

## **EQUILIBRIO QUÍMICO.**

### **OBJETIVOS**

- Determinar el estudio de equilibrio químico y determinar la constante de equilibrio para reacción fase líquida.
- Determinar el cambio de Energía Libre ( $\Delta G$ ) para la reacción.

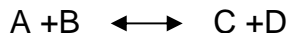
### **FUNDAMENTO TEORICO**

#### **LEY DE ACCIÓN DE MASA**

Las reacciones de la química analítica en su mayoría son reversibles. Del curso de química general se conoce que, las reacciones reversibles conducen al establecimiento del equilibrio químico durante el cual en la solución están presentes todas las sustancias tanto las iniciales como las que se formaron en el proceso de reacción.

La causa del establecimiento del equilibrio químico es la nivelación de las velocidades de la reacción directa y de la inversa que se realiza como consecuencia del cambio de las concentraciones de las sustancias reaccionantes.

Supongamos que en la solución se desarrolla una reacción reversible:



La velocidad de una reacción directa es proporcional a las concentraciones de las sustancias A y B

$$V_1 = k_1 [A] [B]$$

Para una reacción inversa se puede escribir:

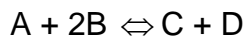
$$V_2 = k_2 [C] [D]$$

Durante en el equilibrio:

$$k_1 [A] [B] = k_2 [C] [D]$$

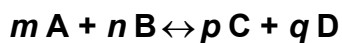
$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[C][D]}{[A][B]}$$

Para la reacción:



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

De manera general:



$$K = \frac{[C]^p [D]^q}{[A]^m [B]^n}$$

Esta es la expresión matemática de una de las leyes químicas más importantes, la ley de acción de masas: cuando se establece el equilibrio, el cociente obtenido de la división del producto de las concentraciones de las sustancias formadas durante la reacción, por el producto de las concentraciones de las sustancias iniciales, para la reacción dada y la temperatura dada, es una magnitud constante que se denomina constante de equilibrio.

Al mismo tiempo las concentraciones de cada sustancia deben ser elevadas a una potencia igual al coeficiente estequiométrico.

## **SIGNIFICADO FÍSICO**

Dado que  $K$  es  $\frac{k_1}{k}$ , indica cuantas veces la velocidad de reacción directa es mayor que la velocidad de reacción inversa.

Si la magnitud  $K$  es menor de 1, quiere decir que la reacción inversa se desarrolla con una velocidad mayor. Si  $K$  es muy grande, la reacción directa se desarrolla casi hasta el final mientras que la reacción inversa casi no se desarrolla. Si  $K$  es muy pequeño se desarrolla principalmente la reacción inversa y el equilibrio resulta desplazado a la izquierda.

## **EXPRESIÓN GENERAL PARA LA CONSTANTE $K_c$**

El equilibrio químico es un estado del sistema en el que no se observan cambios a medida que transcurre el tiempo. Así pues, si tenemos un equilibrio de la forma:



Se define la constante de equilibrio  $K_c$  como el producto de las concentraciones en el equilibrio de los productos elevadas a sus respectivos coeficientes estequiométricos, dividido por el producto de las concentraciones de los reactivos en el equilibrio elevadas a sus respectivos coeficientes estequiométricos, para **cada temperatura**.

## **EFFECTO DE UN CAMBIO DE LAS CONDICIONES DE EQUILIBRIO.**

Existen diversos factores capaces de modificar el estado de equilibrio en un proceso químico, como son la temperatura, la presión, y el efecto de la concentración. La influencia de estos tres factores se puede predecir, de una manera cualitativa por el **Principio de Le Chatelier**, que dice lo siguiente: si en un sistema en equilibrio se modifica alguno de los factores que influyen en el mismo (temperatura, presión o concentración), el sistema evoluciona de forma que se desplaza en el sentido que tienda a contrarrestar dicha variación.

- **Efecto de la temperatura:** si una vez alcanzado el equilibrio, se aumenta la temperatura, el equilibrio se opone a dicho aumento desplazándose en el sentido en el que la reacción absorbe calor, es decir, sea endotérmica.
- **Efecto de la presión:** si aumenta la presión se desplazará hacia donde existan menor número de moles gaseosos, para así contrarrestar el efecto de disminución de  $V$ , y viceversa.
- **Efecto de las concentraciones:** un aumento de la concentración de uno de los reactivos, hace que el equilibrio se desplace hacia la formación de productos, y a la inversa en el caso de que se disminuya dicha concentración. Y un aumento en la concentración de los productos hace que el equilibrio se desplace hacia la formación de reactivos, y viceversa en el caso de que se disminuya.  **$K_c$  y  $K_p$**

