

Equilibrio Químico

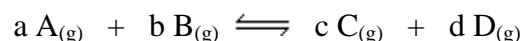
Capítulo 2

Las reacciones químicas se pueden dividir en reversibles e irreversibles, según puedan transcurrir en los dos sentidos o en uno sólo.

En las reacciones reversibles tanto las sustancias reaccionantes como los productos intervienen en la reacción, porque se forman y consumen a la vez. Cuando se alcanza el equilibrio, las concentraciones de reactantes y productos se mantienen constantes, porque *se forman y consumen a la misma velocidad*.

2.1. CONSTANTE DE EQUILIBRIO. LEY DE ACCIÓN DE MASAS

Si tenemos un proceso químico expresado de forma general como:



podemos decir que este sistema evolucionará hacia el estado de equilibrio espontáneamente cuando la variación de energía libre sea menor que cero ($\Delta G < 0$) y diremos que el sistema se encuentra en estado de equilibrio cuando $\Delta G = 0$.

De este modo en el equilibrio se cumplirá que:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b}$$

donde ΔG° es la variación de energía libre en condiciones estándar de la reacción.. R y T son igualmente constantes, por lo que la relación entre las presiones parciales en el equilibrio también lo es. Esta es la **constante de equilibrio**, expresada en función de las presiones parciales de las sustancias presentes en el equilibrio:

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

donde P_i son las presiones parciales de cada sustancia gaseosa:

$$P_i = \frac{n_i RT}{V_T}$$

por tanto

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

K_p depende de la temperatura a la que se alcance el equilibrio, así como de la naturaleza de las sustancias presentes.

de forma que:

$$K_p = e^{\frac{-\Delta G^\circ}{RT}}$$

En una reacción donde todas las especies son gaseosas podemos calcular K_p si hemos determinado previamente el valor de ΔG° que, como ya sabemos, depende de ΔH° y ΔS° :

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

Cuando se alcanza el equilibrio a una determinada temperatura en el proceso descrito anteriormente, se comprueba de forma experimental que existe una relación constante entre las concentraciones de los productos y las de los reactivos y se puede expresar como:

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

Esta ecuación se conoce como **ley de acción de masas**, donde K_c es la constante de equilibrio expresada en función de las concentraciones de las especies presentes.

2.2. RELACIÓN ENTRE LAS DISTINTAS CONSTANTES DE EQUILIBRIO

Supongamos el proceso anterior : $a A + b B \rightleftharpoons c C + d D$, donde todas las especies son gaseosas. La constante K_c para este equilibrio es:

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

Según la ecuación de estado de los gases ideales, la presión de una sustancia gaseosa i :

$$P_i = \frac{n_i RT}{V_T}$$

pero $\frac{n_i}{V_T} = C_i$

entonces $P_i = C_i RT$

o bien $C_i = \frac{P_i}{RT}$

sustituyendo este valor en la expresión para K_c :

$$K_c = \frac{\left(\frac{P_C}{RT}\right)^c \left(\frac{P_D}{RT}\right)^d}{\left(\frac{P_A}{RT}\right)^a \left(\frac{P_B}{RT}\right)^b} = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} \left(\frac{1}{RT}\right)^{\Delta n_g}$$

siendo $\Delta n_g = (c + d) - (a + b)$

Sustituyendo ahora K_p por su valor se tiene:

$$K_c = K_p \left(\frac{1}{RT}\right)^{\Delta n_g} \quad \text{o bien} \quad K_c = K_p (RT)^{-\Delta n_g}$$

que también se puede expresar como:

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

2.3. EQUILIBRIOS HETEROGÉNEOS

Son aquellos equilibrios en los que existen varias sustancias en distinta fase. En cada una de las fases se alcanza un equilibrio, por tanto si nos fijamos en la fase gaseosa, que es la más interesante desde el punto de vista del equilibrio químico, sólo aparecerán en ella las concentraciones de las especies gaseosas, ya que las concentraciones de sólidos y líquidos son constantes en dicha fase.

