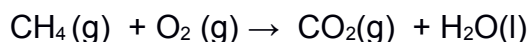


## EQUILIBRIO QUÍMICO

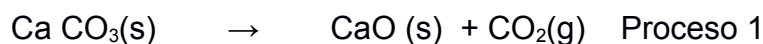
Intuitivamente, se tiene la idea de que una reacción química es una transformación total, por la que unas sustancias desaparecen totalmente dando lugar a los productos. Una idea así no es falsa, pero es incompleta. Son reacciones **irreversibles**. Estas reacciones las representamos mediante ecuaciones separando los reactivos de los productos con una sola flecha. Por ejemplo la combustión del metano:



Sin embargo, también hay procesos químicos que son **reversibles**, esto es los productos resultantes se combinan entre sí a medida que se van formando y originan las sustancias de partida. Estas reacciones pueden ocurrir en ambos sentidos, NO conducen a una transformación total de reactivos a productos, si no a un **estado de equilibrio** en el que no se observan cambios en el transcurso del tiempo.

Veamos esto con un ejemplo:

En la descomposición del carbonato de calcio sólido:



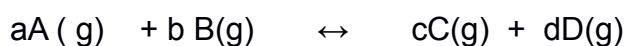
Cuando caliento el carbonato de calcio, en una vasija cerrada, este se descompone en CaO y CO<sub>2</sub>. A medida que se acumula CO<sub>2</sub>, la presión aumenta y comienza a ocurrir la reacción:



Finalmente se observa que las velocidades de los procesos 1 y 2 se hacen iguales y en tal momento se dice que **se ha alcanzado el equilibrio químico**.

$\text{Velocidad}_1 = \text{Velocidad}_2 \quad \text{Estado de equilibrio}$
---

En tal estado coexisten las tres sustancias( reactivos y productos).A partir de ese momento, por más tiempo que pase, las concentraciones no varían. Una reacción cualquiera de equilibrio se simboliza:



por una **doble flecha** que simboliza la naturaleza **reversible** de la reacción química.

### CARACTERÍSTICAS DEL EQUILIBRIO

- ✓ **Coexisten** reactivos y productos.

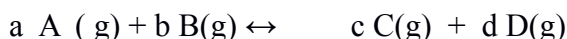
- ✓ **Es dinámico:** el hecho de que una vez alcanzado el equilibrio , las concentraciones de reactivos y productos no cambien ,puede hacer pensar que la reacción se ha acabado y esto es falso. Los procesos 1 y 2 siguen ocurriendo, esto es, las moléculas siguen reaccionando, pero como en cada momento se están realizando reacciones opuestas con la misma velocidad, el efecto macroscópico es que no cambian las concentraciones, **Por ello no debe entenderse el equilibrio como algo estático, sin movimiento.**
- ✓ Todas las reacciones químicas **van de modo espontáneo al estado de equilibrio.** Puede estar alejado del punto de equilibrio por alguna influencia externa, pero si esa desaparece la reacción evolucionará hasta alcanzar de nuevo el equilibrio.

### •LEY DE ACCIÓN DE MASAS.CONSTANTE DE EQUILIBRIO

Estudiando los datos experimentales de muchos equilibrios los químicos noruegos Cato y Waage encontraron una ley que relaciona las concentraciones de los reactivos y productos en el equilibrio , llamada Ley de acción de masas(LAM):

“Para cualquier reacción reversible en equilibrio químico a una temperatura dada, se cumple que el producto de las concentraciones molares de los productos elevadas a los respectivos coeficientes estequiométricos , dividido por el producto de las concentraciones molares de los reactivos elevadas a sus respectivos coeficientes estequiométricos es **constante** y **se denomina constante de**

La expresión que refleja esta ley es, para la reacción general:



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

Kc es la constante de equilibrio en función de las concentraciones.