Para proceder a relacionar la  $K_c$  y la  $K_p$  debemos relacionar previamente las concentraciones de las especies en equilibrio con sus presiones parciales. Según la ecuación general de los gases perfectos, la presión parcial de un gas en la mezcla vale:

$$p_i = (n_i R T) / V = C_i R T$$

Una vez que hemos relacionados las concentraciones con las presiones parciales de cada especie, se calcula la dependencia entre ambas concentraciones, simplemente llevando estos resultados a la constante  $K_c$ . De esta manera llegamos a la expresión:

$$K_p = K_c (R T)^{A_n}$$

Donde la  $A_n$  es la suma de los moles estequiométricos de todos los productos en estado gaseoso menos la suma de todos los moles de reactivos también gaseosos.

## **RELACIÓN ENTRE LA VARIACIÓN DE ENERGÍA LIBRE DE GIBBS, Y LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO.**

La variación de Energía Libre de Gibbs y la constante de equilibrio están íntimamente ligadas entre sí a través de la siguiente ecuación:

$$\mathbf{AG = - R T Ln k_p}$$

donde R es la constante de los gases, T la temperatura absoluta, y  $K_c$  la constante de equilibrio.

### **RESUMEN.**

Un sistema en equilibrio dinámico, es aquel en el que la reacción directa y la inversa, ocurren a la misma velocidad. El sistema en equilibrio, puede ser descrito a través de la constante  $K_c$ . Si la constante es muy grande, la reacción directa se producirá casi exhaustivamente, mientras que la inversa no ocurre de forma apreciable. Si la constante es muy pequeña, la reacción que domina es la inversa.

Si un sistema en equilibrio, es perturbado en su posición de equilibrio, se produce o bien la reacción directa o la inversa, con objeto de restablecer el equilibrio. Se puede utilizar el Principio de Le Châtelier para predecir de qué forma evolucionará el equilibrio sometido a una perturbación.

- **Una disminución del volumen;** hace que se produzca la reacción de modo que decrezca, el nº de moles de gas en el sistema.
- **Un aumento de la temperatura:**

hace que se produzca la reacción endotérmica.

La constante de equilibrio se puede relacionar con la energía Libre de Gibbs a través de la ecuación:

$$\mathbf{AG = - R T Ln K}$$

## **PARTE EXPERIMENTAL**

### **MATERIALES**

- Pipetas
- Bureta
- Frascos

### **REACTIVOS**

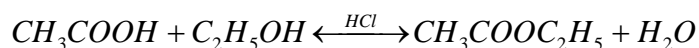
- Fenolftaleina
- Solución de  $\text{CH}_3\text{COOH}$
- Solución de  $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$
- Solución de  $\text{C}_2\text{H}_5$
- Agua destilada
- Solución de  $\text{NaOH}$  0.2085N

**DESCRIPCIÓN DEL METODO**

- Preparar 2 matraces con las cantidades y concentraciones que se indica en la tabla:

Reactivos	Matraz	
	3	4
Ácido Acético	2 ml	
Acetato de Etilo		2 ml
Etanol Absoluto	3 ml	
Agua Destilada		3 ml
HCl 3N	5 ml	5 ml

- Determinar con exactitud las concentraciones de HCl 3N y valorarlas con NaOH
- Después de enfriar tomar una pipeta de 1 ml de mezcla para análisis.
- Determinar la concentración de ácido con NaOH en presencia de Fenolftaleína

**Prueba del matraz # 3:**

La reacción es en sentido de izquierda a derecha (→)

$$[HCl] = 3.72N$$

$$[NaOH] = 0.2083N$$

$$V_{HCl} = 1 \text{ ml}$$

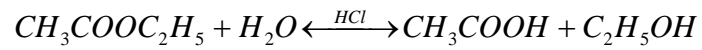
$$V_{\text{Gastado de NaOH}} = 20 \text{ ml}$$

Entonces:

$$\begin{array}{l} 1 \text{ ml HCl} \quad \text{—————} \quad 20.2 \text{ ml NaOH} \\ 10 \text{ ml HCl} \quad \text{—————} \quad X \end{array}$$

$$X = 202 \text{ ml NaOH Gastado en total}$$

**Prueba del matraz # 4:**



La reacción es en sentido de derecha a izquierda ( $\leftarrow$ ).