Ejemplo : Para la reacción: $\text{CaCO}_{3(s)} \rightleftharpoons \text{CaO}_{(s)} + \text{CO}_{2(g)}$

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

Como las concentraciones de las dos especies sólidas son constantes, independiente de la cantidad presente de cada una de ellas, estos valores constantes se pueden incluir en el valor de la K_c , por lo tanto

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

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

De igual modo $K_p = P_{\text{CO}_2}$

2.4. CARACTERÍSTICAS DEL EQUILIBRIO QUÍMICO

Las características más importantes del equilibrio químico son:

- » Concentración de soluto, presión de vapor, masa de sólido sin disolver, etc., que no varían con el tiempo.
- » El estado de equilibrio no intercambia materia con su entorno. Si la descomposición del CaCO_3 la iniciáramos en un recipiente abierto, nunca se alcanzaría el equilibrio, pues el CO_2 escaparía.
- » El equilibrio es un estado dinámico en el que se producen continuos cambios en ambos sentidos a la misma velocidad; por esta razón no varían sus propiedades macroscópicas
- » La temperatura es la variable fundamental que controla el equilibrio. Así pues, a 1.400 K, la constante de equilibrio K_p para la disociación de bromo molecular en bromo atómico es 0,05, mientras que a 1.600 K la constante K_p tiene un valor de 0,25, sea cual fuera la cantidad de Br_2 reaccionante.

2.5. FACTORES QUE MODIFICAN EL EQUILIBRIO. PRINCIPIO DE LE CHATELIER

Existen diversos factores capaces de modificar el estado de equilibrio en un proceso químico, como son: la temperatura, la presión y el efecto de las concentraciones.

Esto significa que si en una reacción química en equilibrio se modifica la presión, la temperatura o la concentración de alguna de las especies reaccionantes, el equilibrio evolucionará en uno u otro sentido hasta alcanzar un nuevo estado.

La influencia de los tres factores señalados anteriormente se pueden inducir de manera cualitativa, según el Principio de Le Chatelier:

Si en un sistema se modifica alguno de los factores que influyen en el mismo (T, P ó concentración), el sistema evolucionará de forma que se va a desplazar en el sentido que contrarreste dicha variación.

- **Efecto de la temperatura**

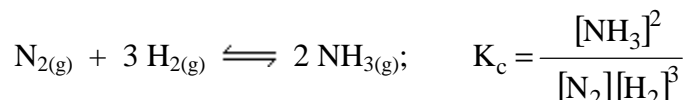
Es la única variable que además de influir en el equilibrio modifica el valor de su constante. Si una vez alcanzado el equilibrio se aumenta la temperatura, siguiendo el principio de Le Chatelier, el sistema se opondrá a ese aumento de energía calorífica desplazándose en el sentido en que absorba calor, es decir, en el sentido en que la reacción sea endotérmica, y viceversa.

- **Efecto de la presión**

La variación de presión en un equilibrio influye solamente cuando en éste intervienen especies en estado gaseoso. Una variación de la presión total no modifica el valor de la constante de equilibrio, aunque puede modificar las concentraciones de las sustancias presentes en él si hay variación en el número de moles, ya que si $\Delta n_g = 0$ no influye la variación de presión. Si este parámetro aumenta, la reacción se desplaza hacia el lado en el que hay menor número de moles gaseosos, y viceversa.

- **Efecto de las concentraciones**

La variación de la concentración de cualquiera de las especies que intervienen en el equilibrio no afecta a la constante K_c , pero modifica las concentraciones de las otras sustancias presentes en el equilibrio, de manera que un aumento de alguna de estas concentraciones desplaza el equilibrio en sentido contrario, y viceversa. Así, por ejemplo, si en el equilibrio de formación del amoníaco:



disminuimos la $[\text{NH}_3]$ a medida que se va obteniendo, el equilibrio se desplazará hacia la derecha y producirá más NH_3 con el fin de mantener la relación de concentraciones que indica la expresión de equilibrio, que es constante.

