

1. CINETICA QUIMICA

La cinética química estudia la rapidez o velocidad de las reacciones químicas. Un número pequeño de factores controla la rapidez con que ocurre una reacción. La investigación de estos factores proporciona información acerca de cómo los reactivos se transforman en productos en las reacciones químicas. La descripción detallada de las formas en que se realiza una reacción. La mayor parte de los cambios químicos se realiza a través de mecanismos que constan de varios pasos. Nunca se puede estar seguro que un mecanismo represente la realidad: estos solo son suposiciones razonables basadas en estudios cinéticos.

1.1. TEORIA DE LAS COLISIONES

Para que se realice una reacción es indispensable que las partículas reaccionantes estén en contacto; este contacto se produce por medio de choques, resultado del movimiento continuo y desordenado de las partículas de los reactivos.

Al producirse las colisiones, las distancias entre las partículas que reaccionan son mínimas, con lo cual puede producirse rotura y creación de enlaces, de modo que se originan los productos de la reacción. La experiencia indica que hay reacciones veloces en tanto que otras son lentas, lo cual significa que no en todos los choques se lleva a cabo una reacción. Para que la reacción se produzca, las moléculas han de chocar, pero para que la reacción se realice, las moléculas deben poseer una energía cinética suficiente elevada. Para romper los enlaces de las moléculas de las sustancias reaccionantes y se adquiera un reordenamiento atómico, se requiere una cantidad determinada de energía de activación. Si dos moléculas (A₂ y B₂) chocan, puede presentarse los siguientes casos:

- Si las dos moléculas poseen la energía de activación indispensable, la colisión es eficaz y da como resultado los productos de reacción. Para que un choque resulte eficaz se necesita, además de que las tengan la EA adecuada, que su orientación espacial sea favorable al producirse la colisión.
- Cuando las moléculas no tienen la energía de activación indispensable, al ocurrir el choque, rebotarán y se alejan

Como los choques entre las partículas de reactivos con gran contenido energético implican un reordenamiento atómico para obtener los productos de reacción y teniendo en cuenta que los reactivos y los productos son estables en el ordenamiento intermedio de los átomos debe haber un contenido energético más alto. A este ordenamiento lo llamamos estado de transición y es inestable, pues se descompone con rapidez, de modo que se obtienen los productos de reacción o en el caso contrario los reactivos nuevamente.

1.2. VELOCIDAD DE REACCIÓN.

Generalmente, cuando dos sustancias se ponen en contacto, hay posibilidad de que ocurran varias reacciones, pero la que realmente se lleva a cabo es aquella que se realiza más rápidamente. Por tanto, es posible influir en los productos controlando los factores que afectan la velocidad de la reacción.

Para cualquier sistema de reacción la velocidad no es constante con el tiempo, tiene un máximo valor al comienzo, cuando los reaccionantes se ponen en contacto y gradualmente decrece a medida que las concentraciones de estos disminuyen y el sistema alcanza el equilibrio.

Como no solo disminuyen las concentraciones de los reaccionantes, sino también la velocidad del cambio de concentración, la velocidad se puede definir como la variación de concentración de una sustancia por unidad de tiempo. Para un instante determinado se expresa mejor como la derivada de la concentración con respecto

al tiempo:

Velocidad de reacción = variación de la concentración = $\frac{d(\text{concentración})}{dt} = \frac{dC}{dt}$

Unidad de tiempo $\frac{d(\text{tiempo})}{dt}$

Para la reacción $A + B \rightarrow 2C$, la velocidad se puede expresar de varias maneras:

a) Velocidad de desaparición de A = $-\frac{d[A]}{dt}$

dt

[A] es la concentración de A en el tiempo t y el signo negativo indica que esta disminuye a medida que aumenta el tiempo

b) Velocidad de desaparición de B = $-\frac{d[B]}{dt}$

dt

c) Velocidad de formación de C = $+\frac{d[C]}{dt}$

dt

El signo positivo indica que la concentración de C aumenta al aumentar el tiempo; la estequiometría de la reacción informa que las concentraciones de los reaccionantes disminuyen a la misma velocidad, pero la formación del producto ocurre a una velocidad doble.

La concentración se expresa normalmente en moles / litro y en reacciones gaseosas en unidades de presión como: atmósferas, mmHg o kilopascals; tiempo se reporta en segundos, minutos, horas o días, dependiendo de la reacción.

1.3. METODO PARA DETERMINAR LA VELOCIDAD DE REACCIÓN

La velocidad de una reacción se determina experimentalmente puesto que no se puede deducir la ecuación balanceada. El procedimiento consiste en medir las concentraciones de los reactivos a diferentes tiempos de reacción y con los datos obtenidos construir un gráfico. La velocidad de la reacción en un instante dado, se puede determinar calculando la pendiente de la tangente a la curva en ese punto ($t = 10$ minutos). Matemáticamente la pendiente se expresa como:

$$\text{Velocidad} = \text{Pendiente} = \frac{dC}{dt} = -\frac{dC}{dt} = -(-0.088) = 0.0022 \text{ mol/l} \cdot \text{s}$$

(t) $t = 0$ $dt = 40$

1.4. FACTORES QUE INFLUYEN EN LA VELOCIDAD DE REACCIÓN

Cuando se estudia una reacción se puede establecer que su velocidad depende principalmente de cuatro factores: naturaleza y concentración de los reaccionantes, temperatura y presencia o ausencia de catalizadores.