$$[HCl] = 3.72N$$

$$[NaOH] = 0.2083N$$

$$V_{HCl} = 1 \text{ ml}$$

$$V_{\text{Gastado de NaOH}} = 17 \text{ ml}$$

Entonces:

$$\begin{array}{rcl} 1 \text{ ml HCl} & \text{————} & 17 \text{ ml NaOH} \\ 10 \text{ ml HCl} & \text{————} & X \end{array}$$

$$X = 170 \text{ ml NaOH Gastado en total}$$

**CÁLCULOS****I. Determinar las concentraciones en (mol/L) iniciales de reactantes y producto**

En el matraz # 3 las concentraciones iniciales son:

$$[CH_3COOH] = \frac{100 \text{ gr } CH_3COOH}{100 \text{ gr Solución}} * \frac{1.05 \text{ gr Solución}}{1 \text{ ml Solución}} * \frac{1 \text{ mol } CH_3COOH}{60 \text{ gr } CH_3COOH} * \frac{1000 \text{ ml}}{1 \text{ L sol.}} = 17.5 \text{ M } CH_3COOH$$

$$[C_2H_5OH] = 0.79 \frac{\text{gr sol. } C_2H_5OH}{\text{ml sol.}} * \frac{99.8 \text{ gr } C_2H_5OH_p}{100 \text{ gr. sol}} * \frac{1 \text{ mol } C_2H_5OH}{46 \text{ gr. } C_2H_5OH} * \frac{1000 \text{ ml}}{1 \text{ l sol.}} = 17.14 \text{ M } C_2H_5OH$$

En el matraz # 4 las concentraciones iniciales son:

$$[CH_3COOC_2H_5] = 0.9 \frac{\text{gr } CH_3COOC_2H_5}{\text{ml sol.}} * \frac{99.5 \text{ gr } CH_3COOC_2H_5_p}{100 \text{ gr. sol}} * \frac{1 \text{ mol } CH_3COOC_2H_5}{88 \text{ gr. } CH_3COOC_2H_5} * \frac{1000 \text{ ml}}{1 \text{ L sol.}}$$

$$= 10.18 \text{ M } CH_3COOC_2H_5$$

**II. Determinar las concentraciones de equilibrio de cada reactante y producto****▪ En el matraz # 3:****✓ Hallamos moles totales de agua:**

Del  $CH_3COOH$  :

2.1 g. de  $CH_3COOH$  , es puro 100%, por la tanto no hay moles de agua.

Del  $C_2H_5OH$  :

$$m_{C_2H_5OH} = 3 \text{ ml} * 0.79 \frac{\text{gr.}}{\text{ml}} = 2.37 \text{ gr. sol}$$

$$\therefore 2.37 - 2.36526 = 0.00474 \text{ gr. } H_2O$$

$$n_{H_2O} = 0.00474 \text{ gr. } H_2O * \frac{1 \text{ mol } H_2O}{18 \text{ gr. } H_2O} = 2.6333 * 10^{-4} \text{ mol } H_2O$$

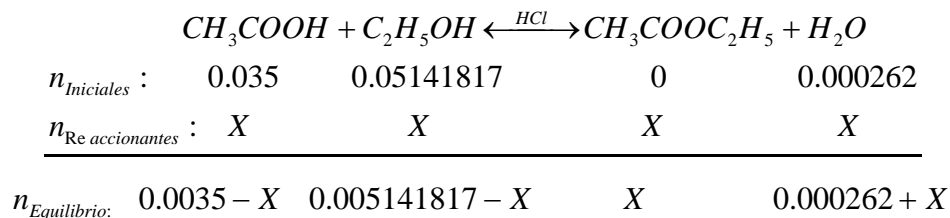
**✓ Hallamos moles totales de  $CH_3COOC_2H_5$  :**

$Nro \text{ Eq. Base} = Nro \text{ Eq. Acido} + \text{Acetato de Etilo}$

$$(0.2085) * (200 * 10^{-3}) = (3.72) * (5 * 10^{-3}) + X$$

$$X = 0.02306 \text{ mol Acetato}$$

Entonces:



Las moles totales son:

$$n_{Totales} : 0.0866817 \text{ moles}$$

▪ **En el matraz #4:**

✓ **Hallamos moles de agua:**

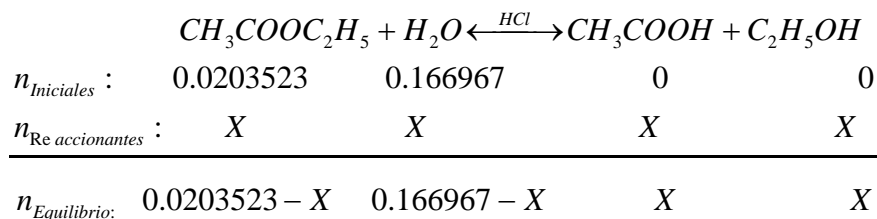
$$n_{H_2O} = 3ml * \frac{0.997g}{1ml} * \frac{1mol H_2O}{18gr} = 0.166167 mol H_2O$$

