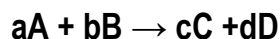


TEMA 4: EL EQUILIBRIO QUÍMICO

1. CONCEPTO DE EQUILIBRIO QUÍMICO

Las reacciones químicas no tienen lugar siempre a la misma velocidad, ni se alcanza siempre una transformación completa de los reactivos en productos.

Si por ejemplo analizamos como tiene lugar una reacción entre gases:

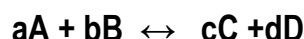


en la que inicialmente sólo tenemos reactivos **A** y **B**, veremos que inicialmente las moléculas de **A** y de **B** son muy numerosas y chocan entre sí rompiéndose los enlaces que la forman, liberando sus átomos y formando nuevos enlaces entre ellos, dando lugar a las sustancias producto **C** y **D**, produciéndose la **reacción directa**, tal como está escrita. A medida que la reacción va progresando, puede suceder también, (especialmente si los productos no son muy estables), que las especies **C** y **D** reaccionen entre sí para dar lugar a las especies iniciales **A** y **B**, es decir, que se produce la **reacción inversa**. Esta reacción inversa es muy lenta al principio, pero a medida que transcurre el proceso y va aumentando el número de moléculas de C y D, la probabilidad de colisión entre estas es mayor y por tanto aumentará la velocidad de la reacción inversa.

Por lo tanto llega un momento en que las velocidades de reacción en ambos sentidos se igualan y a partir de este momento la reacción aparentemente “se para”. El número de moléculas de cualquier especie permanece constante (ya que se crean las mismas moléculas que las que se destruyen) y por lo tanto también permanece constante la concentración de las mismas. Se dice entonces que la reacción ha alcanzado un estado de **equilibrio químico**.

Es importante resaltar que el equilibrio químico **no es** algo **estático**, sino que es esencialmente dinámico, puesto que las reacciones directa y opuesta siguen produciéndose indefinidamente y simultáneamente con igual velocidad neta mientras no se altere el estado de equilibrio.

El estado de equilibrio se simboliza mediante una doble flecha colocada entre los reactivos y productos en la ecuación estequiométrica:



2. LEY DE ACCIÓN DE MASAS (L.A.M.)

Como hemos dicho, uno de los factores que influyen en la velocidad de una reacción química es la concentración de las especies reaccionantes.

QUÍMICA 2º BACHILLERATO .- BLOQUE VII: EQUILIBRIO QUÍMICO

Consideremos la reacción: $aA + bB \leftrightarrow cC + dD$, en fase gaseosa y en equilibrio. Sean $[A]$, $[B]$, $[C]$, y $[D]$, las concentraciones molares de las especies en el equilibrio.

La velocidad de la **reacción directa** (hacia la derecha), vendrá dada por: $v_1 = k_1 [A]^a [B]^b$, mientras que la velocidad de la **reacción inversa** será: $v_2 = k_2 [C]^c [D]^d$, donde k_1 y k_2 son las constantes cinéticas de velocidad, que dependen de la temperatura, y el tipo de catalizador empleado.

Si la reacción se encuentra en equilibrio químico, $v_1=v_2$, como hemos dicho, luego debe de cumplirse que:

$$k_1 [A]^a [B]^b = k_2 [C]^c [D]^d$$

Agrupando en un lado del igual las constantes de velocidad de los procesos directo e inverso, y en el otro lado los productos de las concentraciones en el equilibrio, nos queda que:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

Para cada temperatura el cociente $\frac{k_1}{k_2}$ es constante, y define una nueva magnitud llamada **constante de equilibrio K_c de la reacción**, de modo que finalmente podemos poner:

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

expresión conocida con el nombre de **Ley de Acción de Masas (L.A.M.)**, y que nos dice que:

En cualquier reacción química que alcance un estado de equilibrio químico, el cociente entre el producto de las concentraciones en el equilibrio de los productos y el producto de las concentraciones en el equilibrio de los reactivos elevados a sus respectivos coeficientes estequiométricos, es igual a una constante para cada temperatura, llamada constante de equilibrio de la reacción.

Esta expresión matemática se conoce como la **ley de acción de masas**. El valor de K_c (o K_p) es independiente de las concentraciones iniciales de reactivos y productos y **sólo depende de la temperatura**. Si la temperatura cambia, también lo hará el valor de la constante de equilibrio.

La **ley de acción de masas** (o también llamada **ley del equilibrio químico**) sólo se cumple exactamente para disoluciones diluidas o para gases a bajas presiones.

- Si $K > 1$, el equilibrio está desplazado hacia la formación de los productos (hacia la derecha), y la transformación de reactivos en productos será tanto más grande cuanto mayor sea el valor de K. Si K es muy grande, del orden de 10^5 o mayor, cuando se alcance el equilibrio, a partir de los reactivos iniciales, se habrá producido una conversión casi completa de los reactivos en los productos de la reacción
- Si $K < 1$, el equilibrio está desplazado hacia los reactivos (hacia la izquierda), y la transformación de reactivos en productos será tanto más pequeña cuanto menor sea el valor de K. Si K es muy pequeña, del orden de 10^{-5} o menor, cuando se alcance el equilibrio, únicamente se habrán transformado en productos una fracción muy pequeña de los reactivos presentes inicialmente.
- Si $K = 1$, el equilibrio no está desplazado en ningún sentido. Para valores de la constante de equilibrio K comprendidos entre estos extremos, especialmente si $0,01 < K < 100$, los reactivos y los productos se encontrarán en el equilibrio en proporciones comparables, aunque esto depende en gran medida de la estequiometría de la reacción.

RECUERDA: El valor de la cte. de equilibrio K, depende de la temperatura y de la forma en que se expresen las concentraciones de equilibrio de reactivos y productos, pero es independiente de las cantidades iniciales de reactivos y productos presentes en el proceso.

La importancia de conocer el valor de la constante de equilibrio de un proceso químico radica en que conociendo su valor pueden calcularse las concentraciones máximas de productos para una concentración de reactivos dada.

