

Química

2º Bachillerato. Tema 5. Equilibrio químico.

Índice

| | |
|--|-----------|
| 1. CONTENIDOS | 2 |
| 2. Ideas y conceptos de equilibrio químico | 28 |
| 2.1. Equilibrio y constante de equilibrio k_c | 28 |
| 2.2. Ley de acción de masas | 30 |
| 2.2.1. Propiedades del equilibrio | 30 |
| 2.2.2. Constante de equilibrio k_p y k_x | 31 |
| 2.3. Relaciones entre constantes de equilibrio | 33 |
| 2.4. Grado de disociación | 34 |
| 2.5. Relación de k_p con la temperatura | 34 |
| 2.6. Factores que modifican el equilibrio. Ley de Le Chatelier . . | 35 |
| 2.7. Equilibrios heterogéneos sólido-líquido. Solubilidad | 36 |
| 2.8. Precipitados: factores que influyen en la solubilidad | 40 |
| 2.9. Ejercicios resueltos | 41 |
| 3. ¿Qué hay que saberse? | 46 |
| 4. Formulario | 47 |

1. CONTENIDOS

QUÍMICA, 2º BACHILLERATO.

EQUILIBRIO QUÍMICO

Contenidos:

- 1) Equilibrio químico.
- 2) Constantes de equilibrio.
 - 2.1- Equilibrios homogéneos. Constante Kc.
 - 2.2- Cálculos en equilibrios homogéneos en fase gaseosa. Grado de disociación.
 - 2.3- Cociente de reacción.
 - 2.4- La constante de equilibrio Kp. Relación con Kc.
 - 2.5- Equilibrios heterogéneos.
- 3) Factores que afectan al equilibrio químico. Principio de Le Chatelier.

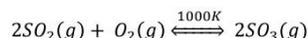
1) EQUILIBRIO QUÍMICO

• Las reacciones químicas que sólo suceden en un sentido reciben el nombre de *irreversibles* o completas. Son reacciones que se inician con unos reactivos y finalizan cuando alguno o todos los reactivos se consumen por completo. Por ejemplo:



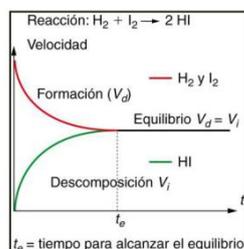
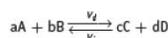
A este tipo de reacciones no está dedicado este tema.

• Las *reacciones reversibles* son aquellas en las que los reactivos no se transforman totalmente en productos, ya que éstos vuelven a formar los reactivos, dando lugar así a un proceso de doble sentido que desemboca en el equilibrio químico. Por ejemplo:



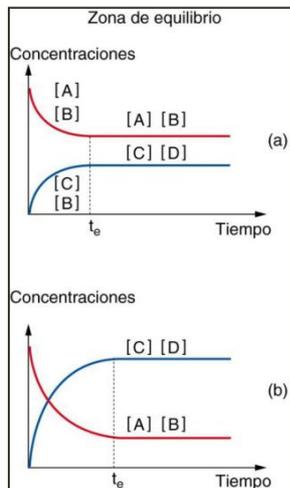
La reacción de formación del trióxido de azufre a partir del dióxido es reversible, es decir, de la misma forma que se está formando SO_3 (reacción directa), se está descomponiendo en SO_2 y O_2 (reacción inversa).

Las reacciones reversibles se indican con una doble flecha como la que aparece en el ejemplo anterior, o también: \rightleftharpoons . Un equilibrio químico en general se puede representar de la siguiente manera:



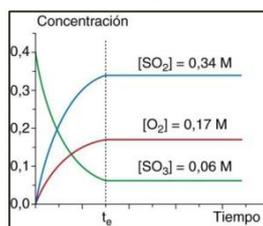
• *Velocidad de reacción directa e inversa.* Si se hace un estudio de cómo varía la velocidad de reacción directa e inversa en una reacción reversible se obtendrían unas curvas como las que aparecen en la figura adjunta, que representa esta circunstancia para el equilibrio que se establece entre la formación y la descomposición del HI.

• *Variación de concentración de productos y reactivos en una reacción reversible.* También se puede representar cómo varían las concentraciones de reactivos y productos en una reacción reversible (se



suelen considerar reactivos a los que corresponden en la reacción directa). Por ejemplo, en el equilibrio general, las representaciones podrían ser como las que se muestran en la figura adjunta.

En estas representaciones se parte de una cierta cantidad de reactivos y nada de productos. Pero dado que el equilibrio se establece entre reacción directa e inversa, también es posible partir de cantidades de los considerados productos del equilibrio y nada de los reactivos, estableciéndose de cualquier modo el equilibrio. Por ejemplo, en el equilibrio de formación del SO_3 , si se partiera solamente de una cantidad de SO_3 como de 0,4 moles en un recipiente de 1 litro de capacidad, la representación sería:



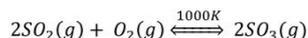
- El estado de *equilibrio dinámico* de una reacción reversible es el estado final del sistema en el que las velocidades de reacción directa e inversa son iguales y las concentraciones de las sustancias que intervienen permanecen constantes.

Hay que imaginar el equilibrio como una incesante transformación química de las sustancias en los dos sentidos de la reacción reversible, a pesar de que las concentraciones de reactivos y productos se mantengan constantes.

2.- CONSTANTES DE EQUILIBRIO

2.1.- Equilibrios homogéneos. Constante de equilibrio K_c

- Veamos un análisis experimental del equilibrio



Se realizarán una serie de experiencias en las que:

- 1ª) Se partirá de una misma cantidad de reactivos y nada de producto (experiencias 1 y 2).
- 2ª) Se partirá de cantidades no nulas de reactivos y de producto (experiencia 5).
- 3ª) Sólo se partirá de una cierta cantidad de producto, nada de reactivos (experiencias 3 y 4).

Se realizan las medidas correspondientes y se obtiene la tabla siguiente:

| | Concentr. iniciales (mol/l) | | | Concentr. equilibrio (mol/l) | | |
|-------|-----------------------------|-------------------|--------------------|------------------------------|-------------------|--------------------|
| | [SO ₂] | [O ₂] | [SO ₃] | [SO ₂] | [O ₂] | [SO ₃] |
| Exp 1 | 0,200 | 0,200 | — | 0,030 | 0,115 | 0,170 |
| Exp 2 | 0,150 | 0,400 | — | 0,014 | 0,332 | 0,135 |
| Exp 3 | — | — | 0,200 | 0,053 | 0,026 | 0,143 |
| Exp 4 | — | — | 0,700 | 0,132 | 0,066 | 0,568 |
| Exp 5 | 0,150 | 0,400 | 0,250 | 0,037 | 0,343 | 0,363 |

Los números en sí no dicen nada pero se puede observar que están relacionados. Así, si hacemos con las concentraciones en el equilibrio de cada experiencia la operación siguiente:

$$\frac{\prod[\text{productos}]^m}{\prod[\text{reactivos}]^n}$$

Donde m y n son los coeficientes estequiométricos de la reacción ajustada, es decir, para el ejemplo seguido la operación sería:

$$\frac{[SO_3]^2}{[SO_2]^2[O_2]}$$

Obtenemos los siguientes resultados:

| | K_c |
|-------|-------|
| Exp 1 | 279,2 |
| Exp 2 | 280,1 |
| Exp 3 | 280,0 |
| Exp 4 | 280,5 |
| Exp 5 | 280,6 |

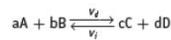
Las unidades de estos valores son $\text{mol}^{-1}\cdot\text{L}$.

Como se puede ver,

El cociente entre las multiplicatorias de las concentraciones de productos y reactivos en el equilibrio (elevados a sus respectivos coeficientes estequiométricos), a una temperatura dada, es constante e independiente de las concentraciones iniciales de reactivos o productos. A este valor se le denomina constante de equilibrio, K_c ,

$$K_c = \frac{[SO_3]^2}{[SO_2]^2[O_2]} = 280 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$$

• Lo que ocurre en el equilibrio analizado es generalizable a todos los equilibrios, es decir, para el equilibrio general



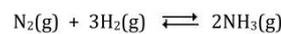
la expresión de la constante de equilibrio, conocida también como *ley de acción de masas* es:

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

Las unidades de K_c son las que se obtienen de sustituir las concentraciones en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Sus unidades dependerán, por tanto, del equilibrio considerado.

• Los equilibrios analizados hasta ahora han sido *homogéneos*, es decir, todas las especies químicas presentes se encuentran en la misma fase. Los equilibrios homogéneos más usuales son aquellos en los que todas las especies están en estado gaseoso o en disolución. Más adelante se analiza la constante de equilibrio en el caso de equilibrios heterogéneos.

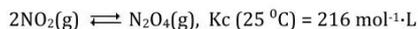
• Ejemplo de equilibrio homogéneo:



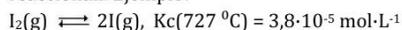
$$K_c = \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3}$$

• *Significado del valor de Kc.* El valor numérico de Kc es importante ya que aporta información acerca del progreso de la reacción y de su rendimiento en función de las cantidades de productos y reactivos presentes en el equilibrio. Así,

- Si $K_c \gg 1$, el equilibrio está muy desplazado hacia la derecha, es decir, hacia la formación de productos (el rendimiento es grande en la formación de productos). Ejemplo:



- Si $K_c \ll 1$, el equilibrio está muy desplazado hacia la izquierda, es decir, el rendimiento es pequeño respecto de la formación de productos ya que los reactivos prácticamente no reaccionan. Ejemplo:



- Si $K_c = 1$, en el equilibrio se cumple que $[C]^c[D]^d = [A]^a[B]^b$

Como vemos, y tal como se ha dicho, la constante de equilibrio suele venir indicada a una temperatura determinada ya que su valor depende precisamente de la temperatura.

• *Relación entre Kc y la reacción ajustada.* El valor que se da de Kc lo es para un equilibrio determinado en cuanto a los coeficientes estequiométricos se refiere. Así, por ejemplo:

| | |
|---|---|
| $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HI}(\text{g})$ | $K_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} = 50$ |
| $\frac{1}{2}\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{HI}(\text{g})$ | $K_c' = \frac{[\text{HI}]}{[\text{H}_2]^{1/2}[\text{I}_2]^{1/2}} = (K_c)^{\frac{1}{2}} = 50^{\frac{1}{2}} = 7,07$ |
| Reacción inversa $2\text{HI}(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{H}_2(\text{g}) + 2\text{I}_2(\text{g})$ | $K_c'' = \frac{[\text{H}_2][\text{I}_2]}{[\text{HI}]^2} = \frac{1}{K_c} = \frac{1}{50} = 0,02$ |

Por tanto, todo valor de Kc debe venir acompañado del equilibrio correspondiente ajustado.

2.2.- Cálculos en equilibrios homogéneos en fase gas. Grado de disociación

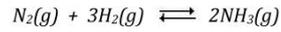
Se trata aquí de realizar una serie de ejercicios-tipo¹ que utilicen la ley de acción de masas.

En el ejercicio nº 3 se introduce el concepto de grado de disociación.

¹ Tomados del texto "Química", Varios autores, Ed. Guadiel (2003)

Ejemplo 1.

En un recipiente vacío de 5,00 L se ha colocado una mezcla de nitrógeno e hidrógeno a 500 °C. Al alcanzarse el equilibrio, se ha comprobado la presencia de 84,28 g de N₂, 4,20 g de H₂ y 9,61 g de amoníaco. Calcula el valor de la constante de equilibrio K_c para la reacción siguiente a la temperatura dada.

Datos:

V = 5L,

T = 500 °C

Mm(N₂) = 28 g/molMm(H₂) = 2 g/molMm(NH₃) = 17 g/mol

| | | | | | |
|------------------------------------|--|---|---|----------------------|---|
| | N ₂ (g) | + | 3H ₂ (g) | \rightleftharpoons | 2NH ₃ |
| Cantidades iniciales | ¿? | | ¿? | | ¿? |
| Cantidades en equilibrio (g) | 84,28 | | 4,20 | | 9,61 |
| Moles en equilibrio | $\frac{84,28}{28} = 3,01$ | | $\frac{4,20}{2} = 2,10$ | | $\frac{9,61}{17} = 0,565$ |
| [] en equilibrio | $\frac{3,01 \text{ mol}}{5 \text{ L}} = 0,602 \text{ mol/L}$ | | $\frac{2,10 \text{ mol}}{5 \text{ L}} = 0,42 \text{ mol/L}$ | | $\frac{0,565 \text{ mol}}{5 \text{ L}} = 0,113 \text{ mol/L}$ |

Para el equilibrio dado, el valor de K_c será:

$$K_c = \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3} = \frac{0,113^2}{0,602 \cdot 0,42^3} = 0,286 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2}$$

Ejemplo 2

La constante de equilibrio K_c para la reacción $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$ vale 46,00 a 490 °C. Sabiendo que en el equilibrio las concentraciones molares de yodo y de yoduro de hidrógeno son, respectivamente, 0,0031 mol·L⁻¹ y 0,0027 mol·L⁻¹, calcula el valor de la concentración de hidrógeno en el equilibrio.

