia para un sólido puro es el mismo sólido: $[\text{S}]/C^0 = 1$

Siempre que algo de sólido esté presente, su cantidad no afecta a la constante de equilibrio

$$K_C = \frac{[\text{SO}_2]}{[\text{O}_2]} \quad K_P = \frac{P_{\text{SO}_2}}{P_{\text{O}_2}}$$

Equilibrios heterogéneos: líquidos



$$K_C = \frac{[\text{CS}_2]^2 \cdot [\text{H}_2\text{S}]^4}{[\text{CH}_4]^2}$$

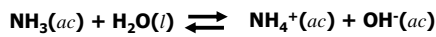
Cómo se expresa la concentración de un líquido???



El estado de referencia para un líquido puro es el mismo líquido: $[\text{CS}_2]/C^\circ = 1$

$$K_C = \frac{[\text{H}_2\text{S}]^4}{[\text{CH}_4]^2} \quad K_P = \frac{P_{\text{H}_2\text{S}}^4}{P_{\text{CH}_4}^2}$$

Solventes \Leftrightarrow Líquidos puros



$$K_C = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}$$

Concentración de reactivos y productos baja



El solvente se considera como un líquido puro

$$K_C = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$$

En la expresión de K

Se incluyen:

- Las concentraciones molares o presiones parciales de los reactivos y productos gaseosos.
- Las concentraciones molares de las especies disueltas.

NO se incluyen:

- Los reactivos o productos que son sólidos puros.
- Los reactivos o productos que son líquidos puros.
- Los reactivos o productos que participan como solvente.

Un caso particular: H₂O

En fase gaseosa: $\text{CO}(g) + \text{H}_2\text{O}(g) \rightleftharpoons \text{CO}_2(g) + \text{H}_2(g)$

$$K_C = \frac{[\text{H}_2] \cdot [\text{CO}_2]}{[\text{CO}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]} \quad K_P = \frac{P_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}}$$

Como líquido puro:

$4 \text{NH}_3(g) + 5 \text{O}_2(g) \rightleftharpoons 4 \text{NO}(g) + 6 \text{H}_2\text{O}(l)$

$$K_C = \frac{[\text{NO}]^4}{[\text{O}_2]^5 \cdot [\text{NH}_3]^4} \quad K_P = \frac{P_{\text{NO}}^4}{P_{\text{O}_2}^5 \cdot P_{\text{NH}_3}^4}$$

Como solvente:

$\text{CH}_3\text{COOH}(ac) + \text{H}_2\text{O}(l) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(ac) + \text{CH}_3\text{COO}^-(ac)$

$$K_C = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

Formas alternativas de K:

$$\text{C}(s) + \frac{1}{2} \text{O}_2(g) \rightleftharpoons \text{CO}(g) \quad K_{C(1)} = \frac{[\text{CO}]}{[\text{O}_2]^{1/2}}$$

$$2 \text{C}(s) + \text{O}_2(g) \rightleftharpoons 2 \text{CO}(g) \quad K_{C(2)} = \frac{[\text{CO}]^2}{[\text{O}_2]}$$

$$K_{C(2)} = K_{C(1)}^2$$

Cuando los coeficientes estequiométricos de una ecuación balanceada se multiplican por algún factor, K para la nueva reacción es la antigua K elevada al factor de multiplicación.

$\text{CH}_3\text{COOH}(ac) + \text{H}_2\text{O}(l) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(ac) + \text{CH}_3\text{COO}^-(ac)$

$$K_{C(1)} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

$\text{CH}_3\text{COO}^-(ac) + \text{H}_3\text{O}^+(ac) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH}(ac) + \text{H}_2\text{O}(l)$

$$K_{C(2)} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$K_{C(2)} = 1/K_{C(1)}$$

Las K para una reacción y su inversa son recíprocas una de la otra.