Ejemplo:

A 1.000°C , para la reacción: $2 \text{SO}_{2(g)} + \text{O}_{2(g)} \leftrightarrow 2 \text{SO}_{3(g)}$, las concentraciones de las especies presentes una vez alcanzado el equilibrio son, respectivamente, $0,34\text{M}$, $0,17\text{M}$ y $0,06\text{M}$. Escribir la ley de acción de masas para este equilibrio y calcular el valor de K_c a esta temperatura.

$$\text{SOL: } K_c = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2 [\text{O}_2]} = \frac{0,06^2}{0,34^2 \cdot 0,17} = 0,18 \text{mol}^{-1} \text{L}$$

3. OTRAS FORMAS DE EXPRESAR LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO

Las reacciones químicas suelen tener lugar frecuentemente en fase homogénea líquida o gaseosa, ya que de este modo se incrementa notablemente la velocidad de reacción. Para equilibrios en fase líquida suele emplearse la constante de equilibrio K_C , ya que pueden conocerse las concentraciones en moles/L de reactivos y productos.

Cuando se producen reacciones en fase gaseosa, otra forma de dar la composición de un sistema en el que transcurre un proceso químico es a través de **las presiones parciales** de cada gas, en lugar de las **concentraciones molares**.

Puesto que $PV=nRT$, entonces: $P_a = \frac{n_a}{V} RT = C_a RT$, para cada reactivo o producto, suponiendo que la mezcla de gases pueda considerarse una mezcla ideal. Sustituyendo en la expresión de la constante de equilibrio K_C , tenemos:

$$K_C = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} = \frac{\left(\frac{P_c}{RT}\right)^c \left(\frac{P_d}{RT}\right)^d}{\left(\frac{P_a}{RT}\right)^a \left(\frac{P_b}{RT}\right)^b} = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} (RT)^{-(c+d-a-b)} = \frac{K_p}{(RT)^{\Delta n}}$$

donde K_P es la **constante de equilibrio en términos de presiones parciales**, T es la **temperatura en K** del equilibrio y $\Delta n = c+d-a-b$ es el **incremento en el número de moles gaseosos** de la reacción.

También es frecuente expresar la constante de equilibrio en términos de **fracciones molares**, cuando se conoce la **presión total del sistema**. Puesto que $P_A = x_A P$, podemos poner que:

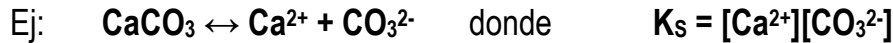
$$K_P = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} = \frac{(x_C P)^c (x_D P)^d}{(x_A P)^a (x_B P)^b} = \frac{x_C^c x_D^d}{x_A^a x_B^b} P^{(c+d-a-b)} = K_x P^{\Delta n}$$

siendo K_x la **constante de equilibrio en términos de fracciones molares**, y P la **presión total** de la mezcla gaseosa en el equilibrio.

Si alguna de las sustancias que intervienen en el equilibrio es un sólido o un líquido, sus presiones de vapor son prácticamente despreciables frente a la presión de vapor de las sustancias gaseosas, y además su valor prácticamente permanece constante, por lo que el término de presión parcial correspondiente a las mismas se incluye en el valor de la constante de equilibrio y es por eso que no figuran en el cociente de la L.A.M.

Así por ejemplo, en el equilibrio: $\text{CaCO}_{3(s)} \leftrightarrow \text{CaO}_{(s)} + \text{CO}_{2(g)}$, $K_P = P_{\text{CO}_2}$.

En el caso de sustancias sólidas poco solubles, sucede lo mismo. Su concentración puede considerarse prácticamente constante, y su valor está ya englobado en la constante de equilibrio del proceso. Esto es muy frecuente en los equilibrios de solubilidad.



Más ejemplos de este tipo se verán en los temas de equilibrios de solubilidad y equilibrios redox.

3.1 Dirección de avance de una reacción.

Si en un proceso químico, inicialmente solo tenemos reactivos, estaremos seguros de que el equilibrio se alcanzará desplazándose hacia la derecha, es decir, hacia la formación de productos, ya que la reacción inversa, inicialmente no se podrá dar.

Si por el contrario, inicialmente sólo tenemos productos, la reacción tendrá que desplazarse hacia la izquierda para alcanzar el equilibrio, es decir, los productos reaccionarán para dar los reactivos.

Pero, ¿qué ocurre si inicialmente tenemos tanto reactivos como productos?, ¿hacia dónde se desplazará la reacción para alcanzar el equilibrio?.

Hay una forma de averiguarlo muy fácilmente, y es calculando una magnitud denominada **cociente de reacción Q** que es la misma expresión que la constante de equilibrio **pero donde las concentraciones no son las de equilibrio**. Una vez determinada, sólo tenemos que comparar su valor con el de la constante de equilibrio, y pueden darse tres situaciones:

- si $Q < K$, la relación entre los productos y reactivos debe aumentar, por lo que el equilibrio deberá desplazarse hacia el lado de los productos, es decir, hacia la derecha.
- Si $Q > K$, la relación entre productos y reactivos debe disminuir, por lo que equilibrio deberá desplazarse hacia el lado de los reactivos, es decir, hacia la izquierda.
- Si $Q = K$, el sistema está en equilibrio, por lo que las concentraciones de productos y reactivos ya no se modificarán si no cambian las condiciones de operación (PRESIÓN, TEMPERATURA, CONCENTRACIONES, ...)

Vamos a verlo con un ejemplo:

Supongamos en un recipiente cerrado de medio litro de capacidad, tenemos una mezcla gaseosa de 1 moles de hidrógeno, 1 moles de yodo y 0,5 moles de yoduro de hidrógeno a 300° C.

La ecuación química del proceso será la siguiente:



cuya constante de equilibrio a dicha temperatura tiene el valor de $K_c = 52$.

Para averiguar el sentido en el que se desplazará la reacción, en primer lugar calcularemos las concentraciones de todas las especies:

$$\left. \begin{aligned} [I_2] &= \frac{n}{V} = \frac{1}{0,5} = 2 M \\ [H_2] &= \frac{n}{V} = \frac{1}{0,5} = 2 M \\ [HI] &= \frac{n}{V} = \frac{0,5}{0,5} = 1 M \end{aligned} \right\}$$

y posteriormente el cociente de reacción:

$$\rightarrow Q_c = \frac{[HI]^2}{[I_2] \cdot [H_2]} = \frac{1^2}{2 \cdot 2} = \frac{1}{4} = 0,25$$

El cociente de reacción toma el valor de 0,25, mucho menor que el valor de la constante de equilibrio a la temperatura de operación que es de 52. Cuando se alcance el equilibrio el cociente de reacción debe valer lo mismo que la constante de equilibrio, por lo que, como inicialmente es inferior, deberá aumentar.

Para que una fracción aumente, debe hacerlo su numerador y disminuir el denominador, por lo que tendrá que aumentar la concentración de yoduro de hidrógeno y disminuir la de yodo e hidrógeno, por lo que el equilibrio se desplazará hacia la formación de productos, es decir, hacia la derecha. Estamos, por tanto, en condiciones de afirmar que, cuando se alcance el equilibrio habrá más cantidad de yoduro de hidrógeno de la que había inicialmente.

4. MODIFICACIÓN O ALTERACIÓN DE UN EQUILIBRIO.- LEY DE LE CHÂTELIER

Cuando una reacción química que ha alcanzado el equilibrio es alterada por factores o cambios externos, ella misma es capaz de adaptarse a las nuevas condiciones y como consecuencia evoluciona hasta alcanzar un nuevo estado de equilibrio.

Este nuevo estado de equilibrio permanecerá invariable una vez alcanzado si no se modifican de nuevo las condiciones o propiedades del sistema.

Las modificaciones o desplazamientos de un equilibrio vienen regidos por una ley simple denominada **Ley de Le Châtelier**, que establece que:

Si en una reacción en equilibrio cambiamos alguna de sus propiedades (concentración, temperatura, presión, ...), el sistema tratará de alcanzar un nuevo estado de equilibrio desplazándose en la dirección adecuada para intentar contrarrestar el cambio producido en la propiedad.

4.1 Variación de la concentración

Supongamos una reacción química: $aA + bB \leftrightarrow cC + dD$ a una temperatura T, que ha alcanzado un estado de equilibrio, caracterizado por el valor de su constante de equilibrio:

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

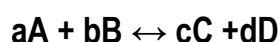
Si establecido el equilibrio, cambiamos la concentración de una o varias de las sustancias que intervienen en el proceso, el sistema tratará de contrarrestar dicho cambio.

Por ejemplo si **aumentamos la concentración de A**, el equilibrio se rompe temporalmente, y el valor de K_c aumenta. Puesto que no hemos cambiado la T, el sistema trata de restablecer el valor de K_c original, haciendo que el exceso de A reaccione con B (disminuyendo el numerador), y formando más cantidad de C y D (aumentando el denominador), de modo que el equilibrio se **desplaza hacia la derecha**. El mismo efecto hubiésemos logrado aumentando la [B] o disminuyendo la [C] y/o la [D].

Si hubiéramos aumentado la [C], el sistema trata de contrarrestar el cambio haciendo que C reaccione con D para producir más A y más B, restableciendo de este modo el valor de K_c .

4.2 Variación de la temperatura

El efecto del cambio de temperatura sobre un equilibrio está directamente relacionado con el carácter **exotérmico** o **endotérmico** de la reacción.



Por ejemplo, supongamos que el proceso anterior es **exotérmico** ($\Delta H < 0$), el sistema desprende calor al producirse la reacción de izquierda a derecha, y por tanto **el calor es uno de los productos de la reacción**. Por tanto un **aumento de la temperatura** de la reacción, debida a la absorción de calor por la reacción de los alrededores, hace que **el equilibrio se desplace hacia la izquierda**, para contrarrestar el aumento de la temperatura, tratando de consumir el calor recibido formando los reactivos A y B.

Si la reacción es endotérmica (el calor es un reactivo de la reacción) y aumentamos la temperatura del sistema, el equilibrio reacciona tratando de bajar la temperatura y consumiendo la energía recibida en la formación de productos C y D, y desplazándose hacia la derecha.

4.3 Efectos de los cambios de presión

Los cambios de presión influyen notablemente en el desplazamiento de los equilibrios establecidos en reacciones gaseosas, pero sólo en las que pueda existir un cambio neto en el volumen del sistema.

Por ejemplo consideremos el equilibrio en fase gaseosa: **A + 3B ↔ 2C** realizado en un recipiente provisto de una pared móvil (por ejemplo un cilindro). Según la estequiometría de la reacción, los reactivos ocuparían $3+1 = 4$ volúmenes a una presión y temperatura dadas, mientras que de transformarse totalmente en productos sólo ocuparían 2 volúmenes. Por lo tanto, al producirse la reacción tiene lugar una **disminución de volumen**. Si establecido el equilibrio, **aumentamos la presión** del sistema (comprimos la mezcla gaseosa), el equilibrio trata de disminuir la presión, **desplazándose hacia la derecha**, puesto que en este lado hay menos moles gaseosas y por lo tanto disminuirá la presión.

Si en la reacción no hay cambio en el número de moles gaseosos, los cambios de presión no afectan al equilibrio.

5. ESPONTANEIDAD DE LAS REACCIONES QUÍMICAS Y EQUILIBRIO QUÍMICO

Se ha visto en el tema de Termoquímica que **la función de estado energía libre** se definía como: **$G = H - TS$** , y que dicha función medía la energía libre de cada reactivo o producto de una reacción química, de forma que podía calcularse la variación de energía libre de una reacción mediante la expresión: **$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$** .