Datos:

$$K_c = 46,00$$

$$[I_2] = 0,0031 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$[HI] = 0,0027 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

| | | | | | |
|--|----------|---|----------|----------------------|--------|
| | $I_2(g)$ | + | $H_2(g)$ | \rightleftharpoons | $2HI$ |
| Cantidades iniciales | $?$ | | $?$ | | $?$ |
| [] en equilibrio (mol·L ⁻¹) | 0,0031 | | $?$ | | 0,0027 |

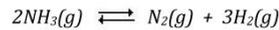
$$K_c = 46,00 = \frac{[HI]^2}{[I_2][H_2]} = \frac{0,0027^2}{0,0031 \cdot [H_2]}$$

Despejando la concentración de hidrógeno tenemos:

$$[H_2] = \frac{0,0027^2}{0,0031 \cdot 46,00} = 5,11 \cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Ejemplo 3

Se ha introducido en un recipiente vacío de 4,00 L 15,63 g de amoníaco y 9,80 g de nitrógeno. El equilibrio se alcanza a cierta temperatura cuando el recipiente contiene 0,70 moles de amoníaco. Calcula el valor de K_c a la temperatura de la experiencia para el equilibrio de disociación del amoníaco siguiente:



Datos:

$V = 4\text{L}$,

Masa inicial de nitrógeno = 9,80 g

Masa inicial de amoníaco = 15,64 g

Masa inicial de hidrógeno = 0

Moles de amoníaco en el equilibrio = 0,70 mol

$M_m(\text{N}_2) = 28 \text{ g/mol}$

$M_m(\text{H}_2) = 2 \text{ g/mol}$

$M_m(\text{NH}_3) = 17 \text{ g/mol}$

| | | | | | |
|---|---|----------------------|--|---|-------------------------------------|
| | 2NH_3 | \rightleftharpoons | $\text{N}_2(\text{g})$ | + | $3\text{H}_2(\text{g})$ |
| Cantidades iniciales (g) | 15,64 | | 9,80 | | 0 |
| Moles iniciales | $\frac{15,64 \text{ g}}{17 \text{ g/mol}} = 0,92 \text{ moles}$ | | $\frac{9,80 \text{ g}}{28 \text{ g/mol}} = 0,35 \text{ moles}$ | | 0 |
| <i>Supongamos que se forman x moles de N_2 hasta llegar al equilibrio. Según la estequiometría del equilibrio</i> | | | | | |
| Moles en equilibrio(*) | $0,70 = 0,92 - 2x$ | | $x + 0,35$ | | $3x$ |
| | $x = \frac{0,70 - 0,92}{-2} = 0,11 \text{ moles}$ | | $0,11 + 0,35 = 0,46 \text{ moles}$ | | $3 \cdot 0,11 = 0,33 \text{ moles}$ |
| [] en equilibrio ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) | $0,70/4 = 0,175$ | | $0,46/4 = 0,115$ | | $0,33/4 = 0,083$ |

(*) En la tabla anterior x representa el número de moles de N_2 que se han formado. Según la estequiometría de la reacción:

- Por cada mol de nitrógeno que se forma, también se forman 3 moles de hidrógeno. Por tanto, si se forman hasta alcanzar el equilibrio x moles de hidrógeno, también se formarán $3x$ moles de hidrógeno. Los x moles de nitrógeno formados se sumarán a los 0,35 moles que había desde el principio.
- Por cada mol de nitrógeno que se forma, se disocian 2 moles de amoníaco. Por tanto, si se forman hasta alcanzar el equilibrio x moles de hidrógeno, también se habrán disociado $2x$ moles de amoníaco, siendo la cantidad de amoníaco en equilibrio (0,70 moles) la inicial menos la disociada = $0,92 - x$.

Por tanto,

$$K_c = \frac{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3}{[\text{NH}_3]^2} = \frac{0,115 \cdot 0,083^3}{0,175^2} = 2,15 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}$$

Se define el **grado de disociación, α** , como el tanto por uno de sustancia que se disocia en un equilibrio químico. Se determina mediante la razón entre el número de moles de la sustancia que se disocia en el equilibrio y el número de moles iniciales de dicha sustancia:

$$\alpha = \frac{\text{moles de sustancia que se disocia en el equilibrio}}{\text{moles iniciales de sustancia que se disocia}}$$

Es evidente que se habla de grado de disociación en equilibrios químicos en los que se parte de una sustancia reactiva que se divide en dos o más sustancias más simples, es decir, para equilibrios generales del tipo:



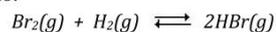
En el ejemplo seguido aquí, el grado de disociación será:

$$\alpha = \frac{2x}{0,92} = \frac{0,22}{0,92} = 0,239$$

Es decir, el amoníaco se disocia a la temperatura dada un 23,9%.

Ejemplo 4

En un recipiente de 0,50 L se introdujeron 2 moles de bromo y tres moles de hidrógeno. Al alcanzarse el equilibrio a cierta temperatura, el valor de K_c es 0,50. Calcula las concentraciones de las tres sustancias presentes en el equilibrio:



Datos:

$V = 0,5 \text{ L}$,

Cantidad inicial de $\text{Br}_2 = 2$ moles

Cantidad inicial de $\text{H}_2 = 3$ moles

Cantidad inicial de $\text{HBr} = 0$

$K_c = 0,50$

| | | | | | |
|------------------------------------|-------------------------|---|------------------------|----------------------|---------------|
| | $\text{Br}_2(\text{g})$ | + | $\text{H}_2(\text{g})$ | \rightleftharpoons | 2HBr |
| Cantidades iniciales (moles) | 2 | | 3 | | 0 |

Supongamos que reaccionan x moles de Br_2 hasta alcanzar el equilibrio. Según la estequiometría del equilibrio:

| | | | | | |
|--|-------------------|--|-------------------|--|------------------|
| Moles en equilibrio | $2 - x$ | | $3 - x$ | | $2x$ |
| [] en equilibrio ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) | $\frac{2-x}{0,5}$ | | $\frac{3-x}{0,5}$ | | $\frac{2x}{0,5}$ |

La expresión de K_c es:

$$K_c = \frac{[\text{HBr}]^2}{[\text{Br}_2][\text{H}_2]} = \frac{\left[\frac{2x}{0,5}\right]^2}{\left[\frac{2-x}{0,5}\right]\left[\frac{3-x}{0,5}\right]} = \frac{(2x)^2}{(2-x)(3-x)} = 0,50$$

Realizando operaciones se obtiene una ecuación de segundo grado:

$$3,5x^2 + 2,5x - 3 = 0$$

Cuyas soluciones son:

$$x_1 = 0,64 \text{ moles}$$

$$x_2 = -1,35$$

Es evidente que la segunda solución no tiene sentido, por tanto, $x = 0,64$ moles.

Las concentraciones de las tres sustancias en el equilibrio serán:

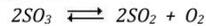
$$[\text{Br}_2] = 2,72 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$[\text{H}_2] = 4,72 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$[\text{HBr}] = 2,56 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Ejemplo 5

Se coloca cierta cantidad de trióxido de azufre en un matraz de 0,80 L. A cierta temperatura, se establece el equilibrio de disociación siguiente:



Se comprueba que en el equilibrio había dos moles de oxígeno. Si la constante K_c es igual a $0,22 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ a la temperatura de la experiencia, calcula las concentraciones de las tres sustancias en el equilibrio y el grado de disociación.

Datos:

$V = 0,80 \text{ L}$,

$K_c = 0,22 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

Moles de oxígeno en el equilibrio = 2

| | | | | | |
|--|---------------------|----------------------|---------------------|---|-----------------------|
| | $2SO_3$ | \rightleftharpoons | $2SO_2(g)$ | + | $O_2(g)$ |
| Moles iniciales | $\zeta? = a$ | | 0 | | 0 |
| <i>Supongamos que se forman x moles de O_2 hasta llegar al equilibrio. Según la estequiometría del equilibrio</i> | | | | | |
| Moles en equilibrio | $a - 2x$ | | $2x$ | | $x = 2$ (dato) |
| | $a - 4$ | | $2x = 4$ moles | | |
| [] en equilibrio ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) | $\frac{a - 4}{0,8}$ | | $\frac{4}{0,8} = 5$ | | $\frac{2}{0,8} = 2,5$ |

Por tanto,

$$K_c = \frac{[SO_2]^2[O_2]}{[SO_3]^2} = \frac{5 \cdot 2,5}{(a - 4)^2} = 0,22$$

Operando se obtiene una ecuación de segundo grado:

$$0,22a^2 - 1,76a - 36,48 = 0$$

Cuyas soluciones son:

$$a_1 = 17,48 \text{ moles}$$

$$a_2 = -4,17$$

Es evidente que la segunda solución no tiene sentido, por tanto, $a = 17,48$ moles. Por tanto, las concentraciones de las especies en el equilibrio son:

$$[SO_3] = 16,85 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$[SO_2] = 5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$[O_2] = 2,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

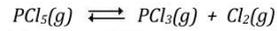
En cuanto al grado de disociación, por definición (dada en el ejemplo 3):

$$\alpha = \frac{\text{moles de } SO_3 \text{ disociados}}{\text{moles } SO_3 \text{ iniciales}} = \frac{2x}{a} = \frac{4}{17,48} = 0,23$$

Es decir, a la temperatura de estudio el trióxido de azufre está disociado un 23%.

Ejemplo 6

En un recipiente de 0,5 L se colocan 0,075 moles de PCl_5 y se establece, a cierta temperatura, el equilibrio:



Calcula la constante de equilibrio sabiendo que PCl_5 se encuentra disociado un 62,5%.

Datos:

$V = 0,50 \text{ L}$,

Cantidad inicial de $\text{PCl}_5 = 0,075$ moles

$\alpha = 0,625$

| | | | | | |
|---|-------------------------|----------------------|--------------------------|---|-------------------------|
| | PCl_5 | \rightleftharpoons | $\text{PCl}_3(\text{g})$ | + | $\text{Cl}_2(\text{g})$ |
| Moles iniciales | 0,075 | | 0 | | 0 |
| <i>Supongamos que se forman x moles de PCl_3 hasta llegar al equilibrio. Según la estequiometría del equilibrio</i> | | | | | |
| Moles en equilibrio | $0,075 - x$ | | x | | x |
| [] en equilibrio ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) | $\frac{0,075 - x}{0,5}$ | | $\frac{x}{0,5}$ | | $\frac{x}{0,5}$ |

El valor de K_c será:

$$K_c = \frac{[\text{PCl}_3][\text{Cl}_2]}{[\text{PCl}_5]} = \frac{\left[\frac{x}{0,5}\right]\left[\frac{x}{0,5}\right]}{\left[\frac{0,075-x}{0,5}\right]} = \frac{x^2}{0,075 - x} \cdot \frac{1}{0,5}$$

El valor de x se puede calcular a partir del dato del grado de disociación:

$$\alpha = \frac{\text{moles } \text{PCl}_5 \text{ disociados}}{\text{moles } \text{PCl}_5 \text{ iniciales}} = \frac{x}{0,075} = 0,625$$

De donde, $x = 0,047$ moles. Por tanto,

$$K_c = \frac{0,047^2}{0,075 - 0,047} \cdot \frac{1}{0,5} = 0,158 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

2.3.- Cociente de reacción

Idea inicial: El cociente definido por la ley de acción de masas también se puede aplicar cuando no se ha alcanzado el equilibrio.

Veamos el ejemplo general:



La reacción anterior aún no está en equilibrio. El cociente definido por la ley de acción de masas cuando no se ha alcanzado el equilibrio se denomina cociente de reacción, Q_c .

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

donde los subíndices "o" indican que se trata de concentraciones iniciales, no concentraciones en equilibrio.

Q_c sirve para establecer si una mezcla concreta inicial de reacción está o no en equilibrio y, si no lo está, en qué sentido debe evolucionar para alcanzar el equilibrio. Veamos tres posibles situaciones:

Si $Q_c > K_c$. El sistema no está en equilibrio, cumpliéndose que:

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

Para que los dos valores sean iguales debe ocurrir que:

- $[C]_o^c [D]_o^d$ debe disminuir
- $[A]_o^a [B]_o^b$ debe aumentar

Por tanto, el sistema se desplaza hacia la izquierda.

Si $Q_c = K_c$, el sistema se encuentra en equilibrio y no se desplaza en sentido alguno.

Si $Q_c < K_c$. El sistema no está en equilibrio, cumpliéndose que:

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

Para que los dos valores sean iguales debe ocurrir que:

- $[C]_o^c [D]_o^d$ debe aumentar
- $[A]_o^a [B]_o^b$ debe disminuir

Por tanto, el sistema se desplaza hacia la derecha.