Hallamos moles de acetato de etilo:

$$n_{CH_3COOC_2H_5} = 2ml * \frac{0.9gr}{1ml} * \frac{1mol CH_3COOC_2H_5}{88gr CH_3COOC_2H_5} * \frac{99.5gr CH_3COOC_2H_5}{100gr sol. CH_3COOC_2H_5}$$

$$= 0.0203523 mol CH_3COOC_2H_5$$

Entonces:



Hallamos moles de X:

$$Nro Eq. Base = Nro Eq. Acido + Acetato de Etilo$$

$$(0.2083) * (170 * 10^{-3}) = (3.72) * (5 * 10^{-3}) + X$$

$$X = 0.016811 mol Acetato$$

Las moles totales son:

$$n_{Totales} : 0.1873193 \text{ moles}$$

**III. Determinar la constante de equilibrio**

Para el matraz # 3

$$K = \frac{[CH_3COOC_2H_5] * [H_2O]}{[CH_3COOH][C_2H_5OH]}$$

$$K = \frac{\left(\frac{0.02306}{0.0866817}\right) * \left(\frac{0.000261 + 0.02306}{0.0866817}\right)}{\left(\frac{0.0514187 - 0.02306}{0.00866817}\right) * \left(\frac{0.035 - 0.02306}{0.0866817}\right)}$$

$$K = 5.800813 * 10^{-1}$$

Para el matraz # 4:

$$K = \frac{[CH_3COOH] * [C_2H_5OH]}{[CH_3COOC_2H_5][H_2O]}$$

$$K = \frac{\left(\frac{0.0203523 - 0.016811}{0.1873193}\right) * \left(\frac{0.166967 - 0.016811}{0.1873193}\right)}{\left(\frac{0.016811}{0.183193}\right)^2}$$

$$K = 0.668949 * 10^{-2}$$

**IV. Determinar el cambio de energía libre de Gibbs ( $\Delta G$ )**

Para el matraz 3:

$$\Delta G = -RT \ln K$$

$$\Delta G = -8.314 * 278 * \ln(5.80081 * 10^{-1})$$

$$\Delta G = 1349.26 J / mol \approx 1.349 KJ / mol$$

Para el matraz 4:

$$\Delta G = -RT \ln K$$

$$\Delta G = -8.314 * 298 * \ln(0.668949 * 10^{-2})$$

$$\Delta G = -10413.54 J / mol \approx -10.4135 KJ / mol$$

## CONCLUSIONES

- Comprobamos que existen diversos factores capaces de modificar el estado de equilibrio en un proceso químico, como son la temperatura, la presión, y el efecto de la concentración.
- La influencia de estos tres factores se puede predecir, de una manera cualitativa por el **Principio de Le Chatelier**, que dice lo siguiente: si en un sistema en equilibrio se modifica alguno de los factores que influyen en el mismo (temperatura, presión o concentración), el sistema evoluciona de forma que se desplace en el sentido que tienda a contrarrestar dicha variación.
- Pudimos comprobar; si una vez alcanzado el equilibrio, se aumenta la temperatura, el equilibrio se opone a dicho aumento desplazándose en el sentido en el que la reacción absorbe calor, es decir, sea endotérmica.
- Si aumenta la presión se desplazará hacia donde existan menor número de moles gaseosos, para así contrarrestar el efecto de disminución de  $V$ , y viceversa.
- Un aumento de la concentración de uno de los reactivos, hace que el equilibrio se desplace hacia la formación de productos, y a la inversa en el caso de que se disminuya dicha concentración. Y un aumento en la concentración de los productos hace que el equilibrio se desplace hacia la formación de reactivos, y viceversa en el caso de que se disminuya.
- Debido a que para el equilibrio  $\Delta G = 0$ , se concluye que la fórmula a utilizar es  $\Delta G^\circ = -R.T.\ln(K)$ .

## RECOMENDACIONES

- Antes de realizar cualquier experiencia debemos lavar y secar los materiales bien.
- Realizar los cálculos con ayuda de la tabla establecida para cada compuesto y con los datos obtenidos de nuestra experiencia.
- Debido a la reactividad lenta que existe entre los componentes de nuestra mezcla, se recomienda prepararla una semana antes de experimentar, para obtener mejores resultados.

## **BIBLIOGRAFIA**

- LEVINE, IRA N. "Fisicoquímica" 4<sup>a</sup> edición, editorial McGraw-Hill Interamericana de España, 1996.
- MARON Y PRUTTON, Fundamentos de Fisicoquímica, editorial Limuza, Décima quinta reimpresión.
- PONZ MUZZO GASTON "Tratado de Química Física" 2<sup>da</sup> edición 2000.