Puede demostrarse¹ que para una reacción homogénea en fase gaseosa existe una relación entre el valor de **ΔG** y el valor de la constante de equilibrio K_P , dada por la ecuación:

¹ $dG = dH - TdS - SdT$, pero $dH = dU + pdV + Vdp$ y, puesto que por el 1º principio $dU = dQ - pdV$, sustituyendo queda: $dG = dU + pdV + Vdp - TdS - SdT = dQ - pdV + pdV + Vdp - TdS - SdT$, y si consideramos la reacción a $T = cte$ y teniendo en cuenta que $dQ = TdS$, tenemos finalmente que: **$dG = Vdp$** . Para una sustancia gaseosa ideal y considerando condiciones estándar (298K y 1 atm), integrando la ecuación anterior entre el estado estándar y

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

Esto indica que las **reacciones espontáneas** ($\Delta G < 0$), presentan constantes de equilibrio mayores que la unidad, y por lo tanto, **el equilibrio estará muy desplazado hacia la derecha, es decir hacia la formación de productos.**

En las **reacciones no espontáneas** ($\Delta G > 0$), tienen constantes de equilibrio muy pequeñas, tanto menores cuanto más positiva sea la variación de energía libre, y por tanto el equilibrio estará muy desplazado hacia los reactivos, de forma que se producirán bajas concentraciones de productos.

6. GRADO DE DISOCIACIÓN

Puesto que en muchas reacciones los reactivos no se transforman completamente en productos, es útil definir el **grado de disociación** (α) de un reactivo como **el cociente entre el número de moles de ese reactivo que han desaparecido al establecerse el equilibrio y el número de moles iniciales del mismo al comienzo de la reacción, multiplicado por 100:**

$$\alpha_A (\%) = \frac{n_{A_desaparecidos}}{n_{A_iniciales}} \times 100$$

El grado de disociación puede variar de este modo del 0 al 100%

otro estado cualquiera tenemos que: $\Delta G = G - G^0 = nRT \ln P$ y de aquí $G = G^0 + nRT \ln P$ que calcula la energía libre de una sustancia gaseosa en cualquier estado distinto del estándar. Finalmente considerando que G es una función de estado y escribiendo la ecuación anterior para todas las sustancias gaseosas de una reacción, se llega fácilmente a $\Delta G_R = -RT \ln K_p$.

EJEMPLOS DE PROBLEMAS RESUELTOS

1.- Se ha comprobado que una mezcla de gases en equilibrio: $2 \text{SO}_{2(g)} + \text{O}_{2(g)} \rightarrow 2 \text{SO}_{3(g)}$, contenida en un recipiente de 2 litros a una determinada temperatura contiene en el equilibrio, 80g de SO_3 , 16g de SO_2 y 16g de O_2 . Calcular la constante de equilibrio K_C a esa temperatura. Datos: S=32 O=16.

Para calcular la cte. de equilibrio K_C es preciso escribir la ley de acción de masas para este equilibrio. Puesto que en dicha ley aparecen concentraciones molares en el equilibrio hay que calcular previamente éstas:

$$\begin{aligned} n_{\text{SO}_3} &= 80/(16 \times 3 + 32) = 1 \text{ mol} && \rightarrow && [\text{SO}_3] = 1 \text{ mol} / 2 \text{ L} = 0,5 \text{ M} \\ n_{\text{SO}_2} &= 16/(16 \times 2 + 32) = 0,25 \text{ moles} && \rightarrow && [\text{SO}_2] = 0,25 \text{ mol} / 2 \text{ L} = 0,125 \text{ M} \\ n_{\text{O}_2} &= 16/(16 \times 2) = 0,50 \text{ moles} && \rightarrow && [\text{O}_2] = 0,50 \text{ mol} / 2 \text{ L} = 0,25 \text{ M} \end{aligned}$$

Puesto que estas concentraciones son ya de equilibrio, pueden escribirse directamente en la L.A.M. y calcular con ellas la K_C :

$$K_C = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2 [\text{O}_2]} = \frac{0,5^2}{0,125^2 \cdot 0,25} = 64 \text{ mol}^{-1} \text{ L}$$

2.- En un recipiente de 10L se introduce 1 mol de pentacloruro de fósforo gaseoso. Hallar la constante de equilibrio de disociación en tricloruro de fósforo (gas) y cloro (gas), sabiendo que en el equilibrio quedan 0,3 moles de pentacloruro de fósforo.

En estos problemas es útil realizar un esquema como el siguiente, escribiendo el equilibrio que se establece y el número de moles iniciales, formados, desaparecidos, en el equilibrio y totales, así como las concentraciones de equilibrio. El número de moles formados suele ser, a priori, desconocido, por lo que lo llamaremos x, y tendremos en cuenta los coeficientes estequiométricos de la reacción

	$\text{PCl}_{5(g)}$	\leftrightarrow	$\text{PCl}_{3(g)}$	+	$\text{Cl}_{2(g)}$
nº moles iniciales	1		0		0
nº moles formados	0		x		x
nº moles desaparecidos	x		0		0
nº moles en el equilibrio	1-x		x		x
concentraciones en el eq	$\frac{1-x}{10}$		$\frac{x}{10}$		$\frac{x}{10}$
	10		10		10

nº moles totales, $n_T = 1-x + x + x = 1+x$ moles

En este caso sabemos que, en el equilibrio quedan 0,3 moles de PCl_5 , luego: $1-x = 0,3$ y de aquí $x = 0,7$. Con esto calculamos las concentraciones de todas las especies y sustituyendo en la L.A.M. queda:

$$K_C = \frac{[\text{PCl}_3][\text{Cl}_2]}{[\text{PCl}_5]} = \frac{0,07 \cdot 0,07}{0,03} = 0,163 \text{ mol} / \text{L}$$

QUÍMICA 2º BACHILLERATO .- BLOQUE VII: EQUILIBRIO QUÍMICO

En una cámara de vacío y a 448°C se hacen reaccionar 0,5 moles de yodo (I₂) y 0,5 moles de hidrógeno (H₂). Si la capacidad de la cámara es de 10 L y el valor de K_c a dicha temperatura es 50, para concentraciones expresadas en mol/L, determinar:

- El valor de K_p
- Presión total y presiones parciales de cada gas en el interior de la cámara, una vez alcanzado el equilibrio.