Ejemplo

En la reacción $2\text{HF}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g}) + \text{F}_2(\text{g})$, a una temperatura a la que $K_c = 1,0 \cdot 10^{-13}$, se analizó la mezcla de reacción y se hallaron estos valores (todos ellos en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$):

$$[\text{HF}] = 0,45$$

$$[\text{H}_2] = 1,0 \cdot 10^{-3}$$

$$[\text{F}_2] = 3,0 \cdot 10^{-3}$$

Predice si el sistema está en equilibrio o bien progresará en un sentido determinado para llegar a él.

| | | | | | |
|--|--------|----------------------|----------------------|---|----------------------|
| | 2HF(g) | \rightleftharpoons | F ₂ (g) | + | H ₂ (g) |
| [] (mol·L ⁻¹) ¿en equilibrio? | 0,45 | | 3,0·10 ⁻³ | | 1,0·10 ⁻³ |

$$Q_c = \frac{[F_2][H_2]}{[HF]^2} = \frac{3,0 \cdot 10^{-3} \cdot 1,0 \cdot 10^{-3}}{0,45^2} = 1,48 \cdot 10^{-5}$$

Luego, como $Q_c \neq K_c$, el sistema no está en equilibrio. Además, como $Q_c > K_c$, el sistema se desplazará de manera que la concentración de productos disminuya y aumente la de reactivo, es decir, hacia la izquierda.

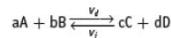
2.4.- La constante de equilibrio K_p . Relación con K_c .

Conceptos que es necesario conocer:

- Presión parcial de un gas en una mezcla de gases.
- Presión total de un gas en una mezcla de gases.
- Ley de los gases ideales en una mezcla de gases.
- Relación entre la presión total de una mezcla de gases y la presión parcial de cada uno de ellos: $P_A = X_A \cdot P_T$, donde P_A es la presión parcial del gas A, X_A es la fracción molar del gas A en la mezcla y P_T es la presión total de la mezcla de gases.

La constante de equilibrio K_c se puede expresar, en el caso de que intervengan gases en el equilibrio, en función de las presiones parciales de cada una de las especies. Veamos:

Sea el equilibrio general



donde todas las especies en equilibrio se encuentran en fase gaseosa. La expresión de K_c será:

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

Si n es el número de moles y V el volumen del recipiente:

$$K_c = \frac{\left[\frac{n_C}{V}\right]^c \left[\frac{n_D}{V}\right]^d}{\left[\frac{n_A}{V}\right]^a \left[\frac{n_B}{V}\right]^b}$$

Teniendo en cuenta que cada especie cumple la ley de los gases ideales:

$$PV = nRT$$

$$\frac{n}{V} = \frac{P}{RT}$$

Por tanto,

$$K_c = \frac{\left[\frac{P_C}{RT}\right]^c \left[\frac{P_D}{RT}\right]^d}{\left[\frac{P_A}{RT}\right]^a \left[\frac{P_B}{RT}\right]^b} = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} \cdot \frac{1}{(RT)^{c+d}} = K_p \frac{(RT)^{a+b}}{(RT)^{c+d}} = K_p (RT)^{a+b-c-d}$$

$$K_c = K_p (RT)^{-\Delta n}$$

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

donde

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

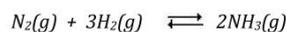
es la constante de equilibrio en función de presiones parciales.

Las unidades de Kp dependerán de cada equilibrio y vendrán dadas según las unidades de las presiones parciales de las especies presentes en equilibrio. Normalmente las presiones suelen venir en atmósferas y, por tanto, la constante de los gases que se utilice valdrá 0,082 atm·L/mol·K.

Se suele utilizar mucho más Kp que Kc ya que cuando se trabaja con gases es más fácil determinar presiones que concentraciones. Veremos seis ejemplos típicos de aplicación (en el ejemplo nº 6 se introduce el grado de disociación, α , en la expresión de Kc).

Ejemplo 1

En un recipiente de 2,0 L se mezcla una cierta cantidad de N₂ (g) y de H₂ (g) y se eleva la temperatura a 1000 K hasta que el sistema alcance el equilibrio:



A esta temperatura, el valor de Kc es $2,37 \cdot 10^{-3} \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2}$. Calcula el valor de Kp.

$$Kp = Kc(RT)^{\Delta n}$$

$$Kp = 2,37 \cdot 10^{-3} (0,082 \cdot 1000)^{-2} = 3,52 \cdot 10^{-7} \text{ atm}^{-2}$$

Ejemplo 2.

Para el equilibrio $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$, la constante Kp vale 1,05 atm a 250 °C. Sabiendo que en el equilibrio las presiones parciales del PCl₅ y del PCl₃ son, respectivamente, 0,875 atm y 0,463 atm, calcula la presión parcial del Cl₂ en el equilibrio a dicha temperatura.

| | | | | | |
|-------------------------------|------------------|----------------------|----------------------|---|---------------------|
| | PCl ₅ | \rightleftharpoons | PCl ₃ (g) | + | Cl ₂ (g) |
| Presiones en equilibrio (atm) | 0,875 | | 0,463 | | |

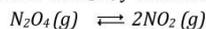
$$Kp = 1,05 = \frac{P_{PCl_3} \cdot P_{Cl_2}}{P_{PCl_5}} = \frac{0,463 \cdot P_{Cl_2}}{0,875}$$

De donde se obtiene que

$$P_{Cl_2} = 1,98 \text{ atm}$$

Ejemplo 3.

En un recipiente se han introducido 2 moles de N_2O_4 y se ha alcanzado el equilibrio



cuando la presión total es de 0,1 atm. Si K_p vale 0,17 atm, calcula el grado de disociación del N_2O_4 y las presiones parciales en el equilibrio.

Datos:

$$P_T = 0,1 \text{ atm}$$

$$K_p = 0,17 \text{ atm}$$

| | | | |
|---|--|----------------------|------------|
| | N_2O_4 | \rightleftharpoons | $2NO_2(g)$ |
| Moles iniciales | 2 | | 0 |
| <i>Supongamos que se disocian x moles de N_2O_4 hasta llegar al equilibrio. Según la estequiometría del equilibrio</i> | | | |
| Moles en equilibrio | $2 - x$ | | $2x$ |
| [] en equilibrio (mol·L ⁻¹) | <i>No se puede conocer pues no conocemos el volumen del recipiente</i> | | |

Planteamos K_p y la desarrollamos en función de las fracciones molares (ya que los datos que se dan son moles y conocemos la presión total).

$$K_p = \frac{P_{NO_2}^2}{P_{N_2O_4}} = \frac{(X_{NO_2} P_T)^2}{X_{N_2O_4} P_T} = \frac{(X_{NO_2})^2}{X_{N_2O_4}} P_T$$

Donde las fracciones molares son las del equilibrio, es decir:

$$X_{NO_2} = \frac{2x}{2 - x + 2x} = \frac{2x}{2 + x}$$

$$X_{N_2O_4} = \frac{2 - x}{2 + x}$$

Sustituyendo estos valores en la expresión de K_p , así como los valores conocidos:

$$K_p = \frac{P_{NO_2}^2}{P_{N_2O_4}} = \frac{(X_{NO_2} P_T)^2}{X_{N_2O_4} P_T} = \frac{(X_{NO_2})^2}{X_{N_2O_4}} P_T = \frac{\left(\frac{2x}{2+x}\right)^2}{\frac{2-x}{2+x}} \cdot 0,1 = 0,17$$

Operando:

$$0,17 = \frac{4x^2}{4 - x^2} \cdot 0,1$$

De donde resulta una ecuación de segundo grado cuyas soluciones son:

$$x_1 = -1,09 \text{ (sin sentido)}$$

$$x_2 = 1,09 \text{ moles}$$

El grado de disociación será:

$$\alpha = \frac{\text{moles disociados}}{\text{moles iniciales}} = \frac{x}{2} = 0,55$$

Las presiones parciales en el equilibrio serán:

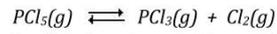
$$P_{N_2O_4} = X_{N_2O_4} P_T = \frac{2 - x}{2 + x} \cdot P_T = \frac{2 - 1,09}{2 + 1,09} \cdot 0,1 = 0,029 \text{ atm}$$

$$P_{NO_2} = X_{NO_2} P_T = \frac{2x}{2 + x} \cdot P_T = \frac{2 \cdot 1,09}{2 + 1,09} \cdot 0,1 = 0,070 \text{ atm}$$

O bien, $P_{NO_2} = P_T - P_{N_2O_4} = 0,1 - 0,029 = 0,071 \text{ atm}$.

Ejemplo 4

Se han introducido 0,1 moles de PCl_5 en un recipiente de 2 L y se alcanzó el equilibrio a 250°C .



Si $K_p = 1,80$ atm, calcula el valor de K_c a la misma temperatura y el grado de disociación de PCl_5 .

Datos:

$V = 2$ L

Moles iniciales de $\text{PCl}_5 = 0,1$

$K_p = 1,80$ atm

$T = 250^\circ\text{C} = 523$ K

| | | | | | |
|---|---------------------|----------------------|--------------------------|---|-------------------------|
| | PCl_5 | \rightleftharpoons | $\text{PCl}_3(\text{g})$ | + | $\text{Cl}_2(\text{g})$ |
| Moles iniciales | 0,1 | | 0 | | 0 |
| <i>Supongamos que se forman x moles de PCl_3 hasta llegar al equilibrio. Según la estequiometría del equilibrio</i> | | | | | |
| Moles en equilibrio | $0,1 - x$ | | x | | x |
| [] en equilibrio (mol·L ⁻¹) | $\frac{0,1 - x}{2}$ | | $\frac{x}{2}$ | | $\frac{x}{2}$ |

$$K_c = K_p(RT)^{-\Delta n}$$

$$K_c = 1,80 (0,082 \cdot 523)^{-(2-1)}$$

$$K_c = 1,80 (42,886)^{-1} = 0,042 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$K_c = \frac{[\text{PCl}_3][\text{Cl}_2]}{[\text{PCl}_5]} = \frac{\left[\frac{x}{2}\right]\left[\frac{x}{2}\right]}{\left[\frac{0,1-x}{2}\right]} = \frac{x^2}{0,2 - 2x} = 0,042$$

$$x^2 + 0,084x - 8,4 \cdot 10^{-3} = 0$$

Solución: $x = 0,059$ moles.

El grado de disociación será:

$$\alpha = \frac{\text{moles } \text{PCl}_5 \text{ disociados}}{\text{moles } \text{PCl}_5 \text{ iniciales}} = \frac{x}{0,1} = 0,59$$

Ejemplo 5.

Para el equilibrio $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$, a $25^\circ C$, el valor de K_p es 0,143 atm. Sabiendo que la presión inicial del N_2O_4 en un matraz de 1 L es 0,05 atm, calcula las presiones parciales de los dos gases y la presión total en el equilibrio.

Datos:

$P = 0,05$ atm (presión inicial de tetróxido de dinitrógeno)

$K_p = 0,143$ atm

$T = 25^\circ C = 298$ K

$V = 1$ L

| | | | |
|---|----------|----------------------|------------|
| | N_2O_4 | \rightleftharpoons | $2NO_2(g)$ |
| Moles iniciales | a | | 0 |
| <i>Supongamos que se disocian x moles de N_2O_4 hasta llegar al equilibrio. Según la estequiometría del equilibrio</i> | | | |
| Moles en equilibrio | a - x | | 2x |
| [] en equilibrio (mol·L ⁻¹) | a - x | | 2x |

Para calcular a utilizamos el dato de la presión inicial de N_2O_4 y la ecuación de los gases ideales:

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{0,05 \cdot 1}{0,082 \cdot 298} = 2,0462 \cdot 10^{-3} = a$$

Calculamos también K_c :

$$K_c = K_p(RT)^{-\Delta n} = 0,143(0,082 \cdot 298)^{-(2-1)} = 5,852 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

Ahora podemos calcular x

$$K_c = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]} = 5,852 \cdot 10^{-3} = \frac{4x^2}{2,0462 \cdot 10^{-3} - x}$$

Resolviendo la ecuación de segundo grado resultante, la solución es $x = 1,147 \cdot 10^{-3}$ moles.

Por tanto:

- Moles de N_2O_4 en equilibrio = $2,0462 \cdot 10^{-3} - 1,147 \cdot 10^{-3} = 8,993 \cdot 10^{-4}$ moles
- Moles de NO_2 en equilibrio = $2 \cdot 1,147 \cdot 10^{-3} = 2,294 \cdot 10^{-3}$ moles

Falta calcular las presiones parciales en el equilibrio y la presión total:

$$P_{N_2O_4} = \frac{n}{V}RT = 8,993 \cdot 10^{-4} \cdot 0,082 \cdot 298 = 0,022 \text{ atm}$$

$$P_{NO_2} = \frac{n}{V}RT = 2,294 \cdot 10^{-3} \cdot 0,082 \cdot 298 = 0,056 \text{ atm}$$

$$P_T = P_{N_2O_4} + P_{NO_2} = 0,078 \text{ atm}$$

Antes de ver el ejemplo 6: INTRODUCCIÓN DEL GRADO DE DISOCIACIÓN EN LA EXPRESIÓN DE Kc

Veremos ejemplos concretos con objeto de poder obtener una regla al respecto.

| | | | |
|--|--------------------------------|----------------------|----------|
| | A | \rightleftharpoons | 2B |
| Moles iniciales | a | | 0 |
| Moles en equilibrio | a - x | | 2x |
| [] inicial | c = a/V | | 0 |
| $\alpha = x/a; \quad x = a\alpha, \quad \text{por tanto,}$ | | | |
| Moles en equilibrio | a - a\alpha = = a(1-\alpha) | | 2a\alpha |
| [] en equilibrio (mol·L ⁻¹) | c(1-\alpha) | | 2c\alpha |

Por tanto,

$$Kc = \frac{[B]^2}{[A]} = \frac{4c^2\alpha^2}{c(1-\alpha)} = \frac{4c\alpha^2}{1-\alpha}$$

Y el número total de moles/L en el equilibrio será = c(1-\alpha) + 2c\alpha = c(1+\alpha)

| | | | | | |
|--|--------------------------------|----------------------|---------|---|---------|
| | A | \rightleftharpoons | B | + | C |
| Moles iniciales | a | | 0 | | 0 |
| Moles en equilibrio | a - x | | x | | x |
| [] inicial | c = a/V | | 0 | | 0 |
| $\alpha = x/a; \quad x = a\alpha, \quad \text{por tanto,}$ | | | | | |
| Moles en equilibrio | a - a\alpha = = a(1-\alpha) | | a\alpha | | a\alpha |
| [] en equilibrio (mol·L ⁻¹) | c(1-\alpha) | | c\alpha | | c\alpha |

Por tanto,

$$Kc = \frac{[B][C]}{[A]} = \frac{c^2\alpha^2}{c(1-\alpha)} = \frac{c\alpha^2}{1-\alpha}$$

Y el número total de moles/L en el equilibrio será = c(1-\alpha) + c\alpha + c\alpha = c(1+\alpha)

| | | | | | |
|---|------------------------------------|----------------------|-------------|-----|--------------|
| | $2A$ | \rightleftharpoons | B | $+$ | $3C$ |
| Moles iniciales | a | | 0 | | 0 |
| Moles en equilibrio | $a - 2x$ | | x | | $3x$ |
| [] inicial | $c = a/V$ | | 0 | | 0 |
| $\alpha = 2x/a; 2x = a \cdot \alpha; x = a \cdot \alpha / 2$, por tanto, | | | | | |
| Moles en equilibrio | $a - a\alpha =$ $= a(1-\alpha)$ | | $a\alpha/2$ | | $3a\alpha/2$ |
| [] en equilibrio (mol·L ⁻¹) | $c(1-\alpha)$ | | $c\alpha/2$ | | $3c\alpha/2$ |
| [] en equilibrio (mol·L ⁻¹) | $2c(1-\alpha)$ | | $c\alpha$ | | $3c\alpha$ |

Por tanto,

$$Kc = \frac{[B][C]^3}{[A]^2} = \frac{c\alpha \cdot 27c^3\alpha^3}{4c^2(1-\alpha)^2} = \frac{27c^2\alpha^4}{4(1-\alpha)^2}$$

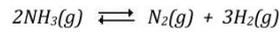
Y el número total de moles/L en el equilibrio será $= 2c(1-\alpha) + c\alpha + 3c\alpha = 2c - 2c\alpha + c\alpha + 3c\alpha = 2c + 2c\alpha = 2c(1+\alpha)$

EN GENERAL

| | | | | | |
|--|----------------|----------------------|-------|-----|-------|
| | wA | \rightleftharpoons | yB | $+$ | zC |
| [] inicial | c | | 0 | | 0 |
| [] en equilibrio (mol·L ⁻¹) | $wc(1-\alpha)$ | | yca | | zca |

Ejemplo 6.

El amoníaco se disocia un 30 % a la temperatura de 423 K y a la presión de 200 atm. Halla los valores de las constantes K_c y K_p para el equilibrio de disociación



Datos:

$$\alpha = 0,3$$

$$T = 423 \text{ K}$$

$$P_T = 200 \text{ atm}$$

| | | | | | |
|--|----------------|----------------------|------------------------|---|-------------------------|
| | 2NH_3 | \rightleftharpoons | $\text{N}_2(\text{g})$ | + | $3\text{H}_2(\text{g})$ |
| [] iniciales | c | | 0 | | 0 |
| [] en equilibrio (mol·L ⁻¹) | $2c(1-\alpha)$ | | $c\alpha$ | | $3c\alpha$ |

$$K_c = \frac{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3}{[\text{NH}_3]^2} = \frac{c\alpha \cdot 9c^3\alpha^3}{4c^2(1-\alpha)^2} = \frac{27c^2\alpha^4}{4(1-\alpha)^2}$$

Para calcular K_c es necesario conocer la concentración inicial de amoníaco, c . Se puede conocer a partir del valor de la presión total y del número total de moles/L en el equilibrio:

$$P_T V = n_T RT; \quad \frac{n_T}{V} = \frac{P_T}{RT} = \frac{200}{0,082 \cdot 423} = 5,766 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\frac{n_T}{V} = 2c(1-\alpha) + c\alpha + 3c\alpha = 2c(1+\alpha) = 2,6c$$

Igualando ambas expresiones obtenemos que $c = 2,218 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Sustituyendo este valor y el de α en la expresión de K_c obtenemos que:

$$K_c = 0,55 \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}$$

En cuanto a K_p ,

$$K_p = K_c(RT)^{\Delta n} = 0,55(0,082 \cdot 423)^2 = 662 \text{ atm}^2$$

OTRA FORMA

Se puede empezar por calcular las fracciones molares para determinar primero K_p . Tomando el número total de mol·L⁻¹ en el equilibrio determinado anteriormente:

$$X_{\text{N}_2} = \frac{c\alpha}{2c(1+\alpha)} = 0,1154$$

$$X_{\text{H}_2} = \frac{3c\alpha}{2c(1+\alpha)} = 0,346$$

$$X_{\text{NH}_3} = \frac{2c(1-\alpha)}{2c(1+\alpha)} = 0,538$$

$$P_{\text{N}_2} = X_{\text{N}_2} P_T = 23,08 \text{ atm}$$

$$P_{\text{H}_2} = X_{\text{H}_2} P_T = 62,23 \text{ atm}$$

$$P_{\text{NH}_3} = X_{\text{NH}_3} P_T = 107,69 \text{ atm}$$

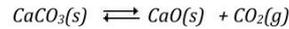
$$K_p = \frac{P_{\text{N}_2}(P_{\text{H}_2})^3}{(P_{\text{NH}_3})^2} = 660 \text{ atm}^2$$

Finalmente,

$$K_c = K_p(RT)^{-\Delta n} = 0,55 \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}$$

2.5.- Equilibrios heterogéneos

• Supongamos que podemos calentar carbonato de calcio en un recipiente cerrado. El carbonato de calcio se descompone en óxido de calcio y dióxido de carbono. Pero pasado un tiempo se puede observar que el carbonato de calcio deja de descomponerse, aunque en realidad esto no es así sino que se establece el siguiente equilibrio:



Si el mismo proceso se hubiera realizado en un recipiente abierto sí que se habría podido transformar todo el carbonato pues el equilibrio se estaría desplazando hacia la derecha (tal como se analizará más adelante). Pero en recipiente cerrado se ha establecido un *equilibrio heterogéneo*, que es aquel en el que las sustancias que forman parte del equilibrio no se encuentran en la misma fase.

• *Constante de equilibrio.* Si planteamos la expresión de la constante de equilibrio para el ejemplo anterior, que en un principio llamaremos K_c'

$$K_c' = \frac{[\text{CaO}][\text{CO}_2]}{[\text{CaCO}_3]}$$

En esta expresión, las concentraciones de CaO y CaCO₃ con constantes pues son sustancias sólidas. Esta circunstancia es aplicable a las concentraciones de sólidos y líquidos puros (ver cuadro adjunto). Por

tanto, las concentraciones de sustancias sólidas o líquidas puras en la expresión de la constante de equilibrio pueden pasar a formar parte de la propia constante de equilibrio. Así, en este equilibrio, la constante queda:

$$K_c = K_c' \frac{[\text{CaCO}_3]}{[\text{CaO}]} = [\text{CO}_2]$$

$$K_c = [\text{CO}_2]$$

La constante de un equilibrio heterogéneo sólo depende de la concentración de las especies en estado gaseoso (o en disolución) en el equilibrio.

De la misma manera, podemos establecer que la constante de equilibrio en función de las presiones parciales sólo dependerá de las correspondientes a aquellas especies en estado gaseoso. Así, en este ejemplo concreto:

$$K_p = P_{\text{CO}_2} = 0,22 \text{ atm}$$

El significado de este valor, como se puede ver en la figura adjunta, es la presión total de las especies gaseosas en el equilibrio que, en este caso, es sólo el dióxido de carbono.

Se verán a continuación tres ejemplos de utilización de constantes de equilibrio en equilibrios heterogéneos.

¿Cuál es la concentración molar del agua pura a 0°C si a esta temperatura su densidad es de 0,92 g·cm⁻³?

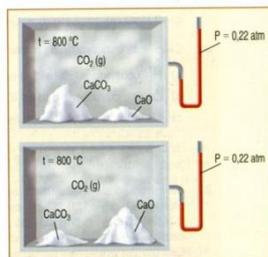
Un litro de agua pura en estas condiciones tiene una masa de 920 g. Por tanto, su concentración molar será:

$$[\text{H}_2\text{O}] = \frac{920 \text{ g}}{\frac{18 \text{ g/mol}}{1 \text{ L}}} = 51,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Esta concentración es siempre la misma en cualquier cantidad de agua pura a 0°C.

¿Cuál es la concentración molar del Cu(s) si su densidad es de 8,94 g·cm⁻³ a 25°C?

Un dm³ de cobre (1 L) en estas condiciones tiene una masa de 8940 g. Por tanto su concentración molar será:

$$[\text{Cu}] = \frac{8940 \text{ g}}{\frac{63,5 \text{ g/mol}}{1 \text{ L}}} = 140,8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$


Para cualquier cantidad de CaCO₃ y de CaO, a 800 °C, se alcanza el equilibrio cuando $P(\text{CO}_2) = 0,22 \text{ atm}$.

Ejemplo 1.

Se introdujo una cierta cantidad de NaHCO_3 en un recipiente vacío. A 120°C se estableció el equilibrio



cuando la presión en el recipiente era de 1720 mmHg. Calcula las presiones parciales de dióxido de carbono y agua en el equilibrio y los valores de K_p y K_c .

Datos:

$$P_T = 1720 \text{ mmHg} = 2,26 \text{ atm}$$

$$T = 120^\circ\text{C} = 393 \text{ K}$$

Se puede observar que las especies gaseosas en el equilibrio son dos, el CO_2 y el H_2O . También se puede ver que de ambas especies se obtiene el mismo número de moles, que según la estequiometría del equilibrio es uno. Si la presión total en el equilibrio es resultado de la suma

$$P_T = P_{\text{CO}_2} + P_{\text{H}_2\text{O}} = 2,26$$

Y las presiones parciales dependen del número de moles de CO_2 y de H_2O , y el número de moles de CO_2 y el H_2O es el mismo en el equilibrio, entonces:

$$P_{\text{CO}_2} = P_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{P_T}{2} = 1,13 \text{ atm}$$

En cuanto a K_p

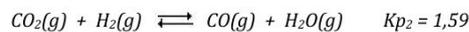
$$K_p = P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}} = 1,13^2 = 1,28 \text{ atm}^2$$

En cuanto a K_c

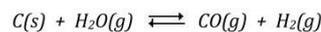
$$K_c = K_p(RT)^{-\Delta n} = 1,28 \cdot (0,082 \cdot 393)^{-2} = 1,23 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}$$

Ejemplo 2.

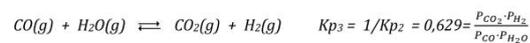
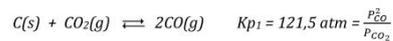
Dadas las reacciones reversibles siguientes y sus constantes a 1000°C :



Calcula el valor de K_p , a la misma temperatura, para la reacción

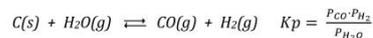


Para obtener el equilibrio requerido debemos dejar el primero como está e invertir el segundo equilibrio:



Como vemos, el valor de K_p ha cambiado en el segundo equilibrio pues al invertir la forma de expresar el equilibrio, también se invierte el valor de K_p (ver pág. 4).

Si sumamos ahora los dos equilibrios anteriores obtenemos el equilibrio demandado cuya K_p es:

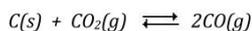


Si bien se ha obtenido el equilibrio sumando los dos de partida, para obtener K_p a partir de K_{p1} y K_{p3} , vemos que estas constantes deben ser multiplicadas:

$$K_p = K_{p1} \cdot K_{p3} = \frac{P_{\text{CO}}^2}{P_{\text{CO}_2}} \cdot \frac{P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{H}_2}}{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2}}{P_{\text{CO}_2}} = 121,5 \cdot 0,629 = 76,4 \text{ atm}$$

Ejemplo 3.

A 700 °C, la presión total del sistema en equilibrio



Vale 4,50 atm y $K_p = 1,52$ atm. Calcula las presiones parciales de CO_2 y CO en el equilibrio.

Datos:

$$T = 700 \text{ }^\circ\text{C} = 973 \text{ K}$$

$$P_T = 4,50 \text{ atm}$$

$$K_p = 1,52 \text{ atm}$$

De la expresión de K_p tenemos una ecuación:

$$K_p = \frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2}} = 1,52$$

Como tenemos dos incógnitas debemos encontrar otra ecuación. A partir del dato de presión total podemos afirmar que:

$$P_T = P_{CO} + P_{CO_2} = 4,50$$

Que sería una segunda ecuación que nos permitiría resolver el sistema de ecuaciones:

$$\begin{cases} x + y = 4,50 \\ y^2 = 1,52x \end{cases}$$

La solución del sistema es

$$\begin{cases} x = P_{CO} = 1,965 \text{ atm} \\ y = P_{CO_2} = 2,54 \text{ atm} \end{cases}$$

Nota

Un error común es considerar que la presión total en el equilibrio

$$P_T = P_{CO} + P_{CO_2}$$

Se reparte equitativamente entre las especies en equilibrio, es decir, para este caso como en el equilibrio ajustado hay dos moles de CO y un mol de CO_2 , la presión del CO debe ser el doble que la de CO_2 . Esto es un error pues solamente se puede decir que la presión total se reparte entre las especies en equilibrio de acuerdo con la estequiometría del mismo cuando dichas especies se encuentran bien sea en reactivos, bien sea en productos, pero no repartidas entre reactivos y productos. Por tanto el ejemplo 1 (pag. 21) sí entra dentro de este supuesto.

3) Factores que afectan al equilibrio químico. Principio de Le Chatelier.

3.1.- Energía libre y constante de equilibrio

La siguiente expresión (no vista en la unidad dedicada a Termoquímica) permite calcular la variación de energía libre de un proceso químico a cualquier temperatura (no en condiciones estándar)

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q$$

Donde $R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{mol}/\text{K}$

Q = el cociente de reacción (pág. 11)

T = temperatura en grados K

ΔG^0 = variación de energía libre en condiciones estándar del proceso

ΔG = variación de energía libre del proceso a la temperatura T .

Ahora bien, si el sistema se encuentra en equilibrio, el cociente de reacción pasa a ser la constante de equilibrio K , además de que la variación de energía libre en un sistema en equilibrio es cero:

$$0 = \Delta G^0 + RT \ln K$$

Esta expresión, en la práctica, se suele utilizar para calcular ΔG^0 pues la constante de equilibrio se puede conocer por otros medios. Así, en condiciones estándar:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K$$

¿Qué constante aparece en esta expresión?

- K_p si el equilibrio es homogéneo en fase gaseosa, o heterogéneo con sustancias en fase gaseosa.
- K_c si el equilibrio es de sustancias en disolución.

Atendiendo al valor de la variación de energía libre estándar de un proceso podemos afirmar que:

- Si $\Delta G^0 < 0$, entonces $K > 1$, el equilibrio está desplazado hacia la derecha, hacia la formación de productos.
- Si $\Delta G^0 > 0$, entonces $K < 1$, el equilibrio está desplazado hacia la izquierda, hacia la formación de reactivos.

3.2.- Principio de Le Chatelier

Una vez alcanzado un equilibrio químico, hay una serie de factores que pueden alterarlo, haciendo que se desplace en un sentido u otro hasta alcanzar un nuevo equilibrio. Estos factores son:

- Un cambio en la concentración de productos o de reactivos.
- Un cambio en la presión (por cambio del volumen del recipiente, por ejemplo).
- Un cambio en la temperatura.

El objetivo es predecir cómo se verá afectado el equilibrio químico si cambia alguno de estos factores, indicando si el equilibrio evolucionará hacia la formación de productos o de reactivos.

Antes de analizar cómo predecir cómo evoluciona un equilibrio químico si cambia alguno de los factores anteriores es conveniente analizar **cómo afecta la presencia de un catalizador al equilibrio químico:**

Como se ha visto en la unidad dedicada a la cinética química, la presencia de un catalizador puede aumentar en el caso de catalizador negativo (o disminuir si el catalizador es positivo) la energía de activación que permite alcanzar el complejo activado. Pero esta circunstancia no afecta al valor de la constante de equilibrio, es decir, no hace que el equilibrio se desplace en un sentido u otro pues sólo afecta a la rapidez con que se alcanza el equilibrio. Se debe esto a que el catalizador afecta tanto a la velocidad de la reacción directa como a la velocidad de la reacción inversa. Como ambas velocidades intervienen en el valor de K , ambos efectos se compensan y el valor de la constante no se ve afectado.

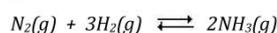
El análisis cualitativo de la evolución de un equilibrio químico si algún factor lo altera se puede hacer de dos maneras:

- Analizando el cociente de reacción
- Aplicando el principio de Le Chatelier

El principio de Le Chatelier se debe a Henry L. Le Chatelier (1850-1936), enunciado en 1884:

Una alteración externa de los factores (temperatura, presión o concentraciones) que intervienen en un equilibrio induce un reajuste del sistema para reducir el efecto de dicha alteración y establecer un nuevo estado de equilibrio.

Para analizar cómo afectan los diferentes factores mencionados al equilibrio químico utilizaremos como ejemplo el correspondiente a la formación del amoníaco:



donde

$$K_c = \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3}$$

y

$$K_p = \frac{P_{NH_3}^2}{P_{N_2} \cdot P_{H_2}^3}$$

3.2.1.- Influencia del cambio de concentración de reactivos o productos al equilibrio químico.

a) Aplicando el principio de Le Chatelier (en general y con dos ejemplos).

-Si aumenta la concentración de una sustancia el equilibrio se desplaza hacia donde se consume dicha sustancia (así se reduce el efecto del aumento de la concentración). Por ejemplo, si aumenta la concentración de amoníaco, el equilibrio se desplazará hacia la izquierda.

-Si disminuye la concentración de una sustancia el equilibrio se desplazará hacia donde se produzca dicha sustancia (así se reduce el efecto de la disminución de la concentración). Por ejemplo, si disminuye la concentración de hidrógeno, el equilibrio se desplazará hacia la izquierda.

b) Analizando el cociente de reacción (para un caso concreto).

-Inicialmente $Q_c = K_c$ (el sistema se encuentra en equilibrio).

-Supongamos que aumentamos la concentración de H_2 . Entonces el cociente de reacción cambia

$$Q'_c = \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3}$$

disminuye respecto al valor de K_c pues la concentración de hidrógeno se encuentra en el denominador y ésta ha aumentado.

Por tanto, $Q'_c < K_c$. Para alcanzar de nuevo el equilibrio el cociente de reacción debe aumentar, bien aumentando el numerador o disminuyendo el denominador, es decir, aumentando la concentración de amoníaco y

disminuyendo la concentración de nitrógeno e hidrógeno. Por tanto, el equilibrio se desplaza hacia la derecha.

3.2.2.- Influencia del cambio de presión al equilibrio químico.

En general, un cambio de presión supondrá un cambio en el volumen del recipiente. Este factor afecta mucho a los gases y poco a sólidos y líquidos. ¿Cómo afecta a un gas?

$$PV = nRT \qquad P = \frac{n}{V}RT$$

si n , R y T son constantes, la presión aumenta si el volumen disminuye para mantener la igualdad establecida por la ley de los gases ideales (ley de Boyle). Hay que tener en cuenta que si cambia el volumen, cambia la concentración de las especies en equilibrio y éste debe desplazarse.

a) Aplicando el principio de Le Chatelier (en general y con dos ejemplos).

-Si la presión aumenta, el volumen disminuye. El número de moléculas por unidad de volumen (concentración) aumenta. Según el principio de Le Chatelier el sistema se desplaza de manera que se contrarreste esta circunstancia, se desplaza hacia donde menor número de moléculas haya, es decir, hacia donde sea menor el número de moles de sustancias gaseosas. En nuestro ejemplo, si aumenta la presión el equilibrio se desplaza hacia la derecha pues hay dos moles de sustancias gaseosas en productos y 4 moles de sustancias gaseosas en reactivos.

-Si la presión disminuye, el volumen aumenta. El número de moléculas por unidad de volumen disminuye. Según el principio de Le Chatelier el sistema se desplaza de manera que contrarreste esta circunstancia, se desplaza hacia donde más moléculas por unidad de volumen haya, es decir, en nuestro ejemplo, hacia la izquierda.

b) Analizando el cociente de reacción (para un ejemplo concreto).

-Inicialmente $Q_c = K_c$ (el sistema se encuentra en equilibrio).

-Supongamos que aumentamos la presión (disminuyendo el volumen). Entonces el valor del cociente de reacción cambia

$$Q'_c = \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3} = \frac{\left(\frac{n_{NH_3}}{V}\right)^2}{\left(\frac{n_{N_2}}{V}\right)\left(\frac{n_{H_2}}{V}\right)^3} = \frac{n_{NH_3}}{n_{N_2} \cdot n_{H_2}} \cdot V^2$$

Si la presión aumenta, el volumen disminuye. Por tanto el cociente de reacción disminuye respecto del valor de K_c . Para alcanzar de nuevo el equilibrio cociente de reacción debe aumentar, bien aumentando el numerador o disminuyendo el denominador, es decir, aumentando la concentración de amoníaco y disminuyendo la concentración de nitrógeno e hidrógeno. Por tanto, el equilibrio se desplaza hacia la derecha.

Es conveniente analizar aquí **cómo afectaría la adición de un gas inerte al equilibrio:**

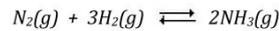
Al añadir un gas inerte la presión total en el equilibrio aumenta, pero la fracción molar de las especies en equilibrio disminuye. Como la presión parcial de una especie es $P = X \cdot P_T$, uno de los términos disminuye y el otro aumenta, es decir, la presión parcial se mantiene y, por tanto K_p no cambia. Como consecuencia de esto, el equilibrio no se ve afectado por la adición de un gas inerte.

3.2.3.- Influencia de un cambio de temperatura al equilibrio químico.

Como hemos visto, los cambios anteriores (de presión o concentración) no afectan al valor de Kc y Kp, pues sólo afectan a cómo se desplaza el equilibrio para mantener constantes los valores de Kc y Kp.

Pero, un cambio de temperatura afecta al valor de Kp y Kc. En este caso el sistema se desplazará según sea el cambio de valor de Kc y Kp.

Para analizar correctamente cómo afecta un cambio de temperatura es necesario conocer qué sentido la reacción es exotérmica o endotérmica. Así, en nuestro ejemplo:



la reacción directa es exotérmica ($\Delta H^0 = -92,6 \text{ kJ}$), mientras que la reacción inversa es endotérmica.

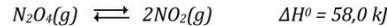
Para este factor sólo analizaremos cómo se aplica el principio de Le Chatelier (en general y con dos ejemplos).

-Si aumenta la temperatura se está proporcionando calor al sistema. Éste restablece el equilibrio desplazándose hacia donde se absorbe calor, favoreciéndose el proceso endotérmico. En nuestro ejemplo se desplazaría hacia la izquierda.

-Si disminuye la temperatura se está quitando calor al sistema, que restablece el equilibrio desplazándose hacia donde se desprenda calor, es decir, favoreciéndose el proceso exotérmico. En nuestro ejemplo se desplazaría hacia la derecha.

Veamos otro **ejemplo**:

Dado el sistema en equilibrio



predice el sentido del desplazamiento del sistema al realizar cada una de estas variaciones: a) se añade algo de dióxido de nitrógeno a la mezcla, a temperatura y volumen constantes; b) disminuye la presión sobre el sistema aumentando el volumen del recipiente, a temperatura constante; c) se calienta la mezcla a volumen constante; d) se agrega una cierta cantidad de helio.

El valor del cociente de reacción es

$$Q_c = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]}$$

este valor coincide con el de Kc si el sistema se encuentra en equilibrio.

a) Al aumentar la concentración de NO_2 , el sistema se desplaza en el sentido que consume NO_2 , es decir, hacia la izquierda. Si aumenta la $[NO_2]$, será $Q_c > K_c$. Para que Q_c sea igual a K_c debe aumentar el denominador, la $[N_2O_4]$, es decir, el sistema se desplaza hacia la izquierda.

b) Una disminución de la presión supone una disminución del número de moléculas por unidad de volumen. El sistema contrarresta este efecto aumentando el número de moléculas, para lo cual se desplaza hacia la derecha. Si disminuye la presión, y al aumentar el volumen, el cociente de reacción

$$Q_c = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]} = \frac{n_{NO_2}^2}{n_{N_2O_4}} \cdot \frac{1}{V}$$

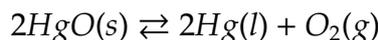
disminuye, siendo $Q_c < K_c$. Para que llegue a ser igual a K_c debe aumentar el número de moles de dióxido de nitrógeno, es decir, se desplaza hacia la derecha.

c) Al aumentar la temperatura, el sistema contrarresta este efecto absorbiendo calor, es decir, haciendo la reacción endotérmica, por lo que el sistema se desplaza hacia la derecha, formándose dióxido de nitrógeno.

d) La adición de un gas inerte a la mezcla de reacción aumenta la presión total del sistema y disminuye la fracción molar de N_2O_4 y de NO_2 , pero no modifica la concentración molar ni la presión parcial de los gases. En consecuencia no queda alterado el equilibrio.

2. Ideas y conceptos de equilibrio químico

Sea una reacción química, por ejemplo:



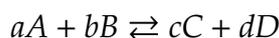
Esta reacción tiene lugar en los dos sentidos y, también, se observa que en determinado momento las velocidades de los procesos directo (de izquierda a derecha, reactivos a productos) e inverso (derecha a izquierda, productos a reactivos) son idénticas.

El *equilibrio químico es una reacción química reversible* en el que permanecen constantes e invariables (prácticamente) las concentraciones de reactivos y productos, y en el que la variación de energía libre de Gibbs vale cero. Es decir, el equilibrio químico se caracteriza por la constancia de las concentraciones de todas las especies químicas y tener $\Delta G_R = 0$.

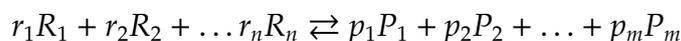
Además, en el equilibrio, las proporciones de todas las sustancias presentes son siempre las mismas, independientemente de las cantidades iniciales utilizadas.

2.1. Equilibrio y constante de equilibrio k_c

Sea una reacción genérica reversible y elemental (de una sola etapa en principio). Se observa que, dada:



o bien la general



que la velocidad de la reacción directa es máxima al principio y va disminuyendo con el tiempo a medida que se consumen los reactivos, de forma que:

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

o bien más generalmente

$$v_d = k_d [R_1]^{r_1} [R_2]^{r_2} \dots [R_n]^{r_n} = k_d \prod_{i=1}^n [R_i]^{r_i}$$

Y la velocidad de la reacción inversa, nula al principio, aumenta a medida que transcurre el tiempo y aumenta la concentración de los reactivos:

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

o bien más generalmente

$$v_i = k_i [P_1]^{p_1} [P_2]^{p_2} \dots [P_m]^{p_m} = k_i \prod_{j=1}^m [P_j]^{p_j}$$

El equilibrio se alcanza cuando la velocidad de los procesos directo e inverso se igualan. Matemáticamente, esto significa que

$$v_d = v_i$$

Y por tanto:

$$k_d \prod_{i=1}^n [R_i]^{r_i} = k_i \prod_{j=1}^m [P_j]^{p_j}$$

Operando

$$\frac{k_d}{k_i} = \frac{\prod_{j=1}^m [P_j]^{p_j}}{\prod_{i=1}^n [R_i]^{r_i}} \equiv k_c$$

Para 2 reactivos y productos, esta expresión adquiere la forma

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

En donde como k_d, k_i son constantes que dependen sólo de la temperatura y de la naturaleza de los reactivos y productos, su cociente también lo será, en particular en el equilibrio. Esa constante se llama k_c y es una constante para cada temperatura y reacción en el equilibrio. De hecho, se puede definir el denominado cociente de reacción Q , como el mismo cociente pero cuando la reacción no se encuentra en equilibrio todavía. De esta forma, el cociente de reacción Q caracterizará la predominancia de la reacción directa o inversa, o del propio equilibrio, de la siguiente forma:

- Si $Q < k_c$, entonces la reacción predominante es la reacción directa.

- Si $Q > k_c$, entonces la reacción predominante es la reacción inversa.
- Si $Q = k_c$, entonces la reacción se encuentra en el equilibrio.

Entonces, conocido el valor de la constante de equilibrio k_c , y las concentraciones de reactivos y productos, podemos predecir y determinar el sentido de una reacción química reversible, y si la misma ha alcanzado o no el equilibrio químico. Además, en términos numéricos, la magnitud de k_c nos informa sobre la proporción entre reactivos y productos en el equilibrio. Cuando $k_c > 1$, la mayoría de los reactivos se ha transformado en productos. Si $k_c \gg 1$ o bien $k_c \rightarrow \infty$, el equilibrio apenas posee reactivos y están prácticamente todas las especies transformadas en productos, mientras que si $k_c < 1$, la mayoría de los reactivos permanece aún sin reaccionar y, en caso de que $k_c \rightarrow 0$, apenas hay productos, permaneciendo casi todos los reactivos en su especie química correspondiente.

2.2. Ley de acción de masas

El enunciado físico o químico de la expresión de la constante de equilibrio se denomina Ley de Acción de Masas (LAM):

“En un proceso elemental, el producto de las concentraciones en el equilibrio de los productos, elevadas a sus correspondientes coeficientes estequiométricos, dividido entre las concentraciones de los reactivos en el equilibrio, elevadas a sus respectivos coeficientes estequiométricos es una constante para cada temperatura y reacción particular, denominada constante de equilibrio k_c .”

2.2.1. Propiedades del equilibrio

El equilibrio químico se caracteriza por una serie de propiedades macroscópicas (concentración de reactivos y productos, presión de vapor, temperatura, ...) que no varían en el tiempo. Además, en el estado de equilibrio, una reacción o sistema químico no intercambia calor con el entorno. El equilibrio químico es un estado dinámico en el que se producen transformaciones que no distinguimos generalmente a simple vista, a la misma velocidad, por lo que macroscópicamente no se observan. La temperatura es la variable fundamental que controla el estado de equilibrio. La constante de equilibrio k_c expresada de una forma determinada, escrita en sentido directo o inverso, o multiplicando la reacción por números modificando los coeficientes estequiométricos por múltiplos de los mismos

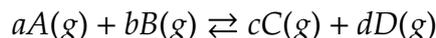
CAMBIA la constante de equilibrio, aunque su valor está relacionado con la constante de equilibrio anterior.

2.2.2. Constante de equilibrio k_p y k_x

La presión de un gas ideal está relacionada con el número de moles gaseosos de la especie química en dicho estado de agregación:

$$PV = nRT \leftrightarrow P = \frac{n}{V}RT = [X]RT = cRT$$

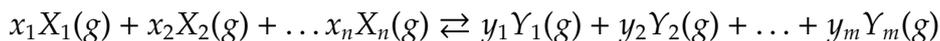
en donde $c = [X]$ es la concentración de la especie X. En equilibrios donde todas o algunas de las especies se encuentran en fase gaseosa, es conveniente usar una nueva constante relacionada con k_c mediante presiones y la temperatura, que se llama k_p . Si en la reacción todas las especies son gaseosas, y hay dos reactivos y dos productos, se tiene que:



y la expresión para k_p resulta ser

$$k_p = \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b}$$

Para una reacción general:



y

$$k_p = \frac{\prod_{j=1}^m p_{Y_j}^{y_j}}{\prod_{i=1}^n p_{X_i}^{x_i}}$$

Es importante destacar que en la expresión de k_p sólo entran las componentes en fase gaseosa, dado que los líquidos o los sólidos NO experimentan apenas cambios en sus concentraciones o apenas aportan contribuciones a las presiones parciales.

La ley de Dalton de los gases ideales es a menudo útil: en un gas ideal con n -componentes, la presión total es igual a la suma de las presiones parciales de todas las componentes de la mezcla. Matemáticamente:

$$P_T = \sum_{i=1}^n P_i = P_1 + P_2 + \dots + P_n$$

En ocasiones, aunque no frecuentemente, es útil en vez de usar k_c o k_p usar una constante de equilibrio que depende exclusivamente de las fracciones molares de cada componente. Usando que

$$\chi_i = \frac{\text{fracción molar de componente } i}{\text{número de moles totales}} = \frac{n_i}{n_t}$$

Llevando esta definición a la ley de acción de masas resulta que

$$k_\chi = \frac{\chi_C^c \chi_D^d}{\chi_A^a \chi_B^b}$$

para dos componentes de reactivos y productos, mientras que para el caso general será

$$k_\chi = \frac{\prod_{j=1}^m \chi_{Y_j}^{y_j}}{\prod_{i=1}^n \chi_{X_i}^{x_i}}$$

Las unidades en las que se trabaja generalmente en Química, usan que las constantes de equilibrio son adimensionales. Sin embargo, la única constante de equilibrio adimensional realmente es k_χ . Tanto k_c como k_p tienen en principio unidades, solamente que se ignoran generalmente en los cálculos por las convenciones utilizadas. En términos físicos y químicos, las unidades de ambas magnitudes se deducen trivialmente:

- k_c . Para el caso general, las unidades son

$$[k_c] = M^{\Delta n} = (\text{mol} \cdot L^{-1})^{\Delta n}$$

donde

$$\Delta n = p_1 + p_2 + \dots + p_m - r_1 - r_2 - \dots - r_n = \sum_{i=1}^m p_i - \sum_{j=1}^n r_j$$

es la variación del número de moles de la reacción elemental (que pueden ser gaseosos en general). Para dos reactivos y productos se tiene $\Delta n = c + d - a - b$.

- k_p . Para el caso general, las unidades son

$$[k_p] = (\text{atm})^{\Delta n}$$

donde

$$\Delta n = y_1 + y_2 + \dots + y_m - x_1 - x_2 - \dots - x_n = \sum_{i=1}^m y_i - \sum_{j=1}^n x_j$$

es la variación del número de moles gaseosos siempre. Para dos reactivos y dos productos gaseosos, $\Delta n = c + d - a - b$.

- k_χ . Para cualquier caso es adimensional, es decir,

$$[k_\chi] = \emptyset$$

2.3. Relaciones entre constantes de equilibrio

Usando la relación

$$P_i V = n_i R T$$

y que

$$P_i = \chi_i P_T$$

es posible relacionar trivialmente las constantes k_c, k_p, k_χ . Usando estas fórmulas y la expresión matemática de la ley de acción de masas para cada constante, se obtienen las siguiente parejas de relaciones:

$$\boxed{k_p = k_c (RT)^{\Delta n}} \leftrightarrow \boxed{k_c = k_p (RT)^{-\Delta n}}$$

$$\boxed{k_p = k_\chi P_T^{\Delta n}} \leftrightarrow \boxed{k_\chi = k_p P_T^{-\Delta n}}$$

2.4. Grado de disociación

Se llama grado de disociación α al cociente entre la cantidad de moles disociados (reaccionantes) hasta alcanzar el equilibrio, entre el número de moles iniciales totales. Equivalentemente, es la cantidad (fracción molar) o concentración disociada o reaccionante de una sustancia que ha reaccionado entre la cantidad (fracción molar) o concentración inicial total. Matemáticamente, se tiene que

$$\alpha = \frac{n_i}{n_t^0} = \frac{x_i}{c_t}$$

Es una magnitud adimensional que se expresa generalmente en tanto por uno o en tanto por ciento.

2.5. Relación de k_p con la temperatura

De las ecuaciones del cambio de energía libre de Gibbs y del cambio estándar de energía libre de Gibbs se tiene que:

$$\Delta G_R = \Delta H_R - T\Delta S_R$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$

Para una transformación química arbitraria de reactivos en productos, la variación de energía libre estándar, al ser ésta una variable de estado, vendrá dada por $\Delta G^0 = G^0$. Además, por ser también variables de estado, se puede relacionar ΔG_R y ΔG^0 mediante la siguiente relación:

$$\Delta G_R = \Delta G^0 - RT \ln Q$$

en donde Q es el cociente de reacción del equilibrio o reacción reversible correspondiente. Aquí $R = 8.314 \text{ kJ/Kmol}$ y T es la temperatura absoluta. En el equilibrio, se obtiene que $\Delta G_R = 0$ y que $Q = k_p$, con lo que se deduce la relación

$$\Delta G^0 = -RT \ln k_p$$

o bien

$$k_p = e^{-\frac{\Delta G^0}{RT}}$$

de donde se deduce que cuanto mayor sea la disminución de energía libre, mayor será la constante de equilibrio y viceversa. Además, si $\Delta G_R^0 > 0$,

la reacción predominante es la inversa, o el equilibrio está desplazado a la izquierda, mientras que si $\Delta G_R^0 < 0$ la reacción predominante es la directa, y el equilibrio está desplazado hacia la derecha.

Suponiendo que la variación de entalpía estándar y la de entropía estándar ($\Delta H^0, \Delta S^0$) son constantes para toda temperatura (o que varían poco con ella), entonces para una temperatura inicial T_1 tendremos una constante k_{p1} y para una temperatura final T_2 tendremos otra constante k_{p2} , de forma que

$$\ln(k_{p1}) = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT_1}$$

$$\ln(k_{p2}) = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT_2}$$

Restando, obtenemos que

$$\ln\left(\frac{k_{p2}}{k_{p1}}\right) = \frac{\Delta H^0}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) = -\frac{\Delta H^0}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

Esta es la denominada ecuación de Van 't Hoff.