$$\begin{aligned}
 & \text{AgCl}(s) \rightleftharpoons \text{Ag}^+(ac) + \text{Cl}^-(ac) \quad (1) \\
 + & \\
 & \text{Ag}^+(ac) + 2 \text{NH}_3(ac) \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+(ac) \quad (2) \\
 \hline
 & \text{AgCl}(s) + 2 \text{NH}_3(ac) \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+(ac) + \text{Cl}^-(ac) \quad (3)
 \end{aligned}$$

$$K_{C(1)} = [\text{Ag}^+].[\text{Cl}^-] \quad K_{C(2)} = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+].[\text{NH}_3]^2}$$

$$K_{C(3)} = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+].[\text{Cl}^-]}{[\text{NH}_3]^2} = K_{C(1)} \cdot K_{C(2)}$$

$$\frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+].[\text{Cl}^-]} \cdot \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+].[\text{NH}_3]^2}$$

Quando dos o más ecuaciones químicas se suman para producir una ecuación neta, la K para esa reacción es el producto de las K de las reacciones sumadas.

Relaciones entre K

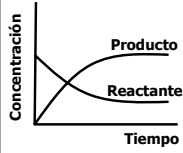
Ecuación Química	Constante de Equilibrio
$a A + b B \rightleftharpoons c C + d D$	K_1
$c C + d D \rightleftharpoons a A + b B$	$K_2 = 1/K_1$
$na A + nb B \rightleftharpoons nc C + nd D$	$K_3 = K_1^n$
$a A + b B \rightleftharpoons c C + d D$	K_1
$+ e E + f F \rightleftharpoons g G + h H$	K_4
$aA + bB + eE + fF \rightleftharpoons cC + dD + gG + hH$	$K_5 = K_1 \cdot K_4$

Significado de la constante de equilibrio:

- 1** \rightarrow **K** Indica si los reactantes o los productos están favorecidos en el equilibrio a una dada temperatura
- 2** \rightarrow **K** Predice la dirección de una reacción química fuera del equilibrio a una dada temperatura
- 3** \rightarrow **K** Determina la composición en el equilibrio para un conjunto particular de concentraciones iniciales a una dada temperatura

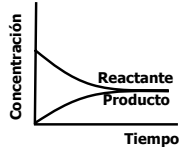
Análisis de la constante de equilibrio:

1 → K Indica si los reactantes o los productos están favorecidos en el equilibrio a una dada temperatura



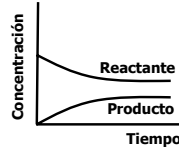
$[P] > [R]$
 $K \gg 1$

Favorecido en productos



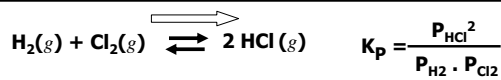
$[P] = [R]$
 $K \approx 1$

Ninguno está favorecido

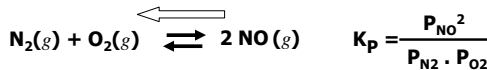


$[P] < [R]$
 $K \ll 1$

Favorecido en reactantes



$K_p = 4,0 \times 10^{18}$ a 500 K



$K_p = 3,4 \times 10^{-21}$ a 500 K

Valores grandes de K ($> 10^3$): favorece a los productos.

Valores intermedios de K (entre 10^{-3} y 10^3): ni los productos ni los reactantes están muy favorecidos.

Valores chicos de K ($< 10^{-3}$): favorece a los reactantes.

2 → K Predice la dirección de una reacción química fuera del equilibrio a una dada temperatura

En el equilibrio:



$2,5 * [Butano] = [Isobutano]$ $K_c = 2,5$ a 298 K

[Butano] / M	[Isobutano] / M
0	0
1	2,5
2	5
3	7,5
4	10



Fuera del equilibrio: $K_c \cdot [\text{Butano}] \neq [\text{Isobutano}]$

Cociente de reacción: $Q = \frac{[\text{Isobutano}]}{[\text{Butano}]}$ $Q \rightleftharpoons K$

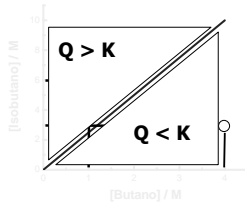
[Isobutano] = 6 M
[Butano] = 1 M
Q = 6

Q > K Hacia reactantes

[Isobutano] = 3 M
[Butano] = 4 M
Q = 0,75

Q < K Hacia productos

Q = K En el equilibrio



Relación entre K y Q:

