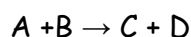


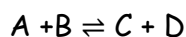
UNIDAD 4. EQUILIBRIO QUÍMICO.

1. EL EQUILIBRIO QUÍMICO.

Hasta ahora, habíamos estudiado reacciones en la que unas sustancias iniciales o reactivos, se transforman totalmente en productos. A este tipo de reacciones se las conoce como **irreversibles**.



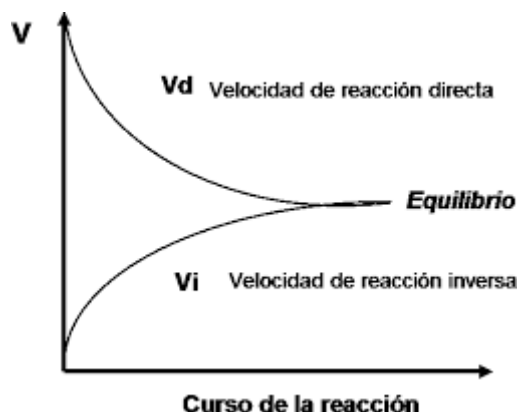
Sin embargo, hay reacciones en las que existe transformación química tanto en un sentido como en el contrario. Éstas son **reacciones reversibles**: en ellas, los productos formados reaccionan para volver a dar los reactivos.



La velocidad de la reacción directa, va disminuyendo a medida que las concentraciones de C y D, aumentan. Pero a su vez, C y D, comienzan a reaccionar para formar A + B, aumentando así la velocidad de la reacción inversa. Esto ocurre hasta que las velocidades de la reacción directa e inversa se igualan, y las concentraciones de A, B, C, y D permanecen constantes (aunque no necesariamente iguales). Para que esto suceda, la reacción debe suceder a una temperatura y presión constantes, en un recipiente cerrado en el que ninguna sustancia pueda entrar o salir.

En el momento en el que $v_d = v_i$, se alcanza el equilibrio químico.

El equilibrio químico es un proceso dinámico, en el que continuamente los reactivos se están convirtiendo en productos y viceversa (por eso nos da la sensación de que la reacción se ha parado).

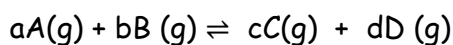


v_d = velocidad de formación de los productos.

v_i = velocidad de descomposición de los productos.

2. LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO (K_c).

Cuando se alcanza el equilibrio químico, $v_d = v_i$, por lo que para el siguiente proceso podemos poner: (suponiendo que las reacciones son elementales)



$$v_d = k_d [A]^a \cdot [B]^b$$

$$v_i = k_i [C]^c \cdot [D]^d$$

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

En el equilibrio: $k_d [A]^a \cdot [B]^b = k_i [C]^c \cdot [D]^d$

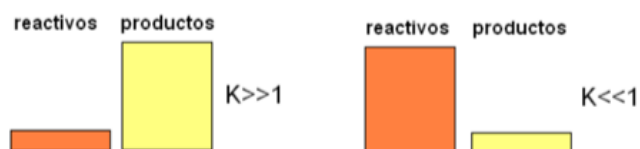
$$(k_d / k_i = K_c)$$

A esta expresión se la conoce como **Ley de acción de masas (LAM)**: "El producto de las concentraciones en el equilibrio de los productos elevados a sus respectivos coeficientes estequiométricos, dividido por el producto de las concentraciones en el equilibrio de los reactivos elevados a sus respectivos coeficientes estequiométricos, es una constante para cada temperatura, llamada **constante de equilibrio**"

Este ejemplo es válido en el caso de **equilibrios homogéneos**, es decir, aquellos en los que todas las sustancias que intervienen se encuentran en la misma fase (fase gaseosa o en disolución). Más adelante estudiaremos el caso de los **equilibrios heterogéneos**.