2.6. Factores que modifican el equilibrio. Ley de Le Chatelier

El equilibrio de un proceso químico se puede modificar. Es dinámico, no sólo cinemático. Si varían las condiciones de temperatura, concentraciones de las especies, o la presión total en el equilibrio. En todos estos casos, la reacción evolucionará en un sentido u otro hasta que se reestablece el equilibrio. Una predicción cualitativa del sentido en que se desplaza o evoluciona el equilibrio químico lo proporciona el denominado principio de Le Chatelier (o ley): "Si en un sistema en equilibrio se modifican los factores externos de concentración, presión total o temperatura, el sistema evolucionará en el sentido en que se contrarresten dichas modificaciones".

Analizaremos cada caso por separado:

- Efecto de la temperatura. "Un aumento de la temperatura total en un sistema en equilibrio causa un exceso energético que provoca que la reacción se desplace en el sentido endotérmico, esto es, en el sentido en el que se elimine o absorba ese calor excedente. Por el contrario, una disminución de la temperatura en un sistema en equilibrio genera un defecto de energía, causando que la reacción se desplace hacia el

lado exotérmico.”

Ejemplo: $2NO(g) \rightleftharpoons N_2(g) + O_2(g)$, con $\Delta H = -43kJ$.

- Efecto de la presión. “Un aumento de la presión total en un sistema en equilibrio, desplaza la reacción en el sentido que disminuya el volumen, esto es, en el sentido que disminuya el número de moles gaseosos. Una disminución de la presión, por el contrario, genera un desplazamiento de la reacción en el sentido del aumento del volumen, esto es, en el sentido del aumento del número de moles gaseosos”. En sistemas heterogéneos, el efecto de la presión o el volumen sólo tiene en cuenta el número de moles gaseosos o disueltos.

Ejemplo: $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$.

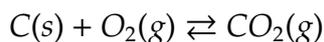
- Efecto de las concentraciones. “El aumento de la concentración de cualquiera de los reactivos, desplaza la reacción en el sentido directo, hacia la derecha, para eliminar el exceso de reactivo. El aumento de la concentración de cualquiera de los productos, desplaza la reacción en el sentido inverso, hacia la izquierda, para eliminar el exceso de productos. Similarmente ocurre con la disminución de concentraciones: la disminución de concentración de reactivo desplaza la reacción a la izquierda, mientras que la de producto desplaza la reacción a la derecha”.

Ejemplo: $CO(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons COCl_2(g)$.

- Efecto de los catalizadores. La presencia de catalizadores NO desplaza la reacción de equilibrio hacia ningún lado, sólo afecta al tiempo que tarda en alcanzarse el equilibrio.

2.7. Equilibrios heterogéneos sólido-líquido. Solubilidad

Comparados con los gases, los sólidos o líquidos puros son poco dilatables, por lo que generalmente se considera que su concentración es prácticamente constante en las reacciones químicas para una temperatura fija. Por eso, sus concentraciones se absorben dentro del valor de las constantes de equilibrio. Es decir, en las expresiones para k_p , k_c , k_x , sólo debemos incluir la de las especies gaseosas si hay presentes sólidos o líquidos. Ejemplos:



Para esta reacción se tiene

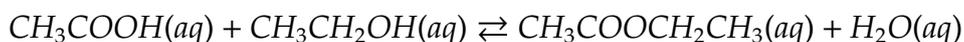
$$k_c = \frac{[CO_2(g)]}{[O_2(g)]}$$

y también

$$k_p = \frac{P_{CO_2(g)}}{P_{O_2(g)}}$$

$$k_\chi = \frac{\chi_{CO_2(g)}}{\chi_{O_2(g)}}$$

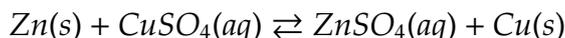
Cuando se trata de disoluciones, si todas las sustancias o especies químicas están disueltas, se considera homogéneo y la constante se expresa en función de todas las especies en disolución. Si en las reacciones en disolución interviene un sólido no soluble, su concentración se engloba o absorbe por la constante de equilibrio y NO entra en la expresión de la ley de acción de masas para el equilibrio de la disolución. Ejemplos:



tiene

$$k_c = \frac{[CH_3COOCH_2CH_3][H_2O]}{[CH_3COOH][CH_3CH_2OH]}$$

Para



tenemos

$$k_c = \frac{[ZnSO_4(aq)]}{[CuSO_4(aq)]}$$

porque los sólidos no intervienen en la ley de acción de masas directamente, de acuerdo a lo enunciado anteriormente.

Las reacciones de precipitación se definen como aquellas reacciones que tienen lugar entre iones en disolución para formar sustancias "insolubles". Insoluble en química es algo bastante subjetivo. De hecho, si se dice que algo es insoluble en ciertas condiciones es que es poco soluble en las condiciones dadas. Una disolución saturada es la que NO admite más cantidad de soluto en un volumen dado de disolución. Para que tenga lugar la precipitación del soluto, es importante estudiar el concepto de **solubilidad**.

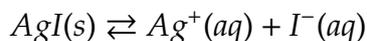
Se llama **solubilidad** (y se representa generalmente con la letra minúscula **s**) de un soluto en un disolvente, a la concentración molar (en mol/L, es decir en $molL^{-1}$), que tiene el soluto dentro del disolvente cuando la disolución está saturada, medida en unas condiciones de temperatura (y presión) dadas. La solubilidad es, por tanto, la concentración máxima que se puede disolver a una temperatura dada.

Podemos definir, de acuerdo a este concepto y esta noción de solubilidad dos tipos de sales: son sales solubles aquellas que están totalmente disociadas en sus iones correspondientes. Como todas las sustancias son más o menos solubles, y ninguna es soluble hasta el "infinito", consideramos poco solubles aquellas que, en disolución acuosa saturada, tienen disueltas menos de 0.01 moles/litro. Por el contrario, llamaremos sales poco solubles a las que alcanzan el equilibrio mediante la constante de solubilidad K_s que estudiaremos en los procesos de solubilidad. Sustancias solubles son aquellas especies que pueden mantener, en disolución acuosa saturada, una cantidad mayor de 0.01 moles/litro disueltos por litro de disolución.

Hay 3 factores que afectan a la solubilidad de los compuestos de tipo iónico (o covalente polar):

- Temperatura. El aumento de temperatura favorece la movilidad de los iones, ya que proporciona una energía al cristal que favorece los procesos de vibraciones de sus iones, y las fuerzas interiónicas que mantienen a los iones se debilitan, y resulta más fácil para el disolvente vencerlas.
- Factor energético o entálpico. En todo proceso de disolución hay que vencer las fuerzas electrostáticas que mantienen unidos a los iones en la red. Para ello hace falta cierta entalpía, siendo necesario que ésta sea mayor que la energía reticular. La disolución se realiza cuando energéticamente se favorece la disminución de energía del sistema, esto ocurre en los procesos de disolución exotérmicos. A medida que se acentúa el carácter covalente de un compuesto diluido, se dificulta su solvatación al disminuir el carácter iónico, lo que disminuye su solubilidad.
- Factor entrópico. También existen procesos de disolución endotérmicos, por ejemplo NH_4Cl en agua. En este caso, el factor energético juega un papel contrario a la disolución observada del cristal. En estos casos, hay que indicar que el proceso de disolución representa el paso de un sistema ordenado (cristal) a un sistema más desordenado (con más configuraciones microscópicas), por lo que el aumento de entropía favorece el proceso de disolución. El conjunto de ambos factores, energético y entrópico, determina la mayor o menor solubilidad del compuesto salino.

Aplicando la ley del equilibrio químico estudiado (ley de acción de masas) al equilibrio heterogéneo



se obtiene la denominada expresión del **producto de solubilidad** (de los iones) K_s

$$K_s(AgI(s)) = [Ag^+(aq)] [I^-(aq)]$$

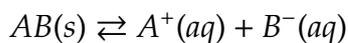
Nótese que la concentración de la especie iónica sólida no se incluye en la expresión del producto de solubilidad. La precipitación de la sal está relacionada con el producto de concentraciones de los iones y la constante K_s de la siguiente forma:

- $[Ag^+(aq)] [I^-(aq)] < K_s$. No se produce precipitación (no hay precipitado), y no hay equilibrio.
- $[Ag^+(aq)] [I^-(aq)] > K_s$. Se produce precipitación (hay precipitado) de AgI hasta que se iguale el producto de solubilidad con la constante K_s . Entonces se mantendrá el equilibrio entre los iones en disolución acuosa y el precipitado, mediante la igualdad

$$K_s = [Ag^+(aq)] [I^-(aq)]$$

La solubilidad, como las entalpías o entropías estándar, suele tabularse en condiciones estándar de presión y temperatura. Si el sólido que precipita tuviera la misma estequiometría diferente, el producto de solubilidad K_s cambiaría también. Veamos algunos ejemplos tipo:

- Sal de tipo AB. Por ejemplo $AgCl$ o el anterior AgI . El equilibrio es



Inicialmente, una cantidad s , suponiendo disociación total, nos dará en el equilibrio

$$s = [A^+(aq)] = [B^-(aq)]$$

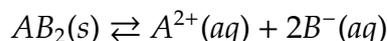
con lo cual el producto de solubilidad es

$$K_s = [A^+(aq)] [B^-(aq)] = s^2$$

y la solubilidad resulta

$$s = \sqrt{K_s}$$

- Sal de tipo AB_2 . Por ejemplo, $ZnCl_2$:



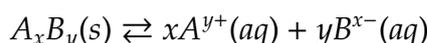
con lo que para la cantidad inicial de s , tendremos en el equilibrio iónico $[A^{2+}] = s$ y $2s = [B^{-}]$. Aplicando la ley de acción de masas para el producto de solubilidad nos quedará

$$K_s = [A^{2+}(aq)][B^{-}(aq)] = s(2s)^2 = 4s^3$$

con lo cual la solubilidad es

$$s = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}}$$

- Sal de tipo general arbitrario A_xB_y . En este caso:



con lo que para la cantidad inicial de s , tendremos en el equilibrio iónico

$$xs = [xA^{y+}]$$

$$ys = [yB^{x-}]$$

El producto de solubilidad es

$$K_s = [A^{y+}][B^{x-}] = (xs)^x(ys)^y = x^x y^y s^{x+y}$$

y la solubilidad es

$$s = \sqrt[x+y]{\frac{K_s}{x^x y^y}}$$

2.8. Precipitados: factores que influyen en la solubilidad

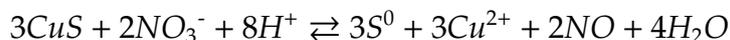
De la definición de producto de solubilidad se deduce que, al aumentar la concentración de uno de los iones que forman el precipitado, la concentración del otro ión debe disminuir con el objetivo de que K_s permanezca constante. Este efecto se denomina efecto "de ión común". Este efecto se usa en el análisis químico de muchas sustancias, y para reducir la solubilidad de muchos precipitados. También puede usarse para precipitar totalmente un ión usando un exceso de agente precipitante que contenga uno de los

iones complementarios al que queremos obtener.

Si se disminuye la concentración de algunos o de todos los iones que forman el precipitado, hasta el punto de que el producto de sus concentraciones no supere el producto de solubilidad, el precipitado se disolverá. Esta concentración puede disminuir debido a la formación de un ácido débil o la formación de una base débil. Este último caso es común y frecuente en los hidróxidos y sales amónicas.

Otro método común bastante usado para disolver precipitados es mediante la formación de iones complejos estables (incluso complejos organometálicos). De esta forma se pueden disolver precipitados del tipo $AgCl, AgI, \dots$

El efecto de los sistemas de tipo reducción-oxidación (REDOX) en la solubilidad de los precipitados se debe a que algunos de los iones que forman parte de los procesos REDOX pueden experimentar oxidaciones o reducciones. Al producirse el proceso REDOX, la concentración en la disolución disminuirá, desplazando el equilibrio de precipitación para mantener constante K_s . Ejemplo: el CuS se disuelve en HNO_3 diluido y no en HCl porque ocurre un efecto de oxidación mediante el proceso REDOX



Al precipitar el azufre, se desplaza el equilibrio hasta su total disolución.

2.9. Ejercicios resueltos

Ejercicio 1. Si consideramos el equilibrio $2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g)$, con concentraciones respectivas en el equilibrio de 0.34M, 0.17M y 0.06M, hallar k_c . Solución: $k_c = 0,18$.