1.4.1. Naturaleza de los reaccionantes

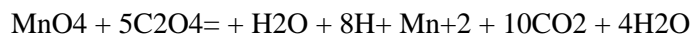
Desde el punto de vista físico influye el tamaño de la partícula. En reacciones heterogéneas (más de una fase), mientras mayor sea la superficie de contacto, mayor será la velocidad de la reacción.

Desde el punto de vista químico, o naturaleza de los reaccionantes esta íntimamente ligada con el ordenamiento de los átomos en las sustancias que reaccionan (forma molecular) y con la fuerza y número de enlaces. Estos factores influyen en la energía de activación y por tanto en la velocidad de reacción.

Las reacciones entre iones simples son tan rápidas que no se pueden medir por métodos corrientes. Llegan al equilibrio casi instantáneamente, como sucede en la valoración de un ácido con una base:



No ocurre lo mismo con las reacciones que involucran moléculas con enlaces covalentes, por ejemplo:



Estas son lentas pues se deben romper enlaces: sin embargo, en ambos casos hay excepciones.

1.4.2. Concentración.

Se comprueba experimentalmente que la velocidad de una reacción química homogénea depende de las concentraciones de los reactivos. Se llama reacción homogénea la que se produce en una sola fase y se llama heterogénea aquella que precisa dos por lo menos.

2.4.2.1. Reacciones heterogéneas: en este tipo de reacciones se ha visto que la velocidad de reacción es proporcional al área de la superficie de contacto entre las fases.

2.4.2.2. Reacciones homogéneas: en estas reacciones la velocidad depende de la concentración (masa por unidad de volumen) de los reactivos disueltos. La disolución puede ser líquida o gaseosa. En el primer caso es factible alterar la concentración de un reactivo añadiendo más cantidad o separando una porción, o bien cambiando el volumen del sistema por adición o sustracción de disolvente.

Es regla general que la velocidad de una reacción aumenta cuando se aumenta la concentración de los reaccionantes. Esta observación puede interpretarse en función de la teoría de las colisiones: mientras mayor sea el número de moléculas reaccionantes, mayor será la frecuencia de las colisiones totales y, por tanto, de sus colisiones electivas y mayor cantidad de reaccionantes se transforman en productos en menor tiempo.

Para el caso de gases ideales: en la expresión $P = nRT/V$, n/V representa el número de moles por unidad de volumen, o sea concentración.

1.4.3. Determinación de la ley de velocidad y el orden de la reacción

La ley de velocidad de reacción es una expresión matemática que describe la variación de la velocidad en función de la concentración de los reaccionantes y que incluye la constante específica de velocidad, K ; esta última mide la influencia de los otros factores (temperatura, Catálisis y naturaleza de los reaccionantes), sobre la reacción y en cierto modo, es una medida de la tendencia de la reacción a verificarse. Generalmente los valores grandes de K , corresponden a reacciones rápidas y valores pequeños para las lentas.

La ley de velocidad se determina experimentalmente, programando una serie de ensayos a temperatura constante de tal manera que se varía sistemáticamente la concentración de cada uno de los reaccionantes manteniendo constante a los otros y en cada caso halla la velocidad inicial.

La ecuación o fórmula general de la ley de la velocidad es:

$$\text{Velocidad} = K [\text{A}]^n [\text{B}]^m \dots$$

1.4.4. Temperatura

Con muy pocas excepciones, la velocidad de una reacción química, a condiciones determinadas de concentración, aumenta al aumentar la temperatura. Este incremento se debe a que a altas temperaturas se aumenta la proporción de moléculas con energía suficiente para reaccionar.

El aumento en el número de moléculas con alta energía producido por un aumento de temperatura de T1 a T2 se muestra en la curva de distribución de energías de la figura.

Se puede observar que hay pocas moléculas con muy alta o muy baja energía, la mayoría tiene energía promedio. Solamente las que tengan la energía igual o superior a la energía de activación pueden reaccionar (área rayada bajo la curva). Al aumentar la temperatura de T1 a T2, aumenta el número de moléculas con esta energía.

El hecho de que un pequeño aumento en la temperatura pueda llegar a duplicar la velocidad de una reacción se debe a que con ello se causa un aumento más grande en el número de las moléculas cuyas velocidades (y por tanto las energías moleculares) estarían muy por encima del promedio.

1.5. Cálculo de la energía de activación

Conociendo la ley de la velocidad para una reacción y su constante específica de velocidad a diferentes temperaturas, se puede calcular su energía de activación. La siguiente ecuación propuesta por *Arrhenius*, relaciona la constante K con la energía de activación y con la temperatura absolutas:

E_a

RT

$K = Ae^{-}$

Su forma logarítmica es: $\ln K = \frac{-E_a}{RT} + \ln A$

R T

K representa la constante específica de velocidad; E_a es la energía de activación; T a temperatura absoluta; A es una constante que relaciona el número total de colisiones y la orientación de los reaccionantes en la colisión (factor de orientación) y R la constante universal de los gases.

