

---

# Capítulo 14: Equilibrio químico

Dr. Alberto Santana

Universidad de Puerto Rico  
Recinto Universitario de Mayagüez  
Departamento de Química  
QUIM 3002

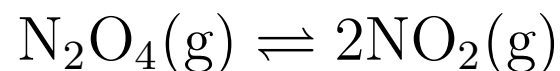
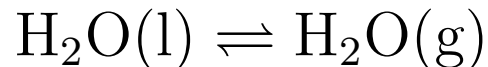
# Concepto de equilibrio y la constante de equilibrio

---

Muy pocas reacciones ocurren en una sola dirección, la mayoría son reversibles (hasta cierto punto).  $A \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} B$

- equilibrio químico: ocurre cuando la velocidad de la reacción en ambas direcciones es igual. Cuando esto pasa [A] y [B] permanecen constantes.

Ejs:



# La constante de equilibrio, $K$

---

Para la reacción  $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$  a una temperatura en particular, se define una constante

$$K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}. \quad (1)$$

Ésta ecuación fue formulada en 1864 por Cato Guldberg y Peter Waage, y representa la ley de acción de masa. Ésta dice que para una reacción reversible, en equilibrio y a una  $T$  constante, la razón de concentración de productos y reactivos es una constante. La magnitud de  $K$  nos dice si el equilibrio favorece los productos o reactivos.

$K \gg 1$ , equilibrio favorece los productos

$K \ll 1$ , equilibrio favorece los reactivos

# Escribir la expresión para la constante de equilibrio

---

Equilibrio homogéneo: aquel donde todas las especies están en la misma fase. En términos de concentraciones, la constante  $K$  se expresa como  $K_c$ .

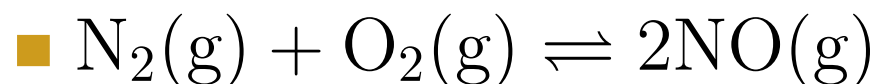
En el caso de gases, la concentración se puede expresar en términos de la presión parcial del gas. Para el equilibrio  $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$

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

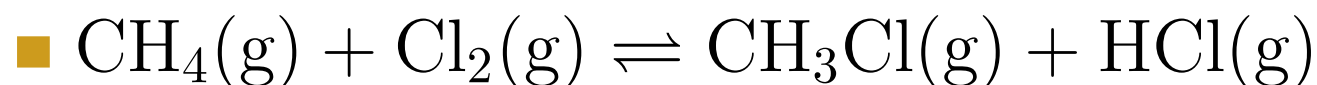
Los valores de  $K_c$  y  $K_P$  están relacionados por  $K_P = K_c(RT)^{\Delta n}$ , donde  $\Delta n$  es la diferencia en el número de moles de productos en fase gaseosa y el número de moles de reactivos en fase gaseosa. Noten que  $K_P = K_c$  si y solo si  $\Delta n = 0$ .

# Ejemplos:

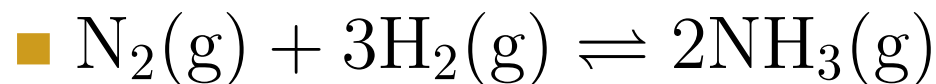
---



$$K_c = \frac{[\text{NO}]^2}{[\text{N}_2][\text{O}_2]}$$



$$K_c = \frac{[\text{CH}_3\text{Cl}][\text{HCl}]}{[\text{CH}_4][\text{Cl}_2]}$$



$$K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3}$$

---

Para cualquier reacción el valor de  $K_c$ :

- varía solo con temperatura
- es una constante a una temperatura dada
- es independiente de las concentraciones iniciales

Calcular  $K_c$ .

Se estudió  $2\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$  a  $230^\circ\text{C}$ . Las concentraciones en equilibrio fueron  $[\text{NO}]=0.0542\text{M}$ ,  $[\text{O}_2]=0.127\text{M}$  y  $[\text{NO}_2]=15.5\text{M}$ .

$$K_c = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{NO}]^2[\text{O}_2]} = \frac{(15.5)^2}{(0.0542)^2(0.127)} = 6.44 \times 10^5$$

## Calcular $K_P$ si conozco $K_c$

---

Para la reacción  $2\text{CO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{CO}_2(\text{g})$ ,  $K_c = 2.24 \times 10^{22}$  a  $1273^\circ\text{C}$ , ¿Cuál es el valor de  $K_P$ ?

$$R = 0.0821, T = 273 + 1273 = 1546\text{K}, \Delta n = 2 - (2 + 1) = -1.$$

$$K_P = K_c(RT)^{\Delta n} = \frac{(2.24 \times 10^{22})}{(0.0821)(1546)} = 1.76 \times 10^{20}$$

# Equilibrio heterogéneo

---

Éste se refiere al caso donde la reacción envuelve reactivos y productos que están en fases diferentes.