Cuestiones a tener en cuenta:

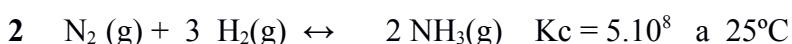
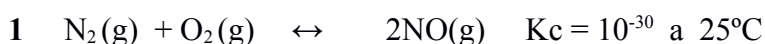
- Kc depende sólo de T. Para cada temperatura , la K toma un valor.
- Es preciso tener en cuenta que las concentraciones que aparecen en la expresión de la constante de equilibrio no son las concentraciones en un momento cualquiera del proceso, sino que son las concentraciones de las sustancias una vez alcanzado el equilibrio.
- Las concentraciones han de estar expresados en molaridad.
- No se incluyen en la expresión de la constante, las concentraciones de las sustancias sólidas ni los líquidos puros.
- K es adimensional.
- Si en el equilibrio intervienen sustancias en disolución, la concentración del disolvente se engloba en el valor de la constante, pues su

concentración no varía, por lo que su concentración no aparece en la expresión de  $K_c$ .

### Aplicaciones de $K_c$

A menudo, con sólo conocer el valor numérico de  $K_c$  podemos predecir si una reacción es factible o no, ya que proporciona información sobre el progreso de la reacción y sobre su rendimiento:

Por ejemplo:



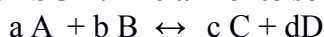
En el proceso 1,  $K_c$  es muy pequeña, lo que indica que la  $[\text{NO}]$  en el equilibrio será extremadamente pequeña, de modo que prácticamente el  $\text{N}_2$  y  $\text{O}_2$  no reaccionan. Por contra en el proceso 2, la  $K_c$  es muy elevada, lo que indica que la  $[\text{NH}_3]$  es muy grande y las cantidades de  $\text{N}_2$  y  $\text{H}_2$  en el equilibrio serán muy pequeñas.

- **$K_c \gg 1$**  indica que, en el equilibrio, las concentraciones de los productos son mucho mayores que las de reactivos por lo que, el equilibrio está desplazado hacia la **derecha**. El **rendimiento** de la reacción será **elevado**.
- **Si  $K_c \ll 1$**  indica, en el equilibrio, las concentraciones de los reactivos son mucho mayores que la de los productos por lo que, el equilibrio está desplazado hacia la **izquierda**. El **rendimiento** de la reacción será muy **bajo**.

### PROGRESO DE LA REACCIÓN

En un problema de equilibrio químico lo normal es conocer las concentraciones iniciales de las sustancias que intervienen en dicho equilibrio. A partir de este instante el sistema evolucionará hasta alcanzar un estado de equilibrio en el que se cumple la ley de acción de masas ( $K_c$ ). Nos podemos encontrar 3 casos:

**CASO 1: inicialmente solamente hay reactivos.**



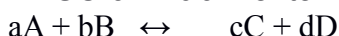
La reacción progresará hacia la derecha, aumentando la concentración de los productos y disminuyendo la concentración de los reactivos hasta que se alcance el estado de equilibrio.

**CASO 2: inicialmente solamente hay productos.**



La reacción progresará hacia la izquierda, aumentando la concentración de los reactivos y disminuyendo la concentración de los productos hasta que se alcance el estado de equilibrio.

**CASO 3: inicialmente hay una mezcla de reactivos y productos.**



Para determinar en qué sentido progresará la reacción hay que comparar el valor de la **constante de equilibrio Kc** con el valor del **coeficiente de reacción (Qc)**.

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

Sólo se diferencia de Kc en que las concentraciones no son en el equilibrio, sino que son en el momento inicial.

Si **Qc > Kc** la reacción progresa de modo que disminuya Q, hasta que se iguale con el valor de K. Esto se consigue aumentando el denominador, por lo que irá **hacia la izquierda** hasta alcanzar el estado de equilibrio.

Si **Qc = Kc** el sistema ya se encuentra en equilibrio.

Si **Qc < Kc** la reacción progresa de modo que aumente Q. Esto se consigue aumentando el numerador, por lo que irá **hacia la derecha** hasta alcanzar el estado de equilibrio.

**CASO 4:** en el caso de una reacción de disociación o de descomposición, esto es cuando una sustancia se transforma en varias especies más sencillas que la de partida, podemos efectuar el balance de materia utilizando el **grado de disociación (α)**. El grado de disociación de una sustancia es la razón (cociente) entre el nº de moles que reaccionan de la sustancia y el nº de moles iniciales, esto es, el número de moles que reaccionan por un mol de compuesto, por eso es conocido también como tanto por uno. En ocasiones, el grado de disociación α se expresa en %.

#### • LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO Kp

Cuando un sistema en equilibrio está formado por sustancias en fase gaseosa podemos expresar la constante de equilibrio en función de las presiones parciales de los gases de la mezcla en el equilibrio.



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

Como  $P_i \cdot V = n_i \cdot R \cdot T$  ;  $P_i = C_i \cdot R \cdot T$

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

**$K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta n}$  Donde  $\Delta n = \text{moles gas productos} - \text{moles gas reactivos}$**   
Vemos que si  $\Delta n = 0$ , las dos constantes coincidirán.

Al igual que  $K_c$ ,  $K_p$  depende exclusivamente de la temperatura, es adimensional y en ella la presión debe estar expresada exclusivamente en atmósferas.

### • FACTORES QUE AFECTAN AL EQUILIBRIO. PRINCIPIO DE LE CHATELIER.

Una vez que la reacción ha alcanzado el equilibrio, es posible hacer que se desplace en uno u otro sentido, modificando las condiciones externas.

Consideraremos **tres formas** por las que se puede perturbar el equilibrio:

- Modificando la concentración de un reactivo o producto.
- Cambios en el volumen del sistema, mediante cambios en la presión.
- Variando la temperatura.

La adición de un catalizador hace que el equilibrio se alcance más rápidamente pero NO modifica el estado de equilibrio, por lo que la reacción reversible no progresa en ningún sentido.

De un modo cualitativo, podemos deducir la dirección en la cual se desplazará un equilibrio, aplicando el **principio** enunciado en 1885 por el químico y metalúrgico francés **Le Chatelier**: **que si modificamos las condiciones externas de un equilibrio químico (presión, temperatura, concentraciones) el equilibrio se desplazará en el sentido en que se anule la modificación introducida.**

Vamos a predecir el sentido en el que se desplazará la reacción reversible para alcanzar el nuevo estado de equilibrio al modificar las siguientes variables:

#### **VARIACION EN LA CONCENTRACIÓN**

Si modificamos el estado de equilibrio añadiendo alguna especie química, el equilibrio se desplaza de modo que se consuma la especie añadida. Por contra si extraigo alguna sustancia, se desplazará de modo que reaparezca esa sustancia. Las variaciones de las presiones parciales pueden interpretarse también como una variación en la concentración del gas.

Supongamos el siguiente equilibrio:  $N_2(g) + 3 H_2(g) \leftrightarrow 2 NH_3(g) \Delta H < 0$

**Al aumentar la concentración de  $NH_3$**  la reacción se desplazará en el sentido en el que la cantidad de amoníaco disminuya, por lo que se **desplazará hacia la izquierda** hasta alcanzar un nuevo estado de equilibrio.

Nota: recuerda que la concentración de un gas es directamente proporcional a su presión

Parcial :  $P_i V = n_i RT$   $P_i = C_i RT$

De la misma forma al aumentar la concentración de unos de los reactivos la reacción se desplazaría hacia la derecha, es decir, en el sentido en el que disminuye la cantidad de reactivos.

#### **VARIACIÓN DE LA TEMPERATURA**

Al aumentar la temperatura la reacción se desplazará en el sentido en el que la temperatura disminuya, es decir, hacia donde se absorbe calor.

Si se disminuye la temperatura, se desplazará en el sentido en que la aumente, esto es, hacia donde se desprende calor, tratando de contrarrestar el efecto del enfriamiento.

En la reacción anterior de formación del amoníaco:



↑ **T** , desplaza de modo que baje T, hacia donde se **absorbe calor**, por lo tanto hacia la **izquierda**.

↓ **T**, se desplaza de modo que suba la T, hacia donde se **desprenda calor**, esto es hacia la **derecha**.

Recuerda que una reacción exotérmica libera energía y aumenta su temperatura mientras que una reacción endotérmica absorbe energía con lo que disminuye su temperatura.

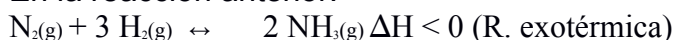
### VARIACIÓN DE LA PRESIÓN

La variación en la presión , sólo es importante en las reacciones en las que hay especies en estado gaseoso y varía el número de moles de gas.