1.6. Catálisis.

Un catalizador es una sustancia que aumenta la velocidad de una reacción química sin consumirse en la reacción. Un catalizador puede recuperarse sin haber sufrido cambio alguno al final de la reacción. El oxígeno puede prepararse por calentamiento del clorato de potasio ($KClO_3$) mismo; o se puede utilizar una pequeña cantidad de dióxido de manganeso (MnO_2) como un catalizador para esta reacción. Cuando el MnO_2 se halla presente, la reacción es más rápida y la descomposición del $KClO_3$ se realiza a una velocidad satisfactoria a una temperatura más baja.

MnO_2

$2KClO_3 \xrightarrow{MnO_2} 2KCl + 3O_2$

el catalizador se escribe sobre la flecha en la ecuación química, puesto que un catalizador no afecta la

estequiometría general de la reacción. El MnO_2 puede recuperarse inalterado al final de la reacción.

La sola presencia de un catalizador no causa el efecto sobre la velocidad de la reacción. Una reacción catalizada se realiza por un Camino o mecanismo diferente del que sigue la reacción que no está catalizada.

Un catalizador trabaja al brindar un nuevo camino por el cual pueda efectuarse la reacción. El camino catalizado tiene una energía total de activación menor que el no catalizado, lo cual explica la mayor rapidez de la velocidad de reacción.

1.7. MECANISMOS DE REACCION.

se expresó anteriormente que una reacción química solo representa la relación de reaccionantes y productos, sin tener en cuenta las numerosas etapas que se suceden en el proceso. Este conjunto de etapas es lo que se denomina *mecanismos de reacción*.

Los mecanismos de reacción se determinan experimentalmente y su estudio comprende el conocimiento de todas las etapas intermedias, sus requerimientos de energía y especialmente la velocidad a la cual se verifican. Todas las etapas no ocurren a la misma velocidad, la que ocurre más lentamente es la que determina la velocidad de la reacción.

Antes de proponer un posible mecanismo para una reacción, se deben establecer experimentalmente la ley de velocidad y la energía de activación, sin olvidar que estos parámetros son apenas una guía. Aunque un mecanismo concuerde con la ley de velocidad no prueba que sea el correcto; lo será cuando sea consistente con todos los hechos concernientes a la reacción.

Para ilustrar el uso de la ley de velocidad en la selección del mecanismo correcto sirve como ejemplo la reacción $2A + B \rightarrow C$, para cual se proponen las siguientes tres secuencias:

a) $A + B \rightarrow AB$ (lenta)

$AB + A \rightarrow C$ (rápida)

$2A + B \rightarrow C$

b) $A + A \rightarrow A_2$ (lenta)

$A_2 + B \rightarrow C$ (rápida)

$2A + B \rightarrow C$

c) $A + B \rightleftharpoons AB$ en equilibrio (rápida)

$AB + A \rightarrow C$ (lenta)

$2A + B \rightarrow C$

si la ley de velocidad es $V = k [A] [B]$, el mecanismo correcto sería el a). Si la ley es $V = k [A]^2$ el mecanismo seleccionado sería el b). si el mecanismo correcto es el c). la ley de velocidad sería $V = k [AB] [A]$; Pero el compuesto intermedio AB no es un reaccionante, el se puede expresar en función de [A] y [B]: $[AB] = k' [A] [B]$ y sustituyendo en la ley de velocidad da:

$$V = k k' [A]^2 [B] ; V = k [A]^2 [B]$$

se debe tener siempre presente lo siguiente:

- La ecuación balanceada no da ninguna indicación sobre el mecanismo de la reacción.
- La suma de todas las etapas de un mecanismo debe ser igual a la ecuación balanceada.
- Generalmente solo se efectúan choques entre dos partículas ya que choques simultáneos entre tres partículas son posibles pero poco probables.
- La etapa que ocurra más lentamente es la que determina la velocidad de la reacción.

2. EQUILIBRIO QUÍMICO

El equilibrio químico estudia los factores que determinan que una reacción proceda hacia la derecha. Se dice que existe equilibrio químico cuando los reaccionantes se forman con a misma velocidad que los productos de suerte que la composición de la mezcla es constante y no varía con el tiempo, esta condición es dinámica y constante reactiva en ambas direcciones.

La característica más importante del estado de equilibrio químico es de que las reacciones directa e inversa tienen lugar con igual velocidad equilibrándose mutuamente y evitando cualquier variación en la composición de la mezcla reaccionante.

2.1. CLASES DE EQUILIBRIO

El equilibrio puede ser *homogéneo* y *heterogéneo*. En el primero, los reaccionantes y los productos se encuentran en la misma fase (todos gases, todos líquidos...) equilibrio heterogéneo considera dos o más fases (líquidos y gases) Sin embargo, se habla frecuentemente del equilibrio molecular cuando el sistema involucre moléculas, y de equilibrio en solución cuando este tiene lugar en solución acuosa.

$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$ equilibrio molecular

$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$ – equilibrio en solución

2.2. SIGNIFICADO DE LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO

En un sistema en equilibrio se pueden tener estas tres situaciones posibles:

- La concentración de los productos es mayor que la concentración de los reaccionantes: el numerador que el denominador, $K > 1$. Situación favorable para obtener productos.
- La concentración de los productos es menor que la de los reaccionantes: el numerador menor que el denominador, $K < 1$. Desfavorable para obtener productos.
- Situaciones en las cuales K del orden de 1, significa que ningún miembro de la reacción es despreciable respecto al otro en el estado final.