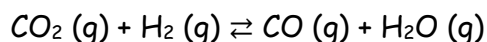
Consideraciones sobre la **constante de equilibrio (K_c)**:

- **Solo depende de la temperatura**, por lo que tendrá un valor característico a cada temperatura. No depende de las concentraciones iniciales de los reactivos ni productos.
- El subíndice "c" indica concentraciones expresadas en **molaridad** (mol/L)
- Aunque puede tener unidades, **no suelen escribirse**.
- Puesto que las concentraciones molares están elevadas a sus respectivos coeficientes estequiométricos, **diferente estequiometría de la reacción implica diferentes valores de K_c** .
- K_c del proceso directo e inverso están relacionadas mediante $k_c^d = 1 / k_c^i$
- Cuando el valor numérico de $k_c \gg 1$, la reacción se encuentra desplazada hacia los **productos** (ya que mayor será el valor del numerador) mientras que si $k_c \ll 1$, la reacción está desplazada hacia los **reactivos** (ya que mayor será el valor del denominador).



Problemas de equilibrio básicos:

1. En un recipiente de 2L se introducen 2'1 mol de CO_2 y 1'6 mol de H_2 y se calienta a 1800°C . Una vez alcanzado el siguiente equilibrio:



Se analiza la mezcla y se encuentra que hay 0,9 moles de CO_2 . Calcula las concentraciones de cada especie en el equilibrio y el valor de K_c .

2. En un matraz de 2 L, en el que se ha practicado previamente el vacío, se introducen 0,4 moles de COCl_2 y se calienta a 900°C , estableciéndose el siguiente equilibrio con un valor $K_c = 0,083$. $\text{COCl}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO} (\text{g}) + \text{Cl}_2 (\text{g})$
Calcula las concentraciones de cada especie en el equilibrio.

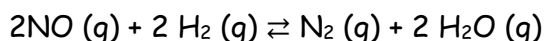
3. A una determinada temperatura, en un recipiente de 1L se introducen 0,5 moles de N_2O_4 estableciéndose el siguiente equilibrio $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2 (\text{g})$ siendo $K_c = 4,48 \cdot 10^{-3}$. Calcula la composición final de la mezcla en equilibrio expresada en moles.

4. Dado el siguiente equilibrio: $\text{SO}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{SO}_3 (\text{g})$. Se introducen 2 moles de SO_2 y 2 moles de O_2 en un recipiente cerrado de 2L en el que previamente se ha hecho el vacío. Se calienta la mezcla y cuando se ha alcanzado el equilibrio, a 830°C , ha reaccionado el 80% del SO_2 inicial. Calcula la composición en moles de la mezcla en equilibrio y el valor de K_c .

5. Una mezcla gaseosa de 1L, constituida inicialmente por 7,94 moles de gas dihidrógeno (H_2) y 5,30 moles de gas diyodo (I_2), se calienta a 445°C , formándose en el equilibrio 9,52 moles de yoduro de hidrógeno gaseoso.

- a) Calcula el valor de la constante de equilibrio K_c a dicha temperatura.
b) Si hubiésemos partido de 4 mol de gas dihidrógeno y 2 mol de gas diyodo, ¿Cuántos moles de yoduro de hidrógeno gaseoso habría en el equilibrio a la misma temperatura?

6. En un recipiente de 1L de capacidad, en el que previamente se ha hecho el vacío, se introducen 0,1 mol de NO , 0,05 moles de H_2 y 0,1 mol de agua. Se calienta el matraz y se establece el equilibrio:

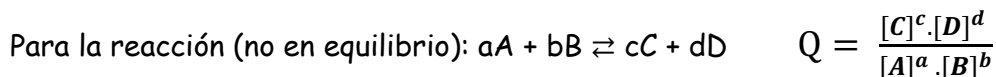


Sabiendo que cuando se establece el equilibrio la concentración de NO es 0,062 M, calcula:

- a) La concentración de todas las especies en el equilibrio.
b) El valor de la constante K_c a esa temperatura.

3. EL COCIENTE DE REACCIÓN.

Cuando tenemos una reacción que no está en equilibrio o no sabemos si está en equilibrio o hacia donde evolucionará el equilibrio, calculamos el cociente de reacción, Q y lo comparamos con el valor de la constante.



