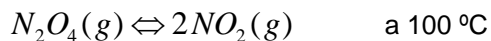


## EQUILIBRIO QUÍMICO

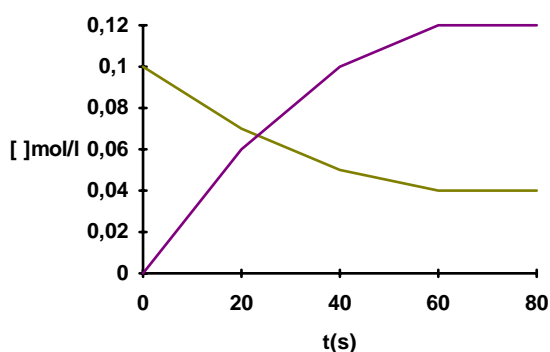
### 1.- Concepto.

En las reacciones químicas llevadas a cabo en recipientes cerrados los reactivos no se consideran por completo, sino que se obtiene una mezcla en equilibrio, en la que hay productos y reactivos. Están teniendo lugar, a la misma velocidad, las reacciones directa e inversa.

Las concentraciones de todas las especies se mantendrán constantes con el tiempo.



t(s)	0	20	40	60	80
$[N_2O_4]$ (mol/l)	0,100	0,070	0,050	0,040	0,040
$[NO_2]$ (mol/l)	0,000	0,060	0,100	0,120	0,120



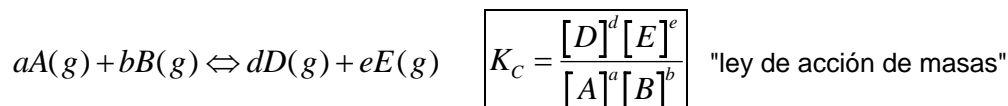
### 2. Constante de equilibrio.

		[ ] inicial	[ ] final
experimento 1	$N_2O_4$	0,100	0,040
	$NO_2$	0,000	0,120
experimento 2	$N_2O_4$	0,000	0,014
	$NO_2$	0,100	0,072
experimento 3	$N_2O_4$	0,100	0,070
	$NO_2$	0,100	0,160

$$\frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]} = 0,36 \quad (\text{a } 100^\circ\text{C}), \text{ sea cual sea la concentración de partida.}$$

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

independiente de las cantidades iniciales, del volumen del sistema o de la presión total, sólo depende de la temperatura.



## EQUILIBRIO QUÍMICO

Otras constantes de equilibrio:

$$K_p = \frac{P_{NO_2}^2}{P_{N_2O_4}}$$

Ley de Dalton:  $P_{NO_2} = x_{NO_2} \cdot P$

$$P_{N_2O_4} = x_{N_2O_4} \cdot P$$

$$K_p = \frac{x_{NO_2}^2}{x_{N_2O_4}} \cdot P^{(2-1)} \quad ; \quad \boxed{K_p = K_x \cdot P^{\Delta v}}$$

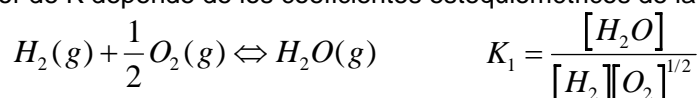
Ecuación de estado de los gases:  $P_{NO_2} = [NO_2] \cdot RT$

$$P_{N_2O_4} = [N_2O_4] \cdot RT$$

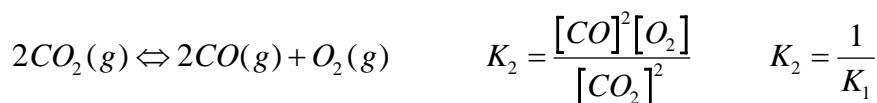
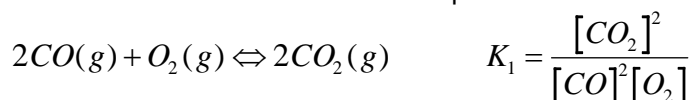
$$K_p = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]} \cdot (RT)^{2-1} \quad ; \quad \boxed{K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta v}}$$