2.6. VARIACIÓN DE LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO CON LA TEMPERATURA

Para hallar la relación entre las constantes de equilibrio a diferentes temperaturas utilizaremos la ecuación de Van't Hoff:

$$\frac{d(\ln K_p)}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

Esta ecuación, integrada entre dos estados diferentes, dará:

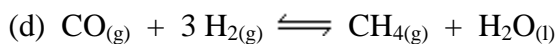
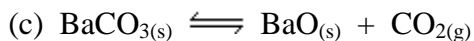
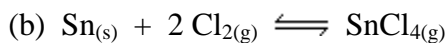
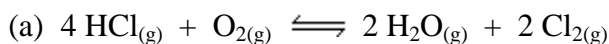
$$\ln \frac{K_{p2}}{K_{p1}} = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

donde ΔH° es el calor normal de reacción y T_1 y T_2 son las temperaturas expresadas en Kelvin.

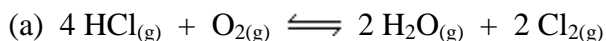
Esta expresión sólo se cumple cuando ΔH° es constante en el intervalo de temperatura considerado.

Problemas Resueltos

1. Escribir la expresión de K_c para las reacciones:



Solución



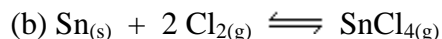
En primer lugar hay que recordar que la expresión de equilibrio representa la razón entre las concentraciones de equilibrio de productos y reactantes, todas expresadas en mol/litro. La molaridad se representa encerrando la fórmula del compuesto entre corchetes ([])

Entonces para empezar, escribimos la fracción que representa a K_c :

$$K_c = \frac{[\text{H}_2\text{O}][\text{Cl}_2]}{[\text{HCl}][\text{O}_2]}$$

Cada una de estas especies debe llevar un exponente igual al coeficiente estequiométrico que aparece en la ecuación balanceada, por lo tanto en este caso quedará:

$$K_c = \frac{[\text{H}_2\text{O}]^2 [\text{Cl}_2]^2}{[\text{HCl}]^4 [\text{O}_2]}$$



En este ejemplo, sólo dos sustancias se encuentran en estado gaseoso, luego la expresión de equilibrio queda:

$$K_c = \frac{[\text{SnCl}_4]}{[\text{Cl}_2]^2}$$

El Sn sólido tiene concentración constante, sin importar que cantidad se encuentre presente en el recipiente de equilibrio y por lo tanto esta cantidad va incorporada en el valor de K_c . Para demostrar que un sólido tiene concentración constante, se verá el siguiente ejemplo:

Suponiendo que en el equilibrio hay 10 g de Sn sólido. Esta cantidad se debe expresar en moles/L, utilizando las siguientes relaciones:

$$M = \frac{\text{moles de sustancia}}{\text{volumen en L}}$$

$$\text{moles} = \frac{\text{masa de sustancia (g)}}{\text{peso atómico}} \quad \text{y} \quad V = \frac{\text{masa (g)}}{\text{densidad}}$$

reemplazando estas últimas dos expresiones en la primera se tiene que:

$$M = \frac{\frac{\text{masa (g)}}{\text{peso atómico (g/mol)}}}{\frac{\text{masa (g)}}{\text{densidad (g/mL)} \times 1000 \text{ (mL/L)}}$$

simplificando la expresión, queda

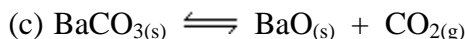
$$M = \frac{\text{densidad (g/mL)} \times 1000 \text{ (mL/L)}}{\text{peso atómico (g/mol)}}$$

y así se puede ver que la molaridad no depende de la cantidad de sustancia. Reemplazando la densidad del estaño (7,30 g/mL) y el peso atómico (118,69 g/mol):

$$M = \frac{7,30 \text{ (g/mL)} \times 1000 \text{ (mL/L)}}{118,69 \text{ (g/mol)}} = 61,5 \text{ mol/L}$$

Esta concentración molar es constante, independiente de la cantidad de estaño que se

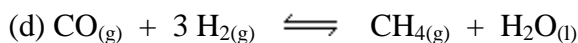
utilice.



