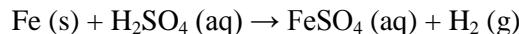


# EQUILIBRIO QUÍMICO

## El estado de equilibrio

Hasta el momento hemos trabajado con situaciones en las que, si introducíamos en un recipiente varios reactivos en las adecuadas condiciones, estos reaccionaban entre sí hasta la total desaparición de uno de ellos, mientras se iban produciendo los correspondientes productos de la reacción. Este tipo de reacciones se denominan reacciones irreversibles.

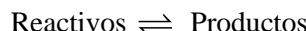
La reacción entre el hierro y el ácido sulfúrico es un ejemplo: cuando se agota uno de los dos reactivos finaliza la reacción.



Sin embargo, en la mayoría de las ocasiones, la conversión de reactivos en productos no es completa; llega un momento en el que parece que la reacción se detiene mientras que las concentraciones de los reactivos y productos permanecen constantes en el tiempo. Decimos que se ha alcanzado el **equilibrio químico**.

Este segundo tipo de reacciones se denominan **reacciones reversibles**: se producen en ambos sentidos. En éstas, los productos reaccionan entre sí regenerando de nuevo los reactivos; cuando los reactivos (y los productos) se consumen y forman a la misma velocidad se alcanza el estado de equilibrio químico.

Se representan mediante el signo  $\rightleftharpoons$  entre los dos miembros de la reacción:



Este es un estado de *equilibrio dinámico* al que se llega como consecuencia de la igualación de las velocidades con las que progresan las reacciones químicas en ambos sentidos. Los reactivos se transforman en productos a la misma velocidad a la que éstos lo hacen en reactivos.

Comprobación de que el equilibrio químico es dinámico.

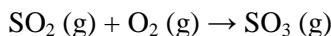
Si en un recipiente cerrado, en el que previamente se ha realizado el vacío, se introduce cierta cantidad de  $\text{NO}_2$  (gas de color rojizo) y se cierra, se observa como la coloración va debilitándose debido a la formación de  $\text{N}_2\text{O}_4$  (gas incoloro). Pasado cierto tiempo la coloración permanece invariable pareciendo como si la transformación de  $\text{NO}_2$  en  $\text{N}_2\text{O}_4$  se hubiese detenido. A partir de ese instante las cantidades de ambos gases presentes en el recipiente permanecen constantes.

En esas mismas condiciones, se prepara una mezcla de  $\text{N}_2\text{O}_4$  y  $\text{NO}_2$  cuya composición sea la alcanzada en el recipiente anterior utilizando para ello moléculas de  $\text{NO}_2$  marcadas en la que sus átomos de nitrógeno son del isótopo  $^{15}\text{N}$ . Se deja transcurrir un tiempo y se vuelve a analizar este último estado: se comprueba que las cantidades de los dos gases permanecen constantes pero se constata la presencia de moléculas de  $\text{N}_2\text{O}_4$  con algún átomo de  $^{15}\text{N}$ . La aparición de estas moléculas indica que en la mezcla que preparamos seguían produciéndose transformaciones, en caso contrario ninguna de las moléculas de  $\text{N}_2\text{O}_4$  analizadas contendrían átomos de  $^{15}\text{N}$  procedentes de moléculas de  $\text{NO}_2$  marcadas.

El que las cantidades de las sustancias permanezcan constantes y la aparición de moléculas de  $\text{NO}_2$  con átomos de  $^{15}\text{N}$  indican que la velocidad con la que el  $\text{N}_2\text{O}_4$  se transforma en  $\text{NO}_2$  es la misma con la que el  $\text{NO}_2$  se transforma en  $\text{N}_2\text{O}_4$  y que una vez alcanzadas las concentraciones finales las reacciones directas e inversas no se detienen sino que continúan produciéndose, estableciéndose un equilibrio dinámico:  $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2$

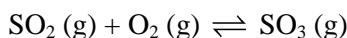
## La constante de equilibrio

La reacción que tiene lugar entre el  $\text{SO}_2$  y el oxígeno,  $\text{O}_2$  es una reacción reversible. Si en un recipiente se introduce cierta cantidad de ambos reactivos, elevamos la temperatura y la mantenemos constante, observamos como comienza la reacción entre ambos reactivos para formar trióxido de azufre,  $\text{SO}_3$



Según va disminuyendo la concentración de los reactivos lo hace la velocidad de la reacción directa; a su vez, el producto formado,  $\text{SO}_3$ , se va descomponiendo regenerando  $\text{SO}_2$  y  $\text{O}_2$ . La velocidad de esta reacción inversa aumentará según lo vaya haciendo la concentración de  $\text{SO}_3$ .

Al cabo de un cierto tiempo las velocidades con las que transcurren la reacción directa y la inversa se igualarán, haciendo que las concentraciones de productos y reactivos permanezcan constantes en el tiempo. En ese momento se habrá alcanzado el equilibrio químico:



Vamos a analizar experimentalmente cómo varían las cantidades de productos y reactivos a

lo largo de este proceso. Para ello, anotamos los resultados obtenidos al realizar varias experiencias en un recipiente de 1 litro, en el que introducimos conocidas cantidades de reactivos y/o productos, esperando el suficiente tiempo para que el sistema alcance el equilibrio, manteniendo la temperatura constante a 1000 K.

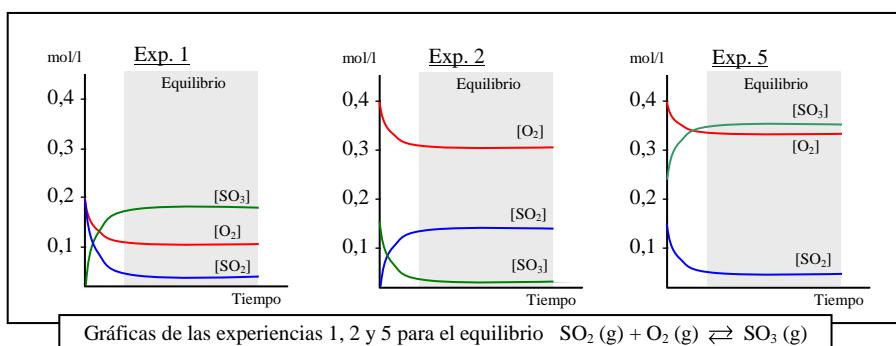
	Concentraciones iniciales en mol/litro			Concentraciones finales en mol/litro (Equilibrio)		
	[SO <sub>2</sub> ] <sub>0</sub>	[O <sub>2</sub> ] <sub>0</sub>	[SO <sub>3</sub> ] <sub>0</sub>	[SO <sub>2</sub> ] <sub>eq</sub>	[O <sub>2</sub> ] <sub>eq</sub>	[SO <sub>3</sub> ] <sub>eq</sub>
Exp. 1	0,2000	0,2000	-	0,0299	0,1150	0,1700
Exp. 2	0,1550	0,4500	-	0,0138	0,3794	0,1412
Exp. 3	-	-	0,2550	0,0639	0,0319	0,1911
Exp. 4	-	-	0,7350	0,1367	0,0684	0,5983
Exp. 5	0,1550	0,4500	0,2500	0,0354	0,3902	0,3696

Una vez alcanzado éste, se procede a determinar y anotar, las cantidades finales de reactivos y productos.

Como podemos observar, en todas las experiencias se ha producido un cambio en las concentraciones iniciales, lo que nos indica que se ha producido una reacción química.

En las dos primeras, a partir de SO<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>, se ha obtenido SO<sub>3</sub> hasta alcanzar el estado de equilibrio.

En la tercera y cuarta experiencia se ha producido la descomposición del SO<sub>3</sub> para regenerar SO<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> realizándose la reacción en sentido inverso. Mientras que en la experiencia 5 se han modificado las concentraciones de las tres sustancias hasta lograr, de nuevo, el estado final de equilibrio químico.



concentraciones iniciales de las sustancias.

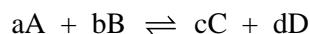
Aunque parece no existir ninguna relación entre ellas, y teniendo en cuenta los errores experimentales cometidos al determinar las concentraciones en cada experiencia, se comprueba que, en cada uno de las experiencias, el siguiente cociente es prácticamente constante:

$$\frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2 \cdot [\text{O}_2]} = \text{constante} = K = 280 \text{ l/mol}$$

El valor de K, para una determinada temperatura, es independiente de las concentraciones iniciales de reactivos o productos. En el caso de nuestras experiencias toma un valor de 280 litro/mol.