Si aumentamos la presión al disminuir el volumen del recipiente, se desplazará de modo que la presión disminuya, por lo tanto hacia donde hay menor número de moles de gas.

Por el contrario, si disminuimos la presión, aumentando el volumen, se desplazará de modo que la presión aumente , por lo tanto hacia donde hay más moles de gas.

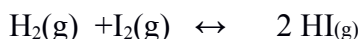
En la reacción anterior:



↑P, despraza de modo que ↓P, esto es, menos moles de gas →Derecha

Esta es la razón de que en la síntesis de Haber de formación del amoníaco, se empleen altas presiones para aumentar el rendimiento.

Para el equilibrio:



Al no variar el número de moles, ya que hay 2 moles tanto de reactivos como de productos, NO se verá afectado por cambios en la presión.

Si aumentamos la presión total adicionando un gas inerte a la mezcla el equilibrio no se modifica puesto que no se modifican las concentraciones de las sustancias en equilibrio.

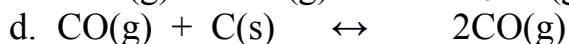
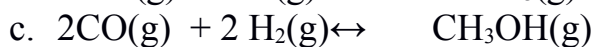
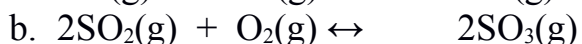
### EJERCICIOS: EQUILIBRIO QUÍMICO

#### • CUESTIONES

1. Escribe la expresión de la constante de equilibrio (ajustando antes las reacciones) para los siguientes casos:

- $\text{Fe}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \leftrightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g})$
- $\text{N}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \leftrightarrow \text{NH}_3(\text{g})$
- $\text{C}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \leftrightarrow \text{CO}_2(\text{g})$
- $\text{S}(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g}) \leftrightarrow \text{H}_2\text{S}(\text{s})$

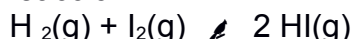
2 .Escribe la expresión de Kc y Kp para cada uno de los siguientes equilibrios



Indica, de modo razonado, en que casos coincide Kc con Kp.

### PROBLEMAS

1. A 670K, un recipiente de 2 L contiene una mezcla gaseosa **en equilibrio** de 0,003 moles de hidrógeno, 0,003 moles de iodo y 0,024 moles de yoduro de hidrógeno según la reacción:



Calcula: a) Valor de Kc y Kp      b) La presión total en el recipiente en el equilibrio y las presiones parciales de los gases de la mezcla.

2. En un matraz cerrado de 5 L y a la presión de 1 atm , se calienta una muestra de dióxido de nitrógeno hasta 327°C con lo que se disocia según la reacción:

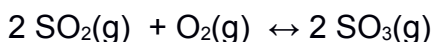


Una vez alcanzado el equilibrio se analiza la mezcla, encontrando que contiene: 3,45 g de NO<sub>2</sub>, 0,6g de NO y 0,3 g de O<sub>2</sub> .Calcula.

a) Concentraciones de cada uno de los gases en el equilibrio.

b) Kc y Kp

3. En un recipiente de 5 L introducimos un mol de dióxido de azufre y otro de oxígeno, calentamos a 100°C. Una vez alcanzado el equilibrio vemos que hay 0,15 moles de dióxido de azufre. Determina para el proceso:



a) Moles de cada sustancia en el equilibrio

b) Concentración de cada sustancia en el equilibrio y Kc.

4. Se desea determinar el valor de Kc para la reacción  $2\text{AB(g)} \leftrightarrow 2\text{A(g)} + \text{B}_2\text{(g)}$  ,para

ello se introducen 2 moles de AB en un recipiente de 2 L de capacidad, encontrándose que una vez alcanzado el equilibrio, el nº de moles de A es de 0,06.

a) Determina la composición de la mezcla una vez alcanzado el equilibrio; b) Calcula el valor de Kc para dicho equilibrio.

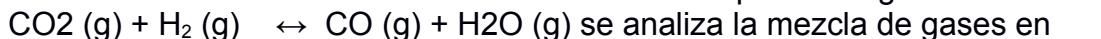
5. Una muestra de 1 gramo de PCl<sub>5</sub>(g) se pone en un frasco de 250ml, se sella y calienta a 250°C, ocurriendo la reacción:



Una vez alcanzado el equilibrio la cantidad de cloro es de 0,25gramos.