La expresión de equilibrio para esta reacción es simplemente

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

ya que las restantes sustancias se encuentran en estado sólido.



En este ejemplo, uno de los productos es un líquido puro, para el cual rige el mismo predicamento que para los sólidos, es decir, la concentración es constante, independiente de la cantidad de sustancia presente, y por lo tanto este valor va incorporado en el valor de K_c .

$$K_c = \frac{[\text{CH}_4]}{[\text{CO}][\text{H}_2]^3}$$

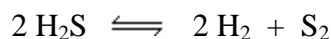
2. Escribir la ecuación de un sistema en equilibrio cuya constante K_c se expresa de la siguiente forma:

$$a) \quad K_c = \frac{[\text{H}_2]^2 [\text{S}_2]}{[\text{H}_2\text{S}]^2} \qquad b) \quad K_c = \frac{[\text{Br}_2][\text{Cl}_2]}{[\text{BrCl}]^2} \qquad c) \quad K_c = \frac{[\text{CO}]^2}{[\text{CO}_2]}$$

Solución

$$(a) \quad K_c = \frac{[\text{H}_2]^2 [\text{S}_2]}{[\text{H}_2\text{S}]^2}$$

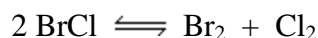
Ahora se procede de manera inversa que en el problema anterior, de modo que las especies que aparecen en el numerador se escriben a la derecha y el H_2S corresponde al reactante. El H_2 y el H_2S aparecen elevados a 2, por lo tanto en la ecuación tienen coeficiente 2:



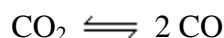
a modo de verificación, se cuentan los átomos de cada elemento en cada lado de la ecuación.

$$(b) K_c = \frac{[\text{Br}_2][\text{Cl}_2]}{[\text{BrCl}]^2}$$

El bromo y el cloro aparecen en el numerador de la expresión de equilibrio, por lo tanto son los productos de la reacción. El BrCl corresponde al reactante y debe llevar coeficiente 2 en la ecuación balanceada, ya que su concentración está elevada al cuadrado en la expresión de equilibrio:

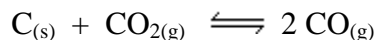


$$(c) K_c = \frac{[\text{CO}]^2}{[\text{CO}_2]}$$



Esta vez la ecuación no quedó balanceada, ya que, aunque el número de átomos de O en ambos lados está correcto, en el lado izquierdo se tiene sólo 1 átomo de C mientras que en el lado derecho hay 2.

No se puede modificar los coeficientes de las especies que aparecen en la ecuación, por lo tanto los átomos faltantes en el lado izquierdo debe ser una especie sólida o líquida y por esa razón no aparece en la expresión de equilibrio. Como lo que falta es 1 átomo de C, entonces en el lado izquierdo debemos agregar $\text{C}_{(s)}$:



Es necesario tener en cuenta que no siempre va a ser posible obtener la ecuación a partir de la expresión de equilibrio de una reacción heterogénea. Este ejemplo es un caso sencillo, pero en situaciones como el ejercicio 1(c), esto no va a ser posible.

3. Para la reacción : $\text{PCl}_{5(g)} \rightleftharpoons \text{PCl}_{3(g)} + \text{Cl}_{2(g)} \quad \Delta H = +22,13 \text{ kcal}$

Explicar el efecto sobre el estado de equilibrio de:

- un aumento de la temperatura
- un aumento de presión
- un aumento de la concentración de Cl_2
- un aumento de concentración de PCl_5
- presencia de catalizador.

Solución

(a) aumento de la temperatura:

Esta es la única variable que además de influir en el equilibrio, produce una

modificación del valor de la constante. Para esta reacción la entalpía (ΔH) es positiva, lo que significa que es endotérmica, por lo tanto un aumento de la temperatura producirá un aumento del valor de la constante y un desplazamiento del equilibrio en el sentido en que absorba calor. El equilibrio se desplaza hacia la derecha, para formar más producto.