Conociendo el valor de la constante de equilibrio se puede juzgar cualitativamente en que forma se desplaza la reacción antes de alcanzar el equilibrio, es decir si la reacción es o no favorable para la obtención de productos.

2.3. CONSTANTE DE EQUILIBRIO

Consideremos la siguiente reacción reversible en una disolución homogénea.

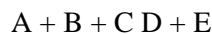


La mezcla de reacción puede constituirse partiendo de A y B, C y D o de una combinación de las sustancias que aparecen en ambos miembros de la reacción. En cada caso se producirá una reacción neta en una dirección o en la inversa hasta que el sistema llegue a un estado final sin cambios notorios. En este punto la situación puede definirse especificando las concentraciones de las cuatro sustancias en equilibrio. A causa de la variedad de procedimientos para preparar la mezcla inicial que difieren de las cantidades relativas de las diversas sustancias utilizadas hay un miembro infinito de estados de equilibrio siendo definible cada uno de ellos por un conjunto de valores de las concentraciones de las cuatro sustancias participantes. Existe, sin embargo, una relación unificadora que sistematiza esta infinidad de soluciones del problema de equilibrio. Se ha encontrado, tanto por razonamientos teóricos como por comprobaciones experimentales en un gran número de casos, que las concentraciones de estas sustancias coexistentes en el equilibrio tienen que satisfacer a la ecuación:

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

$$[A] \times [B]$$

en la que los símbolos entre corchetes se refieren a las concentraciones de las especies particulares, normalmente en moles por litro. Para cualquier temperatura K tiene un valor fijo característico de la ecuación química particular. K se denomina *constante de equilibrio*. El valor de K no varía con la presencia de catalizadores. Si en una reacción interviene más de dos sustancias, tal como en

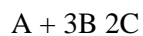


La ecuación de equilibrio es:

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

$$[A] \times [B] \times [C]$$

Cuando en la ecuación interviene dos o más moléculas de una sustancia, como en



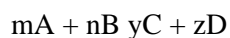
La ecuación en equilibrio es:

$$K = \frac{[C]^2}{[A] \times [B]^3}$$

$$[A] \times [B]^3$$

en la que la concentración B está elevada al cubo y la C al cuadrado.

En general, para la reacción



la ecuación en equilibrio será:

$$K = \frac{[C]^y \times [D]^z}{[A]^m \times [B]^n}$$

$$[A]^m \times [B]^n$$

En el numerador figura siempre el producto de las concentraciones de todas las especies que aparecen en el

segundo miembro de la ecuación química y en el denominador el producto de las concentraciones de las especies del primer miembro. Cada concentración está elevada a un exponente igual al coeficiente correspondiente en la reacción igualada.

Se ha comprobado por medidas experimentales que las moléculas en gases comprimidos o en disoluciones de alta concentración, especialmente si están cargadas eléctricamente se influyen mutuamente en forma anormal. En tales casos la actividad verdadera o concentración efectiva puede ser mayor o menor que a concentración medida. Si las moléculas que entran en equilibrio están muy próximas deberán multiplicarse las concentraciones por un coeficiente de actividad. A presiones y disoluciones moderadas el coeficiente de actividad para compuestos no iónicos esta próximo a la unidad.

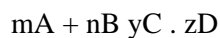
El valor de la constante de equilibrio para una reacción dado depende de a temperatura y de las unidades en que se expreso la actividad o concentración efectiva. Se admite que las concentraciones de las sustancias disueltas se expresan en moles por litro a menos que se diga lo contrario. El valor de K es independiente de las unidades únicamente en los casos en que la suma de los exponentes de las concentraciones sean iguales en el numerador y en el denominador. Los términos que representan las concentraciones de reaccionantes o productos sólidos no disueltos se omiten convencionalmente de la ecuación de K , porque sus concentraciones no pueden variarse.

2.3.1. CONSTANTES DE EQUILIBRIO EXPRESADAS EN TERMINOS DE PRESIÓN

La presión parcial de un gas es una medida de su concentración. Por consiguientes las constantes de equilibrio para las reacciones que involucran gases pueden escribirse en términos de presiones parciales de los gases reaccionantes. Uno constante de equilibrio de este tipo recibo la designación de K_p , entonces la presión parcial do cualquier gas en una mezcla gaseosa es igual:

Número de moles de tal pasen la mezcla X Presión total de la mezcla Número total do moles en la mezcla gaseosa

Si todas las sustancias en la reacción reversible



Son gases, la expresión de equilibrio será:

$$K_p = \frac{P_y C \times P_z D}{P_m A \times P_n B}$$

$P_m A \times P_n B$

En donde P_A es la presión parcial de A, etc.