En este caso K_p = K_c = 50, ya que no hay variación en el número de moles gaseosos (Δn=0)

Hacemos para este equilibrio el esquema usual:

	H _{2(g)}	+ I _{2(g)}	↔	2 HI _(g)	+
nº moles iniciales	0,5	0,5		0	
nº moles formados	0	0		2x	
nº moles desaparecidos	x	x		0	
nº moles en el equilibrio	0,5-x	0,5-x		2x	
concentraciones en el eq	$\frac{0,5-x}{10}$	$\frac{0,5-x}{10}$		$\frac{2x}{10}$	
nº moles totales, n _T = (0,5-x) + (0,5-x) + 2x = 1 mol					

Planteando la L.A.M. para este equilibrio, llegamos a una ecuación de 2º grado con una incógnita que resolvemos:

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} = \frac{\left(\frac{2x}{10}\right)^2}{\left(\frac{0,5-x}{10}\right)\left(\frac{0,5-x}{10}\right)} = 50 \Rightarrow \frac{4x^2}{0,25-x+x^2} = 50 \rightarrow 46x^2 - 50x + 12,5 = 0$$

La resolución de la ecuación da **dos soluciones**: x=0,70 moles y x=0,39 moles. Desechamos la 1ª porque este valor da lugar a **cantidades molares negativas** en el equilibrio, lo cual es **imposible**. Con el 2º valor de x, calculamos los moles en el equilibrio de todas las especies:

$$n_{H_2} = 0,5 - 0,39 = 0,11 \text{ moles}, \quad n_{I_2} = 0,5 - 0,39 = 0,11 \text{ moles}, \quad n_{HI} = 2 \cdot 0,39 = 0,78 \text{ moles}, \quad n_{total} = 1 \text{ mol}$$

La presión total la obtenemos de la ecuación de los gases ideales:

$$P_T = \frac{n_T RT}{V} = \frac{1,0 \cdot 0,82 \cdot 721}{10} = 5,91 \text{ atm}$$

y puesto que se cumple que para cualquier gas en una mezcla, su presión parcial es igual a su fracción molar

$X_a = \frac{n_a}{n_{total}}$ por la presión total de la mezcla, podemos obtener las presiones parciales de cada gas en el equilibrio:

$$\begin{aligned} P_{H_2} &= X_{H_2} \cdot P_T = (0,11/1) \cdot 5,91 = 0,65 \text{ atm}, \\ P_{I_2} &= X_{I_2} \cdot P_T = (0,11/1) \cdot 5,91 = 0,65 \text{ atm}, \\ P_{HI} &= X_{HI} \cdot P_T = (0,78/1) \cdot 5,91 = 4,61 \text{ atm} \end{aligned}$$

QUÍMICA 2º BACHILLERATO .- BLOQUE VII: EQUILIBRIO QUÍMICO

A 473 K y 2 atm de presión, el PCl_5 se disocia en un 50%, según la siguiente reacción:



- a) ¿Cuánto valdrán K_c y K_p ? b) Calcular las presiones parciales de cada gas en el equilibrio
c) Justificar cómo influiría en el grado de disociación un aumento de la presión.

Hacemos para este equilibrio el esquema usual. Como no sabemos el número inicial de moles de PCl_5 que se introducen en el recipiente de reacción, tomamos una cantidad arbitraria, que puede ser 1, 100, n, ... etc.

	$\text{PCl}_5(\text{g})$	\leftrightarrow	$\text{PCl}_3(\text{g})$	+	$\text{Cl}_2(\text{g})$
nº moles iniciales	1		0		0
nº moles formados	0		x		x
nº moles desaparecidos	x		0		0
nº moles en el equilibrio	1-x		x		x
concentraciones en el eq	$\frac{1-x}{V}$		$\frac{x}{V}$		$\frac{x}{V}$
nº moles totales, $n_T = (1-x) + x + x = 1+x$ moles					

Puesto que no conocemos V, pero sí sabemos la presión total, es mejor plantear la L.A.M. para el equilibrio en términos de K_p , con las presiones parciales, en lugar de K_c :

$$K_p = \frac{P_{\text{PCl}_3} \cdot P_{\text{Cl}_2}}{P_{\text{PCl}_5}}$$

Puesto que nos dicen que el grado de disociación del PCl_5 es del 50%, podemos poner que: $0,5 = \frac{x}{1} \Rightarrow$ de donde $x = 0,5$. Por lo tanto, las presiones parciales de las distintas especies en el equilibrio serán:

$$P_{\text{PCl}_5} = X_{\text{PCl}_5} \cdot P_T = (0,5/1,5) \cdot 2 = 0,67 \text{ atm,}$$

$$P_{\text{PCl}_3} = X_{\text{PCl}_3} \cdot P_T = (0,5/1,5) \cdot 2 = 0,67 \text{ atm,}$$

$$P_{\text{Cl}_2} = X_{\text{Cl}_2} \cdot P_T = (0,5/1,5) \cdot 2 = 0,67 \text{ atm,}$$

luego por tanto: $K_p = \frac{P_{\text{PCl}_3} \cdot P_{\text{Cl}_2}}{P_{\text{PCl}_5}} = \frac{0,67 \cdot 0,67}{0,67} = 0,67 \text{ atm}$; y aplicando la relación existente entre K_p y K_c ,

tenemos que:

$$K_c = K_p / (RT)^{\Delta n} = 0,67 / (0,082 \cdot 473)^1 = 0,0173 \text{ mol/L}$$

Un aumento de la presión desplazaría la reacción hacia la izquierda, ya que según el principio de Le Châtelier, el sistema trata de contrarrestar el aumento de presión desplazando el equilibrio hacia donde hay menor número de moles gaseosos.