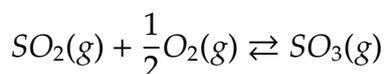
Ejercicio 2. El sistema $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2(g)$ se halla a $25^\circ C$ y tiene concentraciones en el equilibrio de 0.0457 de dióxido de nitrógeno y 0.448 de tetraóxido de dinitrógeno. Halla k_c e indica el rendimiento en el equilibrio. Solución: $k_c = 0,00465$

Ejercicio 3. En una reacción que ocurre en un reactor de 3.5L a una temperatura de $200^\circ C$ existen 0.249 moles de dinitrógeno, 0.0321 moles de dihidrógeno y $6,42 \cdot 10^{-4}$ mol de amoníaco. Si el valor de la constante de equilibrio para el proceso de formación del amoníaco vale a esa temperatura 0.65, indica si el sistema está en equilibrio y caso contrario lo que

ocurrirá para encontrar dicho equilibrio. Solución: $Q = 0,61$. Desplazamiento hacia la formación de amoníaco.

Ejercicio 4. Para la reacción $A + B \rightleftharpoons C + D$, el valor de la constante de equilibrio a una determinada temperatura es $k_c = 50$. Si inicialmente se ponen 0.4 moles de A y 0.4 moles de B en un recipiente de 2.0 L, halla la concentración de todas las especies en el equilibrio a esa misma temperatura. Solución: $x=0.175$. $[A] = [B] = 0,025$, $[C] = [D] = 0,175$.

Ejercicio 5. (La constante de equilibrio de una suma de reacciones es igual al producto de constantes de equilibrio). Consideremos las reacciones a 800°C :



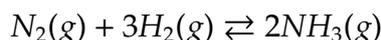
con $k_c(1) = 20$ y



con $k_c(2) = 0,012$. Hallar la constante de la reacción suma de ambas reacciones.

Nota: En general, al multiplicar una reacción por un determinado número, eso eleva la constante de equilibrio a dicho número.

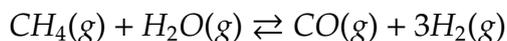
Ejercicio 6. Escribir la constante k_p para el equilibrio



Ejercicio 7. Escribir la constante k_p para las reacciones



Ejercicio 8. La constante de equilibrio a 800°C para



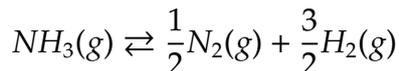
vale $k_c = 18$. Calcular: a) k_p , b) Si las presiones parciales de metano y vapor de agua son 15 atm al inicio del proceso, las presiones parciales establecido el equilibrio.

Ejercicio 9. El equilibrio



se alcanza calentando 3 gramos de PCl_5 hasta 300°C en un recipiente de 0.5 L, siendo la presión final 2atm. Calcular el grado de disociación.

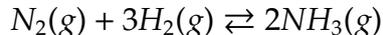
Ejercicio 10. A 400°y 1 atm. de presión, el amoniaco se encuentra disociado un 40 por ciento en nitrógeno e hidrógeno gaseosos



Hallar: a) Presión parcial de cada uno de los gases en el equilibrio. b) Volumen de la mezcla si partimos de 170 gramos de amoniaco. c) k_c . d) k_p . Solución: a) $p(NH_3) = 0,43$ atm, $p(H_2) = 0,43$ atm, $p(N_2) = 0,14$ atm. b) $V=772.6$ L. c) $k_c=0.0045$. d) $k_p=0.25$.

Ejercicio 11. Sabiendo que k_p a 25°C para la formación del amoniaco vale $5 \cdot 10^5$, calcula el valor absoluto de la nueva constante de equilibrio para 200°C sabiendo que ΔH vale -92kJ para este proceso. Solución: 0.854

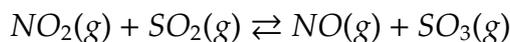
Ejercicio 12. En la reacción de formación del amoniaco, indica cómo influye un aumento de la temperatura en el rendimiento de la misma. Dato:



$$\Delta H = -46\text{kJ}.$$

Ejercicio 13. En la reacción de formación del amoniaco, indica cómo afecta un aumento de la presión en el rendimiento del sistema y su evolución.

Ejercicio 14. En un reactor de 1L, a temperatura constante se establece el equilibrio:



Si las concentraciones molares en el equilibrio son 0.2 para el NO_2 , 0.6 para el SO_2 , 4.0 para el NO , y 1.2 para el SO_3 , hallar: a) Valor de k_c . b) Concentraciones de reactivos y productos cuando se reestablece el equilibrio tras añadir 0.4 moles de NO_2 a la reacción en equilibrio. Solución: a) 40. b) De NO 4.214M, de NO_2 son 0.386M, de SO_3 son 1.414M y de SO_2 quedan 0.386M.

Ejercicio 15. En el sistema en equilibrio $CO(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons COCl_2(g)$, las concentraciones son 2M de CO , 2M de Cl_2 , y 20M de $COCl_2$. Hallar las concentraciones de cada componente cuando: a) Se agrega 1M de cloro.

b) Se duplica el volumen respecto al caso inicial. c) Se duplica la presión respecto del caso inicial. Solución: $k_c = 15$. a) $CO=1.59M$, $Cl_2=2.58M$, $COCl_2=20.42M$. b) Al duplicar el volumen, sale que $CO=1.39M$, $Cl_2=1.39M$, y $COCl_2=9.61M$. c) Al duplicar la presión, se reduce el volumen a la mitad, duplicando concentraciones. Entonces: $CO=Cl_2=2.87M$ y $COCl_2=41.13$. En todos los casos se plantea la ley de acción de masas y se despeja x mediante una ecuación cuadrática.

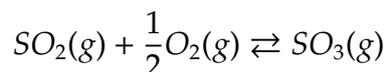
Ejercicio 16. El producto de solubilidad para el cloruro de plata ($AgCl$) vale $1,7 \cdot 10^{-10}$ a $15^\circ C$. Calcular si se forma precipitado cuando se agregan a 1L de disolución $0.01M$ de $AgNO_3$, $100mL$ de una disolución $1.00M$ de $NaCl$. Solución: Sí hay precipitado. Se trata de evaluar la concentración total de iones provenientes de cada especie.

Ejercicio 17. Hallar la solubilidad del cromato de plata, sabiendo que su producto de solubilidad vale 10^{-12} a una temperatura de $25^\circ C$.

Ejercicio 18. A $298K$, la solubilidad del bromuro de calcio es de $2 \cdot 10^{-4} mol/L$. Calcular: a) K_s . b) Justificar cualitativamente el efecto esperable si a 1 L de disolución saturada de bromuro de calcio se le agregan $10 cm^3$ de bromuro de potasio de la misma concentración. Solución: a) $K_s = 3,2 \cdot 10^{-11}$. b) No precipita porque la concentración de bromuro de potasio es pequeña y se logra el efecto contrario al efecto de ión común esperado, es decir, disminuyen las concentraciones.

Ejercicio 19. A 1L de nitrato de plata de concentración $1 \cdot 10^{-4} M$ se le agrega gota a gota, $0.001M$ de cloruro de sodio. Al agregar justo $1.8 cm^3$ de la disolución de cloruro de sodio, aparece un precipitado. a) Escribe la reacción que tiene lugar y especifica el compuesto que precipita. b) Halla la constante del producto de solubilidad del precipitado formado. c) Explicar qué se observará si agregamos amoníaco a la disolución que contiene el precipitado. a) $AgNO_3 + NaCl \rightleftharpoons AgCl + NaNO_3$. b) $K_s = 1,8 \cdot 10^{-10}$. c) Adicionar amoníaco crea un complejo estable. El precipitado se disolverá (aplicando la ley de acción de masas se demuestra trivialmente).

Ejercicio 20. Calcular la constante de equilibrio k_p correspondiente a la reacción:



a $T = 298K$ y $p = 1atm$, sabiendo que $\Delta G^0(SO_2) = -300kJ/mol$ y $\Delta G^0(SO_3) = -370kJ/mol$. Solución: Se aplica la definición de energía libre de reacción

estándar para hallar $\Delta G_R^0 = -70 \text{ kJ}$. $k_p = 1,77 \cdot 10^{12}$. Conociendo las energías libres de formación podemos siempre calcular el valor de k_p a dicha temperatura.

Ejercicio 21. En un recipiente de 1L hay inicialmente 0.7 moles de pentacloruro de fósforo. Cuando se calienta a 250°C , se disocia en tricloruro de fósforo y en cloro molecular. Se obtienen 0.2 moles de cloro molecular. Halla el grado de disociación, y las constantes k_c, k_p, k_χ .

Ejercicio 22. Determinar el grado de disociación del tetraóxido de dinitrógeno a treinta grados centígrados y cinco atmósferas, si $k_p = 0,15$. Solución: $\alpha = 0,086$.

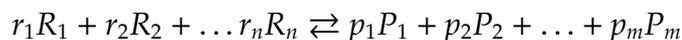
Ejercicio 23. A 600°C y 2 atm. de presión total, el CO se disocia en carbono y dióxido de carbono. Cuando se parte de un mol de monóxido en el equilibrio se encuentran 0.05 moles de dióxido. Hallar k_p y el grado de disociación α . Solución: $k_p = 0,028, \alpha = 0,05$

3. ¿Qué hay que saberse?

- Concepto de equilibrio químico. Noción de cociente de reacción y constante de equilibrio k_c y su significado relativo.
- Ley de acción de masas. Expresión de la misma en forma matemática. Ley de Dalton.
- Constantes de equilibrio k_p, k_χ . Relación entre diferentes constantes de equilibrio: k_c con k_p y k_p con k_χ .
- Factores que afectan el equilibrio (temperatura, concentración, presión total, volumen).
- Principio de Le Chatelier y sus aplicaciones cualitativas para la predicción de la evolución de un sistema en equilibrio al modificarlo.
- Concepto de grado de disociación α .
- Equilibrios heterogéneos. Concepto de solubilidad y producto de solubilidad. Expresiones matemáticas de la constante de solubilidad dependiendo del tipo de compuesto salino.
- Factores que influyen en la solubilidad: temperatura, efecto ión común, acidez, reacciones REDOX, formación de complejos.
- Influencia de la temperatura en k_p . Ecuación de Van 't Hoff.
- Precipitados y procesos de precipitación. Significado de K_s . Efecto de la temperatura, la energía (entalpía) y la entropía en los procesos de disolución.

4. Formulario

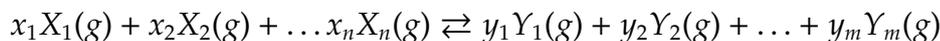
- Constante de equilibrio k_c :



$$\frac{k_d}{k_i} = \frac{\prod_{j=1}^m [P_j]^{p_j}}{\prod_{i=1}^n [R_i]^{r_i}} \equiv k_c$$

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

- Si $Q < k_c$, entonces la reacción predominante es la reacción directa.
 - Si $Q > k_c$, entonces la reacción predominante es la reacción inversa.
 - Si $Q = k_c$, entonces la reacción se encuentra en el equilibrio.
- Otras constantes de equilibrio. Para una reacción general:



$$k_p = \frac{\prod_{j=1}^m P_{Y_j}^{y_j}}{\prod_{i=1}^n P_{X_i}^{x_i}}$$

$$k_\chi = \frac{\prod_{j=1}^m \chi_{Y_j}^{y_j}}{\prod_{i=1}^n \chi_{X_i}^{x_i}}$$

- Ley del gas ideal:

$$PV = nRT \leftrightarrow P = \frac{n}{V}RT = [X]RT = cRT$$

- Grado de disociación α :

$$\alpha = \frac{n_i}{n_t^0} = \frac{x_i}{c_t}$$

- Relaciones entre constantes de equilibrio:

$$k_p = k_c(RT)^{\Delta n} \leftrightarrow k_c = k_p(RT)^{-\Delta n}$$

$$k_p = k_\chi P_T^{\Delta n} \leftrightarrow k_\chi = k_p P_T^{-\Delta n}$$

- Otras relaciones útiles:

$$P_i V = n_i R T$$

$$P_T = \sum_{i=1}^n P_i = P_1 + P_2 + \dots + P_n$$

$$P_i = \chi_i P_T$$

- Relación de Q y k_p con la temperatura. Ecuación de Van 't Hoff.

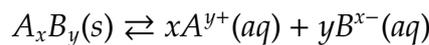
$$\Delta G_R = \Delta G^0 - RT \ln Q$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln k_p$$

$$k_p = e^{-\frac{\Delta G^0}{RT}}$$

$$\ln \left(\frac{k_{p2}}{k_{p1}} \right) = \frac{\Delta H^0}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = -\frac{\Delta H^0}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

- Producto de solubilidad general:

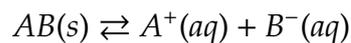


$$K_s = [A^{y+}] [B^{x-}] = (xs)^x (ys)^y = x^x y^y s^{x+y}$$

- La solubilidad es

$$s = \sqrt[x+y]{\frac{K_s}{x^x y^y}}$$

- Para sal de tipo AB:

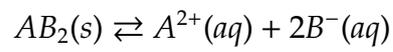


$$K_s = [A^+(aq)] [B^-(aq)] = s^2$$

y la solubilidad resulta

$$s = \sqrt{K_s}$$

- Para sal de tipo AB_2 :



$$K_s = [A^{2+}(aq)][B^{-}(aq)] = s(2s)^2 = 4s^3$$

con lo cual la solubilidad es

$$s = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}}$$