Para cualquier equilibrio, la relación entre las concentraciones de los reactivos y productos se denomina expresión de la constante de equilibrio y su valor, K, recibe el nombre de **constante de equilibrio**.

La expresión de esta constante K, que depende de la temperatura, para una reacción general indicada de la forma



es la siguiente:

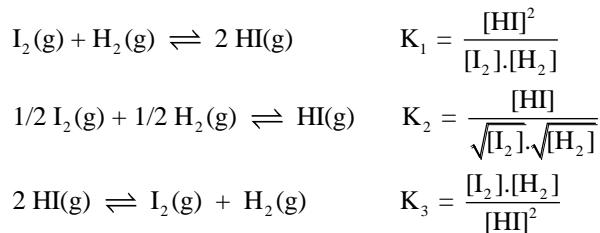
$$K = \frac{[\text{C}]^c \cdot [\text{D}]^d}{[\text{A}]^a \cdot [\text{B}]^b}$$

Siendo [A], [B], [C] y [D] las concentraciones molares de cada una de las sustancias en el momento del equilibrio y a, b, c y d los coeficientes estequiométricos de cada una de ellas en la ecuación química ajustada

Un sistema alcanza el equilibrio químico cuando el cociente entre las concentraciones de los productos de la reacción y la de los reactivos, cada una elevada a su correspondiente coeficiente estequiométrico tiene, a una determinada temperatura, un valor constante. Esta expresión se conoce como **ley de acción de masas (LAM)**

Debemos observar que la expresión de la constante de equilibrio, y por lo tanto su valor, va a

depender de la forma en que formulemos la ecuación química correspondiente. Para una reacción dada podremos escribir tantas expresiones de la constante de equilibrio como modos diferentes tengamos de ajustarla. Por ejemplo:



Evidentemente, existe una relación entre las distintas constantes  $K_1$ ,  $K_2$  y  $K_3$ .

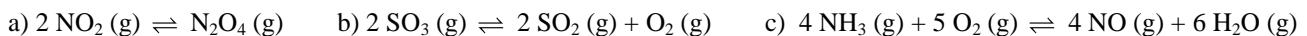
Se puede comprobar que:

$$K_2 = \sqrt{K_1} \quad \text{y} \quad K_3 = 1/K_1$$

Si invertimos el orden de los reactivos y productos en una reacción reversible, el valor de la nueva constante de equilibrio es igual al inverso de la constante del equilibrio original.

Por lo tanto, cuando escribamos el valor numérico de una constante de equilibrio, deberemos acompañarlo de la ecuación química a la que se refiere.

**EQ1.-** Escribe las expresiones de la constante  $k_c$  para los siguientes equilibrios:

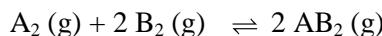


**EQ2.-** Si a una determinada temperatura  $k_c$  para el equilibrio  $3 \text{H}_2(\text{g}) + \text{N}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3(\text{g})$  es 100, indica el valor de  $k_c$  para el proceso  $\text{NH}_3(\text{g}) \rightleftharpoons \frac{3}{2} \text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{N}_2(\text{g})$  a esa misma temperatura. Sol: 0,1

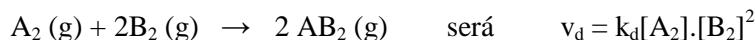
**EQ3.-** En un recipiente de 2 litros se hallan, en equilibrio a determinada temperatura, 4 g de  $\text{SO}_2(\text{g})$ , 4 g de  $\text{O}_2(\text{g})$  y 20 g de  $\text{SO}_3(\text{g})$ . Calcula, para esa temperatura el valor de  $k_c$  para el equilibrio de disociación:  $2 \text{SO}_3(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$  Sol:  $3,9 \cdot 10^{-3}$

## Cinética del equilibrio

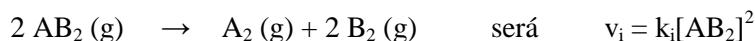
Vamos a estudiar, desde el punto de vista cinético, el siguiente equilibrio:



Si inicialmente disponíamos de  $\text{A}_2(\text{g})$  y  $\text{B}_2(\text{g})$ , irán reaccionando para formar  $\text{AB}_2(\text{g})$ . Si se trata de un proceso elemental la velocidad ( $v_d$ ) para la reacción directa:



Según se vaya formando  $\text{AB}_2(\text{g})$  se irá descomponiendo, al comienzo lentamente y a mayor velocidad conforme aumente su concentración. Al tratarse de un proceso elemental, la velocidad ( $v_i$ ) de la reacción inversa:



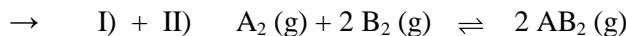
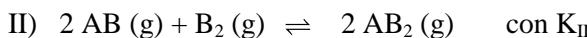
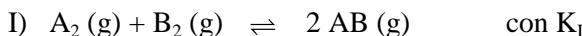
Como hemos comentado, el equilibrio químico se alcanzará cuando las velocidades de las reacciones directa e inversa sean iguales:

$$v_d = v_i \Rightarrow k_d [\text{A}_2].[\text{B}_2]^2 = k_i [\text{AB}_2]^2 \Rightarrow \frac{k_d}{k_i} = \frac{[\text{AB}_2]^2}{[\text{A}_2].[\text{B}_2]^2}$$

puesto que  $k_d$  y  $k_i$  son constantes para una determinada temperatura, su cociente también lo será:

$$\frac{k_d}{k_i} = K \Rightarrow K = \frac{[\text{AB}_2]^2}{[\text{A}_2].[\text{B}_2]^2}$$

Pero ¿y si el proceso estudiado tiene lugar en varias etapas? Supongamos que se desarrollase en dos pasos elementales:



$$K_I \cdot K_{II} = \frac{[\text{AB}]^2}{[\text{A}_2].[\text{B}_2]} \cdot \frac{[\text{AB}_2]^2}{[\text{AB}]^2.[\text{B}_2]} = \frac{[\text{AB}_2]^2}{[\text{A}_2].[\text{B}_2]^2} = K \quad \text{pues es el producto de dos constantes (}K_I \text{ y } K_{II}\text{)}$$

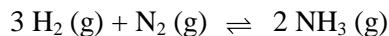
Llegándose al mismo resultado que si transcurriese en una sola etapa elemental.

Cuando una reacción puede expresarse como suma de varias, su constante de equilibrio queda determinada por el producto de las constantes de equilibrio de las reacciones originales.

## Relación entre $K_c$ , $K_p$ y $K_x$

Como la expresión de la constante de equilibrio es un cociente entre las concentraciones molares de reactivos y productos elevadas a los coeficientes estequiométricos correspondientes a la ecuación química ajustada, la indicaremos mediante la expresión  $K_c$ . Aunque sus unidades dependerán de la estequiometría del proceso analizado, habitualmente se indica sin unidades.

Sin embargo, cuando en el equilibrio intervienen sustancias gaseosas, es más conveniente describir la composición del mismo en función de las presiones parciales de las sustancias que lo componen. En este caso la constante la denotaremos mediante  $K_p$ . Por ejemplo, para el equilibrio:



las expresiones de las constantes de equilibrio referidas a concentraciones molares o a presiones parciales serán:

$$K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{H}_2]^3 \cdot [\text{N}_2]} \quad \text{y} \quad K_p = \frac{p_{\text{NH}_3}^2}{p_{\text{H}_2}^3 \cdot p_{\text{N}_2}}$$

Para un sistema general en equilibrio:  $aA(\text{g}) + bB(\text{g}) \rightleftharpoons cC(\text{g}) + dD(\text{g})$ , las constantes  $K_c$  y  $K_p$  se expresan:

$$K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad \text{y} \quad K_p = \frac{p_C^c \cdot p_D^d}{p_A^a \cdot p_B^b}$$

Los valores de ambas constantes se encuentran relacionados. Debemos recordar que, para un gas ideal, existe una relación entre su presión parcial y su concentración molar. Esto nos permitirá, conocida una de las dos constantes, averiguar el valor de la otra.

$$p_i \cdot V = n_i \cdot R \cdot T \rightarrow p_i = (n_i/V) \cdot R \cdot T \rightarrow p_i = M_i \cdot R \cdot T$$

siendo  $M$  la concentración molar, o molaridad, del correspondiente gas ideal.