1. Dado el siguiente equilibrio: $2 \text{NO}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO} (\text{g}) + \text{O}_2 (\text{g})$, responder de forma razonada a las siguientes cuestiones:
- ¿Cómo afectaría al equilibrio un aumento de la presión?. (0,5 puntos).
 - Si se elimina O_2 a medida que se va formando, ¿hacia dónde se desplaza el equilibrio?. (0,5 puntos).
 - Dado que al aumentar la temperatura el equilibrio se desplaza hacia la formación de NO , ¿la reacción será exotérmica o endotérmica? (0,5 puntos).
 - ¿Afectaría la adición de un catalizador al valor de la constante de este equilibrio?. (0,5 puntos).

2. En un recipiente de 1,5 litros se introducen 3 moles de pentacloruro de fósforo (PCl_5). Cuando se alcanza el equilibrio a 390 K, el pentacloruro de fósforo se ha disociado un 60% según el siguiente equilibrio:



Calcula:

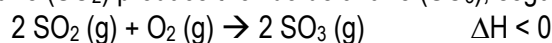
- Las concentraciones de cada una de las especies en equilibrio (0,7 puntos).
 - K_c (0,7 puntos).
 - K_p (0,6 puntos).
3. Para la siguiente reacción en equilibrio: $4 \text{HCl} (\text{g}) + \text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} (\text{g}) + 2 \text{Cl}_2 (\text{g})$; ($\Delta H < 0$) Justifica razonadamente cuál es el efecto sobre la concentración del HCl en el equilibrio en los siguientes casos:
- aumentar la concentración de O_2 ;
 - disminuir la concentración de H_2O ;
 - aumentar el volumen;
 - reducir la temperatura;
 - añadir un gas inerte (como el He);
 - introducir un catalizador. (0,333 puntos c/u).

4. En un recipiente cerrado de 400 ml, en el que se ha hecho el vacío, se introducen 2,032 g de yodo y 1,280 g de bromo. Se eleva la temperatura a 150 °C y se alcanza el equilibrio: $\text{I}_2 (\text{g}) + \text{Br}_2 (\text{g}) \rightarrow 2 \text{IBr} (\text{g})$. Calcular:

- Las concentraciones molares y la presión total en el equilibrio (1,2 puntos)
- K_p para este equilibrio a 150 °C. (0,8 puntos)

Datos: $K_C (150 \text{ °C}) = 280$; $R = 0,082 \text{ atm l /mol K}$; **mas. Atóm. (Br) = 79,9** ; **mas. Atóm. (I) = 126,9**

5. La oxidación del dióxido de azufre (SO_2) produce trióxido de azufre (SO_3), según el siguiente equilibrio:



- Explica razonadamente, tres formas distintas de actuar sobre dicho equilibrio que dificulten la formación del trióxido de azufre (SO_3). (1,2 ptos).
 - Teniendo en cuenta que el trióxido de azufre (SO_3) es, entre otros, uno de los gases responsables de la formación de la "lluvia ácida", explica cuáles son los efectos de dicho fenómeno, y comenta algunas de las posibles soluciones para evitarlo (0,8 ptos).
6. A cierta temperatura, el valor de la constante K_c para el equilibrio $2\text{HCl}(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2 (\text{g}) + \text{Cl}_2 (\text{g})$ es 0,82. Si la reacción se inicia en un recipiente de 5,0 litros, colocando en él 15,0 g de cloruro de hidrógeno (HCl).
- Calcula:
- El grado de disociación del cloruro de hidrógeno. (1,4 ptos).
 - La concentración de cada uno de los gases presentes en el equilibrio. (0,6 ptos).

Datos: **Masa atómica (Cl) = 35,5; (H) = 1**

QUÍMICA 2º BACHILLERATO .- BLOQUE VII: EQUILIBRIO QUÍMICO

7. En un recipiente de 0,40 litros se introducen 60 g de pentacloruro de antimonio (SbCl_5) y se calienta a $182\text{ }^\circ\text{C}$, estableciéndose el siguiente equilibrio: $\text{SbCl}_5(\text{g}) \rightarrow \text{SbCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$. Si a dicha temperatura la K_p vale $9,32 \cdot 10^{-2}$. Calcula:

- El grado de disociación del SbCl_5 . (0,8 puntos).
- La concentración de cada uno de los gases presentes en el equilibrio. (0,6 puntos).
- La presión de la mezcla de gases una vez alcanzado el equilibrio. (0,6 puntos).

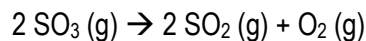
Datos: mas. Atóm. (Sb) = 121,75 ; mas. Atóm. (Cl) = 35,45; R = 0,082 atm l / mol K

8. En un matraz se introducen inicialmente 9,2 g de tetraóxido de dinitrógeno (N_2O_4) a $25\text{ }^\circ\text{C}$ con lo que dicho compuesto se disocia en dióxido de nitrógeno (NO_2) según el equilibrio: $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightarrow 2\text{NO}_2(\text{g})$. Sabiendo que la constante de equilibrio, K_p , vale 0,142 a dicha temperatura y que la presión total en el equilibrio es de 1,2 atmósferas. Calcular:

- El grado de disociación. (0,8 puntos).
- Las presiones parciales de cada uno de los gases en el equilibrio (0,6 puntos).
- El valor de K_c (0,6 puntos).

Datos: R = 0,082 atm l /mol K; mas. Atóm. (N) = 14 ; mas. Atóm. (O) = 16

9. Si se introduce 1 mol de trióxido de azufre (SO_3) en un recipiente de 1 litro a 25°C y 1 atm de presión, se produce el siguiente equilibrio:



Se pide:

- Calcular la composición de la mezcla resultante una vez alcanzado el equilibrio (1,0 puntos).
- Calcular el grado de disociación del trióxido de azufre (0,5 puntos).
- Calcular el valor de K_p (0,5 puntos).

Datos: $K_c = 0,675 \cdot 10^{-7}$.

