

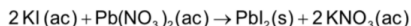
1. CONCEPTO DE Equilibrio químico

EN LAS RQ. DOS SITUACIONES.

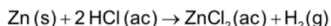
- **Las concentraciones iniciales de los reactivos van disminuyendo con el tiempo hasta que (si las cantidades son las estequiométricas) se agotan por completo y obtenemos, exclusivamente, los productos de la reacción.**

Esto sucede cuando los productos son mucho más estables que los reactivos en las condiciones en las que se lleva a cabo la reacción, o cuando uno de los productos es retirado del medio de reacción (formación de un precipitado altamente insoluble, desprendimiento en forma de gas... etc).

Ejemplos:



Si hacemos reaccionar una disolución de yoduro de potasio con otra de nitrato de plomo(II) (ambas son, a bajas concentraciones, prácticamente incoloras) se forma un precipitado altamente insoluble de diyoduro de plomo (amarillo intenso), quedando en disolución el nitrato de potasio formado. Como prácticamente la totalidad de los iones I^- y Pb^{2+} desaparecen de la disolución (ya que forman el PbI_2 insoluble) la reacción progresa hasta que los reactivos se transforman íntegramente en los productos.



Cuando un trozo de zinc se introduce en ácido clorhídrico se observa el desprendimiento de hidrógeno gas que escapa de la disolución. En este caso la reacción transcurre hasta que los reactivos se agotan por completo.

- **Las concentraciones iniciales de los reactivos disminuyen con el tiempo (reacción directa), pero los productos formados reaccionan entre sí para volver a dar los reactivos (reacción inversa).**

Como las velocidades de reacción dependen de las concentraciones de las sustancias que reaccionan, la velocidad de la reacción directa es muy alta al principio y va disminuyendo a medida que desaparecen los reactivos. Análogamente la velocidad de la reacción inversa es lenta al principio (la concentración de los productos es pequeña), pero aumenta con el tiempo a medida que se van formando los productos.

Llegará un momento en que las velocidades de la reacción directa e inversa se igualan. A partir de ese momento observaremos que **las concentraciones de reactivos y productos permanecen constantes**.

Cuando llegamos a esta situación podemos tener la impresión de que la reacción se ha detenido, lo cual no es cierto. Lo que sucede es que las sustancias se forman a la misma velocidad que se descomponen. Por decirlo gráficamente, tenemos siempre la misma cantidad de moléculas de una determinada sustancia, pero no son las mismas moléculas, ya que se forman y se descomponen continuamente.

El principio de reversibilidad microscópica establece que en cualquier sistema en equilibrio cualquier proceso molecular y el inverso se producen, en promedio, a la misma velocidad.

Cuando la reacción llega a este estado se dice que se ha alcanzado el equilibrio, o que el sistema está en equilibrio (equilibrio dinámico, ya que la reacción no se para).

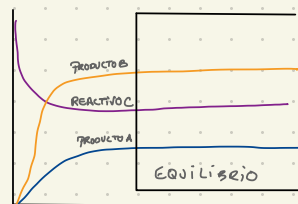
Ejemplo:



El tetróxido de dinitrógeno gaseoso se descompone en dióxido de nitrógeno que a su vez vuelve a dar el óxido original. Con el fin de indicar que la reacción transcurre en ambas direcciones **se escribe una doble flecha**.

CARACTERÍSTICAS EQUILIBRIO

- COEXISTEN REATIVOS Y PRODUCTOS.
- ESTABLE (MIENTRAS NO SE MODIFIQUEN LAS CONDICIONES EXTERNAS).
- DINÁMICO.
- PODEMOS LLEGAR DESDE REATIVOS O PRODUCTOS.
- SE DA EN STAS QUÍMICOS CERRADOS.



CONSTANTE DE EQUILIBRIO (SE OBSERVÓ EXPERIMENTALMENTE, PERO SE PUEDE JUSTIFICAR TO (P231 OXFORD))

$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD \Rightarrow$ EL COCIENTE $\frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$ SE MANTENÍA CONSTANTE

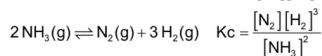
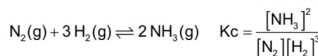
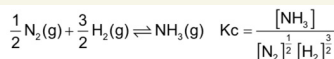
CONSTANTE DE EQUILIBRIO $K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$

PARA UNA TEMPERATURA DADA

$\rightarrow$ VARIA TEMPERATURA $\Rightarrow$ VARIA K

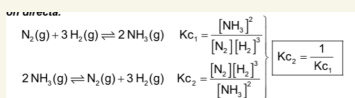
$\downarrow$
LEY DE ACCIÓN DE MASSES

- LA EXPRESIÓN DEPENDE DEL AJUSTE.