(b) aumento de presión:

Un aumento de la presión afecta sólo a las especies que se encuentran en estado gaseoso. El sistema reaccionará en el sentido de disminuir la presión y eso se logra disminuyendo el número de moles gaseosos en la mezcla. El equilibrio se desplazará hacia la izquierda, ya que en los reactantes hay menor número de moles gaseosos que en los productos.

(c) Aumento de la concentración de Cl_2 :

El sistema tiende a hacer desaparecer el efecto perturbador de aumentar la concentración de uno de los productos haciéndolo reaccionar con el PCl_3 presente para formar más PCl_5 . El equilibrio se desplaza hacia la izquierda.

(d) Aumento de la concentración de PCl_5 :

El aumento de la concentración de PCl_5 tiene el efecto contrario. Debe formarse mayor cantidad de productos para hacer disminuir la concentración del reactivo adicionado. El equilibrio se desplaza hacia la derecha.

(e) presencia de catalizador:

Un catalizador sólo influye en la rapidez con que un sistema alcance el equilibrio, pero una vez que se alcanza el equilibrio, la adición de un catalizador no produce ningún efecto en las concentraciones de las especies presentes.

4. Para la reacción $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}(\text{g}) \quad \Delta H = -72,12 \text{ kJ}$
Explicar el efecto sobre el equilibrio de:

- disminución de la temperatura
- aumento de la presión
- disminución de la concentración de $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$

Solución

(a) disminución de la temperatura:

Esta es una reacción exotérmica, por lo tanto al disminuir la temperatura se favorece la reacción directa. El equilibrio se desplaza hacia la formación de producto.

(b) disminución de la presión:

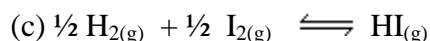
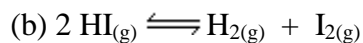
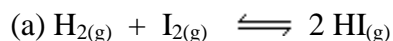
En esta reacción hay mayor número de moles gaseosos en los reactantes que en los productos, por lo tanto cuando se aumenta la presión la reacción se desplaza en el

sentido de disminuir la cantidad de partículas gaseosas y de ese modo aminorar el efecto del aumento de presión. El equilibrio se desplaza hacia la derecha, que es donde hay menos moles gaseosas.

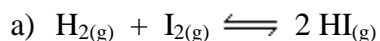
(c) disminución de la concentración de C_2H_5Cl :

El C_2H_5Cl es el producto de la reacción, por lo que al disminuir su concentración, el sistema debe compensar esa disminución formando más cantidad de producto. El equilibrio se desplaza hacia la derecha.

5. A $500^\circ C$, las concentraciones de los gases de una mezcla de equilibrio son: $[H_2] = 8,60 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, $[I_2] = 2,63 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, $[HI] = 1,02 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$. Calcular el valor de K_c para la reacción:



Solución

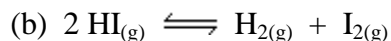


Este problema es bastante sencillo, ya que el enunciado indica las concentraciones de equilibrio de cada una de las especies en el sistema. El punto importante es escribir adecuadamente la expresión de equilibrio:

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]}$$

luego se reemplazan las respectivas concentraciones :

$$K_c = \frac{(1,02 \times 10^{-2})^2}{(8,60 \times 10^{-4})(2,63 \times 10^{-3})} = \frac{1,04 \times 10^{-4}}{2,26 \times 10^{-6}} = 46,0$$



En este caso existen dos métodos para determinar K_c .