2.4 EFECTO DE LA VARLLCIÓN DE CONCENTRACIÓN

Una vez determinada la constante de equilibrio para una reacción dada mediante el estudio de una mezcla de equilibrio, podemos calcular lo que ocurrirá o cualquier otra mezcla de las mismos sustancias a la misma temperatura. Por ejemplo, si un sistema en equilibrio respecto a la reacción $A + B \rightleftharpoons C + D$ se perturbe por aumento en la concentración de A (añadiendo una cantidad adicional de A) la composición de la mezcla se autoajustará hasta que, restaurado el equilibrio, a relación $\frac{[C] \times [D]}{[A] \times [B]}$ alcance el valor de K

$\frac{[C] \times [D]}{[A] \times [B]}$

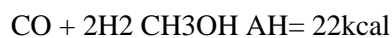
En este caso, el denominador $[A]$ ha sido incrementado por la adición de A. Peri restablecer el equilibrio tiene

que reaccionar A con B para formar mas C y D, incrementando las concentraciones de estos (numerador) y reduciendo la de B (denominador) hasta que la fracción alcanza el valor de K . En este momento se ha restablecido nuevamente el equilibrio. Lo concentración resultante para A es mayor que antes de la reacción suplementaria de A, pero menor que si no hubiera habido una reacción química de ajuste a consecuencia de dicha adición.

2.5. PRINCIPIO DE LE CHATELIER

En 1888, el químico francés Henry Louis Le Chatelier (1850–1926), formuló un principio que gobierna el equilibrio. El principio de Le Chatelier establece que si un sistema en equilibrio se somete a un cambio de condiciones de temperatura, concentración o presión, se desplazará hacia una nueva posición de equilibrio, de ser posible, en la que exista una tendencia para restablecer las condiciones originales.

2.5.1. Efecto de las variaciones de temperatura: Si se aumenta la temperatura de un sistema en equilibrio este se desplazará en el sentido que absorbe calor (ley de Van't Hoff). Por ejemplo, en la ecuación termoquímica de síntesis del metanol (todas las sustancias están en estado gaseoso)



La reacción directa libera calor (exotérmica) mientras que la inversa, lo absorbe (endotérmica). Si se aumenta la temperatura del sistema, se desplazará el equilibrio en el sentido que absorbe calor, o sea a la izquierda. Recíprocamente aumentará el rendimiento en metanol disminuyendo la temperatura del sistema, aumentando en correspondencia el valor de K .

2.5.2. Efecto de la variación de presión: Si la presión de un sistema en equilibrio se aumenta el equilibrio se desplazará de forma que disminuya el volumen tanto como lo sea posible. Por ejemplo, en la síntesis del metanol.



3 moléculas de gas 1 molécula de gas

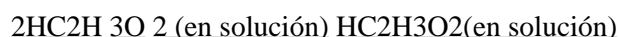
3 volúmenes de gas 1 volumen de gas

la reacción directa lleva consigo una disminución de volumen. Por tanto, el aumento de presión dará lugar al aumento de rendimiento de equilibrio del metanol! (este aumento de rendimiento en metanol tiene lugar aunque el valor de K , dependiente de la temperatura no varíe).

La variación de presión no afectará a las cantidades relativas de las sustancias en equilibrio de un sistema gaseoso en que el número de moléculas que reaccionan sea igual al de moléculas que salen de la reacción.

El efecto de la presión en sistemas en equilibrio en que intervienen gases y líquidos o sólidos se debe normalmente a la variación en el número de moléculas gaseosas, ya que los volúmenes molares de los gases son mucho mayores que los de los líquidos o sólidos.

2.5.3. Efecto de las variaciones en la cantidad de disolvente. Las reacciones que tienen lugar en disolución se ven afectadas por las variaciones en la cantidad de disolvente en forma análoga al efecto de la presión en las reacciones gaseosas. Al aumentar la cantidad de disolvente (dilución) el equilibrio se desplazará en el sentido en que aumente el número de partículas disueltas. Esto es análogo a disminuir la presión en una reacción gaseosa. Por ejemplo, la dimerización del ácido acético en solución de benceno.



2 partículas disueltas 1 partícula disuelta

$$K = \frac{[\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2]^2}{[\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2]}$$

[HC₂H₃O₂]

2.5.4. Efecto de variación de la concentración: El aumento de la concentración de cualquier componente de cualquier sistema dará lugar a una acción que tiende a consumir parte de la sustancia añadida. Por ejemplo, en la reacción $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$ el consumo de yodo se aumenta al añadir un exceso de Nitrógeno.

2.5.5. Efecto de los catalizadores: Los catalizadores aceleran tanto la reacción directa como la inversa. Hacen, pues, más rápida la aproximación al equilibrio, pero no alteran las concentraciones de equilibrio.

2.6. RELACIÓN ENTRE ENERGÍA LIBRE Y EQUILIBRIO

El cambio de energía libre, G , determina la máxima cantidad de energía disponible para hacer trabajo útil, cuando un sistema pasa de un estado a otro. Cuando se lleva a cabo una reacción, su capacidad de realizar trabajo (medida como G) disminuye a medida que la reacción procede hasta que finalmente es cero, cuando se alcanza el equilibrio. Esto significa que reactivos y productos poseen la misma energía libre y, por lo tanto, $G = 0$.

Se debe recordar que si G es negativo, la reacción es espontánea; Si G es positivo, es espontáneo pero en sentido inverso, también no olvidar que G no dice nada sobre la velocidad de cambio.

Es importante calcular la variación de la energía libre para una reacción, porque este valor determina la posición de equilibrio.

2.7. Grado de disociación α y porcentaje de disociación: El grado de disociación de una sustancia es aquella porción que se descompone por mol de ella, es decir, la relación entre los moles disociados y la cantidad original. Cuando la cantidad original no disociada no se conoce se pueden suponer n moles o un mol.