- LOS SÓLIDOS O LÍQUIDOS PUROS SE CONSIDERAN DENTRO DE LA CONSTANTE

- SI SE INVIERTE UNA REACCIÓN LA CONSTANTE ES LA INVERSA



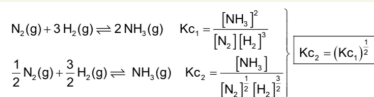
$$K'_c = \frac{[CaO][CO_2]}{[CaCO_3]}$$

$$K_c = K'_c \frac{[CaCO_3]}{[CaO]} = [CO_2]$$

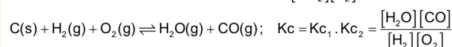
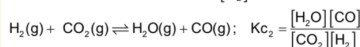
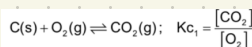
$$K_c = [CO_2]$$

- SI MULTIPLICAMOS LA REACCIÓN $\Rightarrow$ LA CONSTANTE SE ELEVA A ESA POTENCIA

Ejemplo:

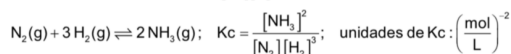
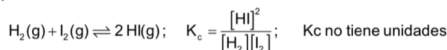


- SI SE SUMAN DOS ECUACIONES $\Rightarrow$ LA CONST. ES EL PRODUCTO DE LAS DOS PRIMERAS.

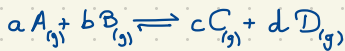


- K_c puede tener unidades o no, dependerá de la ecuación considerada ⁽¹⁾

Ejemplos:



PARA GASES



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

CONSTANTE DE EQUILIBRIO
EN FUNCIÓN DE LAS PRESIONES
PARCIALES.

K_c y K_p

- DEPENDEN T^a
 - DEPENDEN DE LA EC. QUÍMICA
 - INFORMACIÓN GRADO CONVERSIÓN
 - NO APARECEN N° LÍQUIDOS
NI N° SÓLIDOS.
- $K > 1$ PREDOMINAN PRODUCTOS.

$K < 1$ " REACTIVOS.

$K \sim \infty$ SÓLO PRODUCTOS.

RELACIÓN ENTRE K_p y K_c

$$K_p = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} = \frac{([C]RT)^c ([D]RT)^d}{([A]RT)^a ([B]RT)^b} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} RT^{(c+d)-(a+b)}$$

$P \cdot V = nRT$
 $P = [C]RT$

$R = 0.082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$

COCIENTE DE REACCIÓN $\Rightarrow$ COCIENTE ENTRE CONCENTRACIONES DE REACTIVOS Y PRODUCTOS ELEVADOS A SUS COEFICIENTES ESTEQUIOMÉTRICOS

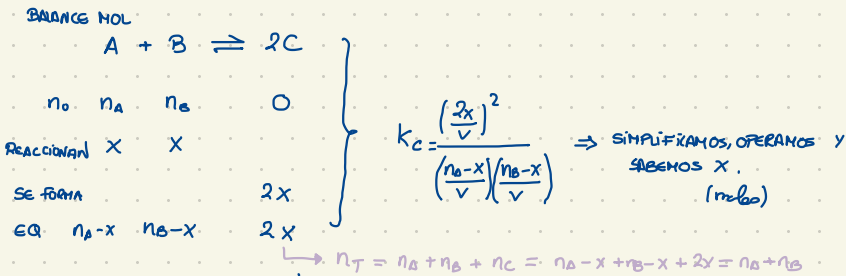
$$Q = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

$Q > K \Rightarrow$ PARA IGUALARSE $\Rightarrow \uparrow$ DENOMINADOR $\Rightarrow$ REACCIÓN TRANSURRE HACIA LA IZQ (REACTIVOS)

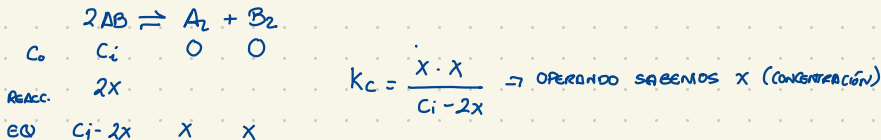
$Q < K \Rightarrow$ " " $\Rightarrow \uparrow$ NUMERADOR $\Rightarrow$ " " " " LA DCA (PRODUCTOS)

$Q = K \Rightarrow$ EQUILIBRIO

COMPOSICIÓN EN EL EQUILIBRIO $\Rightarrow$ DATO K_c o K_p

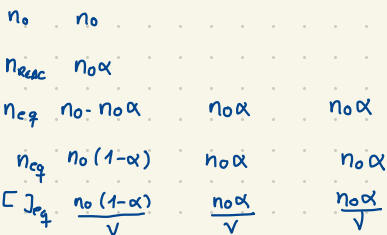


BALANCE EN CONCENTRACIÓN



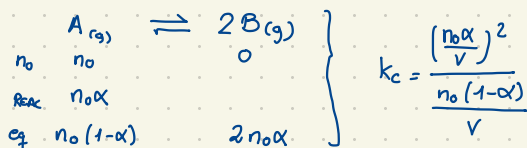
GRADO DE DISOCIACIÓN: FRACCIÓN DE MOL QUE SE HA DISOCIADO.

$$\alpha = \frac{x \rightarrow \text{mols disociados}}{n_0 \rightarrow \text{mols iniciales}} \left\{ \begin{array}{l} \text{SE DA EN \% O DECIMAL} \\ \text{NO PUEDE SER MAYOR QUE 1.} \end{array} \right.$$



⇒ RECUERDA $x = \alpha \cdot n_0$

$$K_c = \frac{\frac{n_0\alpha}{V} \cdot \frac{n_0\alpha}{V}}{\frac{n_0(1-\alpha)}{V}}$$



ALTERACIONES DEL ESTADO DE EQUILIBRIO. PRINCIPIO DE LE CHÂTELIER (OXFORD 242-245)

MODIFICACIONES EXTERNAS ⇒ "ROMPEN" ESTADO DE EQUILIBRIO ⇒ STA BUSCA UNA NUEVA SITUACIÓN DE EQUILIBRIO

... el sistema se desplazará en el sentido que consume esa sustancia.

Cuando un sistema en equilibrio experimenta una transformación, dicho sistema evoluciona para alcanzar un nuevo equilibrio en el sentido en que se oponga a la transformación sufrida.

OXFORD 244

Si aumenta la concentración de una sustancia	evoluciona	en el sentido en que se consume esa sustancia.
Si disminuye la concentración de una sustancia		en el sentido en que aumenta esa sustancia.
Si aumenta la presión del sistema o disminuye su volumen		en el sentido en que disminuye el número de partículas gaseosas.
Si disminuye la presión del sistema o aumenta su volumen		en el sentido en que aumenta el número de partículas gaseosas.
Si aumenta la temperatura		en el sentido en que tiene lugar el proceso endotérmico.
Si disminuye la temperatura		en el sentido en que tiene lugar el proceso exotérmico.

MODIFICACIÓN CONCENTRACIÓN

más cantidad de

Al añadir una sustancia a un sistema en equilibrio, éste se desplazará hacia el lado donde no está presente dicha sustancia.

Al retirar una sustancia, el sistema se desplazará hacia el lado donde se encuentra dicha sustancia para compensar.



RETIRAR A, NO AFECTA AL EQUILIBRIO
RETIRAR SE DESPLAZA A
AÑADIR SE DESPLAZA A

$$K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

TIENE QUE PERMANECER CTE

↓ ↑ PRESIÓN PARCIAL
↓
↑ ↑ [CONCENTRACIÓN]
($P_A = X_A \cdot P_T$)

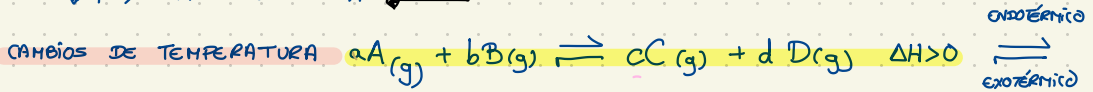
CAMBIOS EN LA PRESIÓN / VOLUMEN

- $\uparrow P$ (P.V.), STA EVOLUCIONA $\Rightarrow$ MENOS MOLES GAS. (MENOS MOLES DE GAS MENOS PRESIÓN)
- $\downarrow P$ (P.V.), " $\Rightarrow$ MÁS " " "

$\Delta n = 0$ (AUMENTO/DISMINUCIÓN $P(V)$) $\Rightarrow$ NO AFECTA AL EQUILIBRIO



$\downarrow P$, STA EVOLUCIONA A $\leftarrow$



$\uparrow T$ (COMUNICAR CALOR) $\Rightarrow$ CONTRARESTAR QUITANDO CALOR $\Rightarrow$ PRODUCTOS (R. DIRECTA)

$\downarrow T$ (QUITAR CALOR) $\Rightarrow$ GANAR CALOR $\Rightarrow$ REACTIVOS



$\uparrow T$ (COMUNICAR CALOR) $\Rightarrow$ CONTRARESTAR QUITANDO CALOR $\Rightarrow$ SE DESPLAZA A REACTIVOS (SENTIDO ENDOTÉRMICO)

$\downarrow T$ (QUITAR CALOR) $\Rightarrow$ " GANANDO CALOR $\Rightarrow$ SE DESPLAZA A PRODUCTOS

IMPORTANTE: $k_c / k_p \Rightarrow$ SE MODIFICAN CON LA T

$\Delta H > 0$ (DIRECTO) $\uparrow T = \uparrow k_p \uparrow k_c$; $\downarrow T = \downarrow k_p, k_c$

$\Delta H < 0$ (DIRECTO) $\uparrow T = \downarrow k_p \downarrow k_c$; $\downarrow T = \uparrow k_p, k_c$

CATALIZADOR - NO MODIFICA ($\Delta H, \Delta G \dots$) $\Rightarrow$ NO MODIFICAN CONDICIONES EQUILIBRIO $\Rightarrow$ SE ALCANZA MÁS RÁPIDO