Estos valores de concentración **no están en equilibrio**. Si:

Q < K_c El valor de Q tiene que aumentar, es decir el numerador, o sea los productos deben aumentar su valor y la reacción se desplaza hacia los productos.

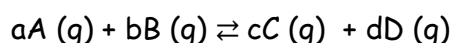
Q = K_c El sistema está en equilibrio.

Q > K_c El valor de Q tiene que disminuir, es decir el numerador disminuye, o sea los productos deben disminuir su valor y la reacción se desplaza hacia los reactivos.

7. En un recipiente de 1L de capacidad, en el que previamente se ha hecho el vacío, se introducen 0,1 mol de SbCl₃, 0,1 mol de Cl₂ y 1 mol de SbCl₅. A 200°C se establece el equilibrio: $SbCl_5(g) \rightleftharpoons SbCl_3(g) + Cl_2(g)$. Sabiendo que a esa temperatura K_c vale $2,2 \cdot 10^{-2}$:
- Determina si el sistema está en equilibrio y, si no lo está, el sentido en el que va a evolucionar.
 - Calcula las concentraciones finales del sistema en el equilibrio.

4. LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO K_p.

Cuando se trata de reacciones de equilibrio entre gases, es muy frecuente expresar la constante de equilibrio en función de las presiones parciales de los gases de la mezcla. Así, para una reacción general del tipo:



la constante de equilibrio K_p se expresa:

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

Si tenemos en cuenta que la presión parcial P_i y la concentración c_i están

relacionadas por: $P_i = \frac{P_{CC}^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} = \frac{([C]RT)^c \cdot ([D]RT)^d}{([A]RT)^a \cdot ([B]RT)^b} = \frac{[C]^c \cdot [D]^d \cdot (RT)^{c+d}}{[A]^a \cdot [B]^b \cdot (RT)^{a+b}}$

Y finalmente $K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta n}$

Donde es la variación de moles gaseosos: $\Delta n = (c+d) - (a+b)$.

En el caso de que $\Delta n = 0$, entonces $K_p = K_c$

8. En una vasija de 10L mantenida a 270°C y previamente evacuada, se introducen 2,5 moles de pentacloruro de fósforo y se cierra herméticamente. La presión en el interior comienza entonces a elevarse debido a la disociación térmica del pentacloruro: $\text{PCl}_5 (\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3 (\text{g}) + \text{Cl}_2 (\text{g})$. Cuando se alcanza el equilibrio la presión total es de 15,6 atm.
- Calcula el número de moles de cada especie en el equilibrio.
 - Calcula la presión de cada gas en el equilibrio.
 - Obtén los valores de K_c y K_p .

5. GRADO DE DISOCIACIÓN (α)

El grado de disociación (α) como la fracción de mol que se ha disociado (reaccionado) cuando se alcanza el equilibrio. Se expresa en tanto por uno, de tal manera que $\alpha = 1$ implica que se ha disociado por completo.

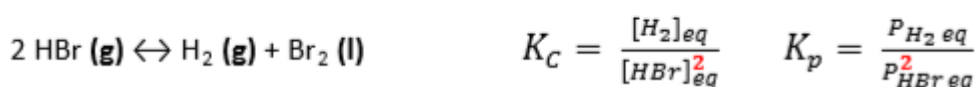
$$\alpha = \frac{\text{moles disociados } (x)}{\text{moles iniciales } (n_0)}$$

9. A 350 K la constante de equilibrio K_c de la reacción de descomposición del COBr_2 vale 0,205 para el equilibrio $\text{COBr}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO} (\text{g}) + \text{Br}_2 (\text{g})$. SI en un recipiente de 3L se introducen 3,75 moles de COBr_2 , ¿Cuál será el grado de disociación del COBr_2 ?
10. A 30°C y 1 atm el N_2O_4 se encuentra disociado en un 20% según el siguiente equilibrio: $\text{N}_2\text{O}_4 (\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2 (\text{g})$
- Calcula el valor de las constantes K_p y K_c a esa temperatura.
 - Calcula el porcentaje de disociación a 30°C y 0,1 atm de presión total.
11. El N_2O_4 se descompone a 45°C según el equilibrio $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$. En un recipiente de 1 L de capacidad se introducen 0,1 moles de N_2O_4 a dicha temperatura. Al alcanzarse el equilibrio la presión total es de 3,18 atmósferas. Calcula:
- La presión parcial ejercida por cada componente.
 - El valor de K_p y K_c
 - El grado de disociación del N_2O_4

