

UNIDAD 4: ÁCIDOS, BASES Y SALES

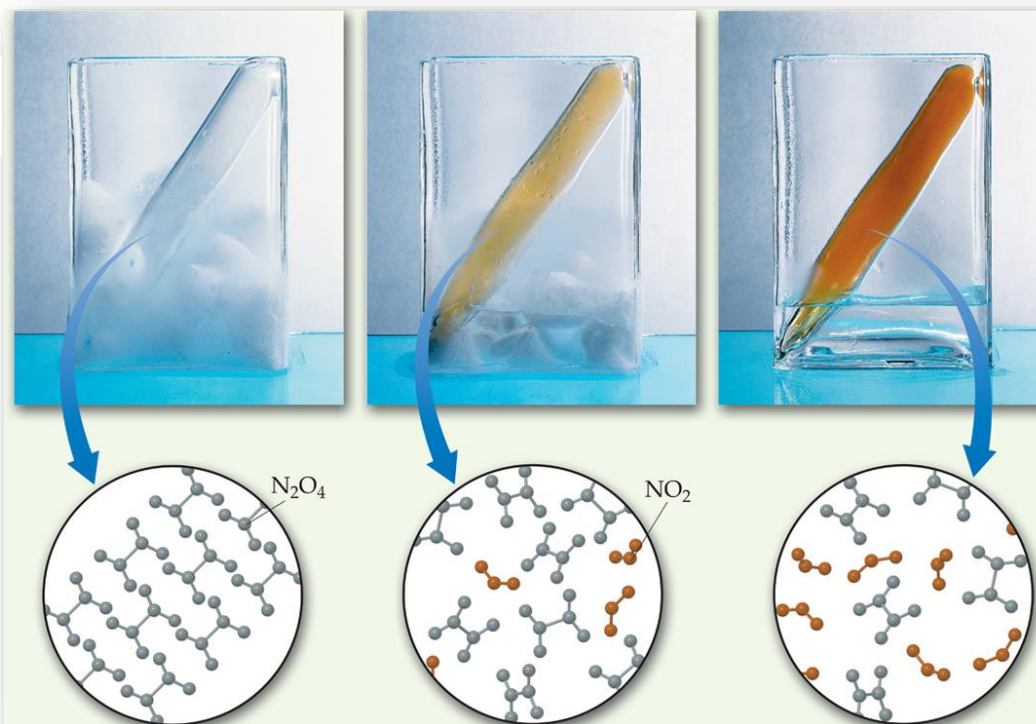
EQUILIBRIO QUÍMICO

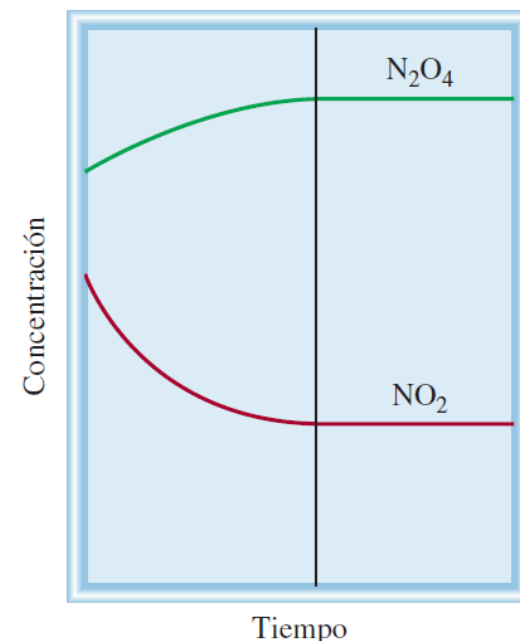
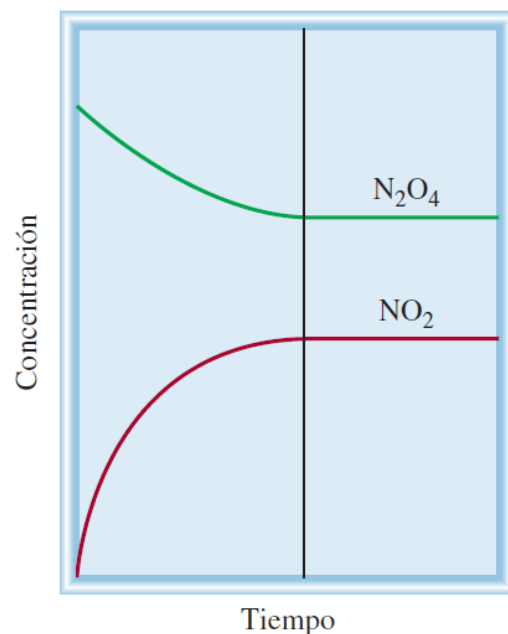
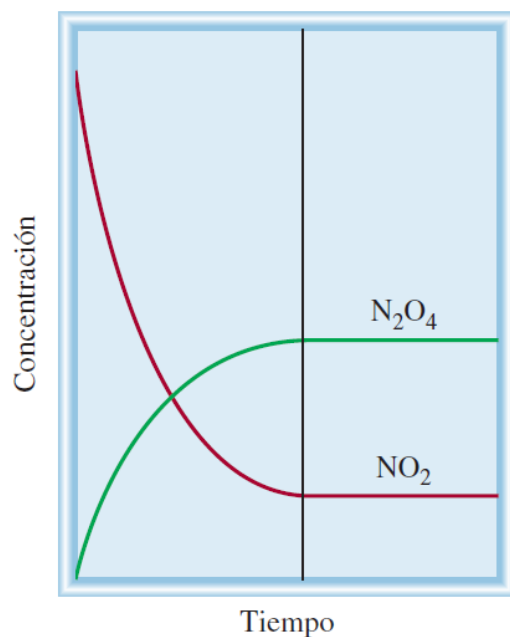
Contenidos:

1. Características del equilibrio químico
2. Constante de equilibrio
3. Cociente de reacción
4. Principio de Le Chatelier

CARACTERÍSTICAS DEL EQUILIBRIO QUÍMICO

El equilibrio es el estado en el que no se observa un cambio “aparente” en un sistema conforme transcurre el tiempo





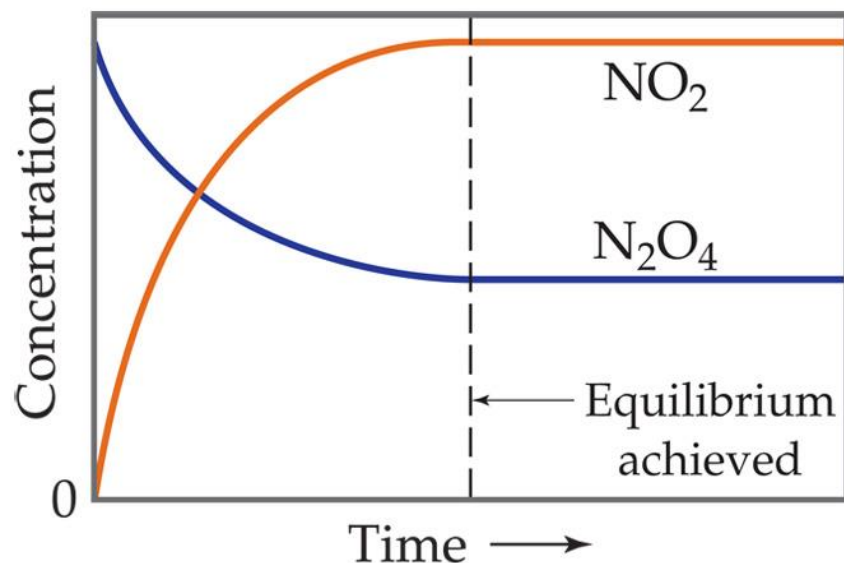
Reacción en equilibrio químico coexisten concentraciones constantes de reactivos y productos

En la posición de equilibrio, la velocidad de formación de producto es igual a la de descomposición de este (formación de reactivo)

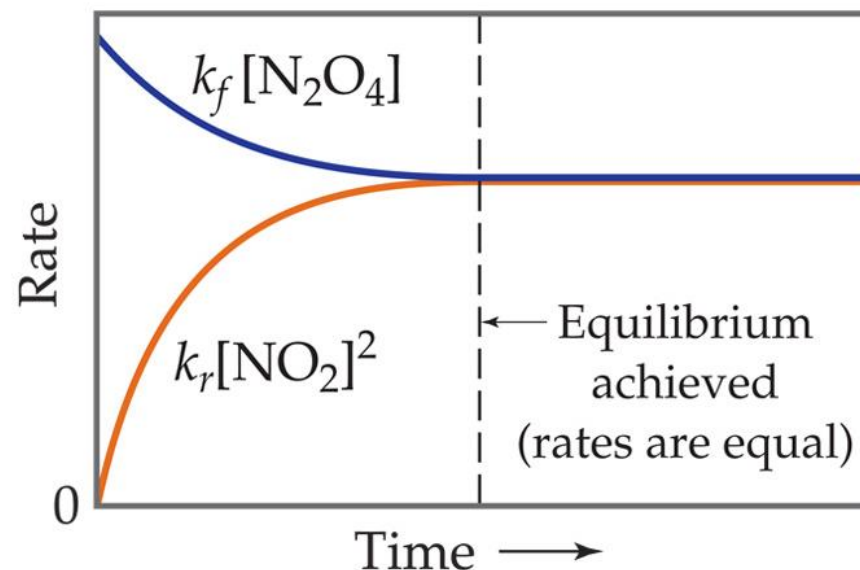
Equilibrio Dinámico

Reacción reversible

Reacción directa:



Reacción reversa:



$$rate = k_f [N_2O_4] \llcorner \text{Ley de velocidad} \lrcorner rate = k_r [NO_2]^2$$

$$rate = k_f [N_2O_4] \quad \langle\langle \text{Ley de velocidad} \rangle\rangle \quad rate = k_r [NO_2]^2$$

$$\text{En el equilibrio:} \quad \gg \quad k_f [N_2O_4] = k_r [NO_2]^2$$

$$\frac{k_f}{k_r} = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]}$$

$$K_{eq} = \frac{k_f}{k_r} = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]}$$

CONSTANTE DE EQUILIBRIO

Equilibrio Químico



Reacción reversible

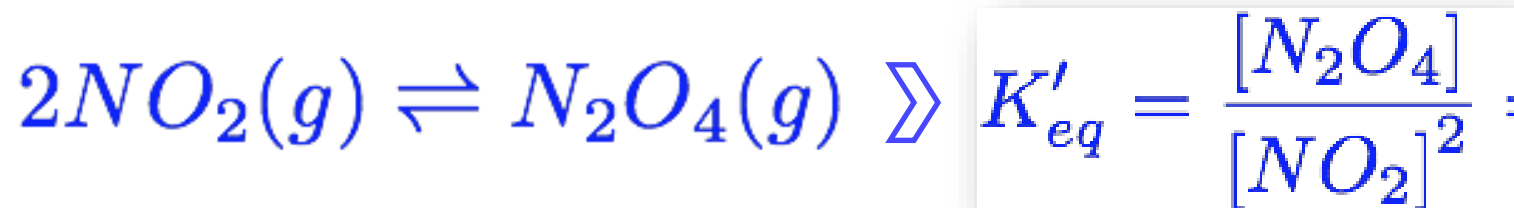
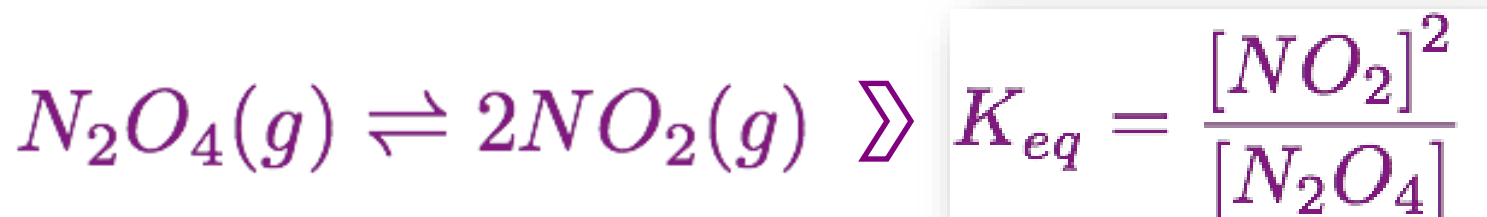
Relacionar concentraciones de reactantes y productos en la posición de equilibrio



$$K_{eq} = \frac{C^c \cdot D^d}{A^a \cdot B^b}$$

CARACTERÍSTICAS DE LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO

La constante de equilibrio de la reacción reversa es el recíproco de la K_{eq} de la reacción directa



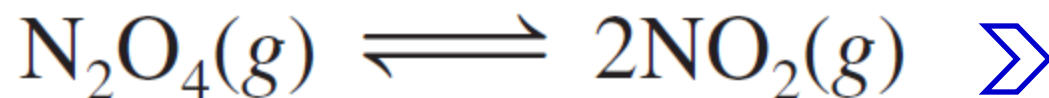
En equilibrios homogéneos:

Si se usan concentraciones tanto para reactantes y productos, $K_{eq} = K_C$

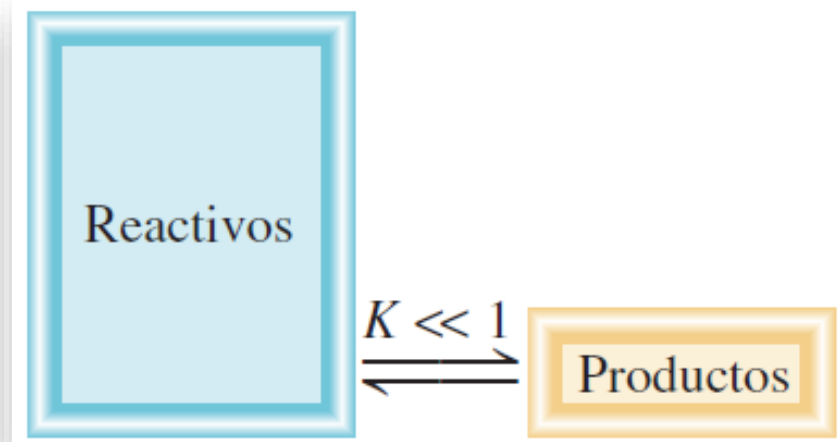
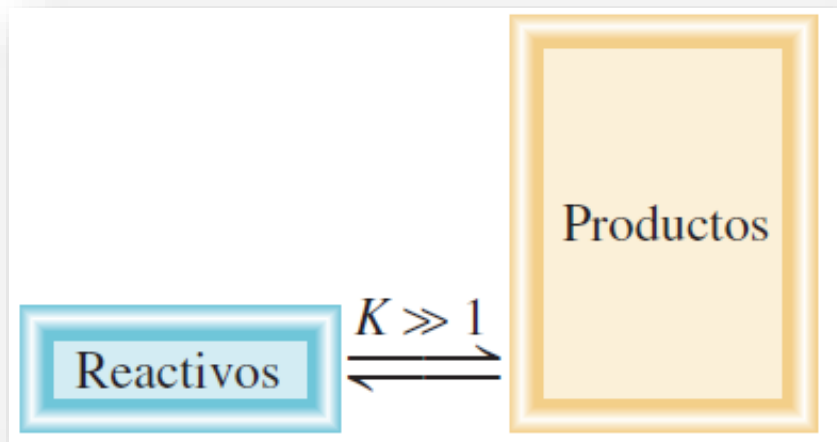
$$K_C = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

Si para gases se usan presiones parciales en vez de concentraciones tanto para reactantes y productos, $K_{eq} = K_P$

$$K_P = \frac{(P_C)^c (P_D)^d}{(P_A)^a (P_B)^b}$$



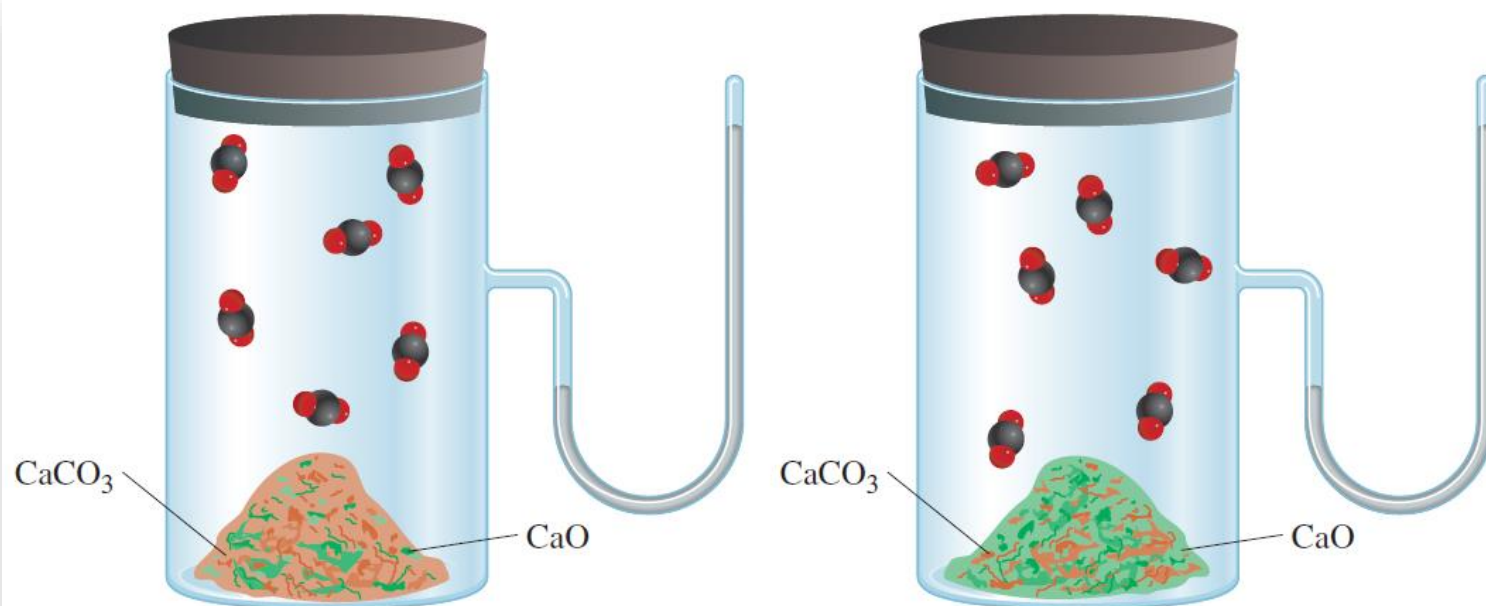
$$K_P = \frac{P_{\text{NO}_2}^2}{P_{\text{N}_2\text{O}_4}}$$



En equilibrios heterogéneos:



$$K'_c = \frac{[\text{CaO}][\text{CO}_2]}{[\text{CaCO}_3]}$$





$$K'_c = \frac{[\text{CaO}][\text{CO}_2]}{[\text{CaCO}_3]}$$

En sólidos y líquidos en general la concentración es una **propiedad intensiva** (se mantiene constante sin importar la masa)

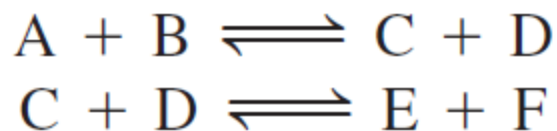
$$\frac{\text{density}}{\text{molar mass}} = \frac{\text{g/L}}{\text{g/mol}} = \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$\frac{[\text{CaCO}_3]}{[\text{CaO}]} K'_c = K_c = [\text{CO}_2]$$

$$K_p = P_{\text{CO}_2}$$

Para reacciones heterogéneas consideramos especies en fase gaseosa y en solución

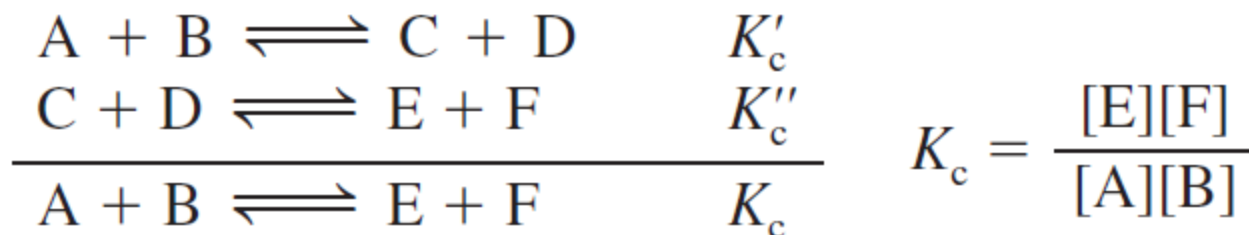
En equilibrios múltiples:



$$K'_c = \frac{[C][D]}{[A][B]}$$

$$K''_c = \frac{[E][F]}{[C][D]}$$

Reacción global:



$$K'_c K''_c = \frac{[C][D]}{[A][B]} \times \frac{[E][F]}{[C][D]} = \frac{[E][F]}{[A][B]}$$

$$K_c = K'_c K''_c$$

EJEMPLO: Se colocan 10 moles de ácido iohídrico en un recipiente de 4 litros y a 200°C se alcanza el equilibrio, donde la $K_c = 55$. Calcule la concentración de todas la especies en el equilibrio:



Inicio	2,5 mol/L	0	0
Cambio	- 2 x	x	x
Equilibrio	2,5 - 2x	x	x

Expresando la K_{eq} :

$$K_C = \frac{[\text{H}_2][\text{I}_2]}{[\text{HI}]^2} \quad \gg \quad 55 = \frac{x \cdot x}{[2,5 - 2x]^2}$$

Al despejar X de la expresión de la K_c se obtiene que $x = 1,17$

$$[\text{H}_2] = [\text{I}_2] = x = \mathbf{1,17 \text{ M}}$$

$$[\text{HI}] = [2,5 - 2x] = 2,5 - 2 \cdot 1,17 = \mathbf{0,16 \text{ M}}$$

GRADO DE DISOCIACIÓN

El grado de disociación o porcentaje de disociación es la relación entre la cantidad de sustancia que se ha disociado y la cantidad inicial de compuesto

$$\alpha = \frac{n_{\text{reaccionan}}}{n_{\text{iniciales}}}$$

$$\% \alpha = \frac{n_{\text{reaccionan}}}{n_{\text{iniciales}}} \times 100$$

Este valor indica que por cada mol inicial se disocian α moles

EJEMPLO: En un recipiente de 1 L de capacidad se introducen 0,03 moles de A. A una T° constante cuando se alcanza el equilibrio hay 0,05 moles totales. Calcula el % α de A para la siguiente reacción:



Inicio	0,03 mol	0	0
Cambio	- x	x	x
Equilibrio	0,03 - x	x	x

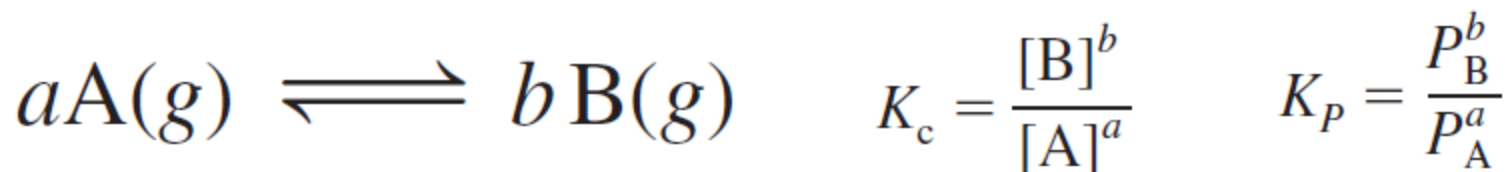
Moles totales en el equilibrio = 0,05 = $n_A + n_B + n_C = (0,03 - x) + x + x$

$x = 0,02$ moles, que equivalen a los moles de A que han reaccionado

$$\therefore \% \alpha = 0,02 / 0,03 \times 100 = \mathbf{66.67 \%}$$

RELACIÓN ENTRE K_p Y K_c

En general los valores K_p y K_c no coinciden numéricamente



$$\left. \begin{aligned} P_A V &= n_A RT \\ P_A &= \frac{n_A RT}{V} \\ P_B V &= n_B RT \\ P_B &= \frac{n_B RT}{V} \end{aligned} \right\}$$

Al sustituir estas relaciones en la expresión para K_p , obtenemos

$$K_p = \frac{\left(\frac{n_B RT}{V}\right)^b}{\left(\frac{n_A RT}{V}\right)^a} = \frac{\left(\frac{n_B}{V}\right)^b}{\left(\frac{n_A}{V}\right)^a} (RT)^{b-a}$$

$$\begin{aligned} K_p &= \frac{[B]^b}{[A]^a} (RT)^{\Delta n} \\ &= K_c (RT)^{\Delta n} \end{aligned}$$

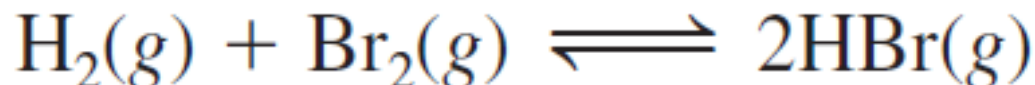
Como las presiones suelen expresarse en atm, la constante de los gases R es $0.0821 \text{ L} \cdot \text{atm/K} \cdot \text{mol}$, y la expresión que relaciona K_p y K_c es

$$K_p = K_c(0.0821T)^{\Delta n}$$

$$\Delta n = b - a$$

= moles de productos gaseosos – moles de reactivos gaseosos

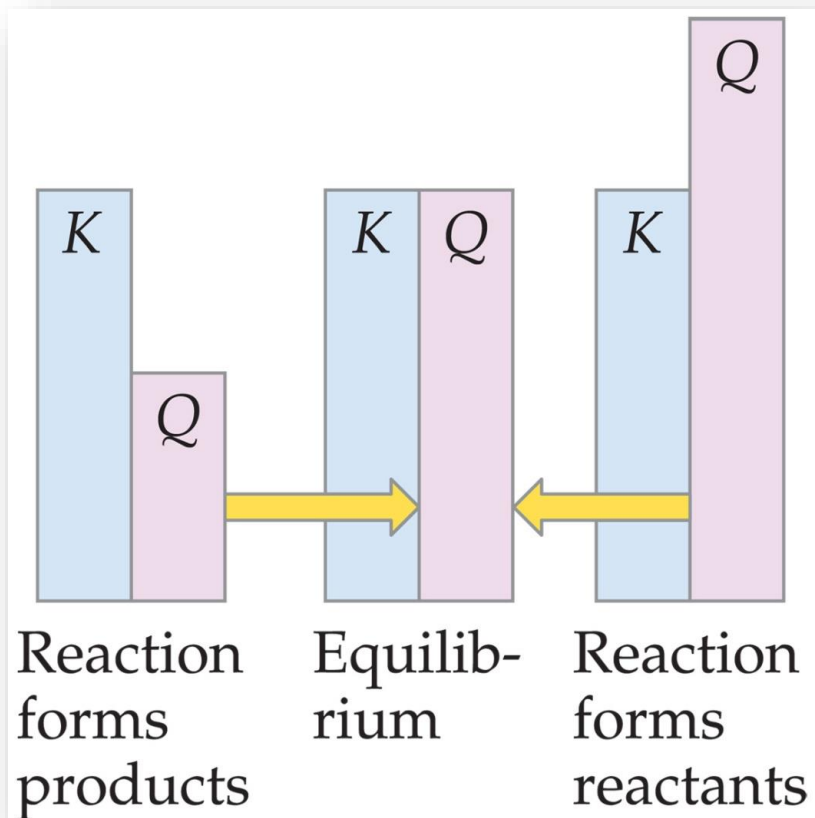
En general, $K_p \neq K_c$, excepto en el caso especial en el que $\Delta n = 0$, como en la mezcla en equilibrio de hidrógeno molecular, bromo molecular y bromuro de hidrógeno:



$$\begin{aligned} K_p &= K_c(0.0821T)^0 \\ &= K_c \end{aligned}$$

COCIENTE DE REACCIÓN (Q)

Se calcula de igual forma que la constante de equilibrio, pero cuando el sistema no se encuentra en equilibrio



En el equilibrio $K = Q$

Cuando $K > Q$ el equilibrio se desplaza hacia la derecha:
forma productos

Cuando $K < Q$ el equilibrio se desplaza hacia la izquierda:
forma reactantes

PRINCIPIO DE LE CHÂTELIER

Si se presenta una perturbación externa sobre un sistema en equilibrio, el sistema se ajustará de tal manera que se cancele parcialmente dicha perturbación

Factores que afectan la K_{eq}

Cambios en las concentraciones

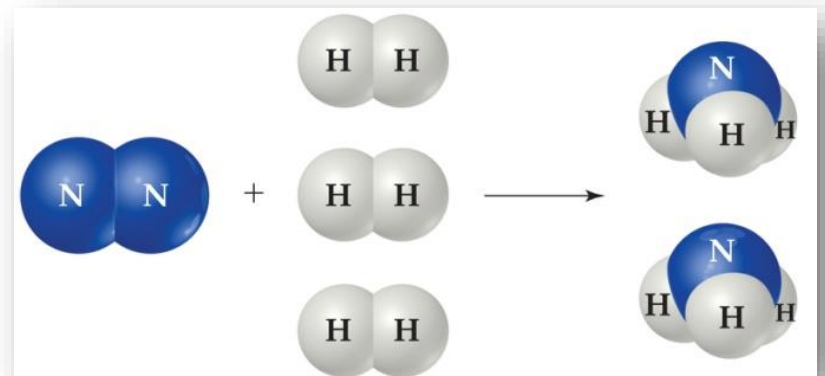
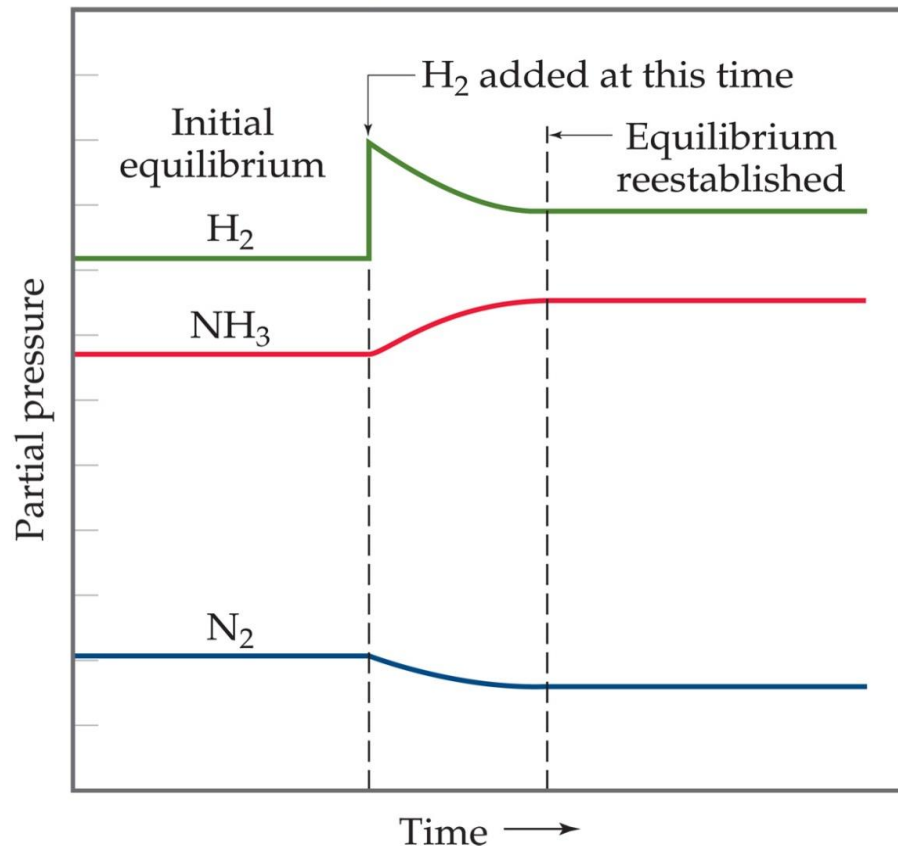
Cambios en la presión del sistema

Cambios en la temperatura

Adición de un catalizador

EFFECTO DEL CAMBIO EN LA CONCENTRACIÓN

Depende de la especie que aumente o disminuya su concentración



Si aumento la cantidad de productos o reactivos, el equilibrio se desplaza donde exista menor concentración

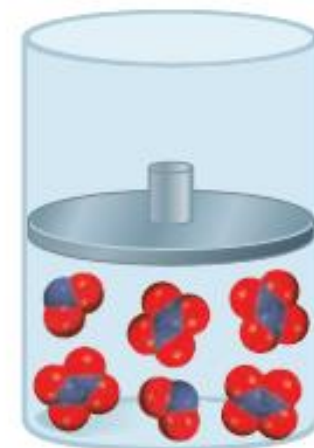
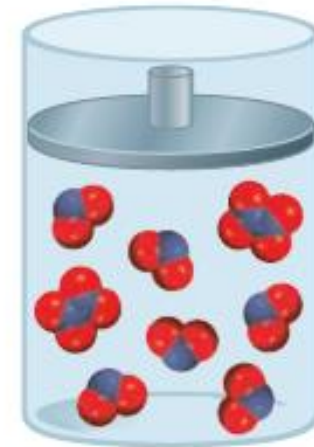
EFECTO DEL CAMBIO EN PRESIÓN Y VOLUMEN

Afecta solo a especies gaseosas



Un **aumento en la presión** obliga al sistema a favorecer el cambio que produzca la **menor cantidad de moles** gaseosos

Recordar que la presión y el volumen son inversamente proporcionales

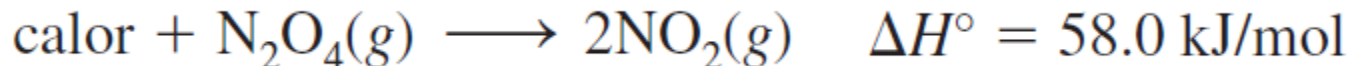


EFFECTO DE LA TEMPERATURA



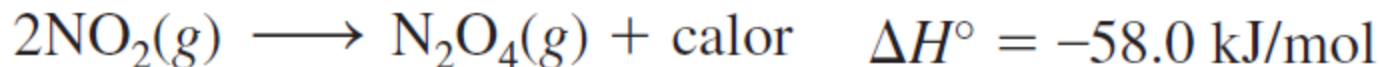
Endotérmicas

Aumento de temperatura favorece reacción endotérmica



Exotérmicas

Disminución de temperatura favorece reacción endotérmica



Para reacciones con $\Delta H^\circ(+)$: **ENDOTÉRMICA**

Si aumento la T, el equilibrio se desplaza hacia los productos

($\uparrow T, \rightarrow$)

Si disminuyo la T, el equilibrio se desplaza hacia los reactantes

($\downarrow T, \leftarrow$)

Para reacciones con $\Delta H^\circ(-)$: **EXOTÉRMICA**

Si aumento la T, el equilibrio se desplaza hacia los reactantes

($\uparrow T, \leftarrow$)

Si disminuyo la T, el equilibrio se desplaza hacia los productos

($\downarrow T, \rightarrow$)

EJERCICIO DE REPASO

1. Calcular la $[H^+]$ y $[OH^-]$ en una solución 0,100 M de ácido acético $HC_2H_3O_2$ cuya constante de equilibrio $K_c=1,75 \times 10^{-5}$
2. Calcular el pH y el porcentaje de ionización de una solución 1 M de ácido cianhídrico, si la constante de equilibrio $K_c=4,8 \times 10^{-10}$
3. Considere la siguiente reacción en el equilibrio a una temperatura dada:



Inicialmente se colocan 2 moles de NO_2 en un recipiente de 1 L y se deja que la reacción alcance el equilibrio. Si se encuentra que la concentración de NO_2 es 0,5 M. Calcule la constante de equilibrio K_c .