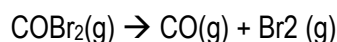
10. Dados los equilibrios químicos siguientes:

- $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightarrow 2\text{NO}_2(\text{g})$
- $2\text{NO}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{NOCl}(\text{g})$
- $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$
- $2\text{NaHCO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$
- $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{HI}(\text{g})$

Responde:

- Escribe las expresiones de K_C y de K_P para cada uno de los equilibrios. (1,5 pts)
- ¿En qué caso, o casos se cumple que $K_C = K_P$? Razona tu respuesta. (0,5 pts)

11. En un recipiente de 4 litros se introducen 5 moles de COBr_2 y se calienta hasta la temperatura de 350K. Si la constante del equilibrio de disociación del COBr_2 es $K_c = 0,190$.



Calcula:

- El grado de disociación. (1 pto)
- La concentración de todas las especies en equilibrio. (0,5 pts)
- K_p . (0,5 pts)

DATO: R = 0,082 atm l / mol K

QUÍMICA 2º BACHILLERATO .- BLOQUE VII: EQUILIBRIO QUÍMICO

1. En un depósito de 100 L y a una temperatura de 400°C se encuentran en equilibrio 3,55 moles de ácido yodhídrico, 0,46 moles de yodo (I_2) y 0,46 moles de hidrógeno (H_2). Calcula los valores de las constantes de equilibrio K_C y K_P a esta temperatura.
SOL: $K_P=K_C=0,0168$
2. A 90°C el tetróxido de dinitrógeno ($N_2O_4(g)$) se disocia en un 80% en $NO_2(g)$, bajo la presión de 2,5 atm. Hallar K_C y K_P .
SOL: $K_P= 17,7$ $K_C=0,59$
3. A 150°C y bajo la presión de 200 atm, el amoniaco se disocia en un 30% en sus elementos. Hallar K_C y K_P .
SOL: $K_C= 0,548$ $K_C=660,2$
4. Las energía libres de Gibbs estándar de formación del $NO_2(g)$ y del $N_2O_4(g)$ son +51,79 y 98,60 kJ/mol, respectivamente. Calcular el valor de K_P para el proceso: $N_2O_4(g) \leftrightarrow 2 NO_2(g)$, a 298K. ($R=8,31 J/molK$)
SOL: 0,134
5. Si un mol de alcohol etílico puro se mezcla con un mol de ácido acético a temperatura ambiente, la mezcla en equilibrio contiene 2/3 de mol de éster y 2/3 de mol de agua. Calcular:
 - a) La constante de equilibrio
 - b) Los moles de éster que hay en equilibrio cuando se mezclan 3 moles de alcohol y uno de ácido.**SOL: a) $K_C = 4$ b) 0,92 moles**
6. La constante de equilibrio de la descomposición del gas fosgeno es a 1.000 K, $K_C = 3,29 \times 10^{-1}$. Si se introduce un mol de fosgeno en un recipiente de 100 L, determinar la cantidad de fosgeno Cl_2CO , que quedará sin descomponer al alcanzarse el equilibrio.
La reacción de descomposición es: $COCl_2(g) \rightarrow CO(g) + O_2(g)$.
SOL: 0,03 moles quedan sin reaccionar.
7. A 448°C se mezclan en un matraz de 10L 0,5 moles de H_2 y 0,5 moles de I_2 , teniendo lugar la siguiente reacción gaseosa: $H_2(g) + I_2(g) \rightarrow 2HI(g)$. Determinar: a) El valor de K_P , b) la presión total en el recipiente, c) el número de moles de I_2 que quedan sin reaccionar cuando se alcanza el equilibrio, d) Las presiones parciales de los componentes de la mezcla en el equilibrio.
La constante de equilibrio a esta temperatura es $K_C = 50$.
SOL: a) 50, b) 5,91 atm. c) 0,29 moles H_2 y de I_2 , 0,42 moles de HI d) 1,71 atm para H_2 e I_2 , 2,48 atm para el HI.
8. En un recipiente vacío se introduce hidrogenocarbonato de sodio ($NaHCO_3(s)$), se cierra y se calienta a 120°C, por lo que se descompone parcialmente en carbonato sódico ($Na_2CO_3(s)$), $CO_2(g)$

QUÍMICA 2º BACHILLERATO .- BLOQUE VII: EQUILIBRIO QUÍMICO

y $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$. Al alcanzarse el equilibrio la presión en el recipiente es de 1.720 mm Hg. Escribir la reacción de descomposición ajustada y calcular K_C y K_P .

SOL: $K_P=1,27 \text{ atm}$, $K_C=0,0012$

9. Se introducen 0,60 moles de tetraóxido de dinitrógeno (N_2O_4) en un recipiente de 10 L a 348,2 K, estableciéndose el siguiente equilibrio: $\text{N}_2\text{O}_{4(g)} \rightarrow 2 \text{NO}_{(g)}$. Si la presión en el equilibrio es de 2 atm. calcule:

a) El grado de disociación. b) El número de moles de cada sustancia en el equilibrio c) El valor de K_p a esa temperatura.

SOL:

10. Dado el equilibrio $2 \text{SO}_{3(g)} \rightarrow 2 \text{SO}_{2(g)} + \text{O}_{2(g)}$, con $\Delta H = +196,26 \text{ kJ}$, Justifique si es cierto o no que:

- Al aumentar la temperatura se favorece la formación de SO_2 .
- Un aumento de la presión favorece la formación de O_2 .
- Un catalizador favorece la reacción de descomposición.
- Si se disminuye la cantidad de O_2 , el equilibrio se desplaza a la derecha.

SOL: a) V, b) F, c) V, d) V

11. A 473 K y 2 atm de presión, el PCl_5 se disocia en un 50%, según la siguiente reacción:



a) ¿Cuánto valdrán K_C y K_P ? b) Calcular las presiones parciales de cada gas en el equilibrio c) Justificar cómo influiría en el grado de disociación un aumento de la presión.

SOL: a) b) c) Desplazaría el equilibrio hacia la izquierda.