6. EQUILIBRIOS HETEROGÉNEOS.

Son aquellos equilibrios en los que todas las sustancias que intervienen no se encuentran en la misma fase. Por lo tanto, podemos encontrar sólidos o líquidos puros coexistiendo en la reacción con gases o sustancias en disolución.

Recordemos que en la expresión de la constante de equilibrio (K_c y K_p) no se incluyen ni sólidos ni líquidos puros ya que la concentración de éstos se considera constante. De esta manera, K_c y K_p de los siguientes equilibrios tomarían la forma:



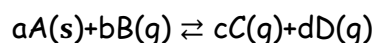
12. En un matraz, en el que se ha practicado previamente el vacío, se introduce cierta cantidad de NaHCO_3 y se calienta a 100°C . La presión en el equilibrio es $0,962 \text{ atm}$: $2\text{NaHCO}_3 (\text{s}) \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{CO}_3 (\text{s}) + \text{H}_2\text{O} (\text{g}) + \text{CO}_2 (\text{g})$. Calcula el valor de K_p para la descomposición de NaHCO_3 a esa temperatura.
13. El hidrogenosulfuro de amonio se descompone a temperatura ambiente según: $\text{NH}_4\text{HS} (\text{s}) \rightleftharpoons \text{NH}_3 (\text{g}) + \text{H}_2\text{S} (\text{g})$. A 25°C , el valor de K_p en el equilibrio es $0,108$. Calcula la presión total en el equilibrio.
14. El óxido de mercurio (II) contenido en un recipiente cerrado se descompone a 380°C según la reacción: $2\text{HgO} (\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{Hg} (\text{g}) + \text{O}_2 (\text{g})$ con un valor de K_p de $0,186$:
- Calcula la presión total en el equilibrio.
 - Calcula los moles de HgO descompuesto si el matraz tienen 2L de capacidad.
15. En la reacción: $\text{CO}_2 (\text{g}) + \text{C} (\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{CO} (\text{g})$, $K_p = 10$, a la temperatura de 815°C . Calcula las presiones parciales de CO_2 y CO en el equilibrio, sabiendo que la presión total es de 2 atm .
16. El cianuro de amonio, a 11°C , se descompone según: $\text{NH}_4\text{CN} (\text{s}) \rightleftharpoons \text{NH}_3 (\text{g}) + \text{HCN} (\text{g})$. En un recipiente, en el que previamente se ha hecho el vacío, se introduce una cierta cantidad de cianuro de amonio y se calienta a 11°C . Cuando se alcanza el equilibrio, la presión total es de $0,3 \text{ atm}$. Calcula:
- K_c y K_p .
 - La masa de NH_4CN que se descompone si el recipiente tiene 2L .

7. FACTORES QUE AFECTAN AL EQUILIBRIO QUÍMICO. PRINCIPIO DE LE CHATELIER.

Según el principio de Le Chatelier: "Cuando un sistema en equilibrio es perturbado desde el exterior modificando sus condiciones, se desplazará en el sentido (reactivos o productos) que tienda a contrarrestar dicha perturbación"

a. Cambios en las concentraciones.

Al **añadir** más cantidad de una sustancia a un sistema en equilibrio, éste se desplazará hacia el lado donde no esté presente dicha sustancia con el objetivo de contrarrestar dicha perturbación. Sin embargo al **retirar** una sustancia, el sistema se desplazará hacia el lado donde ella se encuentre para compensar dicho cambio. Recuerda que la adición de sólidos o líquidos puros no altera el equilibrio.



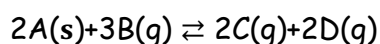
¿Qué ocurre al retirar cierta cantidad de B de este sistema en equilibrio? El sistema se desplazará hacia ← para compensar dicha retirada, es decir, se consumirá mayor cantidad de productos (disminuyen) para formar más cantidad de reactivos.