Cuando  $\Delta v = 0$ :  $K_p = K_c = K_x = K_n$

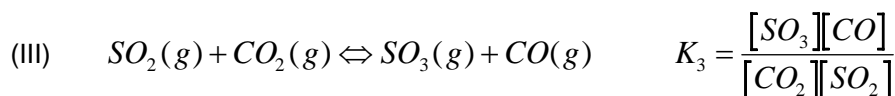
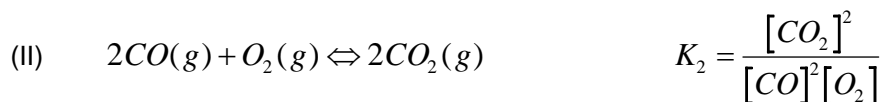
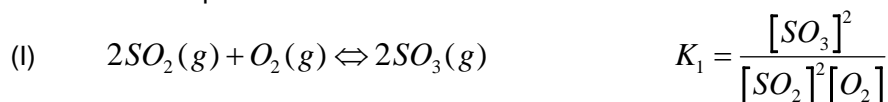
- El valor de K depende de los coeficientes estequiométricos de la ecuación química:



- Igualmente se ha de conocer el sentido en que está escrita la reacción:



- Cuando una reacción química resulta como combinación de dos o más reacciones parciales:



La reacción (III) se obtiene sumando la reacción (I), dividida por 2, y la reacción (II), invertida y dividida por 2:

$$2: \quad K_3 = \sqrt{\frac{K_1}{K_2}}$$

**- Interpretación de  $K_C$ :**

- $K_C$  muy pequeña:  $N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO(g)$

$$K_C = \frac{[NO]^2}{[N_2][O_2]} = 10^{-30} \text{ a } 25^\circ\text{C}$$

- una mezcla en equilibrio contendrá muy poco NO.
- no ocurrirá en grado apreciable.
- la reacción inversa se producirá casi totalmente.
- $[N_2]$  y  $[O_2] \approx$  a las concentraciones iniciales: (*simplificación de cálculos*)

- $K_C$  muy grande:  $2Cl(g) \rightleftharpoons Cl_2(g)$

$$K_C = \frac{[Cl_2]}{[Cl]^2} = 10^{38} \text{ a } 25^\circ\text{C}$$

- la mezcla en equilibrio consistirá, casi exclusivamente, en moléculas de  $Cl_2$ .
- la reacción se producirá casi completamente.
- la reacción inversa apenas ocurrirá.
- la  $[Cl]$  muy pequeña comparada con  $[Cl_2]$ : *simplificación de cálculos*

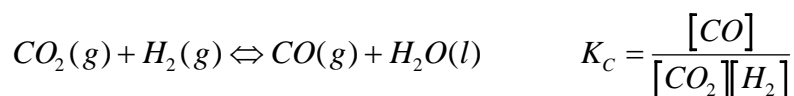
- $K_C$  ni grande, ni pequeña:  $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$

$$K_C = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]} = 0,36 \text{ a } 100^\circ\text{C}$$

- habrá cantidades apreciables de ambas sustancias.

**- Equilibrios heterogéneos:**

Intervienen líquidos o sólidos, además de gases.



- El líquido o el sólido no intervienen en la expresión de  $K_C$ .
- Su concentración se puede suponer constante (presión de vapor constante con la temperatura) y se engloba en la propias  $K_C$ .

**Cálculos típicos en equilibrios químicos.**

moles	REACTIVOS	PRODUCTOS
iniciales		
reaccionan		
se forman		
en equilibrio		

**Ejercicios:**

1. Cuando 9 moles de ácido acético,  $CH_3 - COOH$ , reaccionan con 9 moles de alcohol etílico,  $C_2H_5OH$ , a  $25^\circ C$ , se forman, al alcanzarse el equilibrio, 6 moles de acetato de etilo,  $CH_3 - COO - C_2H_5$ .
  - a) Calcular el valor de la constante de equilibrio a esa temperatura.
  - b) Calcular el número de moles de acetato de etilo que se formarán cuando se alcance el equilibrio, a  $25^\circ C$ , en una mezcla que contiene inicialmente 2 moles de ácido acético, 1 mol de alcohol etílico y 1 mol de agua.
  
2. La densidad del tetróxido de dinitrógeno,  $N_2O_4$ , es de  $2,08 \text{ g/dm}^3$ , a  $60^\circ C$  y presión total de 1 atm. A esa temperatura el  $N_2O_4$  está disociado parcialmente:  $N_2O_4 (g) \rightleftharpoons 2 NO_2 (g)$ 
  - a) Calcular el grado de disociación ( $\alpha$ ) y la correspondiente constante de equilibrio para estas condiciones de presión y temperatura.
  - b) Calcular el grado de disociación del tetróxido de dinitrógeno, a la temperatura de  $60^\circ C$ , cuando la presión aumenta a 5 atm.
  
3. El sistema:  $2 HI (g) \rightleftharpoons H_2(g) + I_2(g)$  se encuentra en equilibrio cuando  $[HI] = 0.080 \text{ mol/l}$  y  $[H_2] = [I_2] = 0.010 \text{ mol/l}$ . Si añadimos a esa mezcla suficiente HI como para aumentar temporalmente la  $[HI]$  hasta  $0.096 \text{ mol/l}$ , ¿cuáles serán las nuevas concentraciones de equilibrio?

**5. Efecto sobre el equilibrio de un cambio de condiciones: Principio de Le Chatelier.**

Una vez alcanzado el equilibrio es posible cambiar la relación entre productos y reactivos mediante un cambio en las condiciones externas.

Formas de perturbar el equilibrio:

1. Añadiendo (o extrayendo) un reactivo o producto.
2. Cambiando el volumen del sistema.
3. Cambiando la temperatura.

Principio de Le Chatelier: " Si un sistema en equilibrio es perturbado por algún agente externo, el sistema se desplazará en el sentido en que sea disminuido el efecto perturbador ".

La amplitud del desplazamiento se determina mediante  $K_C$ .

1. Añadir o extraer un componente.

" La reacción procederá en el sentido que se consuma o se restaure parcialmente la especie añadida o extraída "

4. El sistema:  $2 HI (g) \rightleftharpoons H_2(g) + I_2(g)$

se encuentra en equilibrio cuando  $[HI] = 0.080 \text{ mol/l}$  y  $[H_2] = [I_2] = 0.010 \text{ mol/l}$ .

Si añadimos a esa mezcla suficiente HI como para aumentar temporalmente la [HI] hasta 0.096 mol/l, ¿cuáles serán las nuevas concentraciones de equilibrio?

2. Cambios de volumen.

"Cuando el volumen del sistema disminuye, éste evoluciona en el sentido que decrezca el número total de moles de gas, y viceversa".

Cuando no hay cambio en el número de moles gaseosos del sistema,  $\Delta v = 0$ , no afecta a la posición de equilibrio.

Del mismo modo se puede razonar con un cambio en la presión del sistema como consecuencia de los cambios de volumen.

5. Calcular el grado de disociación del tetróxido de dinitrógeno, a la temperatura de 60 °C, cuando la presión aumenta a 5 atm.

3. Cambios de temperatura.

"Un aumento de temperatura hace que evolucione la reacción en el sentido endotérmico".

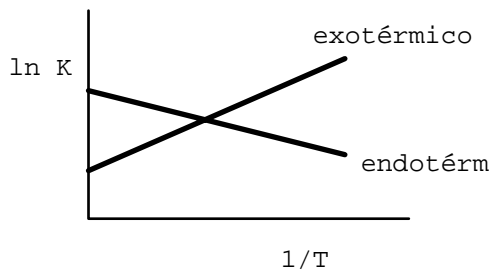
• **Efecto de la temperatura sobre el valor de  $K_C$**

En el equilibrio se cumple:  $\Delta G^\circ = -RT \ln K_c$

Considerando la ecuación de Gibbs:  $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \times \Delta S^\circ$  junto con la anterior se obtiene:

$$\ln \frac{K_1}{K_2} = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad \text{ecuación de Van't Hoff integrada}$$

La gráfica  $\ln K$  frente a  $1/T$  es:



El sistema se desplaza cuando cambia la temperatura porque cambia  $K_C$ .

"Si la reacción directa es endotérmica,  $K_C$  aumenta cuando la temperatura crece"