Ej:

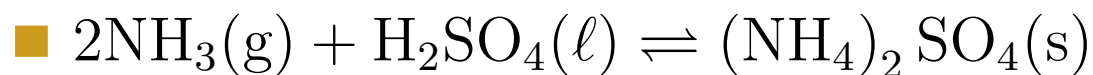


Para la reacción anterior,  $K_c = [\text{O}_2]$  y  $K_P = P_{\text{O}_2}$ .

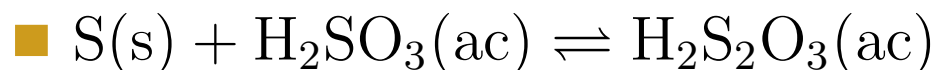
\* Sólidos ni líquidos puros aparecen en la expresión de  $K$  para sistemas con equilibrio heterogéneo.



# Equilibrio heterogéneo, ejemplos



$$K_c = \frac{1}{[\text{NH}_3]^2} = [\text{NH}_3]^{-2}, \quad K_P = \frac{1}{P_{\text{NH}_3}^2} = (P_{\text{NH}_3})^{-2}$$



$$K_c = \frac{[\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3]}{[\text{H}_2\text{SO}_3]}, \quad K_P \text{ no se puede definir (no hay gases).}$$



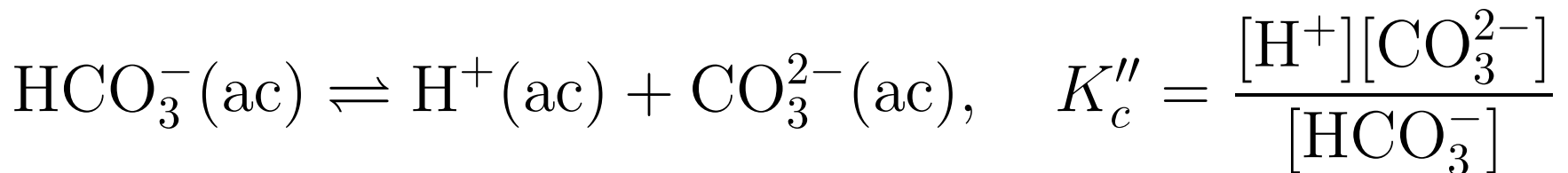
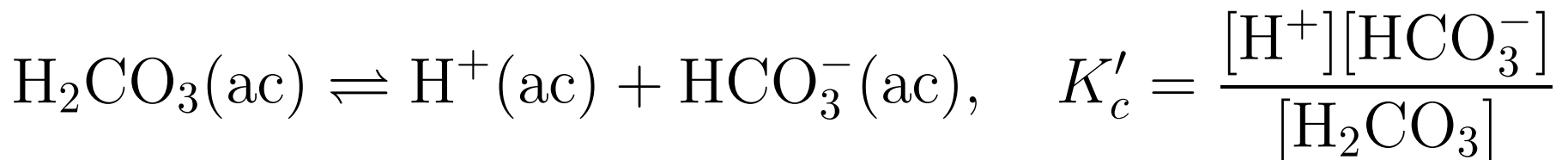
Calcule la presión parcial de  $\text{O}_2$ .

---

Tenemos dos sólidos y un gas,  $K_P = (P_{O_2})^3 = 27$ .

Ahora solo resuelvo por  $P_{O_2}$ ,  $P_{O_2} = \sqrt[3]{27} = 3 \text{ atm}$ .

Equilibrios múltiples: si una reacción se puede expresar como la suma de dos o más pasos, el  $K$  de la reacción neta esta dado por el producto de los  $K$ 's de los pasos individuales.



---

La reacción neta es  $\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$  y el valor de  $K_c = K'_c K''_c$ .

# Cinética y la constante de equilibrio

---

Supongamos que la siguiente reacción reversible ocurre mediante un mecanismo de un paso:  $A \xrightleftharpoons[k_r]{k_f} B$ . Las velocidades de reacción están dadas por

$$v_f = k_f[A]$$

$$v_r = k_r[B]$$

En condiciones de equilibrio,  $v_f = v_r$ , y se puede escribir

$$k_f[A] = k_r[B]$$

$$\frac{k_f}{k_r} = \frac{[B]}{[A]} = K_c$$

# Cociente de reacción

---

Cuando la reacción no ha llegado a equilibrio, se habla del cociente de reacción,  $Q_c$ . Para el caso  $2\text{HF}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g}) + \text{F}_2(\text{g})$ ,  $[\text{HF}] = 0.500\text{M}$ ,  $[\text{H}_2] = 1.00 \times 10^{-3}\text{M}$  y  $[\text{F}_2] = 4.00 \times 10^{-3}\text{M}$

$$Q_c = \frac{[\text{F}_2][\text{H}_2]}{[\text{HF}]^2} = \frac{(1.00 \times 10^{-3})(4.00 \times 10^{-3})}{(0.500)^2} = 1.60 \times 10^{-5}$$

pero se sabe que  $K_c = 1.0 \times 10^{-13}$ . Al comparar  $Q_c$  y  $K_c$  vemos que  $Q_c > K_c$ . Esto significa que el sistema no está en equilibrio. Para llegar a equilibrio, la  $[\text{HF}]$  debe aumentar mientras que la  $[\text{H}_2]$  y  $[\text{F}_2]$  deben disminuir. En otras palabras, la reacción se desplazará hacia el lado de los reactivos.

---

En general

$Q_c > K_c$  : La razón de productos a reactivos es grande.  
La reacción favorecerá los reactivos.

$Q_c < K_c$  : La razón de productos a reactivos es pequeña.  
La reacción favorecerá los productos.

$Q_c = K_c$  : El sistema está en equilibrio.

# Cálculo de concentraciones en equilibrio

La rxn.  $A + B \rightleftharpoons C + D$  tiene un  $K_c = 49.0$  a cierta temperatura. Se colocaron 0.400 moles de A y 0.400 moles de B en un envase de 2.00 L. ¿Qué concentraciones existen cuando la rxn. llega a equilibrio?

Primero hay que calcular las concentraciones iniciales.

$[A] = 0.400\text{moles}/2.00\text{L} = 0.200\text{M}$ , igualmente  $[B] = 0.200\text{M}$ .

	A	+	B	$\rightleftharpoons$	C	+	D
inicial (M)	0.200		0.200		0		0
cambio (M)	$-x$		$-x$		$+x$		$+x$
<hr/>							
en equil. (M)	$0.200 - x$		$0.200 - x$		$x$		$x$

$$K_c = \frac{[C][D]}{[A][B]} = 49.0, \quad \frac{(x)(x)}{(0.200 - x)(0.200 - x)} = \frac{x^2}{(0.200 - x)^2} = 49.0$$

---

$$\sqrt{\frac{x^2}{(0.200 - x)^2}} = \sqrt{49.0} \rightarrow \frac{x}{0.200 - x} = 7.00$$

$$x = 1.40 - 7.00x \quad 8.00x = 1.40 \quad x = \frac{1.40}{8.00} = 0.175$$

Ahora que sabemos el valor de  $x$  podemos calcular las concentraciones en equilibrio.

$$[A] = (0.200 - x)M = \boxed{0.025M}; \quad [C] = xM = \boxed{0.175M}$$

$$[B] = (0.200 - x)M = \boxed{0.025M}; \quad [D] = xM = \boxed{0.175M}$$



# Factores que afectan el equilibrio químico

---

Principio de Le Châtelier: cuando se perturba un sistema en equilibrio, éste se ajusta de forma que se reestablece el equilibrio nuevamente.

Un sistema en equilibrio se afecta por:

- cambios en concentración
- cambios en presión o volumen
- temperatura (puede cambiar el valor de  $K$ )
- presencia de un catalizador (solo hace que se llegue a equilibrio más rápido)

# Cambios en concentración

---

Tenemos la rxn.  $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$

- Aumentar  $[\text{N}_2]$  desplaza el equilibrio hacia los productos ( $\rightarrow$ )
- Aumentar la  $[\text{NH}_3]$  desplaza el equilibrio hacia los reactivos ( $\leftarrow$ )
- Disminuir la  $[\text{H}_2]$  desplaza el equilibrio hacia los reactivos ( $\leftarrow$ )

Lo mismo pasaría si se aumenta la presión parcial de alguno de los gases envueltos. Recuerde que la concentración es proporcional a la presión parcial de un gas.