¿Y al añadir cierta cantidad de C? El sistema vuelve a desplazarse hacia ← para compensar dicha adición, es decir, se consume mayor cantidad de productos para formar más cantidad de reactivos.

¿Y al retirar cierta cantidad de A? No se produce ningún cambio en el equilibrio, puesto que los sólidos no intervienen en la expresión de la constante de equilibrio.

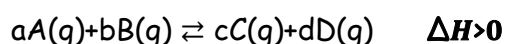
b. Cambios de presión y volumen.

Al **aumentar la presión** (o disminuir el volumen) de un sistema en equilibrio, éste se desplazará hacia el lado donde sea menor el número de moles gaseosos con el objetivo de contrarrestar dicha perturbación (ya que a menor número de moles gaseosos, menor presión). Sin embargo, al **disminuir la presión** (o aumentar el volumen), se desplazará hacia donde sea mayor el número de moles gaseosos para compensarlo (mayor presión). Si $\Delta n = 0$, el equilibrio no se vería alterado por cambios en la presión.



¿Qué ocurre al disminuir la presión de este sistema en equilibrio? Al disminuir la presión se rompe el equilibrio y para compensar dicha perturbación el sistema se desplazará hacia donde sea mayor el número de moles gaseosos. Puesto que hay 3 moles gaseosos en la izquierda y 4 en la derecha se desplazará hacia \rightarrow . De esta manera se consume más cantidad de reactivos (disminuyen) para formar más cantidad de productos (aumentan).

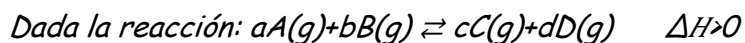
c. Cambios de temperatura.



La reacción anterior indica que el proceso directo (\rightarrow) es endotérmico (absorbe energía) y por tanto el proceso inverso (\leftarrow) será exotérmico (desprende energía).

Un **aumento de la temperatura** en un sistema en equilibrio, provocará que éste trate de contrarrestar dicha perturbación (principio de Le Chatelier) **favoreciendo la reacción endotérmica** (que al absorber energía, disminuirá la temperatura del sistema). Mientras que una **disminución de la temperatura** provocará que éste trate de compensar dicha perturbación **favoreciendo la reacción exotérmica** (que al desprender energía, aumentará la temperatura del sistema).

Es muy importante recordar que el valor de **K_p y K_c** solo varían con la temperatura: Si el proceso directo es endotérmico, el valor de K_p y K_c varía en el mismo sentido que la temperatura y, por el contrario, si es exotérmico, en sentido contrario. Así que si:



¿Qué ocurre al aumentar la temperatura de este sistema en equilibrio?

Al aumentar la temperatura, se rompe el equilibrio y el sistema tratará de compensarlo favoreciendo la reacción que absorba esa energía (reacción endotérmica). Puesto que la reacción endotérmica es la directa (\rightarrow), el equilibrio se desplazará hacia la derecha, consumiendo mayor cantidad de reactivos para formar más productos.

¿Qué efecto producirá en el valor de K_p y K_c una disminución de la temperatura?

Puesto que el proceso directo es endotérmico, el valor de K_p y K_c varía en el mismo sentido que la temperatura. Así que $\downarrow T = \downarrow K_p$ y K_c

d. Efectos de un catalizador.

Como vimos en el tema de Cinética, la adición de un catalizador produce un aumento de la velocidad de la reacción por disminución de la energía de activación. Sin embargo, no altera el valor de las variables termodinámicas (ΔH , ΔG) porque el catalizador ni aporta ni consume energía del sistema. De esta manera podemos afirmar que un catalizador no produce ningún cambio en el estado de equilibrio.

17. En un matraz de 20L, a 25°C, se encuentran en equilibrio 2,14 mol de N_2O_4 y 0,50 mol de NO_2 según: $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$. ¿Cuál es la concentración de NO_2 cuando se restablece el equilibrio después de introducir dos moles adicionales de N_2O_4 , a la misma temperatura?