

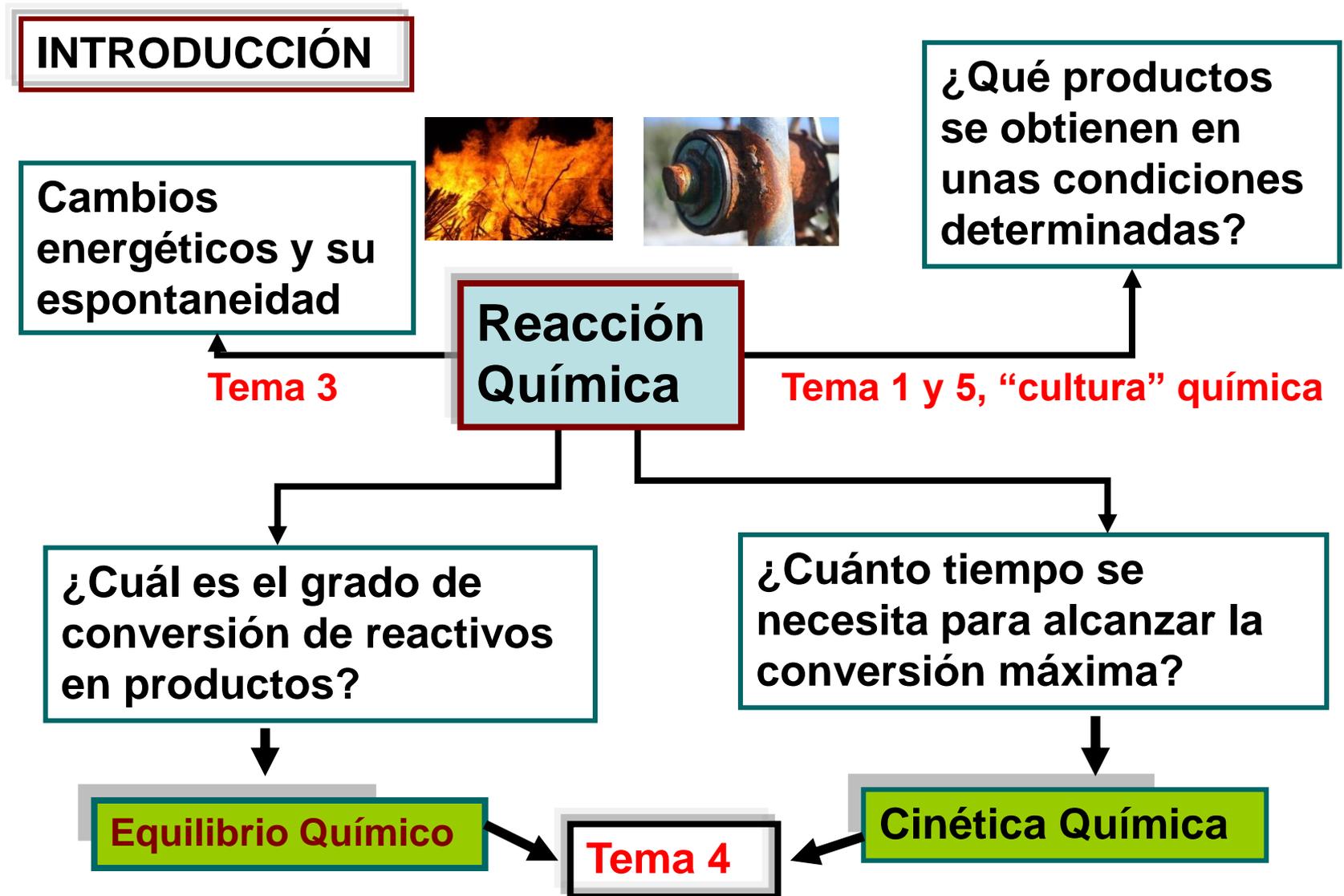
Control de procesos químicos: cinética y equilibrio

Bibliografía: Petrucci 10^a ed,
Lecciones 14 (Cinética) y **15 (Equilibrio Químico)**

- *Formas de expresar la **velocidad de reacción**.*
- *Control de la velocidad de reacción: influencia de la concentración y de la temperatura.*
- *Catálisis.*

- *Características del **Equilibrio Químico**.*
- *Constantes de equilibrio y cocientes de reacción.*
- *Control del equilibrio químico y Principio de Le Chatelier.*
- *Cálculos de equilibrio químico.*

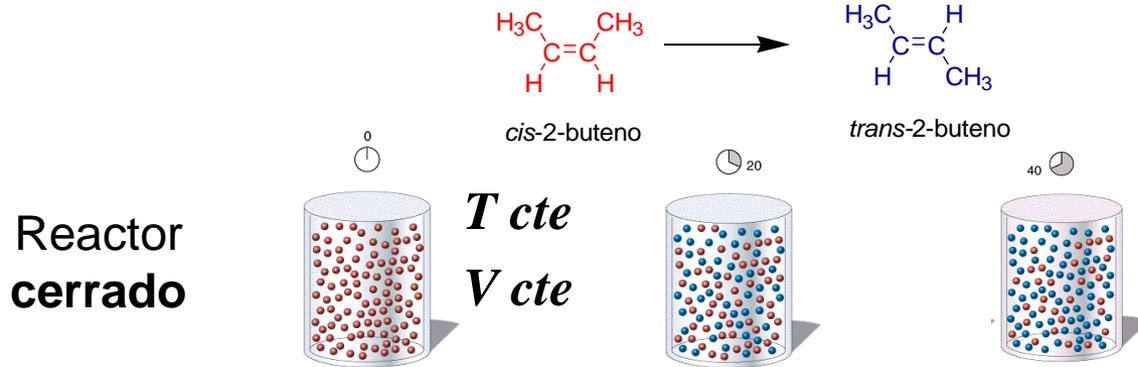
Control de procesos químicos: cinética y equilibrio



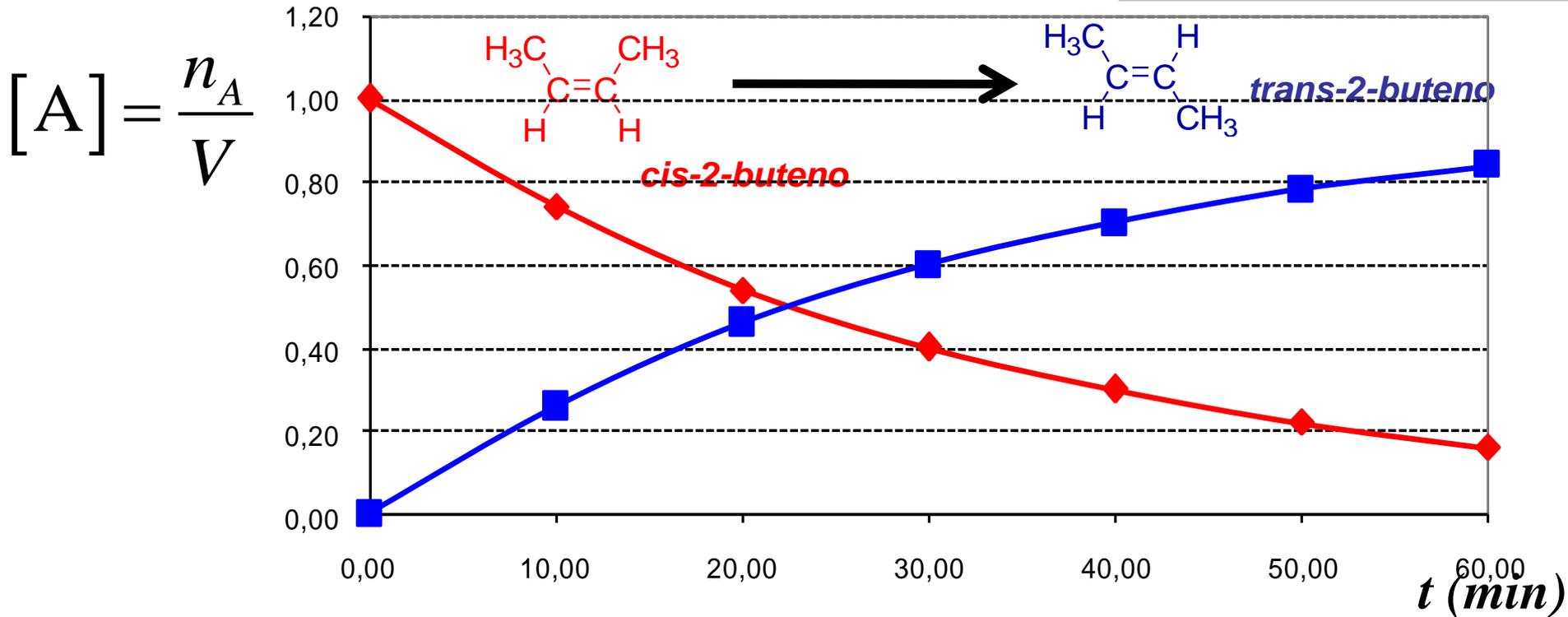
Control de procesos químicos: cinética y equilibrio

Formas de expresar la velocidad de reacción.

¿Qué cambia durante una reacción química, como $A \rightarrow B$?



La variación con el tiempo de la concentración (ej, mol/L) es una evidencia de que está ocurriendo un cambio



Control de procesos químicos: cinética y equilibrio

Formas de expresar la velocidad de reacción.

¿Cómo se define la velocidad de una reacción química?

Ecuación Química
Genérica (reacción
homogénea)



La definición de **velocidad de reacción global** debe ser independiente de la sustancia química de referencia, reactivo o producto

$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{p} \frac{d[P]}{dt} = \frac{1}{q} \frac{d[Q]}{dt} = \dots$$

Velocidad global de reacción > 0

Coefficientes estequiométricos

Molaridad

$$[A] = \frac{n_A}{V} = \frac{\text{moles de A}}{\text{volumen en l}}$$

Velocidad específica de producción de Q

Unidades de la velocidad de reacción:

$$v [=] \frac{M}{s} \equiv \frac{mol}{L s}$$

Control de procesos químicos: cinética y equilibrio

Formas de expresar la velocidad de reacción.

¿Qué diferencia hay entre la **v global** de la reacción y la **v específica de consumo o producción de una sustancia**?

Ejemplo: Expresa la velocidad de reacción en términos del cambio de concentración de cada uno de los reactivos y productos para la descomposición del agua oxigenada (H_2O_2) en agua y oxígeno.

Si el agua oxigenada se **descompone** a una velocidad de $1.7 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}\cdot\text{s}$, ¿a qué velocidad crece la concentración de O_2 ?

Solución:



$$v = -\frac{1}{2} \left(\frac{d[H_2O_2]}{dt} \right) = \frac{1}{2} \left(\frac{d[H_2O]}{dt} \right) = \left(\frac{d[O_2]}{dt} \right)$$

Y podemos relacionar las **velocidades específicas** del siguiente modo:

$$\left(\frac{d[O_2]}{dt} \right) = -\frac{1}{2} \left(\frac{d[H_2O_2]}{dt} \right) = -\frac{1}{2} \left(-1.7 \cdot 10^{-3} \text{ Ms}^{-1} \right) = 8.5 \cdot 10^{-4} \text{ Ms}^{-1}$$

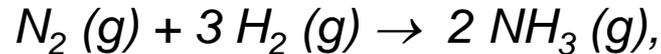
Control de procesos químicos: cinética y equilibrio

Formas de expresar la velocidad de reacción.

¿Qué diferencia hay entre la **v global** de la reacción y la **v específica de consumo o producción de una sustancia**?

Problema (en la serie):

(a) Expresa la **velocidad de reacción global** en términos del cambio de concentración de cada uno de los reactivos y productos para la reacción directa de síntesis de amoníaco.



(b) Escribe la **velocidad de formación de amoníaco** en función de la **velocidad de consumo de hidrógeno**.

Solución:

$$(a) \quad v_{\text{global}} = -\frac{d[N_2]}{dt} = -\frac{1}{3} \frac{d[N_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[NH_3]}{dt}$$

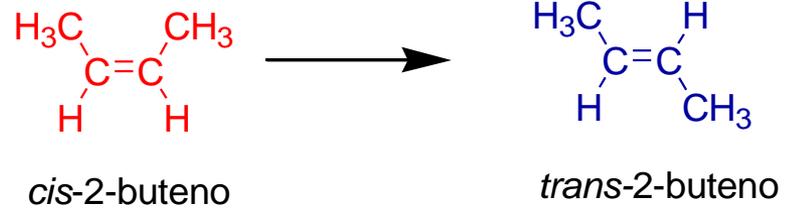
$$(b) \quad \frac{d[NH_3]}{dt} = -\frac{2}{3} \frac{d[N_2]}{dt} \quad v_{\text{producción de } NH_3} = \frac{2}{3} v_{\text{consumo de } H_2}$$

Control de procesos químicos: cinética y equilibrio

Formas de expresar la velocidad de reacción.

¿Cómo se mide la v de una reacción?

(1) midiendo la concentración de un reactivo o producto frente al tiempo



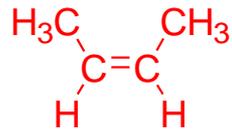
Datos Cinéticos

(2) ...determinando el cociente incremental (v promedio)...

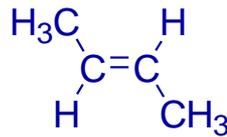
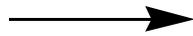
t (min)	$[cis - C_4H_8]$ (M)	$\Delta [cis - C_4H_8]$ (M)	$-\frac{\Delta [cis - C_4H_8]}{\Delta t}$ (M/min)
0	1.00	0.0	0.0
10	0.74	-0.26	0.026
20	0.54	-0.20	0.020
30	0.40	-0.14	0.014
40	0.30	-0.10	0.010
50	0.22	-0.08	0.008
60	0.16	-0.06	0.006

Control de procesos químicos: cinética y equilibrio

¿Cómo se mide la v de una reacción?

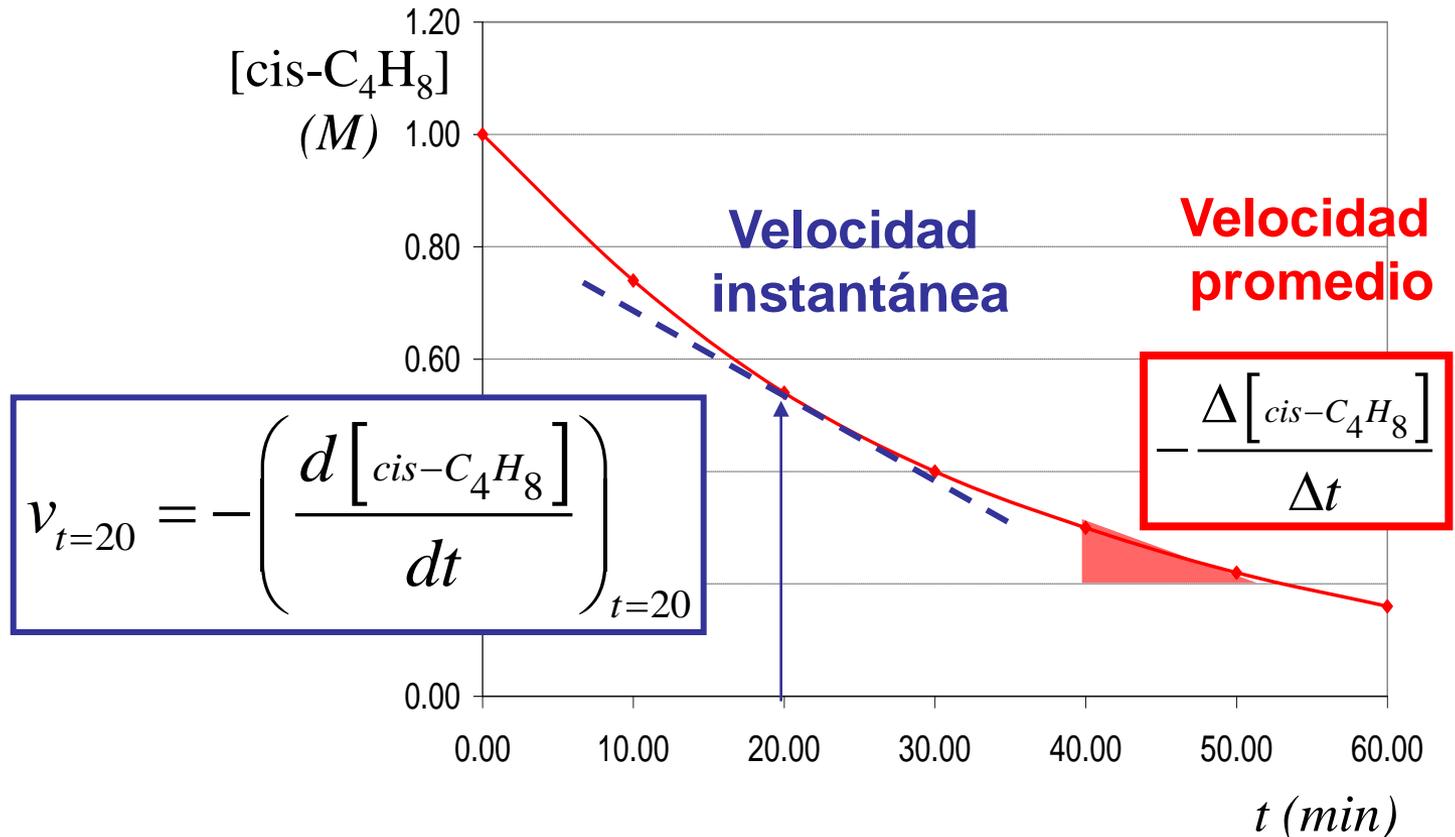


cis-2-buteno



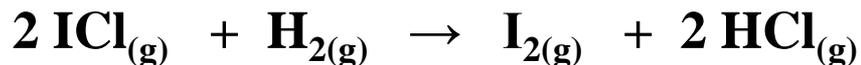
trans-2-buteno

... y **(3)** determinando la derivada en cada instante (v instantánea).



Control de procesos químicos: cinética y equilibrio

Problema (en la serie): Se obtuvieron los siguientes datos cinéticos a 230 °C para la reacción de intercambio:

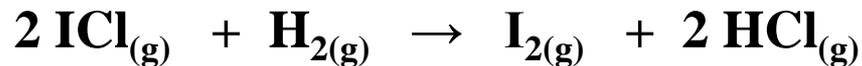


(a) Obtén la $[\text{H}_2]$ en función de t **(b)** Obtén la velocidad media durante la reacción con los datos de $[\text{H}_2]$ **(c)** ¿Por qué crees que la velocidad media cambia a medida que avanza la reacción?

$[\text{ICl}]$ (M)	$[\text{H}_2]$ (M)	Tiempo t (s)
2.000	1.000	0.00
1.052		2.00
0.748		4.00
0.586		6.00
0.484		8.00
0.412		10.00

Control de procesos químicos: cinética y equilibrio

Problema (en la serie): Se obtuvieron los siguientes datos cinéticos a 230 °C para la reacción de intercambio:



(a) Obtén la $[\text{H}_2]$ en función de t (b) Obtén la velocidad media durante la reacción con los datos de $[\text{H}_2]$ (c) ¿Por qué crees que la velocidad media cambia a medida que avanza la reacción?

Solución:

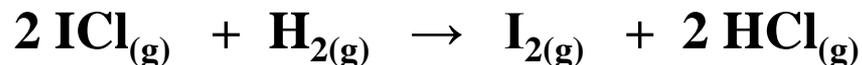
$[\text{ICl}]$ (M)	$[\text{H}_2]$ (M)	Tiempo t (s)
2.000	1.000	0.00
1.052	0.526	2.00
0.748	0.374	4.00
0.586	0.293	6.00
0.484	0.242	8.00
0.412	0.206	10.00

(a) La concentración de H_2 es función de la concentración de ICl

$$[\text{H}_2] = [\text{H}_2]_0 - \frac{[\text{ICl}]_0 - [\text{ICl}]}{2}$$

Control de procesos químicos: cinética y equilibrio

Problema (en la serie): Se obtuvieron los siguientes datos cinéticos a 230 °C para la reacción de intercambio:



(a) Obtén la $[\text{H}_2]$ en función de t (b) Obtén la velocidad media durante la reacción con los datos de $[\text{H}_2]$ (c) ¿Por qué crees que la velocidad media cambia a medida que avanza la reacción?

Solución: (b) y (c) La velocidad de reacción promedio *depende* del tiempo (por tanto, de la concentración)

$[\text{ICl}]$ (M)	$[\text{H}_2]$ (M)	Tiempo t (s)	$\Delta[\text{H}_2]$	$-\frac{\Delta[\text{H}_2]}{\Delta t}$
2.000	1.000	0.00	—	—
1.052	0.526	2.00	-0.474	0.237
0.748	0.374	4.00	-0.152	0.076
0.586	0.293	6.00	-0.081	0.0405
0.484	0.242	8.00	-0.051	0.0255
0.412	0.206	10.00	-0.036	0.018

Control de procesos químicos: cinética y equilibrio

Control de la velocidad de reacción.

¿Qué factores influyen en la v de una reacción?

- **Concentración de los reactivos (y presión parcial y total en reacciones con gases):** a mayor [reactivos], más colisiones y más v .
- **Temperatura:** a mayor T , mayor número de colisiones reactivas: cada 10K de ΔT , v se duplica.
- **Catalizadores (homo o heterogéneas o enzimáticas):** pueden acelerar (o retardar si son inhibidores) sin participar en la reacción neta, pero alterando la E_a
- **La naturaleza de los reactivos:** las reacciones son más rápidas entre gases o en disolución que entre sólidos.
- **La superficie (en reacciones heterogéneas)**
- **La radiación electromagnética (en reacciones fotoquímicas) o la corriente eléctrica (reac.electroquímicas)**

Control de procesos químicos: cinética y equilibrio

Control de la velocidad de reacción.

El efecto de la Concentración de los reactivos y de la Temperatura está contenido en la Ecuación o Ley de velocidad

La *experiencia* dice que la relación existente entre dichos parámetros para una reacción tal como $aA + bB \rightarrow \text{Productos}$ tiene la forma:

$$v = k(T) [A]^n [B]^m \dots$$

Órdenes parciales de reacción

Constante de velocidad específica
(lleva el efecto de T, según la ley de Arrhenius. Tiene unidades)

Orden global de reacción

$$(n + m + \dots)$$

Los **órdenes parciales de reacción** n, m, \dots deben determinarse **empíricamente**, es decir, **no tienen relación** general con los coef. estequiométricos a, b, \dots

Control de procesos químicos: cinética y equilibrio

Control de la velocidad de reacción.

Ejemplo: Determina el **orden global** para la siguiente reacción y **las unidades de la constante cinética** correspondiente.



Solución:

Ley cinética

$$v = k [\text{NO}_2]^1 [\text{F}_2]^1 \rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \text{Primer orden en } [\text{NO}_2] \\ \text{Primer orden en } [\text{F}_2] \\ \text{Orden global} = 2 \end{array} \right.$$

Análisis dimensional en términos de unidades:

$$\frac{M}{s} [=] k \cdot M \cdot M \quad \rightarrow \quad k [=] \frac{M}{s M^2} = M^{-1} s^{-1} = \frac{L}{mol s}$$

Control de procesos químicos: cinética y equilibrio

Control de la velocidad de reacción.

Problema (en la serie): Determina el **orden global** para la siguiente reacción y **las unidades de la constante cinética** correspondiente.

(a) $\text{CHCl}_{3(g)} + \text{Cl}_{2(g)} \rightarrow \text{CCl}_{4(g)} + \text{HCl}_{(g)}$	$v = k [\text{CHCl}_3][\text{Cl}_2]^{1/2}$
(b) $2 \text{N}_2\text{O}_{5(g)} \rightarrow 4 \text{NO}_{2(g)} + \text{O}_{2(g)}$	$r = k [\text{N}_2\text{O}_5]$

Solución: (a) orden global= $1 + \frac{1}{2}$; $\text{M}^{-1/2} \text{s}^{-1}$
(b) orden global= 1; s^{-1}

Control de procesos químicos: cinética y equilibrio

Control de la velocidad de reacción.

Ejemplo: ley de velocidad de primer orden

La Ley empírica general de velocidad



$$v = k [A]^n [B]^m \dots$$

Para el caso muy simple de reacciones de primer orden del tipo



es una ecuación diferencial
de orden 1:

la **velocidad instantánea**

es directamente proporcional a la
concentración de reactivo.


$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]$$

Control de procesos químicos: cinética y equilibrio

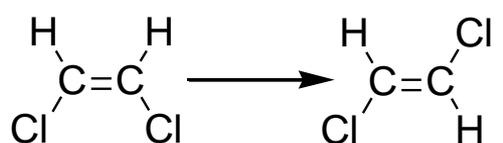
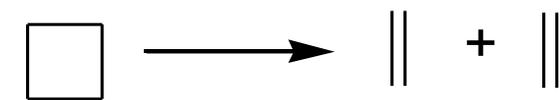
Control de la velocidad de reacción.

Ejemplo: ley de velocidad de primer orden

Las Reacciones de isomerización o descomposición

son Ejemplos de reacciones de primer orden



Ejemplo	k en s^{-1} (a 1000 °C)
$\text{CO}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{O}$	$1.8 \cdot 10^{-13}$
	$3.3 \cdot 10^3$
	83

¡En la velocidad de reacción influye la naturaleza química de los reactivos!

¡Las velocidades varían en un amplio intervalo!

Control de procesos químicos: cinética y equilibrio

Control de la velocidad de reacción.

Ejemplo: integración de la ley de velocidad de primer orden

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]$$

$$\int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{d[A]}{[A]} = -\int_0^t k dt \Rightarrow \ln [A]_t = \ln [A]_0 - kt$$

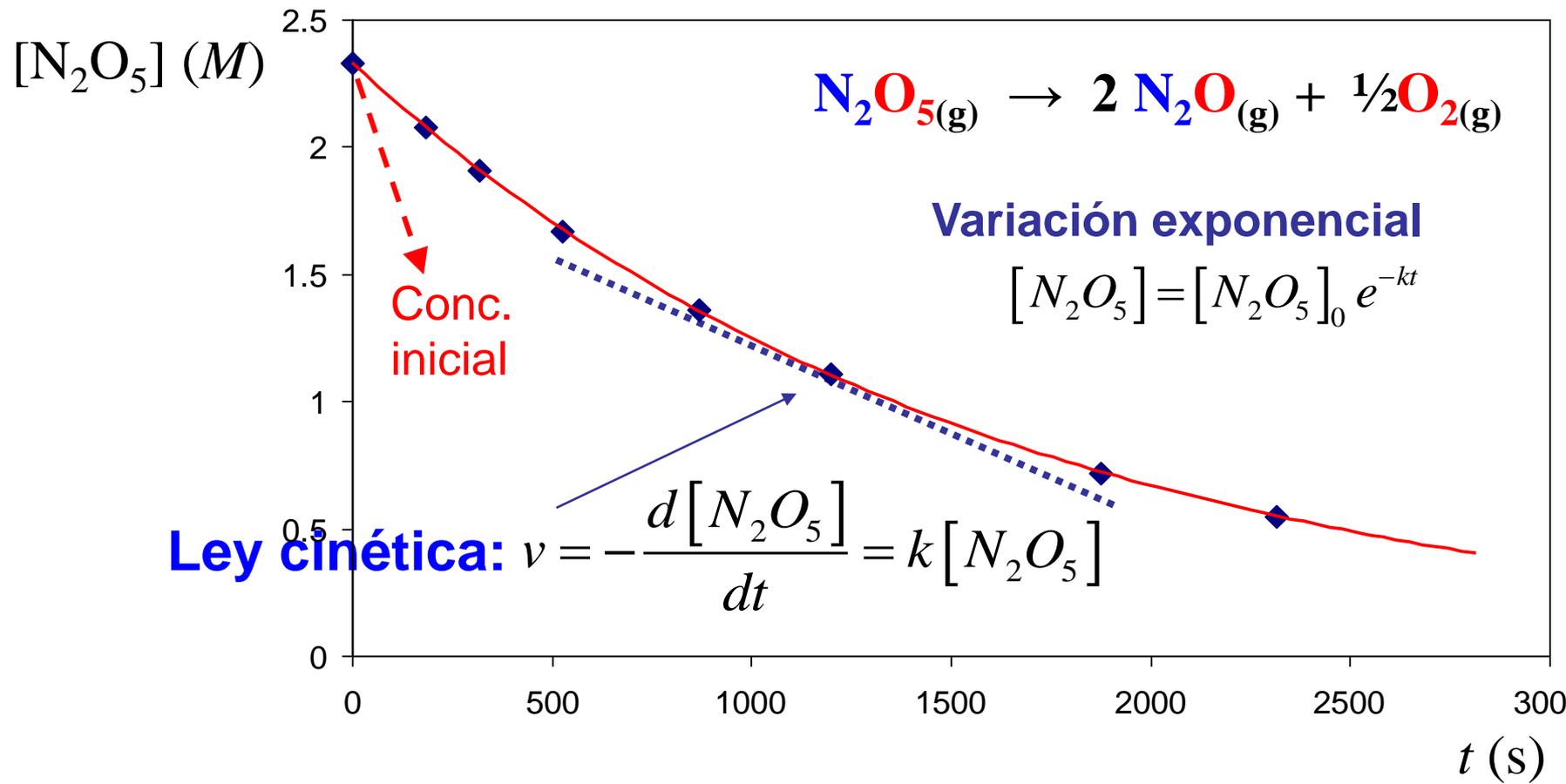
$$[A] = [A]_0 e^{-kt}$$

Caída exponencial de la concentración de reactivo a lo largo del tiempo

Control de procesos químicos: cinética y equilibrio

Control de la velocidad de reacción.

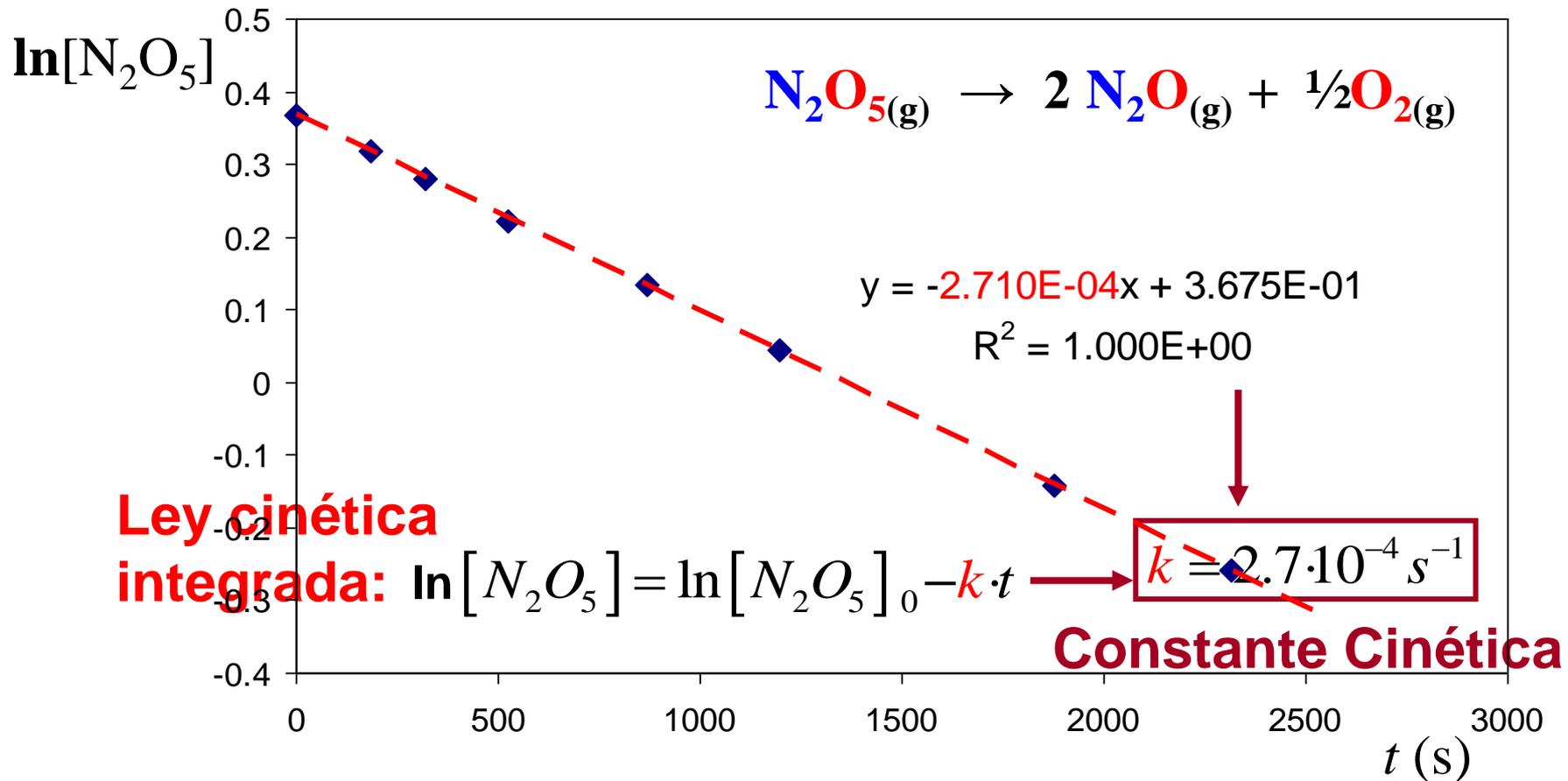
Ejemplo: integración de la ley de velocidad de primer orden



Control de procesos químicos: cinética y equilibrio

Control de la velocidad de reacción.

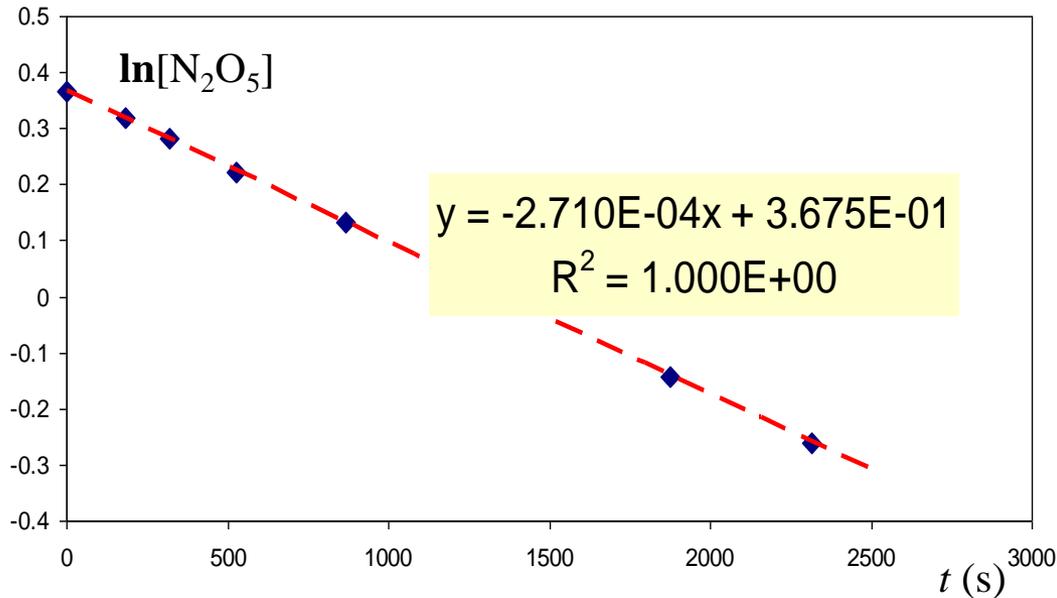
Ejemplo: linearización de la forma integrada



Control de procesos químicos: cinética y equilibrio

Control de la velocidad de reacción.

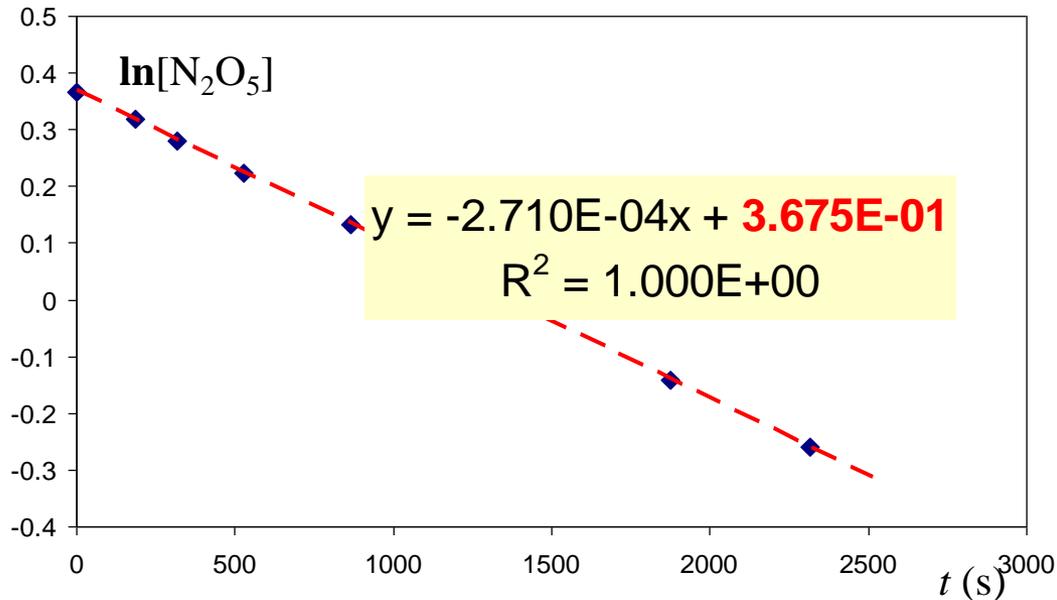
Ejemplo (en la serie): Haciendo uso de su ley cinética integrada, averigua la concentración de N_2O_5 al cabo de una hora de reacción.



Control de procesos químicos: cinética y equilibrio

Control de la velocidad de reacción.

Ejemplo (en la serie): Haciendo uso de su ley cinética integrada, averigua la concentración de N_2O_5 al cabo de una hora de reacción.



1º) *Determinación de la concentración **inicial***

$$\ln[N_2O_5] = \ln[N_2O_5]_0 - k \cdot t$$

$$\ln[N_2O_5]_0 = 0.367$$

$$[N_2O_5]_0 = e^{0.367} = 1.44M$$

2º) *Identificación de k y Aplicación de la Ley cinética en su forma integrada:*

$$[N_2O_5] = [N_2O_5]_0 e^{-kt} = 1.44M \cdot \exp(-2.71 \cdot 10^{-4} s^{-1} \cdot 3600s) = 0.542M$$

La conc. inicial se redujo en un 62%

Control de procesos químicos: cinética y equilibrio

Control de la velocidad de reacción.

Una alternativa para caracterizar la velocidad de una reacción es el **Tiempo de semirreacción**: tiempo que tarda la reacción en reducir a la mitad la concentración inicial del reactivo.

Por ejemplo, para el caso de reacciones de primer orden, el tiempo de semirreacción no depende de la concentración inicial:



$$\ln [A] = \ln [A]_0 - k_A t$$

$$\begin{array}{l} t = 0 \Rightarrow \text{Concentración: } [A]_0 \\ t_{1/2} \Rightarrow \text{Concentración: } \frac{1}{2} [A]_0 \end{array} \longrightarrow \ln \frac{[A]_0}{2} = \ln [A]_0 - k_A \left(t_{1/2} \right)$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_A} = \frac{0.693}{k_A}$$

Control de procesos químicos: cinética y equilibrio

Control de la velocidad de reacción.

El efecto de la Temperatura está contenido en la Ley de Arrhenius

Factor pre-exponencial

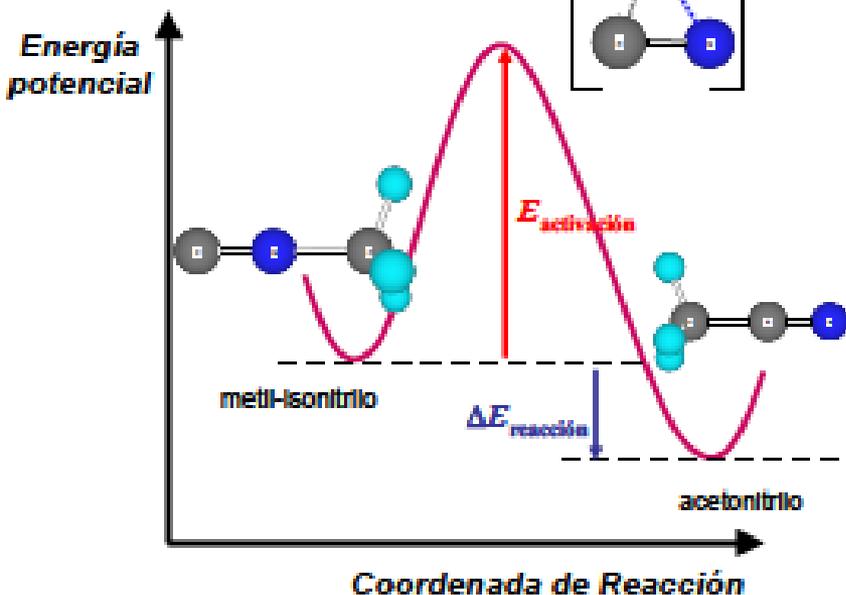
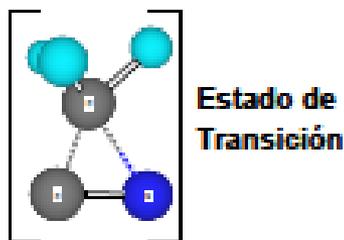
siempre positivo, incluye factores como la orientación eficaz del choque

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

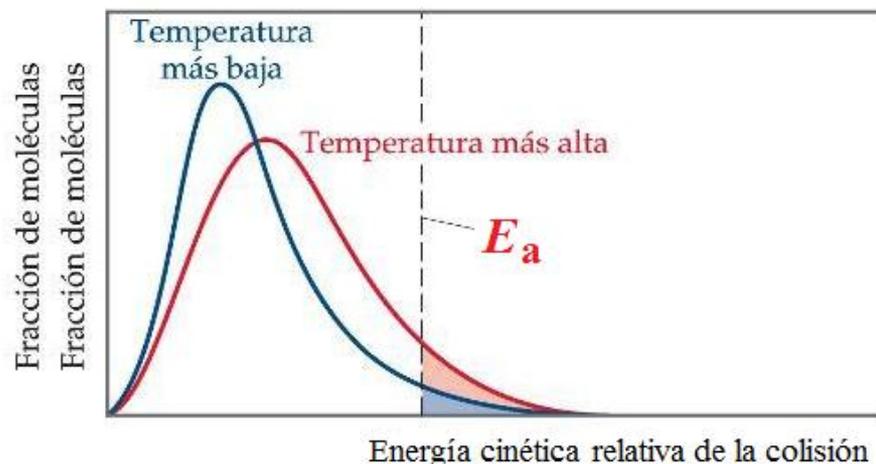
Energía de activación: energía cinética mínima que la colisión entre moléculas de reactivos debe tener para poder convertirse en productos

$$R = 8.3145 \frac{J}{Kmol}$$

Diagramas cinéticos:



¡La v aumenta con la T : hay más colisiones de alta energía!



Control de procesos químicos: cinética y equilibrio

Control de la velocidad de reacción.

Linearización de la ecuación de Arrhenius: ejemplo de Ajuste de datos $k(T)$ para la isomerización del metil-nitrilo

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad \ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T}\right)$$

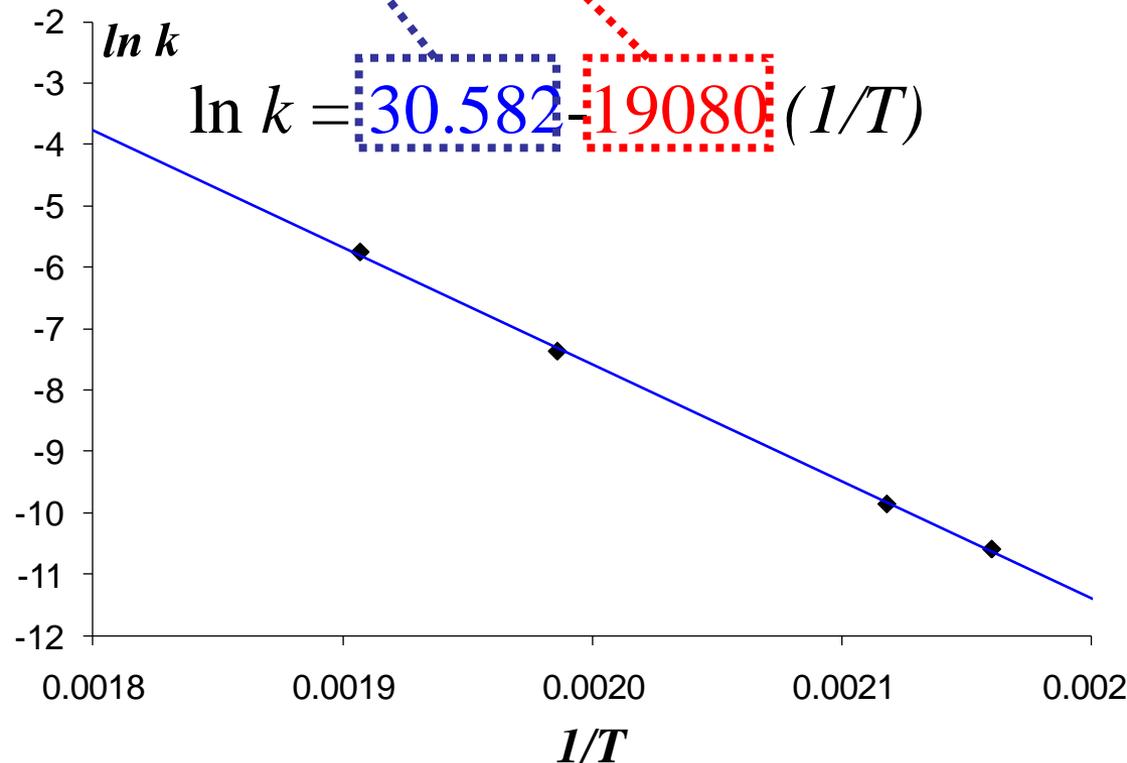
Identificando:

$$E_a = R \cdot 19080 K = 158.64 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$\ln A = 30.582$$

$$A = e^{30.582} = 1.912 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$$

Unidades de k



Control de procesos químicos: cinética y equilibrio

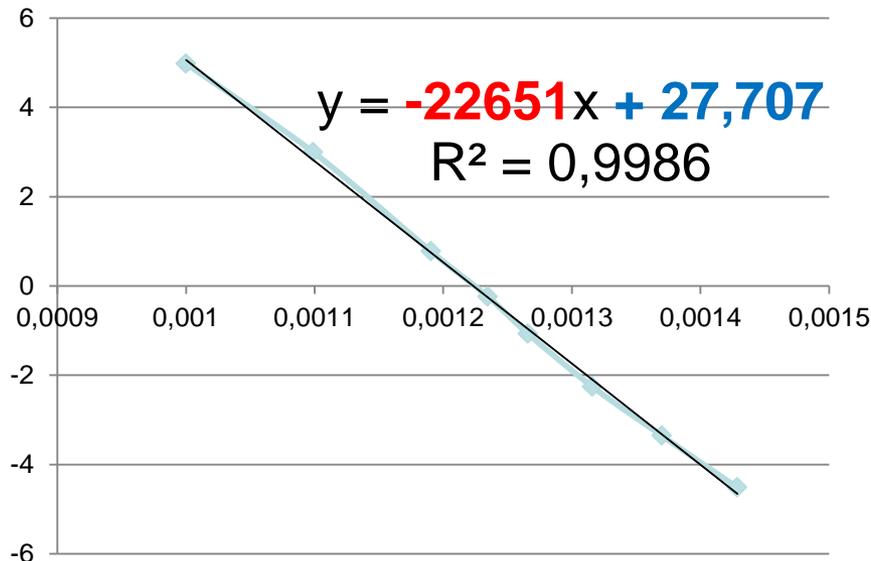
Control de la velocidad de reacción.

Problema (en la serie): Determina el valor de A y de E_a para la reacción de descomposición del acetaldehído (CH_3CHO) a partir de las medidas de las constantes de velocidad a distintas temperaturas

T / K	700	730	760	790	810	840	910	1000
$k / \text{mol}^{-1} \text{L s}^{-1}$	0,011	0,035	0,105	0,343	0,789	2,17	20	145

Solución:

$1/T \text{ (1/K)}$	0,00142857	0,00136986	0,00131579	0,00126582	0,00123457	0,00119048	0,0010989	0,001
$\ln k$	-4,50986001	-3,35240722	-2,25379493	-1,07002483	-0,23698896	0,77472717	2,99573227	4,976733742



$$E_a = 188 \text{ KJ/mol}$$

$$A = 1,08\text{E}+12 \text{ mol}^{-1} \text{L s}^{-1}$$

Control de procesos químicos: cinética y equilibrio

Control de la velocidad de reacción.

Problema (en la serie) : A temperatura ambiente de 20°C la leche se pone agria en 64 h aproximadamente. En un frigorífico a 3°C se puede guardar la leche sin estropearse un tiempo **tres veces mayor**.

(a) Estima la **energía de activación** para la reacción causante de agriar la leche.

(b) ¿Cuánto tiempo tardaría la leche en estropearse a 40°C ?

Dato: $R = 8.3145\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Solución:

(a) No importa cuál sea la reacción $\text{Re} \rightarrow \text{Pr}$, se cumplirá la ley cinética ($v = k[\text{Re}]^n$), la ley de Arrhenius ($k = Ae^{-E_a/RT}$) y la definición de velocidad (media) como inversa del tiempo ($v = -\Delta[\text{Re}] / \Delta t$). Aplicando esto a 20°C y a 3°C

$$\left. \begin{array}{l} T_1=20^{\circ}\text{C} \quad v_1 \propto \frac{1}{\Delta t_1} \propto k_1 = Ae^{-\frac{E_a}{RT_1}} \\ T_2=3^{\circ}\text{C} \quad v_2 \propto \frac{1}{\Delta t_2} \propto k_2 = Ae^{-\frac{E_a}{RT_2}} \end{array} \right\} \frac{\Delta t_1}{\Delta t_2} = e^{-\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)}$$

$$E_a = \frac{\ln \frac{\Delta t_2}{\Delta t_1}}{\frac{1}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)} = \frac{\ln \frac{3\Delta t_1}{\Delta t_1}}{8.3145\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} \left(\frac{1}{276.15\text{ K}} - \frac{1}{293.15\text{ K}}\right)} = 43.5\text{ kJ/mol}$$

Control de procesos químicos: cinética y equilibrio

Control de la velocidad de reacción.

Problema (en la serie) : A temperatura ambiente de 20°C la leche se pone agria en 64 h aproximadamente. En un frigorífico a 3°C se puede guardar la leche sin estropearse un tiempo tres veces mayor.

(a) Estima la **energía de activación** para la reacción causante de agriar la leche.

(b) ¿Cuánto tiempo tardaría la leche en estropearse a 40°C ?

Dato: $R = 8.3145 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Solución:

(b) Si ahora comparamos los datos (1) a 20°C (o a 4°C) con la situación (3) a $T_3 = 40^{\circ}\text{C}$

$$\frac{\Delta t_1}{\Delta t_3} = e^{-\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_3} - \frac{1}{T_1} \right)} \quad \frac{\Delta t_1}{\Delta t_3} = e^{-\frac{43500 \text{ J/mol}}{8.3145 \text{ J/(K mol)}} \left(\frac{1}{313.15 \text{ K}} - \frac{1}{293.15 \text{ K}} \right)} = 3.13$$

$$\Delta t_3 = \frac{\Delta t_1}{3.13} = \frac{64 \text{ h}}{3.13} = 20.4 \text{ h}$$

Control de procesos químicos: cinética y equilibrio

Control de la velocidad de reacción.

Problema (en la serie) : Para una reacción bioquímica con $E_a = 35 \text{ kJ/mol}$, ¿qué descenso se produce en su velocidad de reacción al disminuir la temperatura desde 37°C hasta 4°C ? Dato: $R = 8.3145 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Solución:

$$\left. \begin{array}{l} 37^\circ\text{C} \quad v_1 \propto k_1 = Ae^{-\frac{E_a}{RT_1}} \\ 4^\circ\text{C} \quad v_2 \propto k_2 = Ae^{-\frac{E_a}{RT_2}} \end{array} \right\} \frac{v_1}{v_2} = \frac{k_1}{k_2} = e^{-\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)}$$

Relación ctes cinéticas

$$\frac{k_1}{k_2} = \exp\left(-\frac{35 \cdot 10^3 \frac{\text{J}}{\text{mol}}}{8.3145 \frac{\text{J}}{\text{K mol}} \left(\frac{1}{310} - \frac{1}{277}\right) \frac{1}{\text{K}}}\right)$$

$$\frac{k_1}{k_2} = e^{1.62} = 5$$

**Decremento en la
velocidad de reacción**

Control de procesos químicos: cinética y equilibrio

Control de la velocidad de reacción.

Problema (en la serie): (a) Halla la temperatura dentro de una olla a **2 atm**. El calor del vaporización del agua es **40.7 kJ/mol** **(b)** Estima cuánto más rápida es la **cocción de un alimento** dentro de una olla a 2 atm respecto de la cocción en cazuela abierta a nivel del mar. Supón una energía de activación típica de **$E_a = 50 \text{ kJ/mol}$** .

Solución: (a) Usamos la ecuación de **Clausius-Clapeyron**

$$\ln\left(\frac{P_1}{P_2}\right) = -\frac{\Delta H_{vap}}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

Si $P_1 = 1 \text{ atm} = 760 \text{ torr}$, sabemos que
 $T_1 = T_{eb,1} = 100^\circ\text{C} = 373.15 \text{ K}$

Para $P_2 = 2.0 \text{ atm}$ encontramos que
 $T_2 = T_{eb,2} = 394 \text{ K} = 121^\circ\text{C}$

(b) Usamos la ecuación de **Arrhenius**

$$v_2 \propto \frac{1}{\Delta t_2} \propto k_2 = Ae^{-\frac{E_a}{RT_2}}$$

$$\frac{\Delta t_2}{\Delta t_1} = e^{-\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)}$$

$$v_1 \propto \frac{1}{\Delta t_1} \propto k_1 = Ae^{-\frac{E_a}{RT_1}}$$

¡ a 121°C dentro de la olla la velocidad es 2.3 veces más rápida que a 100°C en cazuela abierta a 1 atm. O el tiempo en la olla es **0.43** veces el de la cazuela !

Control de procesos químicos: cinética y equilibrio

Control de la velocidad de reacción.

Catalizadores

Catalizador es una sustancia que participa en una reacción química y tiene estas propiedades (idealmente):

- **modifica la v de reacción** (o el tiempo del proceso). La puede acelerar (catalizador positivo) o retardar (catalizador negativo o **inhibidor**).
- nunca altera el producto final obtenido de una reacción química, ni su cantidad, ni el calor de reacción.
- **no** existe **consumo neto** de catalizador, lo que se consume en ciertas etapas se recupera en otras.
- son mejores si actúan **específicamente**: cada catalizador debe actuar sobre una reacción concreta y no sobre otras.

Control de procesos químicos: cinética y equilibrio

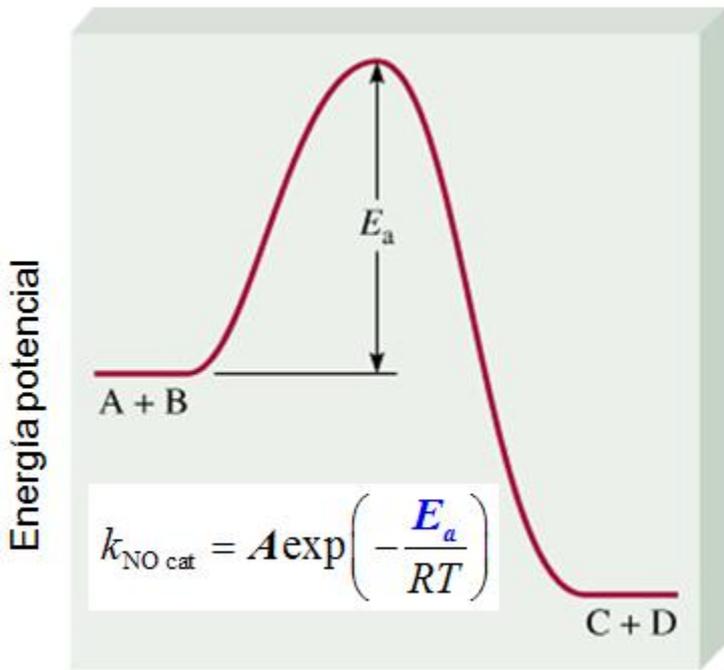
Control de la velocidad de reacción.

Los catalizadores modifican la E_a en la expresión de k

La presencia de un **catalizador positivo** en un medio de reacción **disminuye la energía de activación** y, por tanto, **aumenta la velocidad de reacción**

T cte.

Sin catálisis



Coordenada de reacción

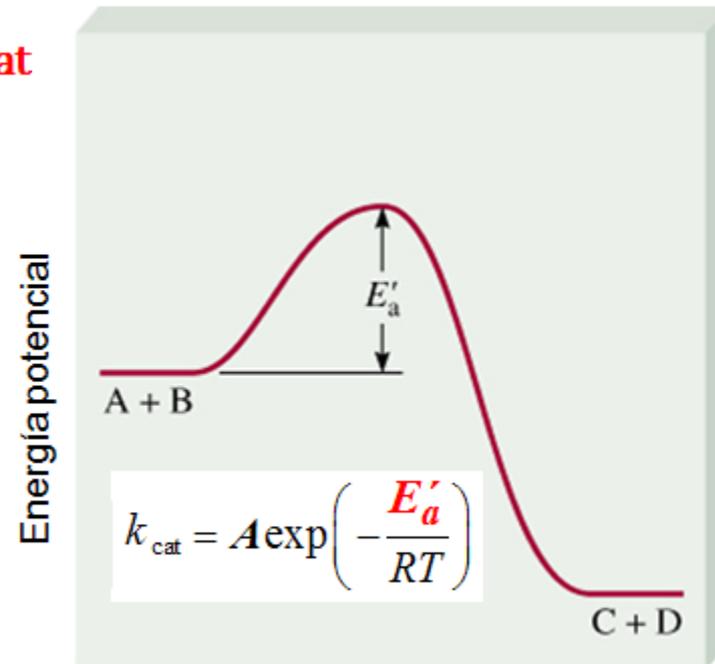
Catálisis Positiva

$$k_{\text{NO Cat}} \ll k_{\text{cat}}$$

$$E_a \gg E'_a$$

T cte.

Con catálisis



Coordenada de reacción

Control de procesos químicos: cinética y equilibrio

Control de la velocidad de reacción.

Problema (en la serie): Un catalizador disminuye la energía de activación de una reacción en 5.0 kJ/mol , ¿cuánto más rápida irá la reacción catalizada que la no catalizada si ambas ocurren a **25 °C**? Dato: $R = 8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

Solución:

$$\left. \begin{array}{l} \text{Con catálisis } v_1 \propto k_1 = Ae^{-\frac{E_{a,1}}{RT}} \\ \text{Sin catálisis } v_2 \propto k_2 = Ae^{-\frac{E_{a,2}}{RT}} \end{array} \right\} \frac{v_1}{v_2} = \frac{k_1}{k_2} = e^{-\frac{(E_{a,1}-E_{a,2})}{RT}}$$

Cociente de constantes cinéticas

$$\frac{k_1}{k_2} = \exp\left(-\frac{-5.0 \cdot 10^3 \frac{\text{J}}{\text{mol}}}{8.3145 \frac{\text{J}}{\text{K mol}} 298\text{K}}\right) = e^{2.0} = \mathbf{7.5}$$

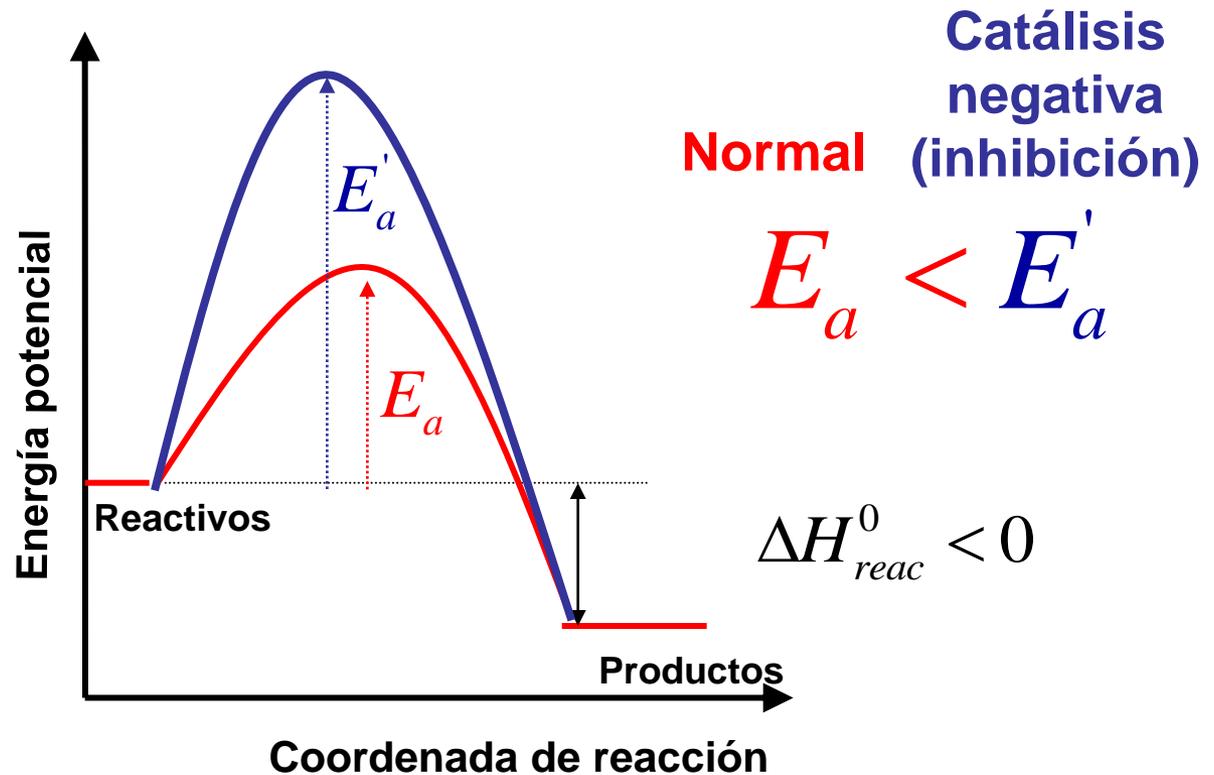
La reacción con catálisis es unas 8 veces más rápida

Control de procesos químicos: cinética y equilibrio

Control de la velocidad de reacción.

Problema (en la serie): Construye un diagrama cinético de coordenada de reacción para un **proceso exotérmico con catálisis negativa**.

Solución:



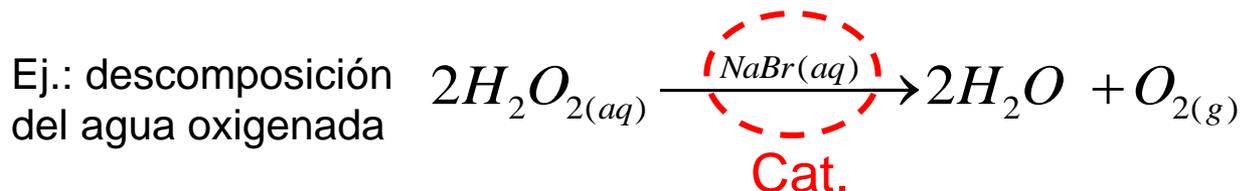
Control de procesos químicos: cinética y equilibrio

Control de la velocidad de reacción.

Tipos de Catálisis

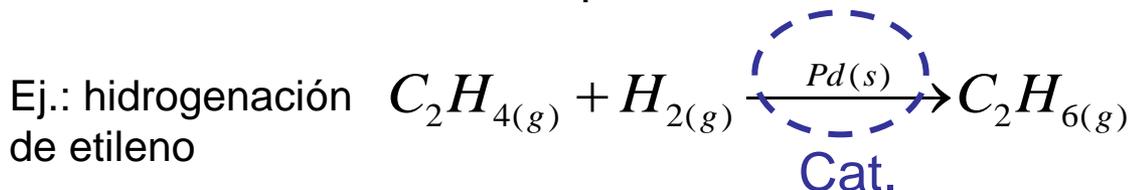
Homogénea

El catalizador está en la misma fase que los reactivos y se une transitoriamente a los mismos para dar intermedios de reacción



Heterogénea

El catalizador es típicamente un metal de transición y los reactivos están en fase gas. La catálisis se produce sobre la superficie de los metales



Enzimática

El catalizador es una proteína que se une específicamente a los reactivos dándoles una orientación adecuada y estabilizando al estado de transición.

Ej.: hidrólisis de oligosacáridos



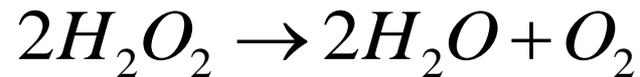
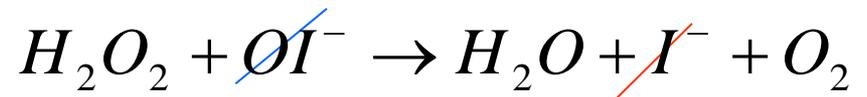
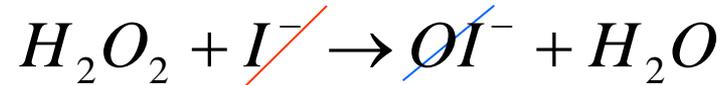
Ejemplo de Catálisis Homogénea:

La reacción de descomposición del agua oxigenada, que es una reacción lenta, es catalizada por la presencia del **ión yoduro**.



Reacción no catalizada

Muy lenta

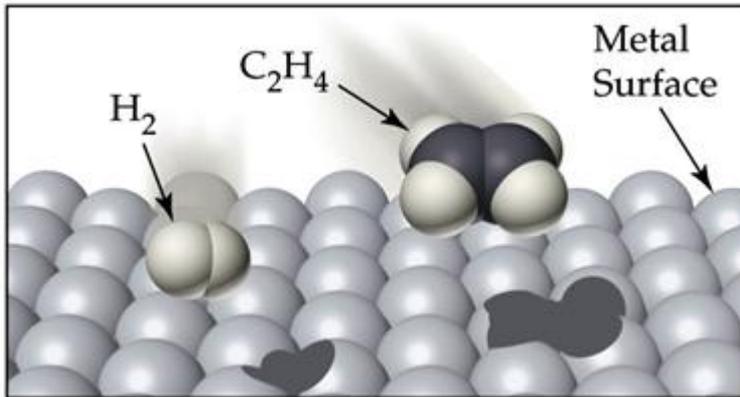
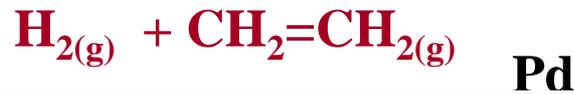


**Reacción
catalizada**

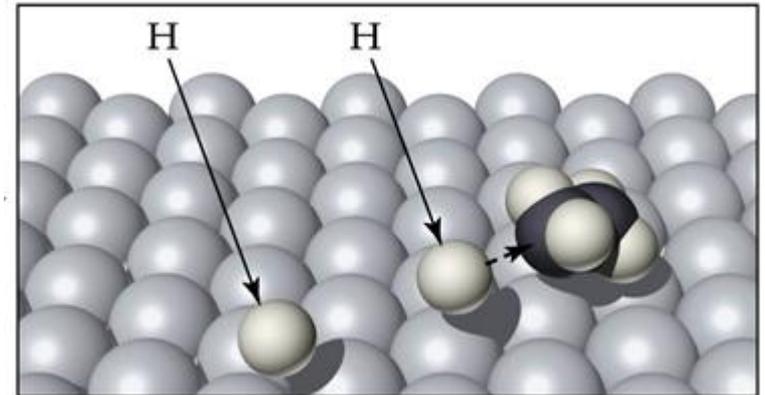
Rápida

¡Observa los **Intermedios de reacción!**

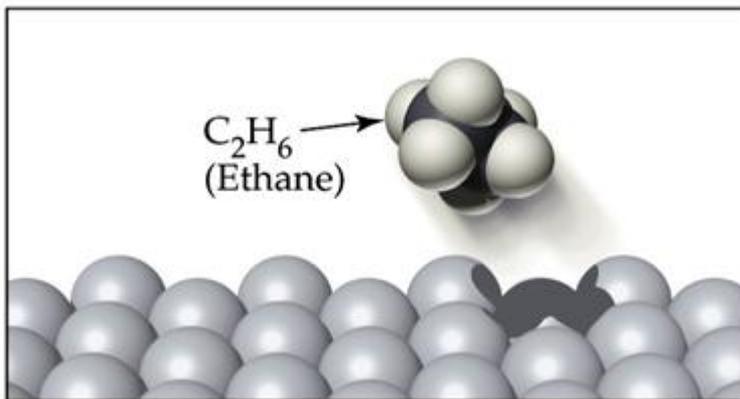
Ejemplo de Catálisis Heterogénea: **Hidrogenación de etileno**



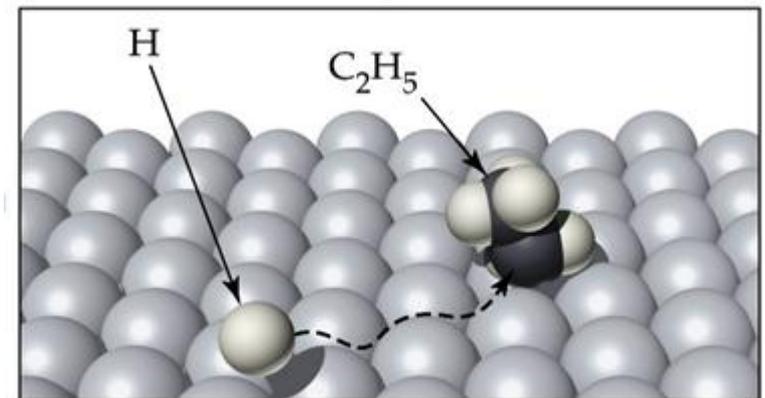
(a)
adsorción



(b)
disociación H₂



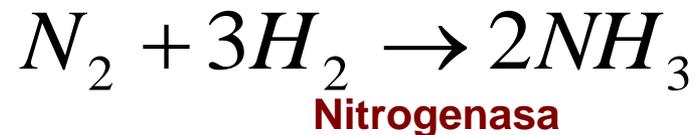
(d)
desorción



(c)
reacción en superficie



En la **catálisis enzimática** el catalizador es un **enzima** y las moléculas cuya ruptura cataliza son el **sustrato**.



Los **enzimas** son grandes moléculas de proteínas que catalizan **específicamente** reacciones en los sistemas vivos

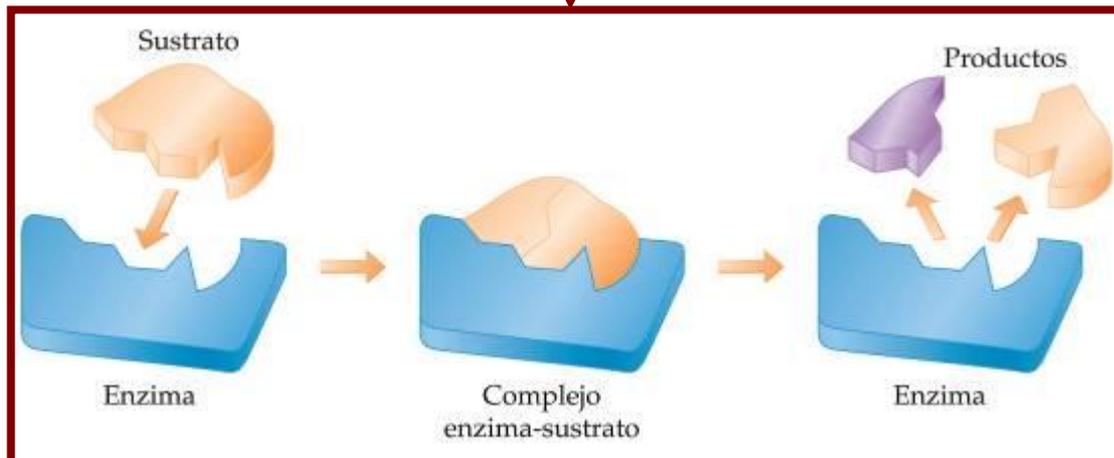
Los **enzimas** funcionan mediante la formación de una **asociación enzima-sustrato**.



De esta forma, el **complejo ES** se descompone formando los **productos** y dejando libre el **enzima**.

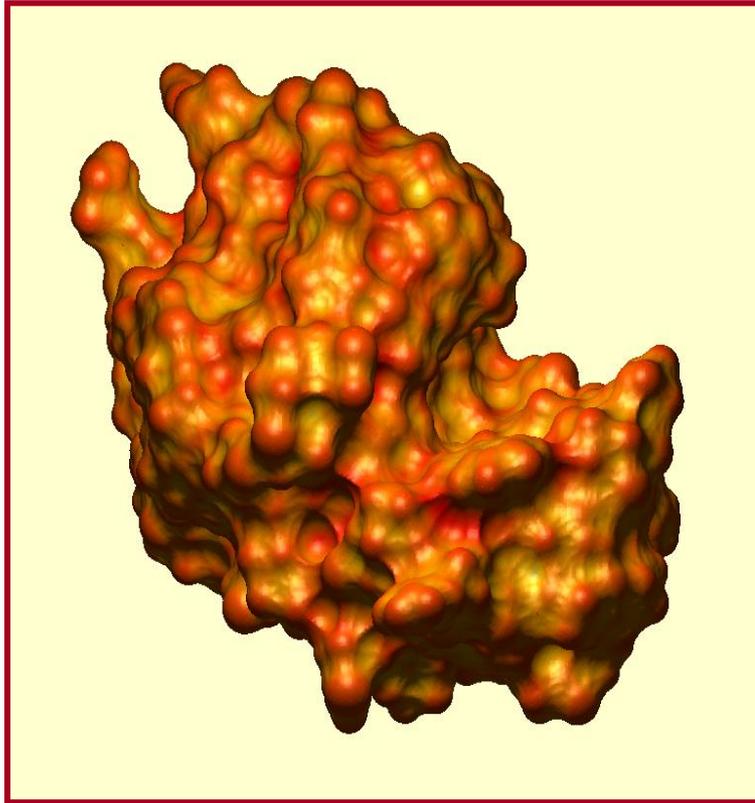
En la **catálisis enzimática** el catalizador es un **enzima** y las moléculas cuya ruptura cataliza son el **sustrato**.

El **sustrato** se ajusta dentro del sitio activo de la **enzima** de forma muy similar a como una llave encaja en una cerradura.

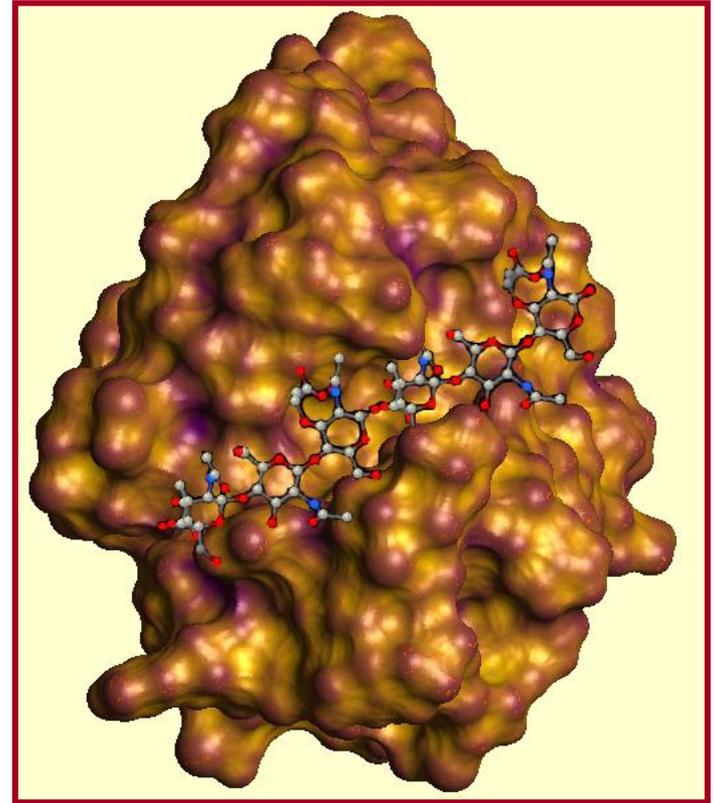


Modelo de llave y cerradura

Ejemplo de Catálisis Enzimática

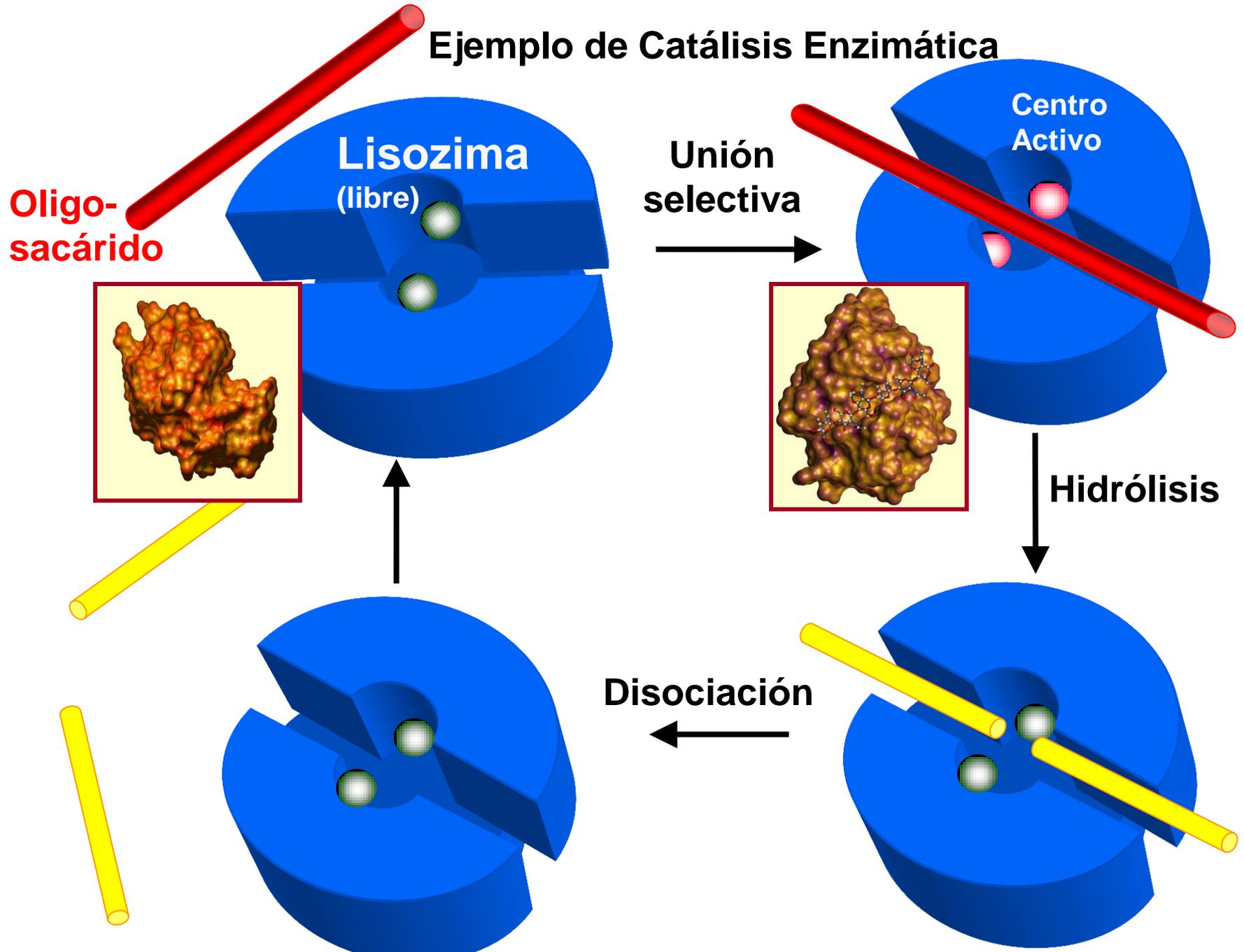


**Lisozima
(forma libre)**



**Lisozima
(unida al sustrato)**

Ejemplo de Catálisis Enzimática

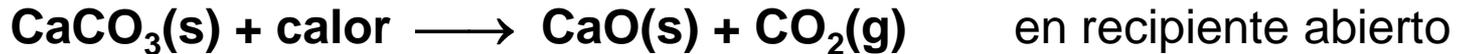


Control de procesos químicos: cinética y equilibrio

Características del Equilibrio Químico.

¿Qué es el estado de equilibrio químico?

Reacciones completas (químicamente irreversibles): aquellas que transcurren hasta agotamiento de su reactivo limitante. No pueden avanzar en sentido inverso. Se dice que su equilibrio está totalmente desplazado hacia la derecha (sólo quedarán productos y reactivo de exceso)



¿recuerdas cómo se calcula la cantidad de producto obtenible? (Tema 1)

Reacciones químicamente reversibles: pueden avanzar en los dos sentidos y transcurren hasta alcanzar un estado de equilibrio con coexistencia (mezcla) de todas las sustancias, que se representa por:



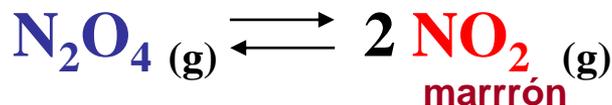
¿y cómo se calcula ahora la cantidades de la mezcla final de equilibrio?

Control de procesos químicos: cinética y equilibrio

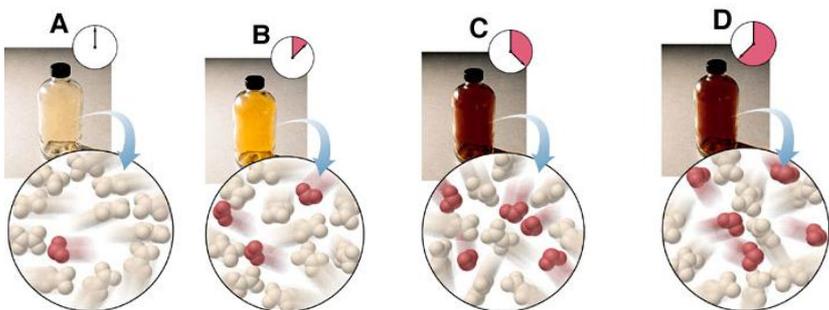
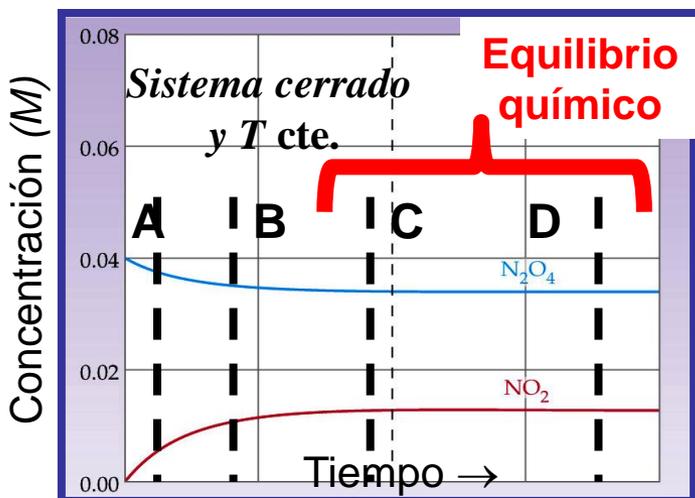
Características del Equilibrio Químico.

¿Qué es el estado de equilibrio químico?

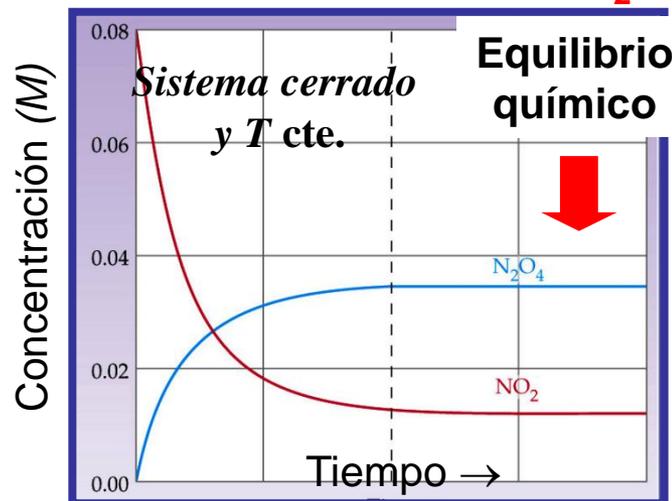
Característica 1: desde el punto de vista **macroscópico** (escala laboratorio) las propiedades medibles en la mezcla reactiva (concentraciones, presiones, etc) son **constantes en el tiempo** una vez que se alcanza el estado de equilibrio (y no se perturba).



Situación inicial: sólo N_2O_4



Situación inicial: sólo NO_2



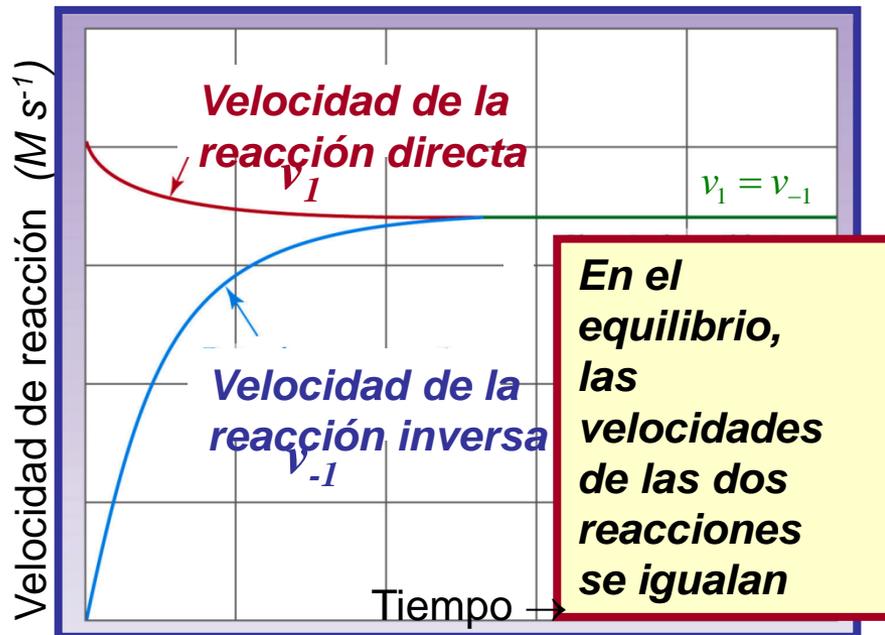
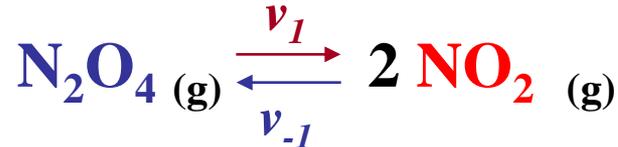
El equilibrio químico se puede alcanzar también desde la derecha (Bidireccionalidad)

Control de procesos químicos: cinética y equilibrio

Características del Equilibrio Químico.

¿Qué es el estado de equilibrio químico?

Característica 2: desde el punto de vista **microscópico** (molecular) el equilibrio es **dinámico**: la reacción avanza en los dos sentidos a iguales velocidades, dando velocidad neta nula.



En todo instante se cumple:

$$v_{\text{global}} = -\frac{d[\text{N}_2\text{O}_4]}{dt} = v_1 - v_{-1}$$

En el equilibrio se cumple:

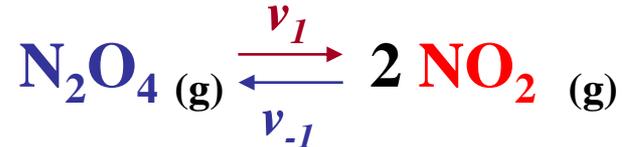
$$v_{\text{global}} = 0 = v_1 - v_{-1}$$
$$v_1 = v_{-1}$$

Control de procesos químicos: cinética y equilibrio

Características del Equilibrio Químico.

¿Qué es el estado de equilibrio químico?

Característica 3: la composición de las sustancias que participan en la mezcla de equilibrio **NO ES ARBITRARIA**, sino que debe satisfacer una condición llamada constante de equilibrio.



Como esta reacción es elemental, la ley de velocidad directa e inversa permite escribir la condición de equilibrio como:

$$v_{global} = v_1 - v_{-1} = k_1 [\text{N}_2\text{O}_4] - k_{-1} [\text{NO}_2]^2$$



$v_{global} = 0$ alcanzado el equilibrio

$$k_1 [\text{N}_2\text{O}_4]_{eq} = k_{-1} [\text{NO}_2]_{eq}^2$$



$$\frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[\text{NO}_2]_{eq}^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]_{eq}} = cte$$

Constante de equilibrio

Control de procesos químicos: cinética y equilibrio

Características del Equilibrio Químico.

Equilibrio químico y espontaneidad

Criterio de espontaneidad a P y T ctes:

Proceso
espontáneo

$$\Delta G_{A \rightarrow B} = \Delta H_{A \rightarrow B} - T\Delta S_{A \rightarrow B} \leq 0 \quad \longleftrightarrow \quad \Delta S_{\text{univ}} \geq 0$$

Una situación particular del criterio de espontaneidad es cuando $\Delta G = 0$.
¿Qué significado tiene que $\Delta G_{A \rightarrow B} = 0$?

$$\Delta G_{A \rightarrow B} = G_B - G_A = 0 \quad \longrightarrow \quad G_A = G_B \quad \longrightarrow \quad A \rightleftharpoons B$$

Criterio de Eq. Químico a P y T cte

$$\Delta H_{reacción}^0 = 2\Delta H_f^0(NO_2) - \Delta H_f^0(N_2O_4) = 55.3 \text{ kJ/mol}$$

$$-T\Delta S_{reacción}^0 = -T(2S^0(NO_2) - S^0(N_2O_4)) = -298K \cdot 176.8 \frac{J}{molK} = -52.68 \frac{kJ}{mol}$$

$$\Delta G_{reacción}^0 = 2\Delta G_f^0(NO_2) - \Delta G_f^0(N_2O_4) = 2.8 \text{ kJ/mol}$$

	ΔH_f^0	S^0	ΔG_f^0
	(kJ/mol)	(J/mol K)	(kJ/mol)
$N_2O_4(g)$	11.1	303.4	99.8
$NO_2(g)$	33.2	240.1	51.3
	$\Delta H_{reacción}^0$	$-T\Delta S_{reacción}^0$	$\Delta G_{reacción}^0$
$N_2O_{4(g)} \rightarrow 2NO_{2(g)}$	55.3	-52.68	2.8

$$\Delta G_{reacción}^0 > 0$$

La descomposición de N_2O_4 es **NO** espontánea en las **condiciones estándar** (sustancia pura, 1 bar, 298 K).

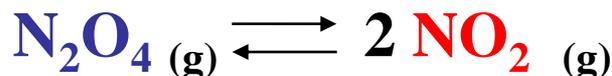
Control de procesos químicos: cinética y equilibrio

Características del Equilibrio Químico.

¿Cómo calcular ΔG de una reacción en condiciones no estándar?

la función de Gibbs de un *mol* de gas ideal depende de su presión parcial

$$g_A = g_A^0 + RT \ln P_A$$



$$g_{\text{N}_2\text{O}_4} = g_{\text{N}_2\text{O}_4}^0 + RT \ln P_{\text{N}_2\text{O}_4}$$

$$g_{\text{NO}_2} = g_{\text{NO}_2}^0 + RT \ln P_{\text{NO}_2}$$

$$\Delta G_{\text{reacción}} = 2g_{\text{NO}_2} - g_{\text{N}_2\text{O}_4} = 2\left(g_{\text{NO}_2}^0 + RT \ln P_{\text{NO}_2}\right) - \left(g_{\text{N}_2\text{O}_4}^0 + RT \ln P_{\text{N}_2\text{O}_4}\right)$$

Cociente de reacción

Q_P

$$\Delta G_{\text{reacción}} = \Delta G_{\text{reacción}}^0 + RT \ln \frac{P_{\text{NO}_2}^2}{P_{\text{N}_2\text{O}_4}}$$

$$\Delta G_{\text{reacción}}^0 = 2g_{\text{NO}_2}^0 - g_{\text{N}_2\text{O}_4}^0$$

Control de procesos químicos: cinética y equilibrio

Características del Equilibrio Químico.

Criterio de espontaneidad y equilibrio

Esta ecuación nos permite **calcular** $\Delta G_{\text{reacción}}$ **a cualquier composición de la mezcla reactiva**

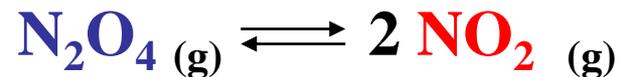
$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q_P$$

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

Para las composiciones (presiones) de la mezcla reactiva que hagan $\Delta G_{\text{reacción}} < 0$ la reacción **avanzará espontáneamente a la derecha:**



Hasta que se cumpla $\Delta G_{\text{reacción}} = 0$ y se habrá alcanzado la composición (presiones) de **equilibrio**



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

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_P$$

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

En el equilibrio debe haber una relación definida entre las presiones (cte de equilibrio)

¡La cte de equilibrio se puede calcular con datos estándar de tablas termodinámicas !

Control de procesos químicos: cinética y equilibrio

Características del Equilibrio Químico.

Criterio de espontaneidad y equilibrio

La ecuación que permite **calcular** $\Delta G_{\text{reacción}}$ **a cualquier composición de la mezcla reactiva**

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

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

se puede combinar con la condición de equilibrio químico

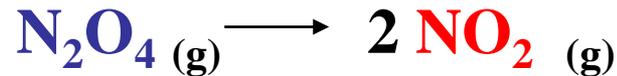
$$\Delta G^0 = -RT \ln K_P$$

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

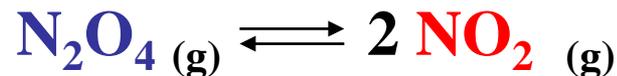
para obtener otra expresión para el $\Delta G_{\text{reacción}}$ general:

$$\Delta G = RT \ln \frac{Q_P}{K_P}$$

Ahora, para las composiciones (presiones) de la mezcla reactiva que hagan $Q_P < K_P$ la reacción **avanzará espontáneamente a la derecha:**



Hasta que se cumpla $Q_P = K_P$ y se habrá alcanzado la composición (presiones) de **equilibrio**



Control de procesos químicos: cinética y equilibrio

Características del Equilibrio Químico.

Problema (en la serie): Predice la espontaneidad a 298 K de la reacción $\text{N}_2\text{O}_{4(g)} \rightarrow 2 \text{NO}_{2(g)}$ cuando

	$P_{\text{N}_2\text{O}_4}$	P_{NO_2}
a)	1.5 bar	1.0 bar
b)	10.0 bar	1.0 bar

a)

$$\Delta G_{\text{reacción}} = \Delta G_{\text{reacción}}^0 + RT \ln \frac{P_{\text{NO}_2}^2}{P_{\text{N}_2\text{O}_4}} = 2.8 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} + 8.3145 \frac{\text{J}}{\text{Kmol}} 298\text{K} \ln \left(\frac{1.0^2}{1.5} \right) =$$

No espontáneo

$$= 2.8 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - 1.00 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = 1.8 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} > 0$$

b)

$$\Delta G_{\text{reacción}} = 2.8 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} + 8.3145 \frac{\text{J}}{\text{Kmol}} 298\text{K} \ln \left(\frac{1.0^2}{10.0} \right) =$$

Espontáneo

$$= 2.8 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - 5.7 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = -2.9 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} < 0$$

Control de procesos químicos: cinética y equilibrio

Características del Equilibrio Químico.

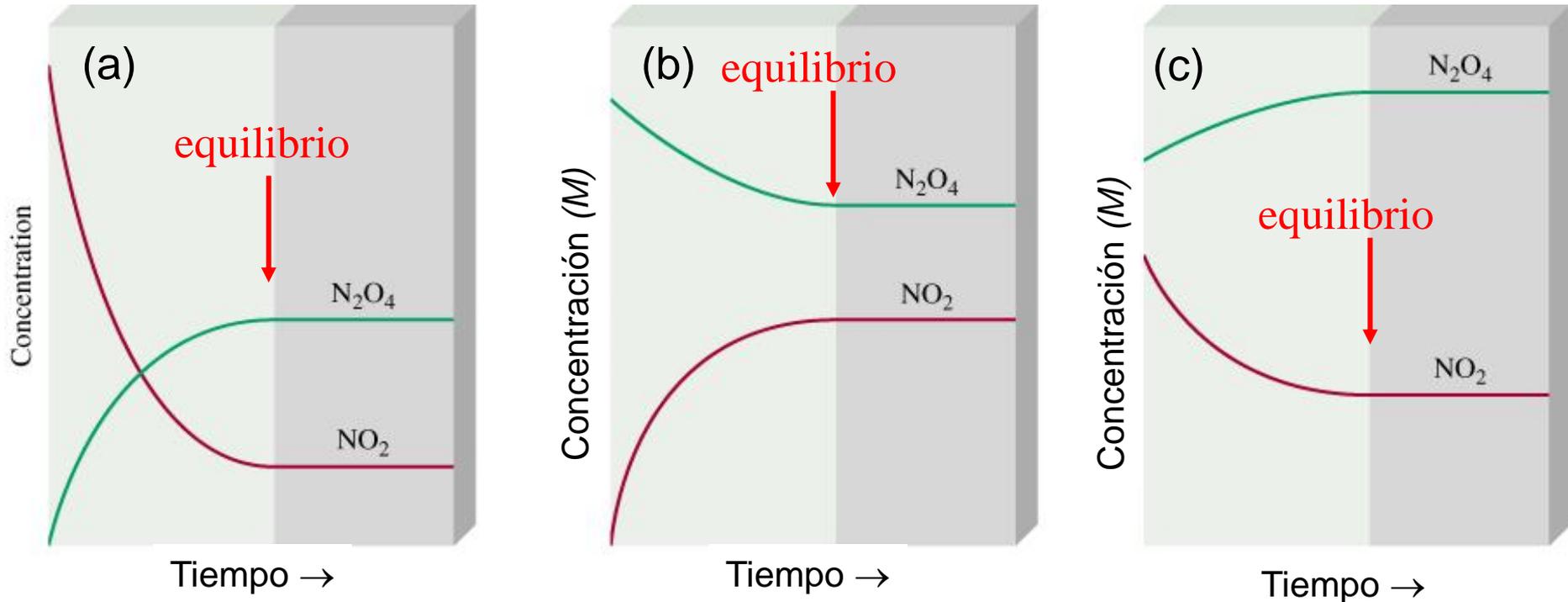
Problema (en la serie): Determina el valor de la constante de equilibrio a 25°C de la reacción $\text{N}_2\text{O}_{4(g)} \rightarrow 2 \text{NO}_{2(g)}$

$$K_P = \frac{\left(P_{\text{NO}_2}\right)_{eq}^2}{\left(P_{\text{N}_2\text{O}_4}\right)_{eq}} = e^{-\frac{\Delta G_{reacción}^0}{RT}} = \exp\left(-\frac{2.8 \cdot 10^3 \frac{\text{J}}{\text{mol}}}{8.3145 \frac{\text{J}}{\text{Kmol}} \cdot 298\text{K}}\right) = e^{-1.13} = 0.32$$

La segunda ley de la termodinámica predice que la composición (o presiones parciales) de una mezcla en condiciones de equilibrio químico debe cumplir la restricción impuesta por la constante de equilibrio K_P .

Control de procesos químicos: cinética y equilibrio

Características del Equilibrio Químico.



La composición final de equilibrio de una mezcla reactiva está determinada por el cambio de la energía de Gibbs de reacción en condiciones estándar.

Ej.: A 25 °C en los tres experimentos se cumple:

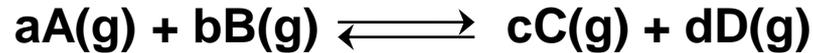
$$K_p = \frac{(P_{\text{NO}_2})_{eq}^2}{(P_{\text{N}_2\text{O}_4})_{eq}} = 0.32$$

Control de procesos químicos: cinética y equilibrio

Constantes de equilibrio y Cociente de reacción.

Las ctes de equilibrio K_C y K_P en reacciones gaseosas.

Entre los valores de equilibrio de las concentraciones (mol/L) de los gases que participan en un equilibrio químico tal como:



existe la siguiente relación:

Constante de equilibrio en términos de concentraciones (depende solo de T)

$$K_C = \frac{c_C^c c_D^d}{c_A^a c_B^b} \text{ eq}$$

Sustancias de la derecha

Las $c_{i,eq}$ son los moles/L (no valen otras unidades) de cada gas en equilibrio (ni los iniciales, ni los intermedios)

Sustancias de la izquierda

a, b, c y d son los coeficientes estequiométricos



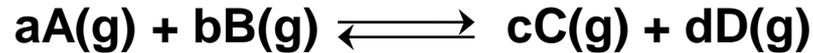
$$K_C = \frac{[CH_3OH]_{eq}}{[CO]_{eq} [H_2]_{eq}^2} = 14.5 \quad (\text{a } 483 \text{ K})$$

Control de procesos químicos: cinética y equilibrio

Constantes de equilibrio y Cociente de reacción.

La ctes de equilibrio K_C y K_P en reacciones gaseosas.

Entre los valores de equilibrio de las presiones parciales (bar) de los gases que participan en un equilibrio químico tal como:



existe la siguiente relación:

Constante de equilibrio en términos de presiones parciales (un número a cada T)

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

Desde 1982 la IUPAC recomienda usar $P_{i,eq}$ en bar. No se comete mucho error si se usan atm, pero no valen otras unidades

Dado que $P_i = c_i RT$ ($i = A, B, C$ o D , todos supuestos gases ideales), entre la K_P y la K_C de una reacción existe la relación:

$$K_P = K_C (RT)^{\Delta v_{gas}}, \quad \Delta v_{gas} = c + d - a - b$$



$$K_P = \frac{P_{CH_3OH,eq}}{P_{CO,eq} P_{H_2,eq}^2}$$

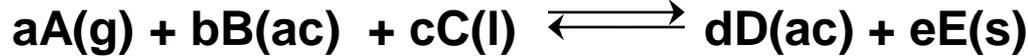
$$K_P = K_C (RT)^{-2}$$

Control de procesos químicos: cinética y equilibrio

Constantes de equilibrio y Cociente de reacción.

Generalización: la cte de equilibrio termodinámica K_{eq}

La reacción química más general posible es **heterogénea** (presencia de varias fases). En el siguiente caso hay fases gas, sólido y disolución líquida con disolvente C y solutos diluidos B y D:



Se define la cte de equilibrio termodinámica por las siguientes reglas:

Constante de equilibrio termodinámica (un número a cada T)

$$K_{eq} = \left(\frac{c_D^d \cdot 1}{P_A^a c_B^b \cdot 1} \right)_{eq}$$

Para s y l puros (incluyendo el disolvente en disoluciones muy diluidas), se pone factor 1, o sea **NO INTERVIENEN**

Para solutos se emplea su molaridad c (en mol/L)

Para gases se usa su presión parcial (en bar)

• Ejemplo 1: reacción heterogénea



$$K_{eq} = \frac{[OH^-]^4}{P_{O_2} [S^{2-}]^2}$$

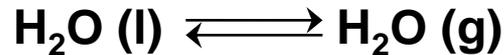
No es ni K_c ni K_p

Control de procesos químicos: cinética y equilibrio

Constantes de equilibrio y Cociente de reacción.

Generalización: la cte de equilibrio termodinámica K_{eq}

- Ejemplo 2: equilibrio físico heterogéneo



$$K_{eq} = P_{\text{H}_2\text{O}} = K_p \quad K_c = [\text{H}_2\text{O}] \quad K_p = K_c RT$$

- Ejemplo 3: equilibrio químico heterogéneo



$$K_{eq} = P_{\text{CO}_2} = K_p \quad K_c = [\text{CO}_2] \quad K_p = K_c RT$$

- Ejemplo 4: equilibrio químico heterogéneo en disolución muy diluida (equilibrio de solubilidad-precipitación)



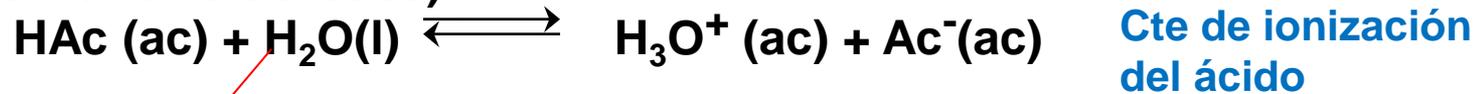
$$K_{eq} = C_{\text{Pb}^{2+}} C_{\text{I}^{-}}^2 = K_c = K_{ps} \quad \text{Cte del producto de solubilidad}$$

Control de procesos químicos: cinética y equilibrio

Constantes de equilibrio y Cociente de reacción.

Generalización: la cte de equilibrio termodinámica K_{eq}

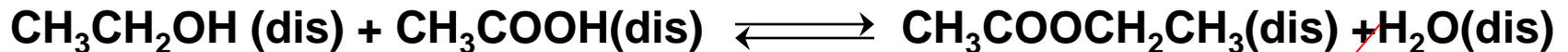
- Ejemplo 5: equilibrio químico homogéneo en disolución muy diluida (equilibrio ácido-base)



La concentración del H_2O dte es casi cte en disoluciones muy diluidas.

$$K_{eq} = \frac{[\text{Ac}^-] [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HAc}]} = K_C = K_a$$

- Ejemplo 6: equilibrio químico homogéneo en disolución líquida sin disolvente definido



$$K_{eq} = \frac{[\text{éster}] [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{alcohol}] [\text{ácido}]} = K_C$$

Si la reacción se prepara con cantidades similares de las cuatro sustancias, la concentración de H_2O puede variar.

- Ejemplo 7: equilibrio químico homogéneo en fase gaseosa



$$K_{eq} = \frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{N}_2} P_{\text{H}_2}^3} = K_P \quad K_C = \frac{c_{\text{NH}_3}^2}{c_{\text{N}_2} c_{\text{H}_2}^3} \quad K_P = K_C (RT)^{-2}$$

Control de procesos químicos: cinética y equilibrio

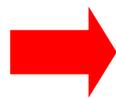
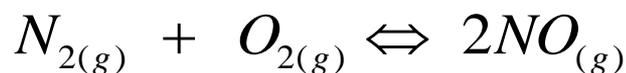
Constantes de equilibrio y Cociente de reacción.

Problema: escribe las expresiones de las ctes de equilibrio K_c para las reacciones:



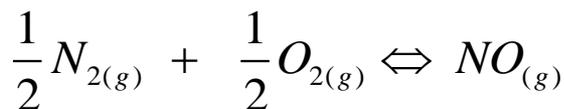
$$K_C = \frac{[NO_2]_{eq}^2}{[N_2O_4]_{eq}}$$

Solución:



$$K_C = \frac{[NO]^2}{[N_2][O_2]}$$

¡ Suelen omitirse los subíndices eq !

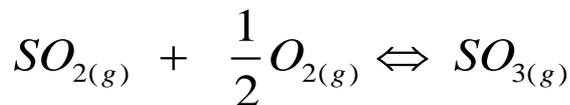


$$K'_C = \frac{[NO]}{[N_2]^{1/2} \cdot [O_2]^{1/2}}$$

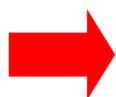
¡ El valor de K_c depende de cómo se ajuste la reacción !



$$K_C = \frac{[H_2CO_{3(aq)}}{[CO_{2(g)}}]$$



$$K_C = \frac{[SO_3]}{[SO_2][O_2]^{1/2}}$$



$$K_C = \frac{[CH_3COOH][CH_3OH]}{[CH_3COOCH_3]}$$

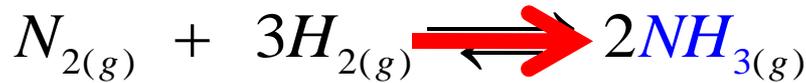
¡ En dis muy diluida el agua dte no interviene!

Control de procesos químicos: cinética y equilibrio

Constantes de equilibrio y Cociente de reacción.

¿Qué nos dice el valor alto o bajo de una cte de equilibrio?

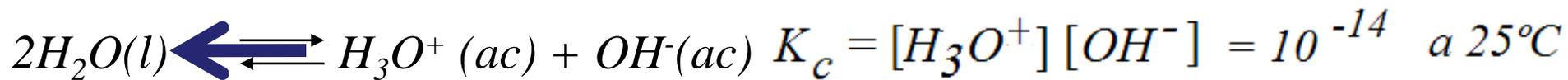
$K_C \gg 1$ \longleftrightarrow **Predominan los productos**



$$K_C = \frac{[NH_3]_{eq}^2}{[N_2]_{eq} \cdot [H_2]_{eq}^3} = 2.6 \cdot 10^8 \gg 1$$

La formación de amoníaco es muy favorable

$K_C \ll 1$ \longleftrightarrow **Predominan los reactivos**



La autodisociación de agua es muy desfavorable (más bien, la reacción es casi completa en sentido contrario)

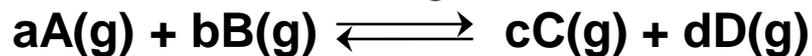
Control de procesos químicos: cinética y equilibrio

Constantes de equilibrio y Cociente de reacción.

Predicción del sentido de avance de una reacción neta: el cociente Q de reacción.

Para cualquier reacción química y en cualquier instante es posible definir el **cociente Q de reacción** por una expresión matemáticamente análoga a K_{eq} , pero con las concentraciones o presiones **actuales** (instantáneas) en lugar de las de equilibrio.

Por ejemplo, para la reacción en fase gas



las expresiones son:

$$K_{eq} = \left(\frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} \right)_{eq}$$

Valores en el estado de equilibrio

$$Q = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b}$$

Valores instantáneos (iniciales, intermedios, o los de equilibrio)

Utilidad: permite juzgar el sentido neto de avance de una reacción hacia el equilibrio, de acuerdo con el siguiente criterio:

- Si $Q < K_{eq}$, la reacción avanza hacia la derecha
- Si $Q > K_{eq}$, la reacción avanza hacia la izquierda
- Si $Q = K_{eq}$, la reacción está en equilibrio

Control de procesos químicos: cinética y equilibrio

Constantes de equilibrio y Cociente de reacción.

Predicción del sentido de avance de una reacción neta: el cociente Q de reacción.

Ejemplo: el ciclohexano (ch) en presencia de catalizador se transforma en metilciclopentano (mcp): $\text{ch} \rightleftharpoons \text{mcp}$. La K_c de esta reacción a 25°C es 0.143. ¿Qué sucederá si preparamos una disolución que es **0.50 M en ch** y **0.20 M en mcp**?

Solución:

Al calcular Q_c con las concentraciones actuales vemos que resulta mayor que K_c :

$$Q_c = [\text{mcp}] / [\text{ch}] = 0.20 / 0.50 = 0.40 > K_c = 0.143$$

por tanto, la reacción avanzará espontáneamente **hacia la izquierda**, produciendo más ch, hasta que se alcance el equilibrio (con $Q'_c = K_c$)

Control de procesos químicos: cinética y equilibrio

Control del equilibrio químico y Principio de Le Chatelier.

Principio de Le Chatelier

Objetivo: dada una reacción en estado de equilibrio, se pretende predecir el sentido de desplazamiento (izquierda o derecha) producido por las siguientes perturbaciones:

- Cambios de c_i (o P_i) por adición o sustracción de reaccionantes (a T y V ctes).
- Cambios de P ligados a cambios de V (a T cte).
- Cambios de T .

Herramientas: el desplazamiento del equilibrio puede deducirse por dos caminos:

- Comparando Q con K_{eq} .
- Usando el Principio de **Le Chatelier** (1884): si a un sistema en equilibrio químico se le efectúa una perturbación exterior, el sistema responde desplazándose hacia otro estado de equilibrio en el sentido (izq o dcha) en el que se **contrarreste parcialmente** la perturbación.



Control de procesos químicos: cinética y equilibrio

Control del equilibrio químico y Principio de Le Chatelier.

¿Qué ocurre si añadimos/quitamos reactivos o productos?

(Efecto de cambiar c_i (o P_i) por adición de reaccionantes (a T y V ctes)



• Análisis con Q (cuantitativo):

Eq1: 0.9 M 2.48 M 1.2 M (745 K)

$$Q = (1.2)^2 / [(0.9) (2.48)^3] = 0.105 = K_C$$

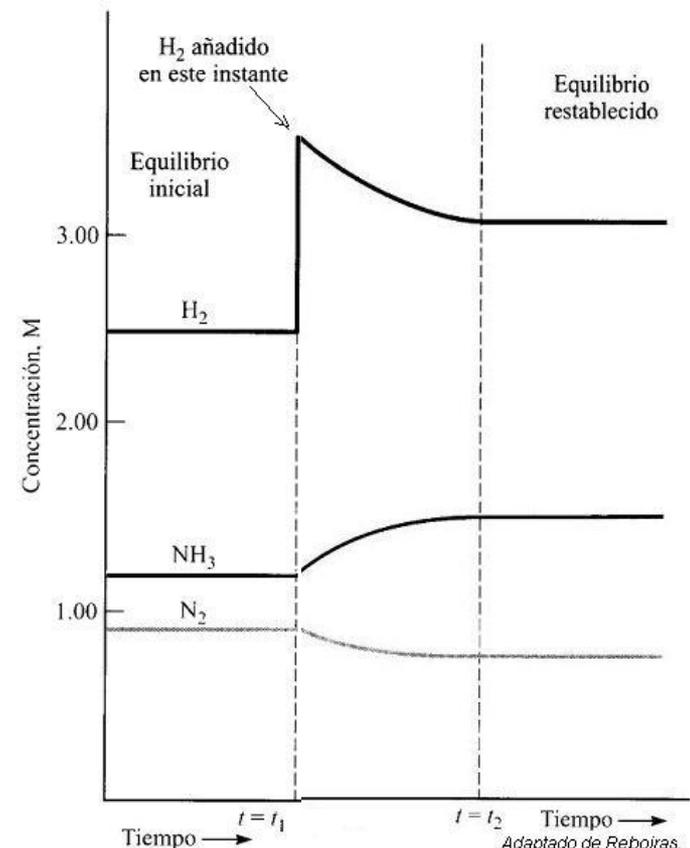
Perturbación: añadir H_2 hasta 3.5 M

$$Q' = (1.2)^2 / [(0.9) (3.5)^3] = 0.0373 < K_C$$

Respuesta: **la reacción debe avanzar hacia la derecha hasta un nuevo equilibrio.**

• Análisis con Le Chatelier (cualitativo):

contrarrestar la adición de un reactivo se interpreta como consumirlo, para ello la reacción debe desplazarse a la derecha (esto es rigurosamente cierto sólo a T y V ctes).



Adaptado de Reboiras,
Química. La ciencia básica

Control de procesos químicos: cinética y equilibrio

Control del equilibrio químico y Principio de Le Chatelier.

Problema (en la serie): (efectos de adición o sustracción de sustancias en equilibrios heterogéneos, T y V ctes).

En el equilibrio $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$

(a) ¿qué ocurre si se añade más $\text{CaO}(\text{s})$?

(b) ¿qué si se elimina *un poco* de $\text{CaO}(\text{s})$?

(c) ¿Cómo conseguir la transformación total $\text{CaCO}_3(\text{s}) \longrightarrow \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$?

Solución:

en **(a)** y **(b)** nada. Como $K_p(T) = P_{\text{CO}_2}$ si la temperatura y el volumen no cambian esto no afecta a la cantidad de gas presente.

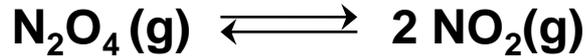
Para **(c)** : es suficiente dejar escapar el gas (sistema abierto). La presión se reducirá y en el intento de mantenerla, se producirá más dióxido.

Control de procesos químicos: cinética y equilibrio

Control del equilibrio químico y Principio de Le Chatelier.

¿Qué ocurre si expandimos o comprimimos?

(Efecto de cambios de P ligados a cambios de V (a T cte) :



• Análisis con Q (cuantitativo):

En equilibrio

$$Q_C = K_C = [\text{NO}_2]^2 / [\text{N}_2\text{O}_4] = (n_{\text{NO}_2}^2 / n_{\text{N}_2\text{O}_4}) / V$$

Perturbación: disminuir V a la mitad (doblar P)

$$Q'_C = 2 K_C > K_C$$

Respuesta: **la reacción debe avanzar hacia la izquierda hasta un nuevo equilibrio.**

[Video sobre efectos de cambio de volumen](#)

• Análisis con Le Chatelier (cualitativo):

contrarrestar la disminución de V o el aumento de P se interpreta así: el sistema debe desplazarse hacia el lado **que produzca menos moles de gas**

Control de procesos químicos: cinética y equilibrio

Control del equilibrio químico y Principio de Le Chatelier.

Problema (en la serie): (equilibrio gaseoso no afectado por cambios de V). Dado el equilibrio $H_2(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons 2HCl(g)$ ¿en qué sentido se desplaza en respuesta a una disminución de P ?

Solución: a ninguno. Hay el mismo número de moles gaseosos en ambos lados de la ecuación química.

Problema (en la serie): (adición de gas inerte a T y V ctes (reactor rígido)). ¿Qué ocurre si se añade Ar (gas inerte) al equilibrio $N_2(g) + 3 H_2(g) \rightleftharpoons 2 NH_3(g)$ a T y V ctes ?

Solución: Nada. Sólo se incrementa P , pero no las $P_i = n_i RT / V$ y el equilibrio no se altera.

Problema (en la serie): (adición de gas inerte a T y P ctes (pistón móvil)). ¿Qué ocurre si se añade Ar (gas inerte) al equilibrio $N_2(g) + 3 H_2(g) \rightleftharpoons 2 NH_3(g)$ a T y P ctes ?

Solución: Para que P se mantenga cte debe aumentar V . El equilibrio desplazará hacia donde más gas se produzca.

Control de procesos químicos: cinética y equilibrio

Control del equilibrio químico y Principio de Le Chatelier.

¿Qué ocurre si calentamos o enfriamos?

- **La cte de equilibrio depende sólo de la temperatura, pero no de P ni de V : $K_{eq}(T)$.** Si T cambia, también K_{eq} lo hará y, por tanto, habrá un desplazamiento del equilibrio (nuevas concentraciones de reactivos y productos). La relación entre ambas viene expresada por la **ecuación de Van't Hoff**, que permite deducir el sentido de desplazamiento. Más sencillo es aplicar el Principio de Le Chatelier.
- **Análisis según Le Chatelier (se necesita conocer el signo de ΔH).**

Supongamos que el equilibrio $A + B \rightleftharpoons C$ tiene $\Delta H < 0$.

La reacción **es exotérmica (libera calor) si avanza de izq a dcha** y endotérmica (consume calor) de dcha a izq (¡ojo: en el estado de equilibrio no hay efecto calorífico neto!)

Si desde el exterior **se aumenta T** , debe entrar calor que perturba el equilibrio. El sistema contrarresta este efecto consumiendo parte del calor entrante, lo cual sólo puede suceder si se desplaza en **sentido endotérmico** (hacia la izq en este ejemplo).

[Video sobre efectos del cambio de temperatura](#)

[Diversión: enlace a un cálculo con Le Chatelier](#)

Control de procesos químicos: cinética y equilibrio

Control del equilibrio químico y Principio de Le Chatelier.

¿Qué ocurre si calentamos o enfriamos?

La dependencia de K con T es una consecuencia de la relación termodinámica entre ΔG y K :

$$\Delta G_{reacción}^0 = -RT \ln K \quad \longrightarrow \quad \Delta H_{reacción}^0 - T \Delta S_{reacción}^0 = -RT \ln K$$

Suponiendo que la **entalpía y entropía no cambian con la temperatura**, particularizaremos la anterior ecuación a dos temperaturas distintas y obtenemos la **ecuación de van't Hoff**

$$\begin{aligned} \frac{\Delta H_{reacción}^0}{T_1} - \cancel{\Delta S_{reacción}^0} &= -R \ln K_1 \\ \frac{\Delta H_{reacción}^0}{T_2} - \cancel{\Delta S_{reacción}^0} &= -R \ln K_2 \end{aligned}$$

Ecuación de van't Hoff

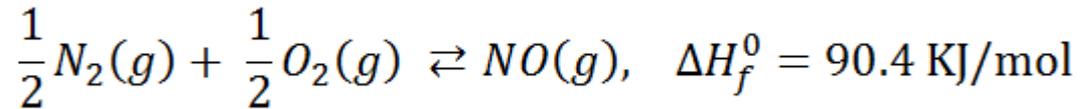
$$\ln \frac{K_1}{K_2} = - \frac{\Delta H_{reacción}^0}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Control de procesos químicos: cinética y equilibrio

Control del equilibrio químico y Principio de Le Chatelier.

¿Qué ocurre si calentamos o enfriamos?

Problema (en apuntes): La ecuación de equilibrio y el cambio de entalpía estándar para la formación de monóxido de nitrógeno son:



A 300 K la constante de equilibrio tiene un valor de tan sólo $K_p = 1.0 \cdot 10^{-15}$.
Calcula el valor de K_p a 1500 K e interpreta el resultado.

Aplicación directa
de la ecuación de van't Hoff



$$\ln \frac{K_1}{K_2} = -\frac{\Delta H_{reacción}^0}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\ln \frac{K_1}{K_2} = -\frac{90.4 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.3145 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}} \left(\frac{1}{300} - \frac{1}{1500} \right)$$

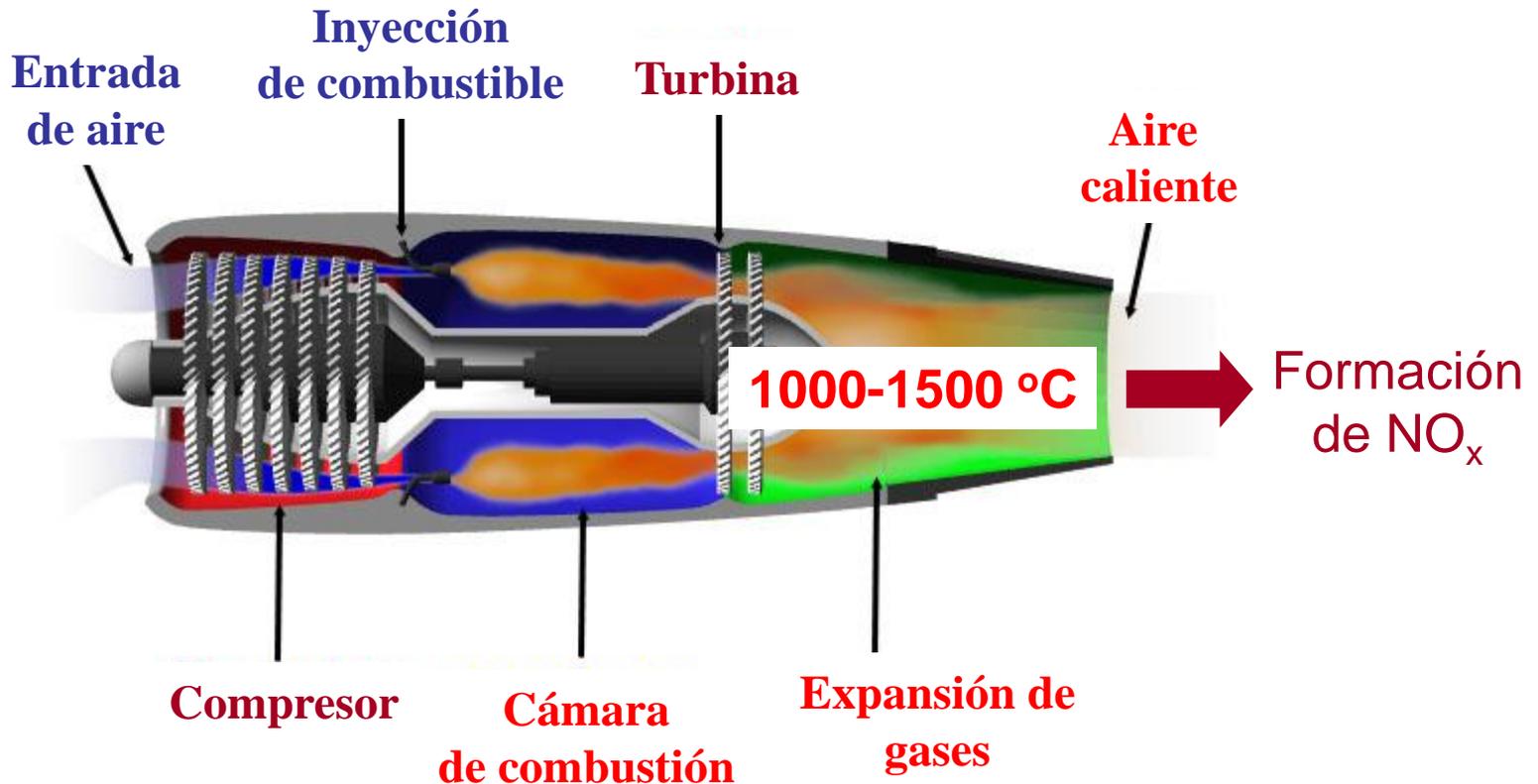
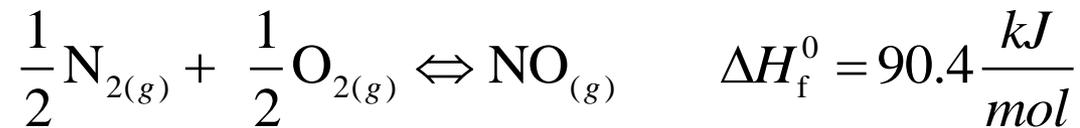
**K_p aumenta 10
órdenes de magnitud: se
favorece la formación de NO**

$$\frac{K_1}{K_2} = e^{-2.90 \cdot 10^1} = 2.56 \cdot 10^{-13}$$



$$K_2 = \frac{1.0 \cdot 10^{-15}}{2.56 \cdot 10^{-13}} = 3.9 \cdot 10^{-3}$$

La ecuación de equilibrio y el cambio de entalpía estándar para la formación de monóxido de nitrógeno son:



Control de procesos químicos: cinética y equilibrio

Control del equilibrio químico y Principio de Le Chatelier.

Problema (en la serie) :

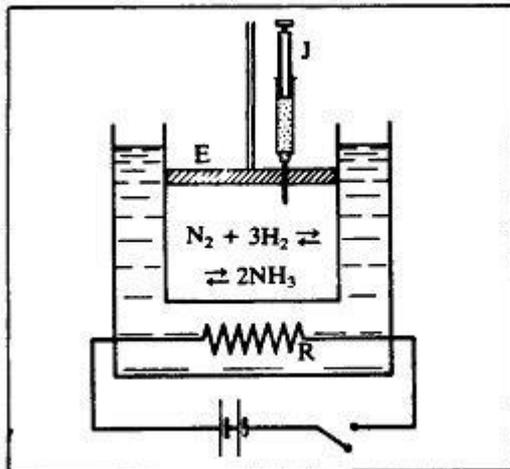
Imaginemos un sistema como el de la figura, en cuyo interior tenemos una mezcla ya en equilibrio:

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g), \quad \Delta H^0 = -92 \text{ kJ/mol } N_2$$

Razonar qué sucederá cuando:

- (a) Se mueve hacia arriba el émbolo E.
- (b) Se inyecta agua con la jeringuilla J, manteniendo E fijo (considere que el amoníaco es muy soluble en agua, pero hidrógeno y nitrógeno no).
- (c) Se haga pasar corriente eléctrica por la resistencia R y se espere unos minutos (E se mantiene fijo).

Solución:



- (a) Aumenta V. El eq. debe desplazarse hacia donde más moles de gas se formen (a la izquierda).
- (b) El $NH_3(g)$ se elimina del eq. en fase gas. En consecuencia, el eq. se desplaza para producirlo (a la derecha).
- (c) La resistencia disipa calor y eleva la T. El calor que entra debe ser consumido en sentido endotérmico (hacia la izquierda).

Control de procesos químicos: cinética y equilibrio

Cálculos de equilibrio químico.

Si se conoce K_C o K_P y la **composición inicial**, entonces es posible calcular la **composición de equilibrio**

Ejemplo 1 (en la serie): Un equilibrio homogéneo. En un recipiente de **2.0 L** de capacidad se calienta una mezcla de **4.0 mol** de pentacloruro de fósforo y **2.0 mol** de cloro hasta **300 °C**. Sabiendo que para la descomposición de un *mol* de pentacloruro de fósforo para dar cloro y tricloruro de fósforo $K_C = 0.047$: **¿Cuál será la composición en el equilibrio?**

300 °C

Solución:



$V=2.0 L$ constante

Comp. inicial	4.0	0.0	2.0
---------------	-----	-----	-----

$$[PCl_5]_{eq} = 1.916 M$$

Comp. equilibrio

4.0-x	x	2.0+x
-------	---	-------

x: mol de PCl_5 que reaccionan hasta alcanzar el equilibrio

$$K_C = \frac{[PCl_3]_{eq} \cdot [Cl_2]_{eq}}{[PCl_5]_{eq}} = \frac{\left(\frac{x}{2.0}\right)\left(\frac{2.0+x}{2.0}\right)}{\left(\frac{4.0-x}{2.0}\right)} = 0.047$$

$0 = x^2 + 2.09x - 0.38 \rightarrow x = \begin{cases} 0.1685 \\ -\text{algo} \end{cases}$

$$[PCl_3]_{eq} = 0.084 M$$

$$[Cl_2]_{eq} = 1.084 M$$

Control de procesos químicos: cinética y equilibrio

Cálculos de equilibrio químico.

Si se conoce K_C o K_P y la **composición inicial**, entonces es posible calcular la **composición de equilibrio**

Problema (en apuntes): Una mezcla formada por 1.0 mol de PCl_3 , 1.60 mol de Cl_2 y 1.70 mol de PCl_5 se encuentra en equilibrio a 300 °C a una presión total de 10.1 atm, según la reacción: $\text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_5(\text{g})$. Calcula la nueva composición de equilibrio si la presión se reduce a 1.0 atm, manteniendo la temperatura constante.

Solución:

Inicialmente nos dicen que hay equilibrio, luego podemos calcular el valor de K_C , Para lo que previamente necesitamos calcular el volumen inicial a partir de los moles iniciales totales, $1.0 + 1.60 + 1.70 = 4.30$ mol, y de la presión inicial:

$$V_{\text{inicial}} = \frac{n_{\text{total}}RT}{P_{\text{inicial}}} = \frac{(4.3 \text{ mol})(0.0821 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})(573\text{K})}{10.1\text{atm}} = 20.0 \text{ L}$$

$$K_c = \frac{[\text{PCl}_5]}{[\text{PCl}_3][\text{Cl}_2]} = \frac{\frac{1.70 \text{ mol}}{20.0\text{L}}}{\left(\frac{1.00\text{mol}}{20.0\text{L}}\right)\left[\frac{1.60\text{mol}}{20.0\text{L}}\right]} = 21.2$$

Control de procesos químicos: cinética y equilibrio

Cálculos de equilibrio químico.

Si se conoce K_C o K_P y la **composición inicial**, entonces es posible calcular la **composición de equilibrio**

Problema (en apuntes): Una mezcla formada por 1.0 mol de PCl_3 , 1.60 mol de Cl_2 y 1.70 mol de PCl_5 se encuentra en equilibrio a 300 °C a una presión total de 10.1 atm, según la reacción: $\text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_5(\text{g})$. Calcula la nueva composición de equilibrio si la presión se reduce a 1.0 atm, manteniendo la temperatura constante.

Solución:

Al reducir la presión (a T cte, luego se aumenta el V) el equilibrio debe desplazarse hacia donde más moles de gas se producen (a la izquierda), de modo que si llamamos $x = \text{moles de } \text{PCl}_5 \text{ que se descomponen}$:



Inicio) 1.00 mol 1.60 mol 1.70 mol

Cambio) + x + x - x

Equilibrio) (1.00 + x)mol (1.60 + x)mol (1.70 - x)mol

El número final de moles será:

$$n_{\text{final}} = 4.30 + x$$

Y el volumen final será

$$V_{\text{final}} = n_{\text{final}} RT / P_{\text{final}} = 50(4.30+x)$$

Control de procesos químicos: cinética y equilibrio

Cálculos de equilibrio químico.

Si se conoce K_C o K_P y la **composición inicial**, entonces es posible calcular la **composición de equilibrio**

Problema (en apuntes): Una mezcla formada por 1.0 mol de PCl_3 , 1.60 mol de Cl_2 y 1.70 mol de PCl_5 se encuentra en equilibrio a 300 °C a una presión total de 10.1 atm, según la reacción: $\text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_5(\text{g})$. Calcula la nueva composición de equilibrio si la presión se reduce a 1.0 atm, manteniendo la temperatura constante.

Solución:

Con el volumen final $V_{\text{final}} = 50(4.30+x)$ ya podemos reexpresar la cte de equilibrio como:

$$K_C = 21.25 = \frac{\left(\frac{1.70 - x}{50(4.30 + x)}\right)}{\left(\frac{1.60 + x}{50(4.30 + x)}\right) \left(\frac{1 + x}{50(4.30 + x)}\right)}$$

que conduce a la ecuación de 2º grado: $0 = 1.425x^2 + 3.705x - 6.63$

cuya única solución con sentido es: $x = 1.218 \text{ mol}$, lo que lleva a la **solución final**:

$$V_2 = 275.9 \text{ L}, \quad [\text{PCl}_3]_{eq} = 8.04 \cdot 10^{-3} \text{ M}, \quad [\text{Cl}_2]_{eq} = 0.0102 \text{ M}, \quad [\text{PCl}_5]_{eq} = 1.75 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

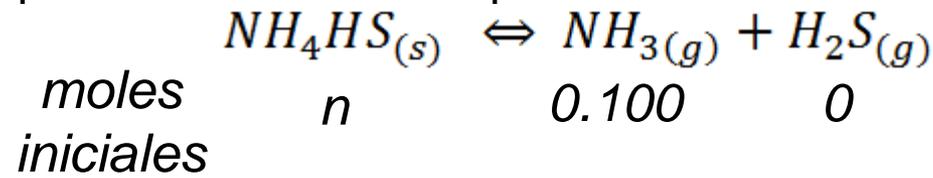
Control de procesos químicos: cinética y equilibrio

Cálculos de equilibrio químico.

Si se conoce K_C o K_P y la **composición inicial**, entonces es posible calcular la **composición de equilibrio**

Ejemplo 2 (en la serie): Un equilibrio heterogéneo. Se introduce una muestra de NH_4HS sólido en un matraz de 2.58 L que contiene 0.100 mol de amoníaco y se deja que se descomponga. **Calcúlese la presión total de la mezcla de gases** cuando se alcance el equilibrio a 25°C. $K_P = 0.108 \text{ atm}^2$ a 25°C.

Solución: la única precaución será notar que el sólido NO participa en la expresión de la cte, aunque su cantidad claro que cambia



$$P = P_{NH_3} + P_{H_2S} = 1.154 \text{ atm}$$

**moles de
equilibrio**



x : mol de sólido que reaccionan hasta alcanzar el equilibrio

$$K_P = P_{NH_3} P_{H_2S} = \left[(0.100 + x) \frac{RT}{V} \right] \left[x \frac{RT}{V} \right] = 0.108$$

$0 = x^2 + 0.100x - 1.203 \cdot 10^{-3} \rightarrow x = \left\{ \begin{array}{l} 0.0109 \\ -\text{algo} \end{array} \right.$

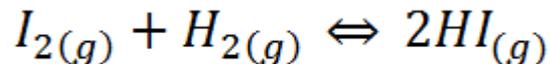
$$P_{NH_3} = 1.051 \text{ atm} \quad P_{H_2S} = 0.103 \text{ atm}$$

Control de procesos químicos: cinética y equilibrio

Cálculos de equilibrio químico.

Si se conoce K_C o K_P y la **composición inicial**, entonces es posible calcular la **composición de equilibrio**

Problema (en la serie): Se deja que una mezcla de 0.150 mol de H_2 y 0.150 mol de I_2 alcance el equilibrio a 445°C en un matraz de 3.25 L. **Calcúlese cuantos moles de yodo** quedarán en el equilibrio sin reaccionar. $K_C = 50.2$ a 445°C.



Solución: 0.033 mol de yodo quedan en equilibrio.