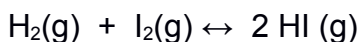
Calcula los moles de cada uno en el equilibrio , Kc y Kp.

6. En un recipiente de 10,0 L se introducen 0,61 mol de CO<sub>2</sub> y 0,39 mol de H<sub>2</sub> calentando hasta 1250 °C. Una vez alcanzado el equilibrio según la reacción:

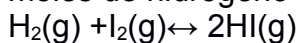


se analiza la mezcla de gases en equilibrio, encontrando 0,35 mol de CO<sub>2</sub>. Calcule: a) Los moles de los demás gases en el equilibrio. b) El valor de Kc a esa temperatura.

7. Una mezcla está inicialmente constituida por 7,78 moles de hidrógeno y 5,2 moles de yodo, se calienta a 445°C y en el equilibrio hay 9,34 moles de yoduro de hidrógeno. Calcula los moles de cada uno en el equilibrio y  $K_c$  del proceso:



8. En un recipiente de 10 litros se introducen, a 448°C, 0,5 moles de yodo y 0,5 moles de hidrógeno que reaccionan según:



Para esta temperatura  $K_c$  vale 50. Calcula

- Moles de cada uno en el equilibrio
- Presiones parciales en el equilibrio
- Presión total en el equilibrio

9. En una vasija de 10 litros, a 270°C, introducimos 2,5 moles de  $\text{PCl}_5$ . Se cierra y se descompone en tricloruro de fósforo y cloro, todos gaseosos. Una vez alcanzado el equilibrio, la presión total es de 15,68 atm. Determina:

- moles de cada uno en el equilibrio
- $K_c$
- Presiones parciales

10. Para el proceso:  $\text{COCl}_2(\text{g}) \leftrightarrow \text{CO}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$

$K_c = 4,63 \cdot 10^{-3}$  a 527 °C.

Si introducimos 2,97 g de  $\text{COCl}_2$  en un recipiente de 1 litro, calcula los moles de cada uno en el equilibrio y la  $P$  total.

11. Para el proceso  $\text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \leftrightarrow 2 \text{NO}(\text{g})$

$K_c = 0,1$  a 2000°C. Si introducimos un mol de nitrógeno y otro de oxígeno en un recipiente de 1 litro, determina:

- Moles de NO en el equilibrio.
- $P$  total en el equilibrio.

12. Al calentar  $\text{Ag}_2\text{O}(\text{s})$  se descompone según:



Introducimos 6 g de  $\text{Ag}_2\text{O}(\text{s})$  en un recipiente de 0,4 litros, calentándose a 460K y, en el equilibrio, la presión es de 0,93 atm, calcula:

- Moles de NO en el equilibrio
- $P$  total en el equilibrio.



**13.** La constante de equilibrio para la reacción:  $\text{H}_2(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{CO}(\text{g})$  es

$K_c = 1,6$  a  $986^\circ\text{C}$ . Un recipiente de 1 litro contiene inicialmente una mezcla de 0,2 mol de  $\text{H}_2$ ; 0,3 mol de  $\text{CO}_2$ ; 0,4 mol de agua y 0,4 mol de  $\text{CO}$  a  $986^\circ\text{C}$ .

a) Justifica por qué esta mezcla no está en equilibrio. b) Si los gases reaccionan hasta alcanzar el estado de equilibrio a  $986^\circ\text{C}$ , calcula las concentraciones finales.

c) Calcula la presión inicial y final de la mezcla gaseosa.

**14.** Se introduce  $\text{PCl}_5$  en un recipiente cerrado y se calienta a 493 K hasta descomponerlo térmicamente según la reacción:



Sabiendo que una vez alcanzado el equilibrio, la presión total es de 1 atm y que el grado de disociación es de 0,32. Calcular: a) Las concentraciones y las presiones parciales de las especies presentes en el equilibrio; b) El valor de  $K_c$  y  $K_p$ .

**15.** Un recipiente cerrado de un litro, en el que se hizo previamente el vacío, contiene 1,998 g de yodo (sólido). Seguidamente, se calienta hasta alcanzar la temperatura de  $1200^\circ\text{C}$ . La presión en el interior del recipiente es de 1,33 atm. En estas condiciones, todo el yodo se encuentra en estado gaseoso y parcialmente disociado en átomos:

$\text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{I}(\text{g})$  Calcule: a) El porcentaje de disociación del yodo molecular. b) Las constantes de equilibrio  $K_c$  y  $K_p$ .

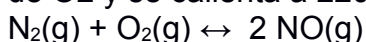
**16.** Considere la siguiente reacción:  $\text{Br}_2(\text{g}) \leftrightarrow 2 \text{Br}(\text{g})$ . Cuando 1,05 mol de  $\text{Br}_2$  se colocan en un matraz de 0,980 L a una temperatura de 1873 K se disocia el 1,20 % .

Calcule la constante de equilibrio  $K_c$  de la reacción.

**17.** Dado el siguiente equilibrio:  $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{S}(\text{g}) \leftrightarrow \text{COS}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$  Se introducen 4,4 g de  $\text{CO}_2$  en un recipiente de 2,55 L a  $337^\circ\text{C}$  y una cantidad suficiente de  $\text{H}_2\text{S}$  para que, una vez alcanzado el equilibrio, la presión total sea de 10 atm. Si en la mezcla en equilibrio hay 0,01 moles de agua, calcule: a) El número de moles de cada una de las especies en el equilibrio; b) El valor de  $K_c$  y  $K_p$  a esa temperatura.

**18.** Considere el siguiente equilibrio a  $686^\circ\text{C}$ :  $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \leftrightarrow \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ . Las concentraciones en el equilibrio de las especies son:  $[\text{CO}_2] = 0,086 \text{ M}$   $[\text{H}_2] = 0,045 \text{ M}$   $[\text{CO}] = 0,050 \text{ M}$   $[\text{H}_2\text{O}] = 0,040 \text{ M}$ . a) Calcule  $K_c$  para la reacción a  $686^\circ\text{C}$ ; b) Si añadimos  $\text{CO}_2$  para aumentar su concentración a 0,50 mol/l ¿cuáles serían las concentraciones de todos los gases una vez que el equilibrio fuese restablecido?

**19.** En un matraz de 5 L se introduce una mezcla de 0,92 moles de  $\text{N}_2$  y 0,51 moles de  $\text{O}_2$  y se calienta a 2200K , estableciéndose el equilibrio :



Teniendo en cuenta que en estas condiciones reacciona el 1,09% del nitrógeno inicial, calcula:

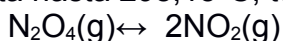
a) Concentración molar de todos los gases en equilibrio.

b)  $K_c$  y  $K_p$ .

**20.** En un matraz de 1 dm<sup>3</sup> se introducen 0,1 moles de PCl<sub>5</sub>(g) y se calienta a 250°C. Una vez alcanzado el equilibrio, el grado de disociación del pentacloruro de fósforo en tricloruro de fósforo y cloro todos gases, es de 0,48. Calcula:

- Moles de cada componente en el equilibrio.
- Presión en el matraz.
- K<sub>c</sub>.

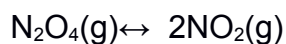
**21.** En un recipiente de 2 L se dispone de cierta cantidad de N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(g) y se calienta hasta 298,15°C, teniendo lugar la siguiente reacción:



Cuando se alcanza el equilibrio la presión total es de 1 atm y la presión parcial del tetraóxido de dinitrógeno es de 0,7 atm. Calcula:

- Valor de K<sub>p</sub>.
- Moles de cada uno de los gases en el equilibrio.

**22.** En un recipiente de 250 cm<sup>3</sup> se introducen 0,45 g de N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (g) y se calienta hasta 40°C, disociándose en un 42%. Calcula la K<sub>c</sub> del proceso:



**23.** El COCl<sub>2</sub> gaseoso se disocia a 1000 K según la reacción:



Cuando la presión en el equilibrio es de 1 atm, el porcentaje de disociación es del 49,2%, Calcula:

- K<sub>p</sub>
- Si la presión en el equilibrio fuese de 5 atm a 1000K, ¿Cuál sería ahora el grado de disociación?