Aplicando la expresión anterior a cada uno de los componentes de nuestro equilibrio general:

$$p_A = [A] \cdot R \cdot T; \quad p_B = [B] \cdot R \cdot T; \quad p_C = [C] \cdot R \cdot T; \quad p_D = [D] \cdot R \cdot T$$

como  $K_p = \frac{p_C^c \cdot p_D^d}{p_A^a \cdot p_B^b}$ , sustituyendo nos queda:

$$K_p = \frac{([C] \cdot R \cdot T)^c \cdot ([D] \cdot R \cdot T)^d}{([A] \cdot R \cdot T)^a \cdot ([B] \cdot R \cdot T)^b} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \frac{(R \cdot T)^c \cdot (R \cdot T)^d}{(R \cdot T)^a \cdot (R \cdot T)^b} = K_c \cdot (R \cdot T)^{(c+d)-(a+b)}$$

$$K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n}$$

en donde  $\Delta n = (c + d) - (a + b)$  es la diferencia entre los coeficientes estequiométricos de los productos y reactivos gaseosos en la ecuación química ajustada.

En aquellas reacciones en las que  $\Delta n$  sea cero, los valores de  $K_c$  y  $K_p$  serán iguales.

Para un sistema gaseoso, también podemos expresar la constante de equilibrio en función de las fracciones molares de sus componentes ( $X_i$ ), de la forma:

$$K_x = \frac{X_C^c \cdot X_D^d}{X_A^a \cdot X_B^b}$$

EQ4.- Recordando la definición de fracción molar ( $X$ ) de un componente gaseoso y la ley de Dalton para una mezcla de gases, trata de encontrar una relación entre  $K_x$  y  $K_p$ .

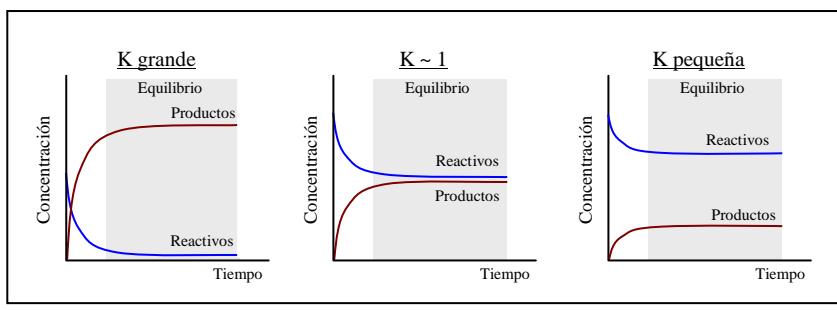
Sol:  $k_p = k_x \cdot p^{\Delta n}$

EQ5.- Determina el valor de  $K_c$  y  $K_p$  para el proceso  $2 \text{NO(g)} + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2(\text{g})$  si sabemos que, en un recipiente de 5 l y a 320 °C, se encontraban en equilibrio  $3,28 \cdot 10^{-3}$  moles de  $\text{NO}_2$ ,  $6,72 \cdot 10^{-3}$  moles de NO y  $8,36 \cdot 10^{-3}$  moles de  $\text{O}_2$ . Sol:  $k_p = 2,93$

## Significado del valor de la constante de equilibrio

El valor numérico de una  $K_c$  nos proporciona información sobre la extensión en la que una reacción química se lleva a cabo y de su rendimiento.

Los valores de las constantes pueden variar notablemente de unas reacciones a otras:



En el primer caso, el valor tan grande de la constante indica que, cuando se alcanza el equilibrio, las concentraciones de  $\text{H}_2(\text{g})$  y  $\text{Br}_2(\text{g})$  son muy pequeñas comparadas con la de  $\text{HBr(g)}$ . Decimos que el equilibrio se encuentra muy desplazado hacia la formación de productos o lo que es lo mismo, el rendimiento en la obtención de  $\text{HBr(g)}$  es muy grande.

Por el contrario, el valor de la  $K_c$  para el equilibrio de formación del monóxido de nitrógeno gas es extremadamente pequeña. Una vez alcanzado el equilibrio la concentración de  $\text{NO(g)}$  es muy pequeña en comparación con las de  $\text{N}_2(\text{g})$  y  $\text{O}_2(\text{g})$  lo que conlleva que, en la expresión de la constante, el denominador sea mucho mayor que el numerador y se obtenga una constante muy pequeña. Decimos que, en este caso, el equilibrio se encuentra muy poco desplazado hacia la formación del producto (está desplazado "hacia la izquierda"); el rendimiento en la obtención de  $\text{NO(g)}$  es bajo.

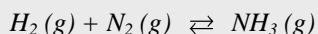
En resumen, la constante de equilibrio de una reacción química nos informa de en qué grado los reactivos, una vez alcanzado el equilibrio, se transforman en productos.

Un valor muy grande de la constante de equilibrio indica que el grado de conversión de reactivos en productos es muy elevado; la reacción directa progresó hasta casi agotar alguno de los reactivos.

Por el contrario, valores muy pequeños de la constante de equilibrio indican que el grado de conversión de reactivos a productos es muy bajo; la cantidad de productos obtenidos, una vez alcanzado el equilibrio, es muy pequeña comparada con la de los reactivos.

Para que, una vez alcanzado el equilibrio, las concentraciones de reactivos y productos sean significativas, las constantes no deben ser ni muy elevadas ni muy pequeñas.

**Ejercicio resuelto 1.-** En un recipiente de 25 litros, introducimos una mezcla de 2,5 moles de nitrógeno gas y 2,5 moles de hidrógeno gas. Una vez se establece correspondiente equilibrio, a 400 °C, se observa que se han formado 0,250 moles de amoniaco. Halla los valores de  $K_c$  y  $K_p$  a dicha temperatura si el equilibrio establecido es:



¿Cuál será la presión parcial de cada gas y la presión total de la mezcla en equilibrio?

Ajustamos la ecuación química correspondiente:  $3 \text{H}_2(\text{g}) + \text{N}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3(\text{g})$

Según la estequiométría de la reacción por cada 2 moles formados de amoniaco gas han reaccionado 3 moles de  $\text{H}_2$  y 1 mol de  $\text{N}_2(\text{g})$ , por lo tanto:

$$\text{Moles de H}_2 \text{ que han reaccionado: } 0,250 \text{ mol NH}_3 \cdot \frac{3 \text{ mol H}_2}{2 \text{ mol NH}_3} = 0,375 \text{ mol H}_2 \text{ reaccionan}$$

Moles de N<sub>2</sub> que han reaccionado: 0,250 mol NH<sub>3</sub>  $\frac{1 \text{ mol N}_2}{2 \text{ mol NH}_3} = 0,125 \text{ mol N}_2$

	3 H <sub>2</sub> (g)	+ N <sub>2</sub> (g)	$\rightleftharpoons$	2 NH <sub>3</sub> (g)
Mol inicial (n <sub>0</sub> )	2,5	2,5	-	
Variación en mol ( $\Delta n$ )	- 0,375	- 0,125	+ 0,250	
Mol Equilibrio (n <sub>eq</sub> )	2,125	2,375	0,250	
Molaridad Equilibrio	2,125 / 25	2,375 / 25	0,250 / 25	

Sustituyendo los valores obtenidos en la expresión de la constante de equilibrio:

$$K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{H}_2]^3 \cdot [\text{N}_2]} \rightarrow K_c = \frac{(0,250 \text{ mol / 25 l})^2}{(2,125 \text{ mol / 25 l})^3 \cdot (2,375 \text{ mol / 25 l})} = 1,714 \text{ mol}^{-2} \cdot \text{l}^2$$

Teniendo en cuenta la relación entre K<sub>c</sub> y K<sub>p</sub>:

$$K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n} \rightarrow K_p = 1,714 \text{ mol}^{-2} \cdot \text{l}^2 \cdot (0,082 \text{ atm} \cdot \text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 673 \text{ K})^{(2)-(1+3)} = 5,63 \cdot 10^{-4} \text{ atm}^{-2}$$

Presiones parciales de los componentes. Aplicando la ecuación de los gases ideales a cada uno de los presentes en el equilibrio:

$$p_{\text{H}_2} = [\text{H}_2] \cdot R \cdot T = 0,085 \cdot 0,082 \cdot 673 = 4,69 \text{ atm}$$

$$p_{\text{N}_2} = [\text{N}_2] \cdot R \cdot T = 0,095 \cdot 0,082 \cdot 673 = 5,24 \text{ atm}$$

$$p_{\text{NH}_3} = [\text{NH}_3] \cdot R \cdot T = 0,01 \cdot 0,082 \cdot 673 = 0,55 \text{ atm}$$

Y aplicando la ley de Dalton:

$$P_{\text{Total}} = p_{\text{H}_2} + p_{\text{N}_2} + p_{\text{NH}_3} = 4,69 \text{ atm} + 5,24 \text{ atm} + 0,55 \text{ atm} = 10,48 \text{ atm}$$

También podemos, conocida la constante de equilibrio, determinar la composición de un sistema cuando éste evoluciona partiendo de una determinada composición.

*Ejercicio resuelto 2.- A 2000 K el monóxido de nitrógeno gas se descompone en nitrógeno y oxígeno gases. Si en un recipiente se introduce una mezcla de 2 moles de NO (g) y 2 moles de O<sub>2</sub> (g) ¿cuál será la composición de la mezcla una vez alcanzado el equilibrio si, a 2000 K, la K<sub>c</sub> vale 1100?*

Ajustamos la ecuación química correspondiente: 2 NO (g)  $\rightleftharpoons$  N<sub>2</sub> (g) + O<sub>2</sub> (g)

La expresión de la constante para este equilibrio es:

$$K_c = \frac{[\text{N}_2] \cdot [\text{O}_2]}{[\text{NO}]^2} = 1100$$

Según la estequiometría de la reacción por cada 2 moles de NO (g) que se disocian se produce 1 mol de N<sub>2</sub> (g) y 1 mol de O<sub>2</sub> (g). Si para alcanzar el estado de equilibrio, se han tenido que disociar 2x moles de NO, se habrán producido x moles de N<sub>2</sub> y x moles de O<sub>2</sub>

	2NO (g)	$\rightleftharpoons$	N <sub>2</sub> (g)	+	O <sub>2</sub> (g)
Mol inicial (n <sub>0</sub> )	2,0	-	-	2,0	
Variación en mol ( $\Delta n$ )	- 2x		+ x		+ x
Mol Equilibrio (n <sub>eq</sub> )	2 - 2x		x		2 + x
Molaridad Equilibrio	(2 - 2x) / V		x / V		(2 + x) / V

Sustituyendo las diferentes expresiones en la de la constante de equilibrio:

$$K_c = \frac{[\text{N}_2] \cdot [\text{O}_2]}{[\text{NO}]^2} \Rightarrow 1100 = \frac{\left(\frac{x}{V}\right) \cdot \left(\frac{2+x}{V}\right)}{\left(\frac{2-2x}{V}\right)^2} \Rightarrow \begin{cases} x_1 = 1,027 \\ x_2 = 0,974 \end{cases}$$

De ambas soluciones sólo tiene significado la segunda de ellas (0,974 mol). Justifícalo.

Por lo tanto, cuando se establezca el equilibrio, las cantidades de las sustancias presentes serán:

$$n_{\text{NO}} = 0,052 \text{ mol}; \quad n_{\text{N}_2} = 0,974 \text{ mol}; \quad n_{\text{O}_2} = 2,974 \text{ mol}$$

*Ejercicio resuelto 3.- A 527 °C, introducimos cierta cantidad de HI (g) en un recipiente de 15 litros. Si en el momento de establecerse el equilibrio  $2 \text{HI} (g) \rightleftharpoons \text{H}_2 (g) + \text{I}_2 (g)$  la presión del recipiente es de 2 atm calcula la composición de la mezcla. A la temperatura de la experiencia la  $K_c$  vale 0,016*

Ajustamos la ecuación química  $2 \text{HI} (g) \rightleftharpoons \text{H}_2 (g) + \text{I}_2 (g)$

La expresión de la constante para este equilibrio es:

$$K_c = \frac{[\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]}{[\text{HI}]^2} = 0,016$$

Según la estequiometría de la reacción por cada 2 moles de HI (g) que se disocian se produce 1 mol de H<sub>2</sub> (g) y 1 mol de I<sub>2</sub> (g). Si para alcanzar el estado de equilibrio, se han disociado  $x$  moles de HI, se habrán producido  $x/2$  moles de H<sub>2</sub> y  $x/2$  moles de I<sub>2</sub>

	$2\text{HI} (g) \rightleftharpoons \text{H}_2 (g) + \text{I}_2 (g)$		
Mol inicial ( $n_0$ )	$n$	-	-
Variación en mol ( $\Delta n$ )	$-x$	$+x/2$	$+x/2$
Mol Equilibrio ( $n_{eq}$ )	$n-x$	$x/2$	$x/2$
Molaridad Equilibrio	$(n-x)/15$	$(x/2)/15$	$(x/2)/15$

En el momento de alcanzarse el equilibrio el número total de moles presentes es:

$$n_{total} = n_{HI} + n_{H_2} + n_{I_2} = n - x + x/2 + x/2 = n$$

Aplicando la ecuación de los gases ideales:  $p \cdot V = n_{total} \cdot R \cdot T \rightarrow$

$$n_{total} = \frac{2 \text{ atm} \cdot 15 \text{ litros}}{0,082 \text{ atm.l.mol}^{-1}\text{K}^{-1} \cdot 800\text{K}} = 0,475 \text{ mol} = n$$

Si sustituimos este valor de  $n$  en la constante de equilibrio:

$$K_c = \frac{[\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]}{[\text{HI}]^2} = 0,016 \rightarrow \frac{((x/2)/15) \cdot ((x/2)/15)}{((0,475-x)/15)^2} = 0,016 \rightarrow \begin{cases} x_1 = -0,161 \text{ (sin sentido)} \\ x_2 = 0,096 \end{cases}$$

Los moles de cada sustancia en el equilibrio serán:

$$n_{HI} = 0,475 - 0,096 = 0,379 \text{ mol}; \quad n_{H_2} = n_{I_2} = 0,096/2 = 0,048 \text{ mol};$$

Que equivalen a las siguientes masas:

$$m_{HI} = 0,379 \text{ mol} \cdot \frac{128 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 48,512 \text{ g}; \quad m_{H_2} = 0,048 \text{ mol} \cdot \frac{2 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 0,096 \text{ g} \quad y \quad m_{I_2} = 0,048 \text{ mol} \cdot \frac{254 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 12,192 \text{ g}$$

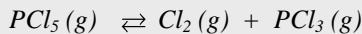
Cuando en una reacción se descompone una sustancia, es frecuente informar de la intensidad de la misma mediante el **grado de disociación ( $\alpha$ )**

$$\alpha = \frac{\text{cantidad de sustancia que se disocia}}{\text{cantidad de sustancia inicial}}; \text{frecuentemente se da el \% de disociación} = \alpha \cdot 100$$

$$0 < \alpha < 1 \quad y \quad 0 \% < \text{porcentaje de disociación} < 100 \%.$$

Un valor de  $\alpha$  próximo a 1 indica que el equilibrio de disociación de una sustancia se encuentra muy desplazado “hacia la derecha” y coincidirá con valores elevados de la constante de equilibrio.

*Ejercicio resuelto 4.- En un recipiente de 5 litros, introducimos una mezcla de 3,0 moles de PCl<sub>5</sub> (g) y 1,0 mol de PCl<sub>3</sub> (g). Elevamos la temperatura hasta los 250 °C y se establece el equilibrio:*



Si la  $K_c$  para esta reacción a la temperatura indicada es 0,042, calcula:

- Las masas de cada uno de los gases de la mezcla presentes en el momento del equilibrio
- El grado de disociación del PCl<sub>5</sub> (g) en este caso

Ajustamos la ecuación química correspondiente:  $\text{PCl}_5 (\text{g}) \rightleftharpoons \text{Cl}_2 (\text{g}) + \text{PCl}_3 (\text{g})$  (se encontraba ajustada)

La expresión de la constante para este equilibrio es:

$$K_c = \frac{[PCl_3].[Cl_2]}{[PCl_5]}$$

Según la estequiométría de la reacción por cada mol de  $PCl_5$  (g) que se disocia se produce un mol de  $PCl_3$  (g) y un mol de cloro gas. Si para alcanzar el estado de equilibrio, se han tenido que disociar  $x$  moles de  $PCl_5$ , se habrán producido  $x$  moles de  $PCl_3$  y  $x$  moles de  $Cl_2$

	$PCl_5(g)$	$\rightleftharpoons$	$Cl_2(g)$	$+$	$PCl_3(g)$
Mol inicial ( $n_0$ )	3,0		-		1,0
Variación en mol ( $\Delta n$ )	-x		+x		+x
Mol Equilibrio ( $n_{eq}$ )	3-x		x		1+x
Molaridad Equilibrio	$(3-x)/5$		$x/5$		$(1+x)/5$

Sustituyendo las diferentes expresiones en la de la constante de equilibrio:

$$K_c = \frac{[PCl_3].[Cl_2]}{[PCl_5]} \Rightarrow 0,042 = \frac{\frac{1+x}{5} \cdot \frac{x}{5}}{\frac{3-x}{5}} \Rightarrow \begin{cases} x_1 = -1,603 \\ x_2 = 0,393 \end{cases}$$

De ambas soluciones sólo tiene significado la segunda de ellas (0,393 mol). Por lo tanto, cuando se establezca el equilibrio, las cantidades de las sustancias presentes serán:

$$n(PCl_5) = 3 - 0,393 = 2,607 \text{ mol}$$

$$n(Cl_2) = 0,393 \text{ mol}$$

$$n(PCl_3) = 1 + 0,393 = 1,393 \text{ mol}$$

b) El grado de disociación del  $PCl_5$  (g) será el cociente entre los moles disociados (0,393 mol) y los que había inicialmente (3 mol):

$$\alpha = \frac{n^o \text{ moles disociados}}{n^o \text{ moles iniciales}} = \frac{0,393 \text{ mol}}{3 \text{ mol}} = 0,131 \rightarrow 13,1 \% \text{ disociados}$$

### Relación entre el grado de disociación y la constante de equilibrio

*Ejercicio resuelto 5.- Establece la relación entre  $\alpha$  y  $K_c$  para el equilibrio:*



Como el grado de disociación ( $\alpha$ ) es el tanto por uno disociado:

	$N_2O_4(g)$	$\rightleftharpoons$	$2 NO_2(g)$
Para 1 mol inicial ( $n_0$ )	1		-
Variación en mol ( $\Delta n$ )	- $\alpha$		+2. $\alpha$
Mol Equilibrio ( $n_{eq}$ )	1 - $\alpha$		2. $\alpha$
Molaridad Equilibrio	$(1 - \alpha)/V$		$2. \alpha / V$
Para $n$ moles iniciales	$n$		-
Variación en mol ( $\Delta n$ )	$-n. \alpha$		+2. $n. \alpha$
Mol Equilibrio ( $n_{eq}$ )	$n - n \alpha = n(1 - \alpha)$		$2. n. \alpha$
Molaridad Equilibrio	$(1 - \alpha). n/V$		$2. \alpha. n/V$

Si denominamos como  $C$  ( $[N_2O_4]$  inicial) a  $n/V$ , sustituyendo en la expresión de la constante de equilibrio:

$$K_c = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]} \Rightarrow K_c = \frac{\left(\frac{2.\alpha.n}{V}\right)^2}{\frac{n(1-\alpha)}{V}} = \frac{4.\alpha^2 \left(\frac{n}{V}\right)^2}{\frac{n}{V}(1-\alpha)} = \frac{4.\alpha^2.C^2}{(1-\alpha).C} \Rightarrow K_c = \frac{4.\alpha^2.C}{(1-\alpha)}$$

En general, para un equilibrio del tipo  $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$

	$aA$	$+$	$bB$	$\rightleftharpoons$	$cC$	$+$	$dD$
$n_0$	$n_a$		$n_b$		—		—
$\Delta n$	$-ax$		$-bx$		$+cx$		$+dx$
$n_{eq}$	$n_a - ax$		$n_b - bx$		$cx$		$dx$
$[ ]_{eq}$	$(n_a - ax)/V$		$(n_b - bx)/V$		$cx/V$		$dx/V$

EQ6.- Relaciona  $K_c$  y  $\alpha$  para los equilibrios de disociación a)  $2 \text{ HI (g)} \rightleftharpoons \text{I}_2 \text{ (g)} + \text{H}_2 \text{ (g)}$  b)  $2 \text{ SO}_3 \text{ (g)} \rightleftharpoons 2 \text{ SO}_2 \text{ (g)} + \text{O}_2 \text{ (g)}$

EQ7.- Se colocan 104 g de HCl (g) y 2 g de H<sub>2</sub> (g) en un recipiente de 2 litros. Cuando, a cierta temperatura, se establece el equilibrio de disociación del HCl encontramos 47,5 g de este compuesto. Calcula el valor de la constante  $k_c$  para el equilibrio:  $2 \text{ HCl (g)} \rightleftharpoons \text{H}_2 \text{ (g)} + \text{Cl}_2 \text{ (g)}$  Sol: 0,814

EQ8.- En un recipiente de 5 litros, a 950 K, se introducen 0,45 mol de CO<sub>2</sub> y 0,35 mol de H<sub>2</sub>. Calcula la presión de cada componente y la total de la mezcla cuando se alcance el equilibrio  $\text{CO}_2 \text{ (g)} + \text{H}_2 \text{ (g)} \rightleftharpoons \text{CO} \text{ (g)} + \text{H}_2\text{O} \text{ (g)}$  si conocemos que su  $K_p$  vale 1,38. Sol: 3,74; 2,18; 3,27 y  $p_T = 12,46 \text{ atm}$

EQ9.- A determinada temperatura, el NO se descompone según el proceso:  $\text{NO (g)} \rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{N}_2 \text{ (g)} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \text{ (g)}$ . Si en un recipiente de 2 litros se introducen 0,2 mol de NO ¿cuál será la composición del sistema al alcanzarse el equilibrio, si en esas condiciones el NO se encuentra disociado en un 98 %? Determina la  $k_c$  para este equilibrio. Sol:  $K = 24,5$

EQ10.- En un matraz de 0,5 litros se introduce 1 mol de cloruro de nitrosilo (NOCl) y se calienta a 500 °C. Calcula el grado de disociación de ese compuesto, a dicha temperatura, si la constante para el equilibrio,  $k_c$ ,  $2 \text{ NOCl (g)} \rightleftharpoons \text{Cl}_2 \text{ (g)} + 2 \text{ NO (g)}$  tiene un valor de 0,008. Sol\*: (e3g) 17,6 %

EQ11.- Calcula el valor de  $k_c$  para el equilibrio de disociación del PCl<sub>5</sub> (g) en PCl<sub>3</sub> (g) y Cl<sub>2</sub> (g), sabiendo que, si en un recipiente de 1 litro, donde previamente hemos realizado el vacío, introducimos 6 g de PCl<sub>5</sub> y elevamos la temperatura a 250 °C, la presión total ejercida por los gases una vez alcanzado el equilibrio es de 2 atm. Sol: 0,03

## Cociente de equilibrio

Partiendo de unas condiciones cualesquiera de los reactivos y/o productos, el **cociente de reacción** nos va a permitir, comparándolo con la constante de equilibrio, conocer si el sistema por ellas determinado, se encuentra o no en equilibrio.

El cociente de reacción (**Q**), es el cociente entre las concentraciones molares de los reactivos y productos, en las condiciones en las que inicialmente se encuentre el sistema a estudiar, elevadas cada una de ellas a sus correspondientes coeficientes estequiométricos. Para la reacción:

$$a \text{ A (g)} + b \text{ B (g)} \rightleftharpoons c \text{ C (g)} + d \text{ D (g)} \quad \text{será: } Q = \frac{[\text{C}]_0^c \cdot [\text{D}]_0^d}{[\text{A}]_0^a \cdot [\text{B}]_0^b}$$

Si  $Q \neq K_c$ , el sistema evolucionará de manera que las concentraciones de reactivos y productos alcancen las condiciones de equilibrio químico.

- Si  $Q > K_c$  el sistema no se encuentra en equilibrio y evolucionará de manera que disminuyan las concentraciones de los productos aumentándose, simultáneamente, las de los reactivos. El sistema se desplazará hacia la formación de reactivos ("hacia la izquierda"). De esta manera, el valor de  $Q$  irá disminuyendo hasta igualarse a  $K_c$ .

- Si  $Q < K_c$  el sistema se desplazará hacia la formación de productos ("hacia la derecha"). De esta forma aumentarán las concentraciones de productos reduciendo las de los reactivos; se irá incrementando el valor de  $Q$  hasta igualarlo con  $K_c$ .

Cuando ...	El sistema...	Se desplaza ...
$Q = K_c$	Se halla en equilibrio	No evoluciona
$Q > K_c$	No se encuentra en equilibrio	Productos → Reactivos
$Q < K_c$	No está en equilibrio	Reactivos → Productos

*Ejercicio resuelto 6.- A 375 K el bromuro de nitrosilo (NOBr) se descompone en monóxido de nitrógeno y bromo (ambos gases). Si en un recipiente de 20 litros, a dicha temperatura, se introduce una mezcla de 2 moles de NOBr (g), 1 mol de NO (g) y 2 moles de Br<sub>2</sub> (g) ¿se encontrará el sistema en equilibrio? En caso de no estarlo, justifica hacia dónde se desplazará.*

*¿Cuáles serán las concentraciones de las sustancias de la mezcla gaseosa cuando se alcance el equilibrio?*

*El valor de K<sub>c</sub> a 375 K, es de 1,96*



Para conocer si la mezcla de gases se encuentra en equilibrio en esas condiciones, deberemos averiguar el valor de Q. La expresión de Q para este equilibrio es:

$$Q = \frac{[\text{NO}]^2 \cdot [\text{Br}_2]}{[\text{NOBr}]^2}$$

Sustituyendo los valores de las concentraciones de las diferentes sustancias en las condiciones iniciales:

$$Q = \frac{(1/20)^2 \cdot (2/20)}{(2/20)^2} = 0,025 \Rightarrow Q(0,025) < K(1,96)$$

El sistema no se encuentra en equilibrio ( $Q \neq K_c$ ) y evolucionará de modo que se aumente la concentración de productos a la vez que se disminuye la de los reactivos (se desplazará hacia formación de NO (g) y Br<sub>2</sub> (g)). La reacción directa se producirá en mayor extensión que la inversa.

Si denominamos por x el número de moles de NOBr (g) que se disociarán:

	$2 \text{NOBr} (\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO} (\text{g}) + \text{Br}_2 (\text{g})$		
Mol inicial ( $n_0$ )	2,0	1,0	2,0
Variación en mol ( $\Delta n$ )	-x	+x	+x/2
Mol Equilibrio ( $n_{eq}$ )	2-x	1+x	2+x/2
Molaridad Equilibrio	(2-x)/20	(1+x)/20	(2+x/2)/20

Sustituyendo las diferentes expresiones en la constante de equilibrio:

$$K_c = \frac{[\text{NO}]^2 \cdot [\text{Br}_2]}{[\text{NOBr}]^2} \Rightarrow 1,96 = \frac{\left(\frac{1+x}{20}\right)^2 \cdot \left(\frac{2+x/2}{20}\right)}{\left(\frac{2-x}{20}\right)^2} \xrightarrow{\text{Ec. 2º grado}} \begin{cases} x_1 = 1,377 \\ x_2 = 3,32 \end{cases}$$

De ambas soluciones sólo tiene significado, en estas condiciones, la primera de ellas (1,377 mol).

Por lo tanto, cuando se restablezca el equilibrio, las cantidades de las sustancias presentes en la mezcla serán:

$$n_{\text{NOBr}} = 2 \text{ mol} - 1,377 \text{ mol} = 0,623 \text{ mol}$$

$$n_{\text{NO}} = 1 \text{ mol} + 1,377 \text{ mol} = 2,377 \text{ mol}$$

$$n_{\text{Br}_2} = 2 \text{ mol} + 1,377/2 \text{ mol} = 2,6885 \text{ mol}$$

EQ12.- Razona si en las condiciones indicadas en la tabla de las experiencias 1 y 2 el sistema



se encuentra en equilibrio, sabiendo que su  $K_c$  es 19,2. Caso de no estarlo, justifica hacia donde evolucionará.

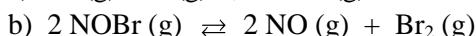
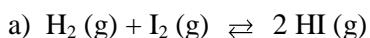
	[A]	[B]	[AB <sub>2</sub> ]
Exp. 1	0,15	0,25	0,18
Exp. 2	0,25	0,50	0,25

EQ13.- En un recipiente de 5 litros se introducen 0,8 mol de HI, 0,4 mol de H<sub>2</sub> y 0,4 mol de I<sub>2</sub>. Se eleva la temperatura hasta los 500 °C estableciéndose el equilibrio  $2 \text{HI} (\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2 (\text{g}) + \text{I}_2 (\text{g})$ . Si a dicha temperatura  $K_c$  vale  $2,2 \cdot 10^{-2}$  ¿Se encuentra el sistema en equilibrio? De no ser así, ¿Cuál será la composición del mismo cuando se alcance? Sol: 0,2468 M y 0,0366 M

## Equilibrios heterogéneos

Hasta ahora todos los equilibrios que se han estudiado han sido homogéneos; los reactivos y productos se encontraban en la misma fase.

Por ejemplo, equilibrios entre sustancias en fase gaseosa:



También entre sustancias que se encuentran en disolución:

- $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq}) + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
- $\text{NH}_4\text{OH}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$

Sin embargo, hay otros equilibrios en los que reactivos y productos se encuentran en fases diferentes: son los denominados **equilibrios heterogéneos**.

Son heterogéneos los equilibrios:

- $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$
- $3\text{Fe}(\text{s}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) + 4\text{H}_2(\text{g})$
- $\text{AgCl}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$

Si aplicamos la ley de acción de masas (LAM) a uno de estos equilibrios, como por ejemplo:



obtenemos una expresión para su constante de equilibrio

$$K_c^1 = \frac{[\text{Hg}]^2 \cdot [\text{O}_2]}{[\text{HgO}]^2}$$

sin embargo, experimentalmente, se observa que la concentración de  $\text{O}_2(\text{g})$  en el equilibrio, es independiente de la cantidad las otras sustancias (mientras las haya) presentes en el mismo. Esto se debe a que las concentraciones de los sólidos o líquidos puros no dependen de la cantidad de sustancia existente; para una determinada temperatura, las concentraciones o presiones parciales de sólidos o líquidos puros son constantes y, por lo tanto, las podemos englobar en la constante de equilibrio.

En nuestro ejemplo:

$$K_c^1 = \frac{[\text{Hg}]^2 \cdot [\text{O}_2]}{[\text{HgO}]^2} \rightarrow \text{como } [\text{Hg}] \text{ y } [\text{HgO}] \text{ son constantes } K_c^1 \cdot [\text{Hg}]^2 \cdot [\text{HgO}]^2 = [\text{O}_2] = K_c$$

$$K_c = [\text{O}_2] \quad \text{y} \quad K_p = p_{\text{O}_2}$$

La concentración de  $\text{O}_2(\text{g})$ , o su presión parcial, será la misma, a una temperatura determinada, aunque las cantidades de  $\text{HgO}(\text{s})$  y  $\text{Hg}(\text{l})$  sean diferentes.

En la expresión de la constante para un equilibrio heterogéneo, sólo aparecerán aquellas sustancias cuya concentración o presión parcial pueda variar lo largo del proceso que lleva al equilibrio.

*Ejercicio resuelto 7.- Escribe las expresiones de las  $K_c$  y  $K_p$  para los equilibrios:*

- $\text{P}_4(\text{s}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{l})$
- $\text{PbS}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PbO}(\text{s}) + \text{SO}_2(\text{g})$

En primer lugar ajustaremos las ecuaciones químicas:

- $\text{P}_4(\text{s}) + 6\text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 4\text{PCl}_3(\text{l})$
- $2\text{PbS}(\text{s}) + 3\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{PbO}(\text{s}) + 2\text{SO}_2(\text{g})$

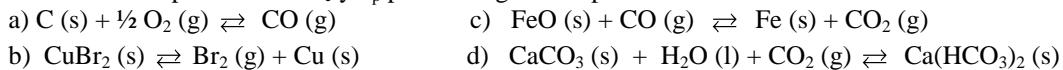
a) Las expresiones de las constantes para el primer equilibrio serán:

$$K_c = \frac{1}{[\text{Cl}_2]^6} \quad \text{y} \quad K_p = \frac{1}{p_{\text{Cl}_2}^6}$$

b) y para el segundo equilibrio:

$$K_c = \frac{[\text{SO}_2]^2}{[\text{O}_2]^3} \quad \text{y} \quad K_p = \frac{p_{\text{SO}_2}^2}{p_{\text{O}_2}^3}$$

EQ14.- Escribe las expresiones de  $K_c$  y  $K_p$  para los siguientes procesos:



EQ15.- A 1024 °C la  $K_p$  para el equilibrio  $4 CuO(s) \rightleftharpoons 2 Cu_2O(s) + O_2(g)$  tiene un valor de 0,49 atm. En un recipiente de 2 litros, en donde se ha hecho el vacío, se introducen 159 g de CuO. Calcula la concentración de oxígeno cuando, a la temperatura indicada, se alcance el equilibrio. ¿Qué masa de CuO quedará en estado sólido? Sol: 0,0046 M; 156 g

EQ16.- A 300 K, se introducen 6,53 g de  $NH_4HS$  (hidrogenosulfuro de amonio) en un recipiente de 4 litros, en el que se ha hecho previamente el vacío, alcanzándose el equilibrio  $NH_4HS(s) \rightleftharpoons NH_3(g) + H_2S(g)$ . Si la presión total en ese momento es de 570 mm Hg, halla: a) el valor de las constantes  $K_p$  y  $K_c$  y b) el porcentaje de  $NH_4HS$  que se ha descompuesto. Sol: 0,141; 47,66 %

## Modificaciones del estado de equilibrio. Principio de Le Chatelier.

Una vez se ha establecido el estado de equilibrio, las concentraciones, o presiones parciales, de los reactivos y productos permanecen inalterables a lo largo del tiempo. Estas concentraciones dependen de la temperatura y de las condiciones iniciales de las sustancias implicadas.

Sin embargo, una alteración en las condiciones que establecen el estado de equilibrio dará lugar a una evolución del mismo.

Cuando a un sistema químico, que permanecía en equilibrio, se le somete a una perturbación evoluciona espontáneamente hasta que logra otro estado de equilibrio caracterizado por unas nuevas concentraciones de reactivos y productos.

Estas perturbaciones pueden consistir en:

- Adicción o eliminación de alguna de las sustancias presentes en el equilibrio
- Cambios en la presión y volumen del recipiente
- Variación de la temperatura

El químico francés Henry Le Chatelier (1850–1936) estudió estas modificaciones y enunció el principio que lleva su nombre:

### Principio de Le Chatelier:

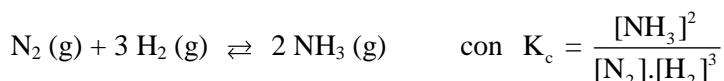
“Cuando se modifica alguna de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema éste evolucionará desplazándose en el sentido que contrarreste el efecto producido por dicha alteración”

Este principio puede servirnos para analizar cualitativamente de qué manera reacciona un sistema que se encontraba en equilibrio al ser sometido a una perturbación exterior.

En otras ocasiones será el estudio de la constante de equilibrio del sistema quien nos permita analizar cuantitativamente las respuestas de dicho sistema a las modificaciones sufridas.

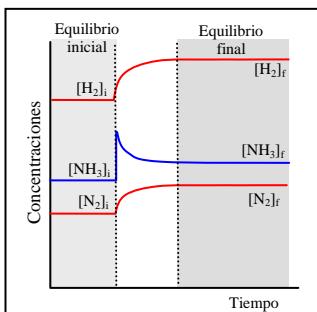
### Efecto de la adición o eliminación de las especies presentes en el equilibrio.

Para analizar el comportamiento del sistema ante la variación en la concentración de una especie reaccionante, vamos a estudiar el sistema en equilibrio siguiente:

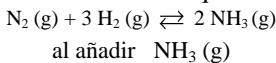


- Supongamos que aumentamos la concentración de  $N_2(g)$ . Según el principio de Le Chatelier el sistema contrarrestará este cambio consumiendo  $N_2(g)$ , y por lo tanto  $H_2(g)$ , produciendo  $NH_3(g)$  hasta lograr alcanzar un nuevo estado de equilibrio. El equilibrio se desplazará hacia la producción de producto (“hacia la derecha”)

Si, por el contrario, aumentamos la concentración de amoniaco, el sistema evolucionará en el sentido de tratar de reducirla, para lo que se desplazará hacia la producción de reactivos (“hacia la izquierda”) hasta lograr un nuevo equilibrio (figura)



Modificación del equilibrio



- También, a partir del cociente de equilibrio ( $Q$ ) podemos analizar ambas situaciones.

Un aumento en  $[\text{N}_2]$  produce que  $Q$  en esa situación resulte menor que  $K_c$ . Para volver a restablecer el equilibrio el sistema deberá disminuir el denominador (reducir las  $[\text{N}_2]$  y  $[\text{H}_2]$ ) a la vez que aumentar el numerador (la  $[\text{NH}_3]$ )

Si es la  $[\text{NH}_3]$  la que aumenta (figura), hará que  $Q > K_c$ . Para restablecer de nuevo el estado de equilibrio deberá disminuir el numerador en  $Q$  y aumentar el denominador; se conseguirá incrementando las  $[\text{N}_2]$  y  $[\text{H}_2]$  y reduciendo la  $[\text{NH}_3]$ .

En general para un sistema:

Reactivos ⇌ Productos	
Cambio en el sistema:	Evolución del sistema:
Si $\uparrow$ [Productos] o $\downarrow$ [Reactivos] $\Rightarrow Q > K_c$	Productos → Reactivos
Si $\uparrow$ [Reactivos] o $\downarrow$ [Productos] $\Rightarrow Q < K_c$	Reactivos → Productos

### Cambios en la presión o volumen del recipiente.

A diferencia de los sólidos y los líquidos, que son prácticamente incompresibles, los gases modifican su volumen si se producen cambios en la presión que se les ejerce. En estas sustancias la presión y el volumen son inversamente proporcionales mientras que la presión y la concentración molar lo son directamente:

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow p = \frac{n}{V} \cdot R \cdot T \Rightarrow p = M \cdot R \cdot T$$

Una variación de volumen afectará a la presión y a la concentración ( $n/V$ ) de las sustancias gaseosas en equilibrio.

Analicemos cómo afecta a nuestro equilibrio un aumento de presión mediante la disminución del volumen del recipiente.

- Aplicando el principio de Le Chatelier.

Al aumentar la presión mediante la disminución del volumen aumentará la concentración de las sustancias (crecerá el número de partículas por unidad de volumen). El equilibrio tratará de reducir este incremento desplazándose en el sentido de donde menos partículas se produzcan: hacia la formación  $\text{NH}_3$ ; por cada dos moléculas de amoniaco que se formen habrán reaccionado cuatro de los reactivos, con la consiguiente disminución del número de partículas totales.

Si, por el contrario, disminuimos la presión, aumentando el volumen del recipiente, el sistema tratará de compensar la reducción del número de partículas por unidad de volumen desplazándose en el sentido en el que se formen mayor número de moles de sustancias gaseosas; en nuestro caso hacia la formación reactivos de manera que por cada 2 moléculas de  $\text{NH}_3$  que se consumen se obtienen 4 moléculas (3 de  $\text{H}_2$  y 1 de  $\text{N}_2$ )

- Análisis de la situación a través del cociente de reacción.

Si aumentamos la presión, reduciendo el volumen, el valor de  $Q$  disminuirá ( $Q < K_c$ ). Para que el cociente de reacción vuelva a igualarse con la constante deberá aumentar, lo que se conseguirá incrementando el numerador ( $\uparrow [\text{NH}_3]$ ) y disminuyendo el denominador ( $\downarrow$  [Reactivos])

$$Q = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2] \cdot [\text{H}_2]^3} = \frac{\left(\frac{n_{\text{NH}_3}}{V}\right)^2}{\left(\frac{n_{\text{N}_2}}{V}\right) \cdot \left(\frac{n_{\text{H}_2}}{V}\right)^3} = \frac{n_{\text{NH}_3}^2}{n_{\text{N}_2} \cdot n_{\text{H}_2}^3} \cdot V^2$$

En el caso de disminuir la presión del sistema aumentando su volumen la nueva situación hará que  $Q > K$ . Para que se alcance de nuevo el equilibrio deberá disminuir la concentración de  $\text{NH}_3$  y aumentar la de  $\text{N}_2$  y  $\text{H}_2$

En general:

Reactivos ⇌ Productos	
Cambio en el sistema:	Evolución del sistema:
Aumento la P mediante la disminución del V	Hacia donde menos moles gaseosos se produzcan
Disminución de la P por un aumento de V	Hacia donde más moles de gas se obtengan

¿Qué sucedería si el número de moléculas (o el de moles) fuese el mismo en los dos miembros de la ecuación química estudiada?

### Variación en la temperatura.

Suministrando calor al sistema o extrayéndolo podemos aumentar o disminuir su temperatura.

Como hemos visto, el estado de equilibrio de un sistema viene regulado por el valor de su constante, cuyo valor numérico depende de la temperatura.

Si a un sistema en equilibrio le modificamos la temperatura, variará el valor de su K y éste dejará de estar en equilibrio; reactivos y productos evolucionarán tratando de alcanzar un nuevo estado de equilibrio.

Para conocer de qué manera la temperatura va a afectar a un equilibrio es necesario conocer si la reacción objeto de estudio es exotérmica ( $\Delta H < 0$ ) o endotérmica ( $\Delta H > 0$ ).

Consideramos, nuevamente, el equilibrio de la síntesis del amoniaco cuya reacción directa es exotérmica (por lo tanto la reacción inversa será endotérmica y con la misma variación de entalpía en valor absoluto):



¿Qué sucede si, a presión constante, proporcionamos calor al sistema logrando un incremento de su temperatura?

- Según el principio de Le Chatelier, el sistema evolucionará tratando de contrarrestar el efecto producido. Absorberá parte del calor suministrado, tratando de neutralizar el incremento de temperatura, para lo cual deberá desplazarse en el sentido de la reacción endotérmica; en nuestro caso hacia la formación de nitrógeno e hidrógeno gases.

- Estudio de la situación mediante la K. La variación de la constante de equilibrio con la temperatura viene expresada mediante la ecuación de Van't Hoff. A partir de ella podemos comprobar que, en una reacción endotérmica ( $\Delta H > 0$ ) la constante aumenta al hacerlo la temperatura mientras que si la reacción es exotérmica un aumento de la temperatura conlleva una disminución de la K.

Ecuación de Van't Hoff:

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H_R^0}{R} \cdot \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\text{Si } T_2 > T_1 \text{ con } \Delta H_R^0 > 0 \\ \Rightarrow K_2 > K_1$$

En nuestro caso al aumentar la temperatura la constante disminuirá haciendo que  $Q > K$ . El sistema evolucionará tratando de reducir Q y para que esto ocurra, deberá disminuir  $[\text{NH}_3]$  y aumentar las  $[\text{N}_2]$  y  $[\text{H}_2]$

Una disminución en la temperatura del sistema estudiado, provocará evoluciones contrarias a las comentadas.

Reactivos $\rightleftharpoons$ Productos	
Cambio en el sistema:	Evolución del sistema:
Aumento de la temperatura	En el sentido de la reacción endotérmica
Disminución de la temperatura	En el sentido de la reacción exotérmica

**Ejercicio resuelto 8.- Razóna cómo afectará al equilibrio de una mezcla gaseosa la adición de un gas inerte, si ésta se realiza: a) a volumen constante y b) a presión constante.**

a) Al introducir, sin modificar el volumen del recipiente, un gas que no reacciona con ninguna de las sustancias que componen un sistema en equilibrio, se incrementará la presión total de éste pero no lo harán las presiones parciales (ni las concentraciones) de los gases inicialmente presentes. Al no hacerlo éstas, Q (que será igual a K) no variará, por lo que la adición del gas inerte no tendrá ningún efecto sobre el equilibrio.

b) El añadir un gas inerte, manteniendo la presión constante, conlleva un aumento de volumen del recipiente. Las concentraciones (y presiones parciales) de las sustancias reaccionantes se verán modificadas. Para conocer la evolución del sistema sobre el que estamos actuando tendríamos que aplicar los criterios de desplazamiento estudiados en los apartados anteriores.

Ejercicio resuelto 9.- Al analizar una mezcla en equilibrio en un recipiente de 7,5 litros, a determinada temperatura, se obtuvieron las siguientes cantidades: 8,556 g de  $NO_2(g)$ , 75,904 g de  $SO_2(g)$ , 24,42 g de  $NO(g)$  y 65,12 g de  $SO_3(g)$ . ¿Cuál será la nueva composición para el equilibrio  $NO_2(g) + SO_2(g) \rightleftharpoons NO(g) + SO_3(g)$  si, manteniendo constante la temperatura, añadimos 6 g de monóxido de nitrógeno?

Calculamos las concentraciones de las sustancias en equilibrio y a partir de ellas la  $K_c$ .

$$[NO_2] = \frac{n_{NO_2}}{V} = \frac{8,556 \text{ g} / 46 \text{ g.mol}^{-1}}{7,5 \text{ litros}} = 0,0248 \text{ M} \quad [SO_2] = \frac{n_{SO_2}}{V} = \frac{75,904 \text{ g} / 64 \text{ g.mol}^{-1}}{7,5 \text{ litros}} = 0,1581 \text{ M}$$

$$[NO] = \frac{n_{NO}}{V} = \frac{24,42 \text{ g} / 30 \text{ g.mol}^{-1}}{7,5 \text{ litros}} = 0,1085 \text{ M} \quad [SO_3] = \frac{n_{SO_3}}{V} = \frac{65,12 \text{ g} / 80 \text{ g.mol}^{-1}}{7,5 \text{ litros}} = 0,1085 \text{ M}$$

Sustituimos en la expresión de  $K_c$ :

$$K_c = \frac{[NO].[SO_3]}{[NO_2].[SO_2]} = \frac{(0,1085).(0,1085)}{(0,0248).(0,1581)} = 3$$

Al añadir 6 g (6 g . 1 mol / 30 g = 0,2 mol) ) de NO a la mezcla en equilibrio, éste se desplazará de manera que contrarreste esta adición, es decir hacia la formación de reactivos ("hacia la izquierda")

Reaccionarán x mol de NO con x mol de  $SO_3$  para formar x mol de  $NO_2$  y x mol de  $SO_2$

	$NO_2(g)$	$+ SO_2(g)$	$\rightleftharpoons NO(g)$	$+ SO_3(g)$
Mol inicial ( $n_0$ )	0,186	1,186	0,814 + 0,2	0,814
Variación en mol ( $\Delta n$ )	+ x	+ x	- x	- x
Mol Equilibrio ( $n_{eq}$ )	0,186 + x	1,186 + x	1,014 - x	0,814 - x
Molaridad Equilibrio	$\frac{0,186+x}{7,5}$	$\frac{1,186+x}{7,5}$	$\frac{1,014-x}{7,5}$	$\frac{0,814-x}{7,5}$

Sustituyendo en la constante de equilibrio, cuyo valor habíamos calculado:

$$K_c = \frac{[NO].[SO_3]}{[NO_2].[SO_2]} = \frac{\left(\frac{1,014-x}{7,5}\right) \cdot \left(\frac{0,814-x}{7,5}\right)}{\left(\frac{0,186+x}{7,5}\right) \cdot \left(\frac{1,186+x}{7,5}\right)} = 3 \quad \xrightarrow{\text{Ec. 2º grado}} \begin{cases} x_1 = -3 \text{ (no tiene sentido)} \\ x_2 = 0,027 \end{cases}$$

Las cantidades de las sustancias en el nuevo equilibrio serán:

$$m_{NO_2} = (0,186 + 0,027) \text{ mol} \cdot \frac{46 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 9,807 \text{ g} \quad m_{SO_2} = (1,186 + 0,027) \text{ mol} \cdot \frac{64 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 77,632 \text{ g}$$

$$m_{NO} = (1,014 - 0,027) \text{ mol} \cdot \frac{30 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 29,61 \text{ g} \quad m_{SO_3} = (0,814 - 0,027) \text{ mol} \cdot \frac{80 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 62,96 \text{ g}$$

EQ17.- Razona hacia dónde evolucionará el siguiente equilibrio:  $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$  ( $\Delta H < 0$ ) cuando: a) se añada cloro gas; b) se retire  $PCl_3(g)$ ; c) se reduzca el volumen; d) se incremente la temperatura y e) se introduzca un catalizador.

EQ18.- Justifica cómo deberemos modificar la temperatura para aumentar el rendimiento de una reacción endotérmica.

EQ19.- Determina cómo deberemos modificar p, V y T para lograr nuestro objetivo en cada uno de los casos:

Objetivo:	Reacción química:	$\Delta H$	p	V	T
Incrementar la obtención de amoníaco	$N_2(g) + 3 H_2(g) \rightleftharpoons 2 NH_3(g)$	< 0			
Evitar la disociación del $Cl_2(g)$	$Cl_2(g) \rightleftharpoons 2 Cl(g)$	> 0			
Aumentar la combustión del metanol	$CH_3OH(l) + 3/2 O_2(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + 2 H_2O(l)$	< 0			

EQ20.- En un recipiente de 10 litros se introduce 0,60 mol de  $CO_2$  y 0,40 mol de  $H_2$ . Cuando a 1500 K se alcanza el equilibrio  $CO_2(g) + H_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2O(g)$ , se comprueba la existencia de 0,35 mol de  $CO_2$ . Halla el valor de  $K_c$  a la temperatura indicada. Si una vez alcanzado el equilibrio, sin modificar la temperatura, se añaden 0,20 mol de  $H_2$  ¿cuáles serán las concentraciones de las distintas sustancias cuando se alcance el nuevo equilibrio? Sol: 1,19;  $2,87 \cdot 10^{-2} \text{ M}$  y  $3,13 \cdot 10^{-2} \text{ M}$