El equilibrio de un electrolito puede desplazarse hacia la izquierda o hacia la derecha, según este total o parcialmente disociado. De acuerdo al grado de disociación los electrolitos pueden ser fuertes si están casi en su totalidad disociada; semifuerte si están parcialmente disociados y débiles cuando casi no lo están.

$$\alpha = \frac{\text{Número de moles disociadas}}{\text{Número total de moles}} \times 100$$

Número total de moles

2.8. EQUILIBRIO IÓNICO

En general, si se mezclan en disoluciones dos sustancias muy ionizadas los posibles productos de reacción son también sustancias ionizadas no tiene lugar prácticamente ninguna variación química efectiva.

2.9. DISOCIACIÓN IÓNICA EN DISOLUCIONES ACUOSAS.

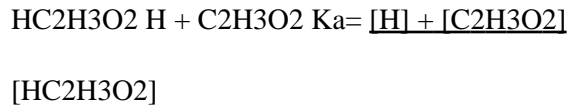
En las disoluciones acuosas como en los sistemas gaseosos, muchos compuestos al diluirlos tienden a disociarse en partículas más sencillas. En el agua estas partículas son frecuentemente iones con cargas opuestas, estabilizadas y parcialmente aislados entre sí una capa firmemente unida de moléculas de agua. Esta tendencia a la hidratación, o solvatación en general, parece ser un fenómeno universal ya que no solo los iones sino también las moléculas neutras e incluso los gases inertes presentan una evidente hidratación.

2.10. CONSTANTE DE IONIZACION.

La constante de ionización es la constante de equilibrio de una disociación iónica, definida inmediatamente por la ecuación de la constante de equilibrio en función de las concentraciones molares correspondientes. Por tanto, la constante de ionización es igual al producto de las concentraciones iónicas dividido por la concentración de la sustancia sin disociar. Todas las sustancias se expresan en la forma convencional de moles por litro, pero las unidades de concentración no se ponen normalmente en forma implícita.

Las constantes de ionización varían apreciablemente con la temperatura. A menos que se diga otra cosa se sobrentenderá que la temperatura es de 25°C. También se sobrentenderá que el disolvente es el agua a menos que se establezca otra cosa.

La constante de ionización de un ácido débil se representa normalmente por K_a . El equilibrio para el ácido acético puede escribirse de la siguiente forma:



2.11. Ley de disolución de Ostwald.

La constante de ionización para ácidos y bases débiles se puede hallar en función del grado de disociación, por ejemplo cuando se disuelve un mol de electrolito en volumen de agua; la cantidad de electrolito no ionizado en el estado de equilibrio será $1 - \alpha$ mol y la cantidad de moles será α mol.

Reemplazando en la ecuación de equilibrio se obtiene:

$$K_{eq} = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha}$$

$$1 - \alpha$$

esta expresión matemática la dedujo Ostwald a partir de la ley de la acción de las masas. Esta ley expresa la relación que existe entre el grado de disociación del soluto y su constante de ionización.

2.12. Disociación del agua.

El agua es una sustancia de valor excepcional por su gran poder de disolución. Esta propiedad permite reacciones químicas entre sustancias que en estado sólido no podrían hacerlo porque sus moléculas no están disociadas.

El agua es un electrolito débil que difícilmente conduce la corriente eléctrica. Por su carácter anfotérico, las moléculas de agua pueden actuar como ácidos o como bases, por eso puede reaccionar consigo misma:



Aplicación de la ley de acción de las masas siendo su constante de equilibrio:

$$K_{eq} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}$$

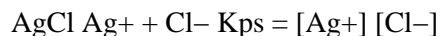


A 25°C el valor de esta constante para el agua es pequeñísimo 1.8×10^{-16} y la concentración del agua a la

misma temperatura es 55.5 mol/lit y se considera como constante.

2.13. CONSTANTE DEL PRODUCTO DE SOLUBILIDAD KPS

La gran mayoría de las sales son solubles en agua, pero existen algunas que son insolubles, Cuando se coloca en agua una sal insoluble o ligeramente soluble, se establece un equilibrio en el momento en que la velocidad de disolución de los iones de sólido iguala la velocidad de precipitación de los iones de la solución saturada. Las ecuaciones químicas para soluciones acuosas de sólidos iónicos ligeramente solubles tienen la siguiente forma:



Se puede apreciar que la expresión para la constante de equilibrio de esta reacción no tiene denominador, pues la concentración de un sólido puro es una constante: $K_{ps} = K_{eq}[\text{sólido}]$; K_{ps} es la constante denominada *constante del producto de solubilidad*.

3. PREGUNTAS Y PROBLEMAS

1. *¿Explique el significado de la velocidad de una reacción química?*

Rta/ La velocidad de una reacción química se manifiesta en el cambio de la concentración de los reactivos o productos con relación al tiempo. La velocidad no es constante, sino que varía continuamente a medida que cambia la concentración.

2. *¿Explique el significado que tiene la ley de la velocidad de una reacción?*

Rta/ La ley de la velocidad es una expresión que relaciona la velocidad de una reacción con la constante de velocidad y las concentraciones de los reactivos, elevadas a las potencias apropiadas. La constante de velocidad K para una determinada reacción cambia sólo con la temperatura.