- **Método 1:**

Es exactamente igual al procedimiento utilizado en el ejercicio 5(a), para lo cual se escribe la expresión de equilibrio correspondiente a la ecuación:

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

luego se reemplazan los valores de equilibrio para las concentraciones :

$$K_c = \frac{(8,60 \times 10^{-4})(2,63 \times 10^{-3})}{(1,02 \times 10^{-2})^2} = \frac{2,26 \times 10^{-6}}{1,04 \times 10^{-4}} = 0,0217$$

- **Método 2:**

Es interesante hacer notar que las dos constantes de equilibrio están relacionadas, ya que corresponde a la misma ecuación escrita en forma inversa:

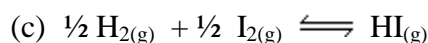
$$K_c(a) = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]}$$

$$K_c(b) = \frac{[\text{H}_2][\text{I}_2]}{[\text{HI}]^2}$$

luego
$$K_c(b) = \frac{1}{K_c(a)}$$

por lo tanto se puede calcular K_c a partir del resultado obtenido en 5(a)

$$K(b) = \frac{1}{46,0} = 0,0217$$



- **Método 1:**

Escribir la expresión de equilibrio correspondiente a la ecuación:

$$K_c(c) = \frac{[\text{HI}]}{[\text{H}_2]^{1/2}[\text{I}_2]^{1/2}}$$

reemplazar las concentraciones de equilibrio:

$$K_c(c) = \frac{(1,02 \times 10^{-2})}{(8,60 \times 10^{-4})^{1/2}(2,63 \times 10^{-3})^{1/2}} = \frac{1,02 \times 10^{-2}}{(0,0293)(0,0513)} = \frac{1,02 \times 10^{-2}}{1,50 \times 10^{-3}} = 6,78$$

• **Método 2:**

Aquí se puede observar que si se extrae raíz cuadrada de la expresión para $K_c(a)$ se obtiene $K_c(c)$:

$$(K_c(a))^{1/2} = \left(\frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} \right)^{1/2} = \frac{[\text{HI}]}{[\text{H}_2]^{1/2}[\text{I}_2]^{1/2}}$$

$$(K_c(a))^{1/2} = K_c(c)$$

por lo tanto, a partir del valor de K_c obtenido en la parte (a) se puede obtener el valor de K_c pedido:

$$(46,0)^{1/2} = 6,78$$

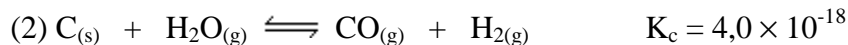
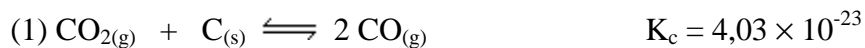
Este ejercicio permite observar que si se tiene el valor de la constante de equilibrio para una reacción dada, se puede obtener el valor de K_c para la ecuación inversa, o de una ecuación que sea un múltiplo o submúltiplo de ella. En términos generales, el valor de la constante de la reacción inversa (K_i) es el valor recíproco de la constante de la reacción directa. K_d :

$$K_i = \frac{1}{K_d}$$

Si una ecuación (b) se obtiene multiplicando una ecuación (a) por un factor cualquiera f , entonces

$$K_{(b)} = K_{(a)}^f$$

6. A partir de las constantes de equilibrio a 25°C de las ecuaciones (1) y (2), determine el valor de K_c para la ecuación (3):



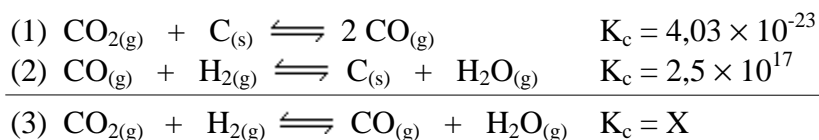
Solución

Para obtener K_c de la ecuación (3), se debe combinar las dos primeras ecuaciones, cuyas K_c son conocidas. Para eso se procede de la siguiente forma:

- « Se desea escribir las ecuaciones de tal manera que al sumarlas, resulte la ecuación (3).