12. A partir de la reacción: $4 \text{NH}_{3(g)} + 5 \text{O}_{2(g)} \rightarrow 4 \text{NO}_{(g)} + 6 \text{H}_2\text{O}_{(g)}$, razona:

- ¿Cómo influiría en el equilibrio un aumento de la presión?
- ¿En qué sentido se desplazaría el equilibrio si aumentase la concentración de oxígeno? ¿Se modificaría entonces la constante de equilibrio?
- Suponiendo que $\Delta H < 0$, ¿Cómo influye un aumento de la temperatura en el equilibrio?

SOL: a) Desplaza el eq. Hacia la izquierda. B) Hacia la derecha; No, puesto que no cambia la T° . C) Desplaza el equilibrio hacia la derecha.

13. Se calienta a 1.000°C un gas cuya composición es la siguiente: 25% de CO , 5% de H_2 , 3% de CO_2 , 10% de H_2O y 57% de N_2 . ¿Cuál es la nueva composición de la mezcla gaseosa en el equilibrio, si a esa temperatura se produce la reacción $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$, cuya constante de equilibrio vale 1,6?

SOL: La nueva composición en volumen es la siguiente: 18,6% CO , 11,4% H_2 , 9,4% CO_2 , 3,6% H_2O , y 57% N_2

14. En una cámara de vacío y a la temperatura de 448°C se hacen reaccionar 0,5 moles de yodo y 0,5 moles de hidrógeno. Si la capacidad de la cámara es de 10L y el valor de K_C a dicha temperatura es 50, determinar:

QUÍMICA 2º BACHILLERATO .- BLOQUE VII: EQUILIBRIO QUÍMICO

- a) El valor de K_p . b) Presión total en el interior de la cámara una vez alcanzado el equilibrio. c) Presión parcial de cada gas en la mezcla.

SOL: $K_p = 50$ ($\Delta n=0$). B) 5,91 atm., c) $P_{I_2} = P_{H_2} = 0,836$ atm., $P_{HI} = 4,24$ atm.

15. El tetróxido de dinitrógeno se disocia en dióxido de nitrógeno según la reacción: $N_2O_{4(g)} \rightarrow 2 NO_{2(g)}$. A 27°C y 1 atm, el N_2O_4 se encuentra disociado en un 20%. Calcular: a) K_p a dicha temperatura. B) El grado de disociación de una muestra de 138 g. de N_2O_4 contenidos en un recipiente de 30L a 27°C.

SOL: $K_p=0,166$, b) $\alpha = 0,174$.

16. A 400°C y 1.000 atm de presión se realiza la síntesis del amoníaco a partir de cantidades estequiométricas de N_2 y H_2 : $N_{2(g)} + 3 H_{2(g)} \leftrightarrow 2 NH_{3(g)}$, que conduce al alcanzar el equilibrio a un porcentaje del 40% de amoníaco en la mezcla gaseosa. Hallar: a) La composición volumétrica de la mezcla gaseosa en el equilibrio. b) Las presiones parciales de cada componente en el equilibrio. c) Los valores de K_C y K_P a esta temperatura.

SOL: 15% de N_2 , 45% de H_2 , 40% de NH_3 b) 150, 450 y 400 atm. respectivamente.

c) $K_p=1,17 \times 10^{-5} \text{ atm}^{-2}$, $K_C=3,56 \times 10^{-2} \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2}$

17. La constante de equilibrio para la reacción: $H_{2(g)} + CO_{2(g)} \rightarrow H_2O_{(g)} + CO_{(g)}$ es igual a 1,6 a 986°C. Un recipiente contiene inicialmente una mezcla formada por 0,2 moles/L de H_2 , 0,3 mol/L de CO_2 , 0,4 mol/L de H_2O y 0,4 mol/L de CO a la temperatura de 986°C. A) Indicar, razonándolo, por qué dicha mezcla no está en equilibrio. B) Si los gases reaccionan hasta alcanzar un estado de equilibrio a esa temperatura, calcular la concentración final en mol/L de cada uno de los gases que intervienen. C) Calcular la presión inicial y la presión final de la mezcla gaseosa.

SOL: a) $0,4 \times 0,4 / 0,2 \times 0,3 = 2,6$. B) $[H_2O]=[CO]=0,361$ mol/L, $[H_2]=0,239$ mol/L, $[CO_2]=0,339$ mol/L.

c) $P_{\text{final}}=P_{\text{inicial}} = 134,21$ atm.

18. Con ayuda de tablas termodinámicas, calcular ΔH^0 de los siguientes procesos:



Predecir para cada uno de los procesos: a) El efecto de un aumento de la T^a sobre el valor de la K_C y sobre el rendimiento en producto de la reacción. B) El efecto de un aumento de presión sobre el valor de K_C y sobre el rendimiento en producto de la reacción.

SOL: 1º proceso disminuye K_C y rendimiento. B) Aumenta la K y el rendimiento.

19. Se introducen 0,2 moles de Br_2 (g) en un recipiente de 0,5 L a 600°C, siendo el grado de disociación en esas condiciones 0,8. Calcula K_C y K_p del equilibrio $Br_{2(g)} \rightarrow 2 Br_{(g)}$.

SOL:

20. En la reacción de disociación del HI en yodo e hidrógeno ($K_p = 54,4$ a 255°C), determinar el % de I_2 que se convertirá en HI al mezclar 0,2 moles de I_2 y 0,2 moles de H_2 , a la T^a mencionada.

SOL: 78,5%.

21. A 1.127°C y 18,1 atm, el ozono y el oxígeno se encuentran en equilibrio: $2 \text{O}_{3(g)} \rightarrow 3 \text{O}_{2(g)}$, siendo el grado de disociación del ozono 0,97. a) Determinar el valor de K_p . El equilibrio anterior se produce en la estratosfera. b) Explica el papel que ejerce el ozono como componente de la atmósfera y las causas de la disminución de la capa de ozono. ¿Qué consecuencias puede tener dicha disminución?

SOL: