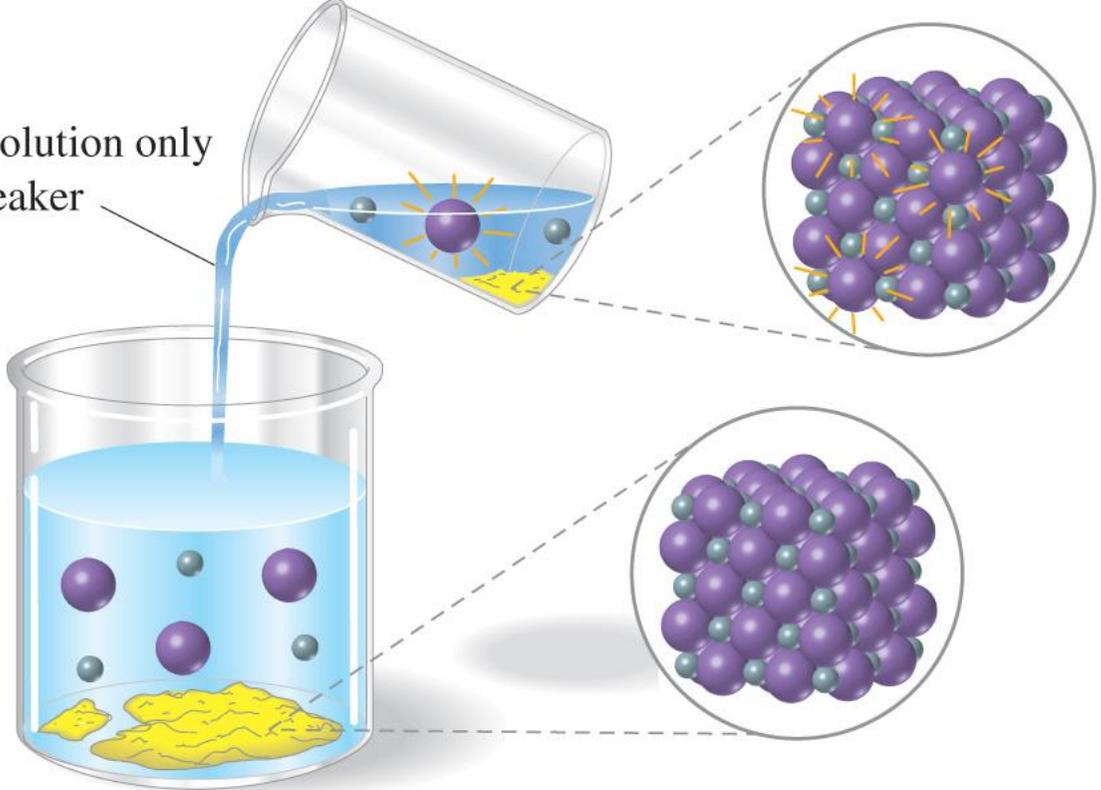




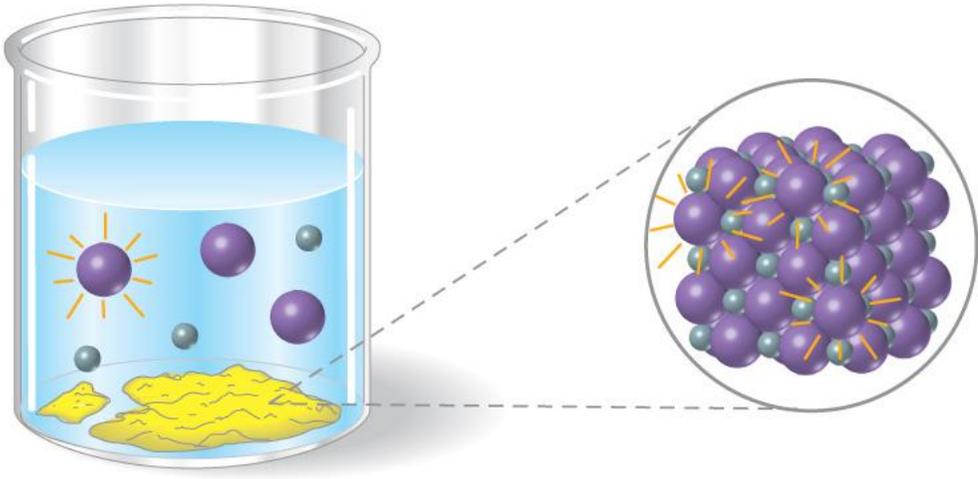
**(a)**

**(b)**

Saturated solution only  
added to beaker



(a)



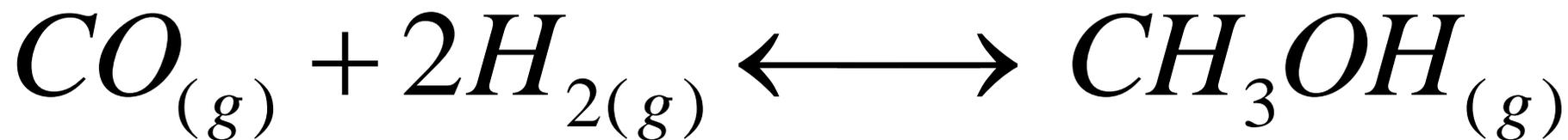
(b)

# Equilibrio dinámico

- Presión de vapor de un líquido (la velocidad de vaporización se iguala a la velocidad de evaporación)
- Saturación de una disolución (la velocidad de disolución se iguala a la velocidad de cristalización)
- Distribución de un soluto en dos líquidos inmiscibles (velocidad con que pasa de un líquido a otra y viceversa se igualan)

La presión de vapor, la solubilidad y el coeficiente de distribución son ejemplos de equilibrios dinámicos.

Para cada uno de estos equilibrio se establece una magnitud (*constante de equilibrio*), que relaciona a ambos estados



Ex perimento 1	CO(g)	H <sub>2</sub> (g)	CH <sub>3</sub> OH(g)
C ant idad inici al	1,000	1 ,000	0, 000
Cantidad en el equ i libro	0,911	0,822	0,0892
[ ] en el equilibrio ; mol/L	0,0911	0,0822	0,0892

Ex perimento 2			
C ant idad inici al	0,000	0 ,000	1, 000
Cantidad en el equ i libro	0,753	1,506	0,247
[ ] en el equilibrio	0 ,0753	0,151	0,0247

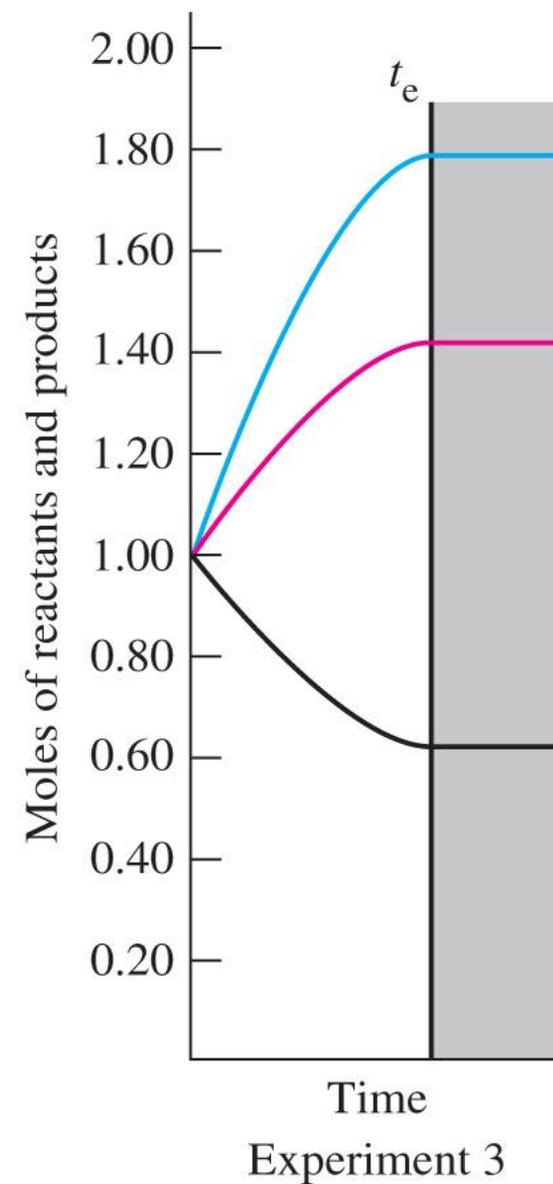
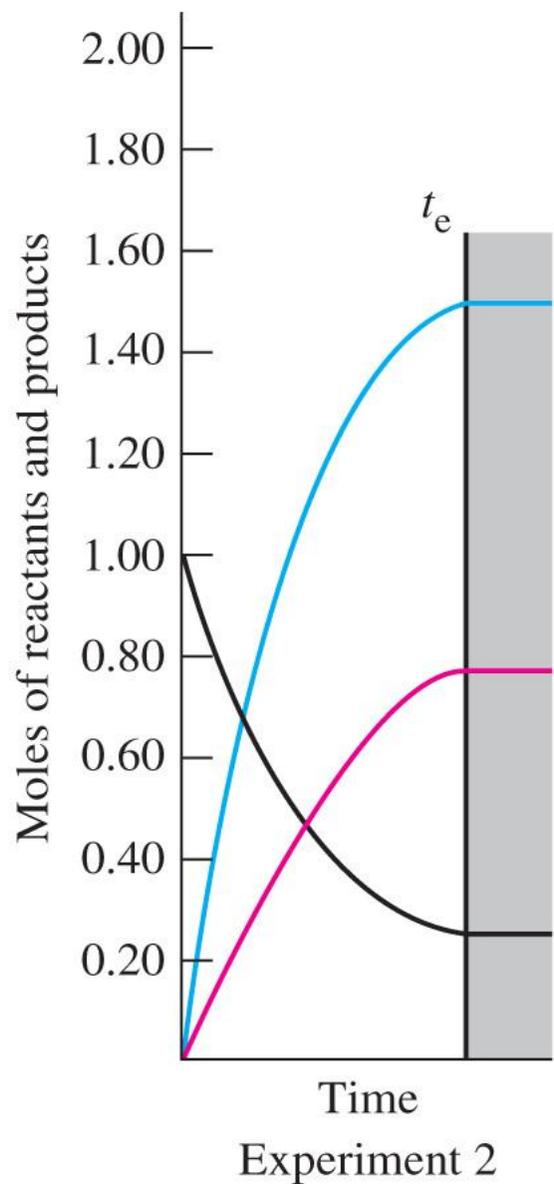
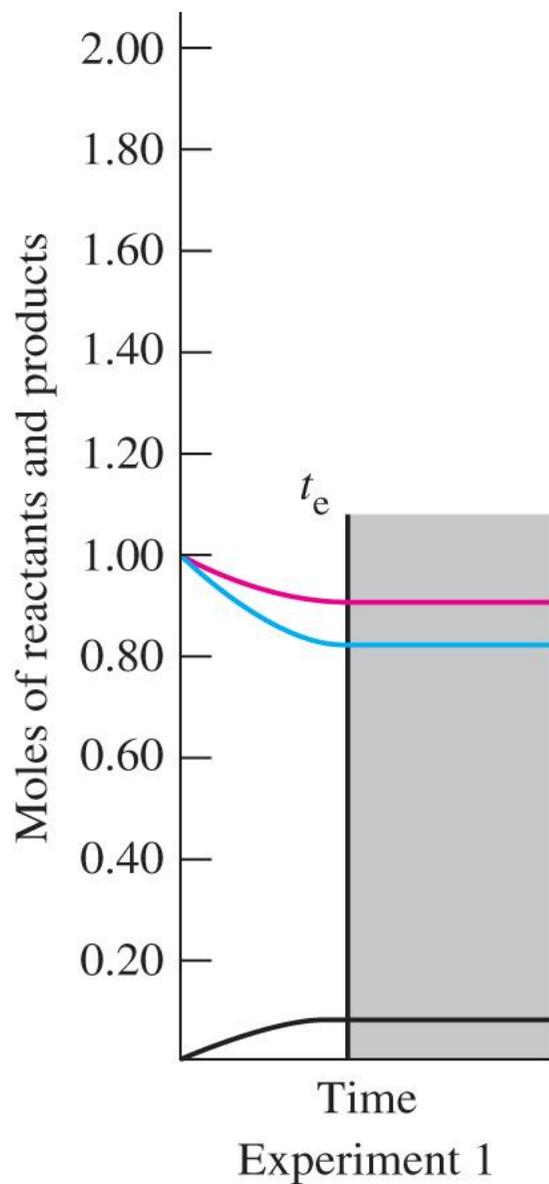
Ex perimento 3			
C ant idad inici al	1,000	1 ,000	1 ,000
Cantidad en el equ i libro	1 ,380	1,760	0,620
[ ] en el equilibrio	0,138	0,176	0,0620

$$K_{eq} = \frac{[CH_3OH_{(g)}]}{[CO_{(g)}] * [H_{2(g)}]^2}$$

$$\text{Experimento 1} \Rightarrow K_{eq} = \frac{0,0892}{0,0911 * (0,0822)^2} = 14,5$$

$$\text{Experimento 2} \Rightarrow K_{eq} = \frac{0,0246}{0,0753 * (0,151)^2} = 14,5$$

$$\text{Experimento 3} \Rightarrow K_{eq} = \frac{0,0620}{0,138 * (0,176)^2} = 14,5$$



$t_e$  = time for equilibrium to be reached

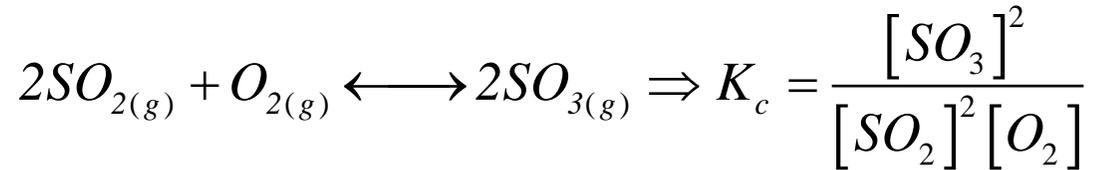
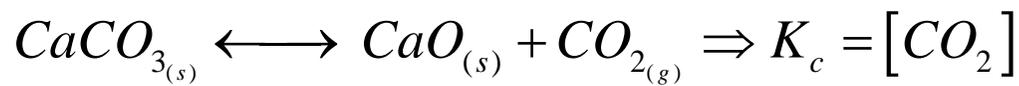
— mol CO

— mol H<sub>2</sub>

— mol CH<sub>3</sub>OH

# Generalizaciones de $K_{eq}$

- Son adimensionales, en rigor corresponden a las actividades.
- Los sólidos y líquidos de un solo componente no se expresan en la  $K_{eq}$
- $K_p$ ,  $K_c$



$$PV = nRT \Leftrightarrow \frac{P}{RT} = \frac{n}{V}$$

$$K_c = \frac{\left(\frac{P_{SO_3}}{RT}\right)^2}{\left(\frac{P_{SO_2}}{RT}\right)^2 \left(\frac{P_{O_2}}{RT}\right)} = \frac{(P_{SO_3})^2}{(P_{SO_2})^2 (P_{O_2})} * RT^{(2+1)-(2)}$$

$$K_c = \frac{(P_{SO_3})^2}{(P_{SO_2})^2 (P_{O_2})} * RT^{(2+1)-(2)} = \frac{(P_{SO_3})^2}{(P_{SO_2})^2 (P_{O_2})} * RT^1$$

$$K_c = K_p * RT^1 \Leftrightarrow K_p = K_c * RT^{-1}$$

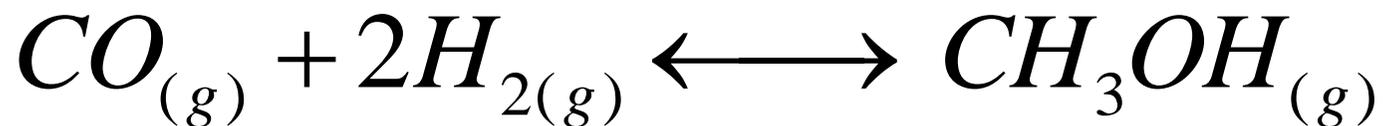
*Generalizando:*

$$K_p = K_c * RT^{\sum n_p - \sum n_r} \Leftrightarrow K_p = K_c * RT^{\Delta n}$$

**TABLE 15.3** Equilibrium Constants of Some Common Reactions

Reaction	Equilibrium constant, $K_p$
$2 \text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$1.4 \times 10^{83}$ at 298 K
$\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$	$1.9 \times 10^{-23}$ at 298 K 1.0 at about 1200 K
$2 \text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{SO}_3(\text{g})$	3.4 at 1000 K
$\text{C}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$	$1.6 \times 10^{-21}$ at 298 K 10.0 at about 1100 K

# Predicción del sentido de una reacción: Q



<b>Ex perimento 1</b>	CO(g)	H <sub>2</sub> (g)	CH <sub>3</sub> OH(g)
C ant idad inici al	1,000	1,000	0,000
Cantidad en el equ ilibrio	0,911	0,822	0,0892
[ ] en el equilibrio ; mol/L	0,0911	0,0822	0,0892

<b>Ex perimento 2</b>			
C ant idad inici al	0,000	0,000	1,000
Cantidad en el equ ilibrio	0,753	1,506	0,247
[ ] en el equilibrio	0,0753	0,151	0,0247

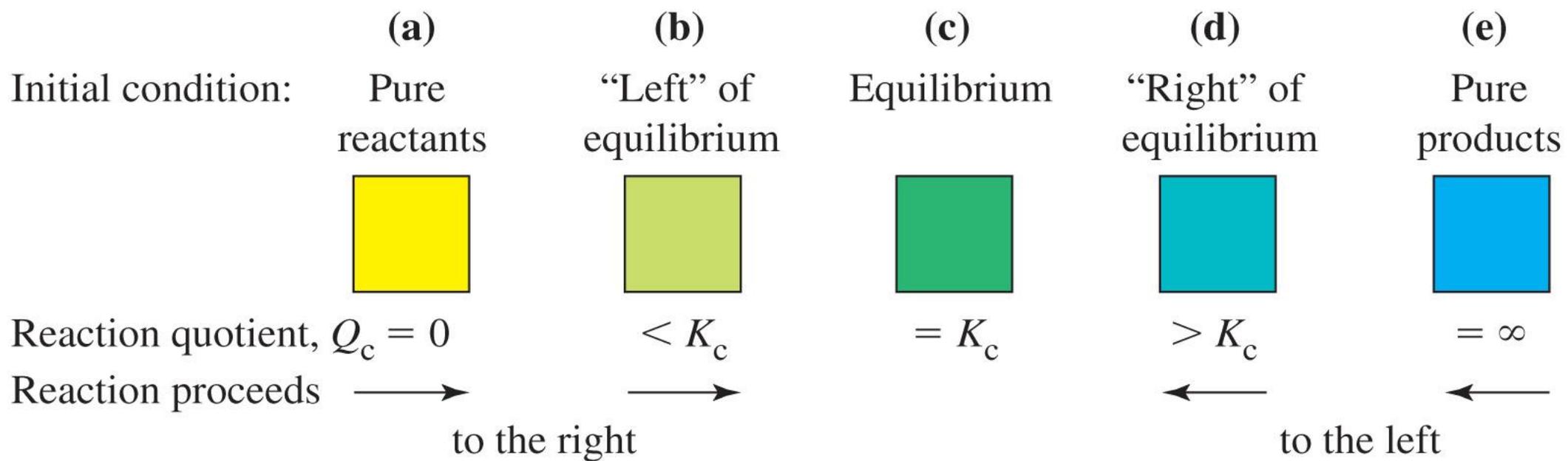
<b>Ex perimento 3</b>			
C ant idad inici al	1,000	1,000	1,000
Cantidad en el equ ilibrio	1,380	1,760	0,620
[ ] en el equilibrio	0,138	0,176	0,0620

# Predicción del sentido de una reacción: Q

$$\textit{Experimento 1} \Rightarrow Q_1 = \frac{0,000}{0,100 * (0,100)^2} = 0 \Rightarrow 0 < 14,5 \Rightarrow Q_1 < K_{eq}$$

$$\textit{Experimento 2} \Rightarrow Q_2 = \frac{0,100}{0,000 * (0,000)^2} = \infty \Rightarrow \infty > 14,5 \Rightarrow Q_2 > K_{eq}$$

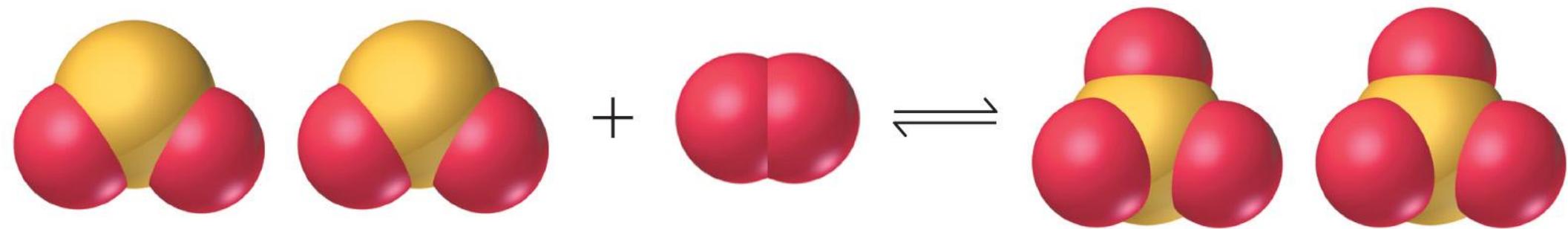
$$\textit{Experimento 3} \Rightarrow Q_3 = \frac{0,100}{0,100 * (0,100)^2} = 100 \Rightarrow 100 > 14,5 \Rightarrow Q_3 > K_{eq}$$



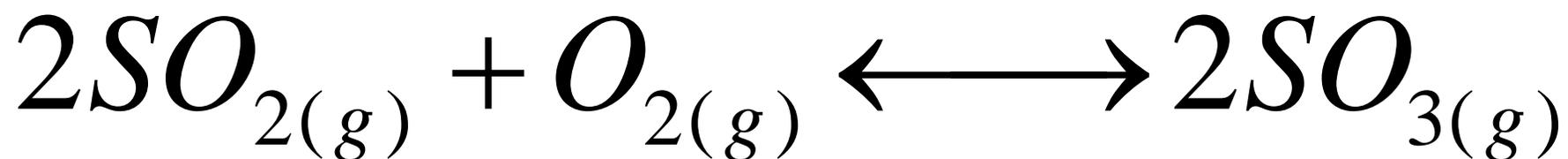
Copyright © 2007 Pearson Prentice Hall, Inc.

# Principio de Le Chatelier

Cuando un sistema en equilibrio es sometido a una modificación de la temperatura, la presión o la concentración que lo saca de la condición de equilibrio, el sistema responde de manera de alcanzar nuevamente la condición de equilibrio. De tal manera que contrarresta el efecto de la modificación

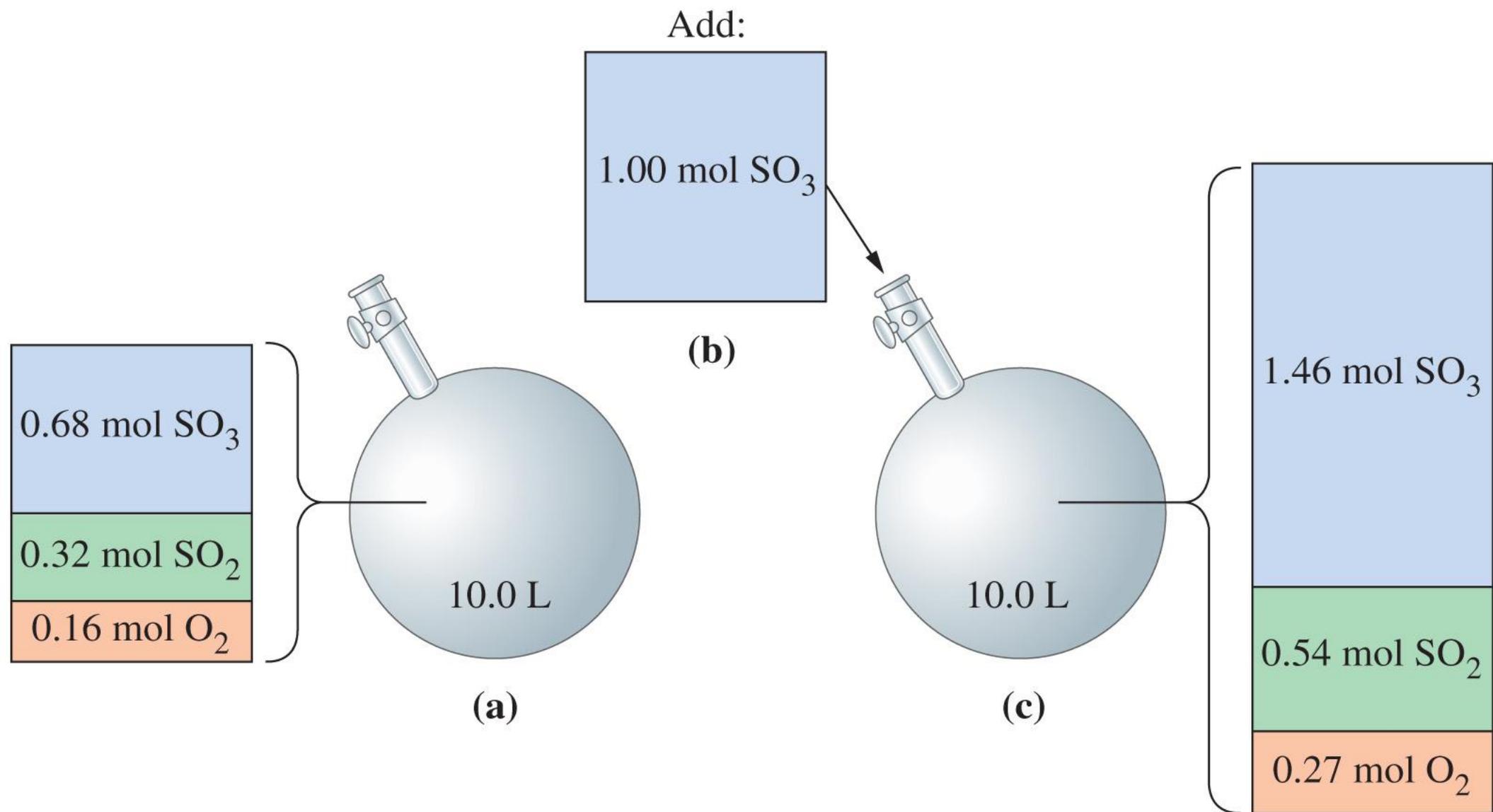
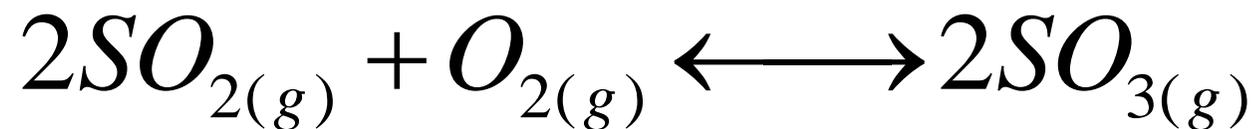


Copyright © 2007 Pearson Prentice Hall, Inc.



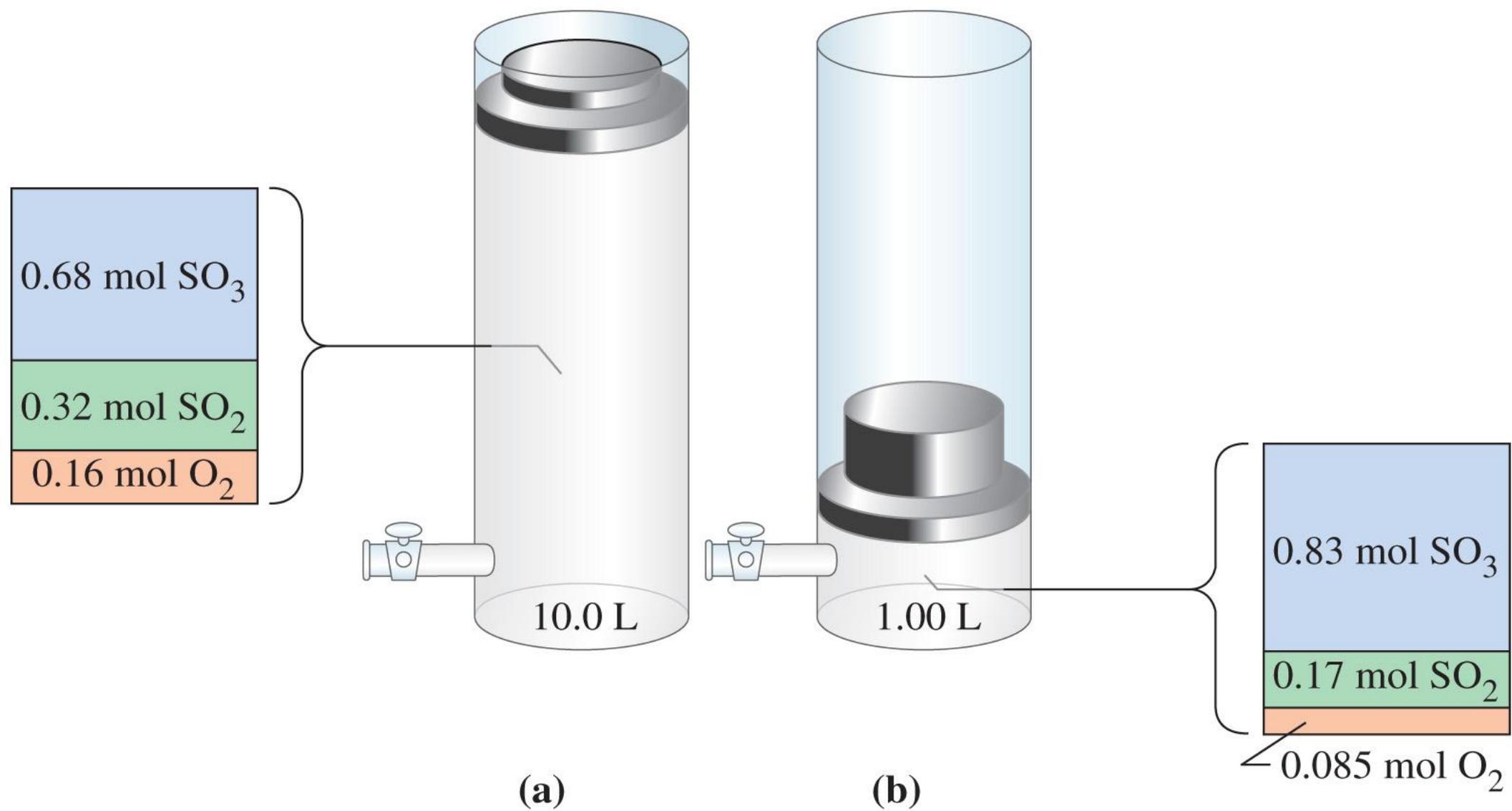
$$K_c = 2,8 * 10^2 \text{ a cierta } T$$

# Modificación de la concentración



# Modificación de la presión o el volumen

1. Añadiendo o extrayendo un reaccionante o producto gaseoso. Caso del  $\text{SO}_3$
2. Añadiendo un gas inerte a la mezcla de reacción a volumen constante. Se modifica la presión total, las presiones parciales de los reaccionantes no se alteran, no hay efecto sobre el equilibrio.
3. Modificando la presión por cambio de volumen del sistema:
  - Si disminuye el volumen: donde aumente  $n$
  - Si aumenta el volumen: donde disminuya  $n$



# Efecto de la temperatura

El aumento de la temperatura: el sistema desplaza en el sentido de la reacción endotérmica.

La disminución de la temperatura: el sistema desplaza en el sentido de la reacción exotérmica.

El principal efecto es la modificación del valor de la constante de equilibrio

# Efecto de un catalizador

La función de un catalizador es la sustitución de un camino de reacción por otro con una energía de activación menor.

Un catalizador no modifica la situación de equilibrio de una reacción reversible

# Relación entre $\Delta G$ y $\Delta G^0$

- $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$  y  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$
- Para un gas ideal el  $\Delta H$  depende sólo de la temperatura y es independiente de la presión, por tanto,  $\Delta H = \Delta H^0$ .

$$\Delta G = \Delta H^0 - T\Delta S$$

Para la expansión isotérmica de un mol de gas ideal:

$$q_{rev} = -w \Rightarrow w = RT \ln \frac{V_f}{V_i}$$

$$si \ \Delta S = \frac{q_{rev}}{T} \Rightarrow \Delta S = R \ln \frac{V_f}{V_i}$$

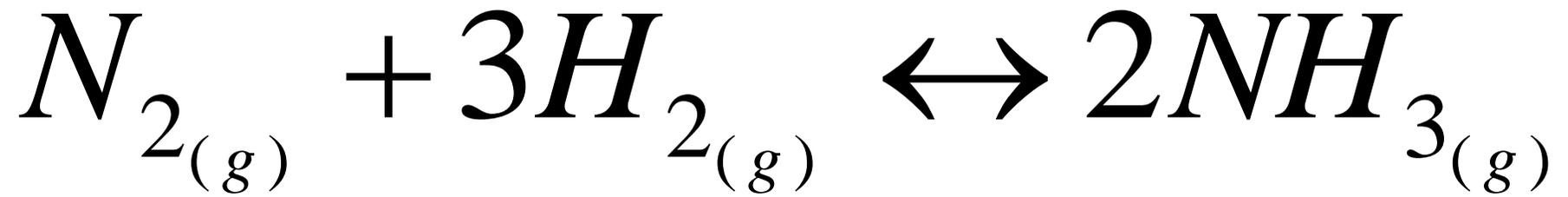
$$P = nRT \frac{1}{V} \Rightarrow \Delta S = -R \ln \frac{P_f}{P_i}$$

$$\Delta S = S_{f.} - S_i = S - S^0 = -R \ln \frac{P_f}{P_i}$$

$$S = S^0 - R \ln \frac{P_f}{P_i} \Rightarrow S = S^0 - R \ln \frac{P_f}{P^0}$$

$$S = S^0 - R \ln \frac{P_f}{P^0} \Rightarrow S = S^0 - R \ln \frac{P_f}{1}$$

$$S = S^0 - R \ln P_f$$



$$S_{NH_3} = S^0_{NH_3} - R \ln P_{NH_3}$$

$$S_{N_2} = S^0_{N_2} - R \ln P_{N_2}$$

$$S_{H_2} = S^0_{H_2} - R \ln P_{H_2}$$

$$\Delta S_{reacc} = 2S_{NH_3} - (S_{N_2} + 3S_{H_2})$$

$$S_{NH_3} = S_{NH_3}^0 - R \ln P_{NH_3}$$

$$S_{N_2} = S_{N_2}^0 - R \ln P_{N_2}$$

$$S_{H_2} = S_{H_2}^0 - R \ln P_{H_2}$$

$$\Delta S_{reacc} = 2(S_{NH_3}^0 - R \ln P_{NH_3}) - (S_{N_2}^0 - R \ln P_{N_2} + 3(S_{H_2}^0 - R \ln P_{H_2}))$$

$$\Delta S_{reacc} = 2S_{NH_3}^0 - S_{N_2}^0 - 3S_{H_2}^0 - 2R \ln P_{NH_3} + R \ln P_{N_2} + 3R \ln P_{H_2}$$

$$\Delta S_{reacc} = \Delta S_{reacc}^0 + R \ln \frac{P_{N_2} * P_{H_2}^3}{P_{NH_3}^2}$$

---

$$\Delta G = \Delta H^0 - T \Delta S$$

$$\Delta G = \Delta H^0 - T \left( \Delta S_{reacc}^0 - R \ln \frac{P_{NH_3}^2}{P_{N_2} * P_{H_2}^3} \right)$$

$$\Delta G = \Delta H^0 - T \Delta S_{reacc}^0 + RT \ln \frac{P_{NH_3}^2}{P_{N_2} * P_{H_2}^3}$$

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{P_{NH_3}^2}{P_{N_2} * P_{H_2}^3}$$

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q$$

# $\Delta G^0$ y $K_{eq}$

*En el equilibrio  $\Delta G = 0$  y  $Q = K_{eq}$*

$$0 = \Delta G^0 + RT \ln K_{eq}$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_{eq}$$

$$K_{eq} = e^{-\frac{\Delta G^0}{RT}}$$

$$K_{eq} = 10^{-\frac{\Delta G^0}{2,303 \cdot R \cdot T}}$$

# Cambio Químico

$\Delta G < 0 \Rightarrow$  *proceso espontáneo*

$\Delta G^0 < 0 \Rightarrow$  *proceso espontáneo con reactivos y productos en condiciones estándar*

$\Delta G = 0 \Rightarrow$  *en equilibrio en las condiciones indicadas*

$\Delta G^0 = 0 \Rightarrow$  *en equilibrio en las condiciones estándar para reactivos y productos*

$\Delta G > 0 \Rightarrow$  *proceso no espontáneo*

$\Delta G^0 > 0 \Rightarrow$  *proceso no espontáneo para condiciones estándar de reactivos y productos*

$\Delta G = \Delta G^0 \Rightarrow$  *cuando reactivos y productos están en condiciones estándar*

# $\Delta G^0$ $K_{eq}$ y *Temperatura*

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_{eq} \text{ y } \Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$

$$\therefore -RT \ln K_{eq} = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$

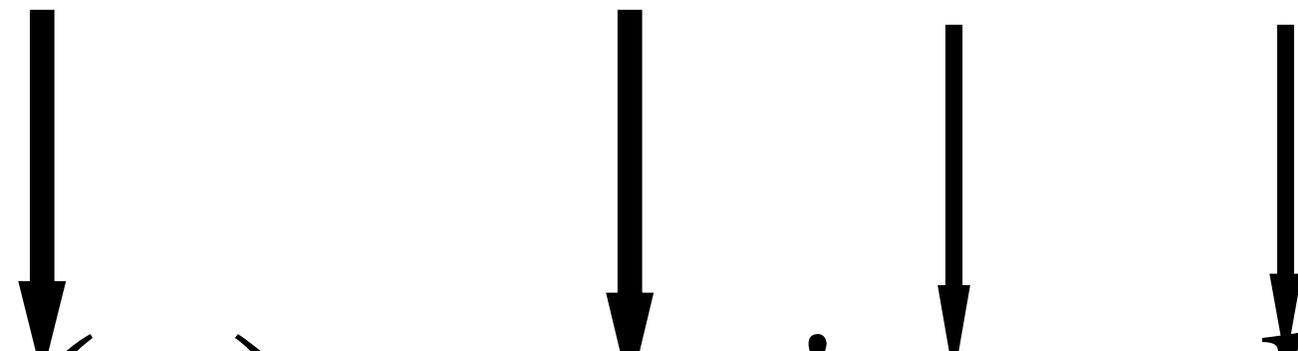
$$\ln K_{eq} = \frac{-\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R}$$

*para dos situaciones 1 y 2 :*

$$\ln \frac{K_{eq_2}}{K_{eq_1}} = \frac{\Delta H^0}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$-RT \ln K_{eq} = \Delta H^0 - T \Delta S^0$$

$$\ln K_{eq} = -\frac{\Delta H^0}{R} * \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^0}{R}$$


$$y(x) = m * x + b$$