3. *¿cuál es el significado de orden de una reacción, orden global y la relación que tiene el orden de una reacción con la ley de la velocidad?*

Rta/ *El orden de una reacción respecto de un determinado reactivo es la potencia a la cual está elevada la concentración de dicho reactivo en la ley de la velocidad. El orden global de una reacción es la suma de las potencias a las que están elevadas las concentraciones de los reactivos en la ley de la velocidad. La ley de velocidad y el orden de reacción no se puede determinar a partir de la estequiometría de la ecuación global de la reacción; deben determinarse experimentalmente. Para una reacción de orden cero, la velocidad de reacción es igual a la constante de velocidad.*

4. *¿Defina brevemente que es energía de activación y complejo de activado?*

Rta/ Energía de activación (E_a): *valor crítico de energía que las moléculas deben adquirir para poder reaccionar, es decir, es la mínima cantidad de energía que se requiere para iniciar una reacción química. Mientras mayor sea la energía de activación menor será la velocidad de reacción.*

Complejo activado: *Especie formada temporalmente por las moléculas del reactivo, como resultado de los choques previos a la formación del productos.*

5. *¿Explique brevemente las teorías de las colisiones?*

Rta/ *De acuerdo con la teoría de las colisiones, una reacción se lleva a cabo cuando las moléculas chocan*

con la energía suficiente, denominada energía de activación se relaciona mediante la ecuación de Arrhenius.

6. la conversión de ciclopropano en propeno en fase gaseosa es una reacción de primer orden, con una constante de velocidad de $6.7 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ a 500°C .

CH₂

CH₂ CH₂ CH₃ CH = CH₂

Ciclopropano propeno

a) si la concentración inicial de ciclopropano fue 2.5 M, ¿cual será su concentración después de 8.8 min.? b) ¿cuánto tiempo tendrá que transcurrir para que la concentración de ciclopropano disminuya desde 0.25 M hasta 0.15 M? c) ¿cuánto tiempo tomará transformarse el 74% de material inicial?

Razonamiento y solución: a) se cuenta inicial de un compuesto y se pide que se calcule su concentración después de cierto tiempo, por lo que se necesita la ecuación $\ln [A] = -Kt$. Como las unidades de K son

[A]₀

s⁻¹, se debe convertir 8.8 min. en segundos

$\ln [A] = -Kt$

[A]₀

$\ln [A] = - (6.7 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1})(8.8 \text{ min} \times \underline{60 \text{ s}})$

0.25 M 1 min

resolviendo la ecuación, se obtiene

$\ln [A] = -0.354$

0.25 M

$[A] = e^{-0.354}$

0.25 M

$[A] = 0.18 \text{ M}$

b) al utilizar otra vez la ecuación anterior, se tiene.

$\ln \underline{0.15 \text{ M}} = -(6.7 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}) t$

0.25 M

$t = 7.6 \times 10^2 \text{ s}$

= 13 min.

c) En un cálculo de este tipo, no es necesario conocer la concentración real del material al inicio. Si ha reaccionado 74% del material inicial, entonces la cantidad que queda después del tiempo t es $(100\% - 74\%)$ o 26%. Por tanto, $[A]/[A]_0 = 26\%/100\%$, o 0.26. A partir de la ecuación anterior, se escribe

$$t = \frac{1}{k} \ln \frac{[A]_0}{[A]}$$

$$k [A]$$

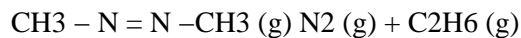
$$= \frac{1}{t} \ln \frac{1.0}{0.26}$$

$$6.7 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1} \cdot 0.26$$

$$= 2.0 \times 10^3 \text{ s}$$

$$= 33 \text{ min}$$

7. Se estudia la velocidad de composición del azometano midiendo la presión parcial del reactivo, en función del tiempo:



En la siguiente tabla se muestra los valores obtenidos a 300°C;

Tiempo (s)	Presión parcial
	De azometano (mm Hg)
0	284
100	220
150	193
200	170
250	150

¿Estos valores son congruentes con una cinética de primer orden? De serlo, determine la constante de velocidad.

Razonamiento y solución: la presión parcial del azometano a cualquier tiempo es directamente proporcional a su concentración con las presiones parciales:

$$\ln P = -kt + \ln P_0$$

Donde P_0 y P son las presiones parciales del azometano en los tiempos $t = 0$ y $t = t$. En la figura se basa en los valores de la siguiente tabla, se muestra que el gráfico de $\ln p$ contra t conduce a una línea recta, por lo que la reacción es de primer orden.

T(s)	ln P
0	5.649
100	5.394
150	5.263
200	5.136
250	5.011

300	4.883
-----	-------

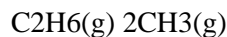
La pendiente de la línea recta está dada por

$$\text{Pendiente} = \frac{5.05 - 5.56}{233 - 33} = -2.55 \times 10^{-3} \text{ S}^{-1}$$

$$(233 - 33) \text{ S}$$

de acuerdo con la ecuación $\ln [A] = -K + \ln [A]_0$, la pendiente es igual a $-K$, por lo que $K = 2.55 \times 10^{-3} \text{ S}^{-1}$.

8. la descomposición del etano (C_2H_6) en radicales metilo es una reacción de primer orden, cuya constante de velocidad es $5.36 \times 10^{-4} \text{ S}^{-1}$ a 700°C :



Calcule la vida media de la reacción en minutos.

Razonamiento y solución: para calcular la vida media de una reacción de primer orden sólo se necesita la constante de velocidad. A partir de la ecuación $t_{1/2} = \frac{0.693}{K}$

K

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{K}$$

K

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{5.36 \times 10^{-4} \text{ S}^{-1}}$$

$$5.36 \times 10^{-4} \text{ S}^{-1}$$

$$t_{1/2} = 1.29 \times 10^3 \text{ S}$$

$$= 21.5 \text{ min.}$$

9. ¿Defina brevemente que es equilibrio químico, cuántas clases existe y explíquelas ?

Rta/ Equilibrio químico: es un estado dinámico en el cual reactivos y productos se descomponen y se forman a las misma velocidad, siendo constante la concentración de estos, es decir, es un estado en el cual se iguala las velocidades de las reacciones directas e inversas.

Existen dos clases de equilibrio, el equilibrio heterogéneo y el equilibrio homogéneo.

Equilibrio heterogéneo: estado de equilibrio en el que no todas las especies reaccionantes están en la misma fases, es decir, cuando los reactivos y los productos no están en la misma fase

Equilibrio homogéneo: estado de equilibrio en el que todas las especies reaccionantes están en la misma fases, es decir, cuando los reactivos y los productos están en la misma fase

10. ¿Qué plantea el principio de Le Chatelier?

Rta/ Explica el efecto de cualquier perturbación externa sobre un sistema en equilibrio. Se enuncia así : si un sistema en equilibrio se somete a cualquier causa externa perturbadora, el equilibrio se desplaza en el sentido

de oponerse al cambio, restableciendo el equilibrio.

11 ¿Cite los factores que influyen principalmente en el equilibrio químico?

Rta/ El equilibrio químico se ve afectado principalmente por los cambios de concentración, cambios de presión, cambios de temperatura y los cambios de volumen.

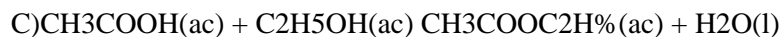
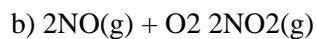
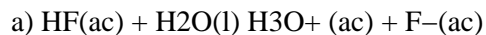
12. ¿ Por qué es importante especificar la temperatura cuando se reporta la constante de equilibrio de una reacción?

Rta/ porque la temperatura es el único factor que aféctale valor de la constante de equilibrio; ésta es función de la temperatura. Mientras que los cambios de concentración, presión y volumen pueden cambiar la concentración de equilibrio de los reactivos y los productos.

13. ¿La presencia de un catalizador afecta el equilibrio químico?

Rta/ la adición de un catalizador apresura el momento en el que alcanza el equilibrio pero no lo modifica las concentraciones de los reactivos y de los productos.

14. Escriba las expresiones para K_c y K_p , según sea el caso, para las siguientes reacciones reversibles en equilibrio:



Razonamiento y solución: Tome en cuenta que 1) la expresión K_p se aplica sólo a reacciones entre gases y 2) la concentración del disolvente (por lo general, en agua) no aparece en la expresión de la constante de equilibrio.

a) como en esta relación no hay gases presentes, K_p no se aplica y solo se tiene a K_c .

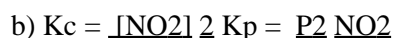
$$K_c' = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{F}^-]}{[\text{HF}][\text{H}_2\text{O}]}$$

$$[\text{HF}][\text{H}_2\text{O}]$$

El HF es un ácido débil, de modo que la cantidad de agua que se consume en la ionización del ácido es despreciable comparada con la cantidad de agua presente en el disolvente. Por lo tanto, la expresión de la constante de equilibrio se reduce a.

$$K_c = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{F}^-]}{[\text{HF}]}$$

$$[\text{HF}]$$



$$[\text{NO}]^2[\text{O}_2] \quad P_{\text{NO}}^2 P_{\text{O}_2}$$

c) la constante de equilibrio K_c' está dada por:

$$K_c' = \frac{[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]}$$

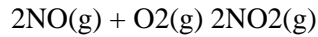
$$[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]$$

como el agua formada en la reacción es despreciable comparada con el agua presente como disolvente, su concentración no cambia, y la nueva constante de equilibrio se expresa como

$$K_c = \frac{[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]}$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]$$

14. Se ha estudiado el siguiente proceso en equilibrio a 230°C.



En un experimento se encontró que las concentraciones en equilibrio de las especies relativas son $[\text{NO}] = 0.0542 \text{ M}$, $[\text{O}_2] = 0.127 \text{ M}$ y $[\text{NO}_2] = 15.5 \text{ M}$. Calcule la constante de equilibrio (K_c) de la reacción a esta temperatura..

Razonamiento y solución: la constante de equilibrio está dada por.

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

$$[\text{NO}]^2[\text{O}_2]$$

Si sustituyen los valores de concentración, se encuentra que

$$K_c = \frac{(15.5)^2}{(0.0542)^2 (0.127)} = 6.44 \times 10^5$$

$$(0.0542)^2 (0.127)$$

Comentario: observe que K_c no tiene unidades. Así mismo, la gran magnitud de K_c es congruente con la alta concentración del producto (NO_2) comparada con las concentraciones de los reactivos (NO y O_2).