- « Sumar ecuaciones químicas es equivalente a sumar ecuaciones matemáticas, por lo tanto las especies que se desee eliminar deben aparecer entre los reactantes en una ecuación y entre los productos en la otra.
- « En la ecuación (1), el CO_2 aparece entre los reactantes, mientras que el CO está entre los productos, que corresponde al mismo ordenamiento que llevan estas especies en la ecuación (3), por lo tanto la ecuación (1) se deja sin alterar. En esta ecuación aparece además C que debe eliminarse porque no aparece en la ecuación (3).
- « La ecuación (2) en cambio, presenta el agua entre los reactantes y se necesita que aparezca entre los productos. También se necesita que el C aparezca entre los productos, de modo que esta especie pueda eliminarse. Conviene entonces invertir la ecuación (2), lo que permite además que el CO y el H_2 queden entre los reactantes.
- « Se reescriben las dos ecuaciones, la (1) tal como está dada y la ecuación (2) invertida, con lo cual su constante de equilibrio se modifica:
- « Al invertir la ecuación la constante de equilibrio se modifica como se explicó en el problema 5(b), entonces la nueva constante de equilibrio para la ecuación (2):

$$K_c = \frac{1}{4,0 \times 10^{-18}} = 2,5 \times 10^{17}$$



Con esto se demuestra que combinando ambas reacciones de K conocida se puede obtener la ecuación buscada. Ahora se demostrará como se puede determinar la constante K de esta reacción a partir de las constantes conocidas. Para distinguir entre los valores de K les asignaremos un subíndice correspondiente :

$$K_1 = \frac{[\text{CO}]^2}{[\text{CO}_2]} \quad K_2 = \frac{[\text{H}_2\text{O}]}{[\text{H}_2][\text{CO}]} \quad K_3 = \frac{[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CO}_2][\text{H}_2]}$$

Ahora se debe combinar las expresiones para K_1 y K_2 , de modo que resulte igual a K_3 , de modo que si multiplicamos ambas expresiones tendremos:

$$K_1 \times K_2 = \frac{[\text{CO}]^2}{[\text{CO}_2]} \times \frac{[\text{H}_2\text{O}]}{[\text{H}_2][\text{CO}]} = \frac{[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CO}_2][\text{H}_2]}$$

$$K_1 \times K_2 = K_3$$

$$4,03 \times 10^{-23} \times 2,5 \times 10^{17} = 1 \times 10^{-5}$$
$$K_3 = 1 \times 10^{-5}$$

En este ejemplo se puede comprobar que:

Si dos ecuaciones se suman para obtener una tercera, la constante K de esta última es igual al producto de las K de las dos primeras. Si se restan, entonces las constantes se dividen.

7. Tenemos en equilibrio 1,68 moles de H_2S , 1,37 moles de H_2 y $2,88 \times 10^{-5}$ moles de S_2 en 18,0 L a 750°C . Calcular la constante K de la reacción: $2 \text{H}_{2(\text{g})} + \text{S}_{2(\text{g})} \rightleftharpoons 2 \text{H}_2\text{S}_{(\text{g})}$

Solución

En este problema no se indica directamente la concentración de cada especie en el equilibrio, pero se pueden calcular fácilmente porque se sabe cuantos moles de cada especie hay en el equilibrio y el volumen del recipiente:

$$[\text{H}_2\text{S}] = \frac{1,68 \text{ mol}}{18,0 \text{ L}} = 0,0933 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$[\text{H}_2] = \frac{1,37 \text{ mol}}{18,0 \text{ L}} = 0,0761 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$[\text{S}_2] = \frac{2,88 \times 10^{-5} \text{ mol}}{18,0 \text{ L}} = 1,60 \times 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

Una vez conocidas las concentraciones de equilibrio de todas las especies, se reemplazan en la expresión de equilibrio:

$$K_c = \frac{[\text{H}_2\text{S}]^2}{[\text{H}_2]^2 [\text{S}_2]}$$

$$K_c = \frac{(0,0933)^2}{(0,0761)^2 (1,60 \times 10^{-6})} = 9,39 \times 10^5$$

8. A 500 K el PCl_5 se descompone en parte, dando PCl_3 y Cl_2 . Se sabe que a esa temperatura el PCl_5 se descompone en un 13,9 %. Calcular K_c para la reacción :



Solución

Este es otro tipo de problema de cálculo de la constante K_c , donde aparentemente no hay muchos datos de los cuales deducir K . Sin embargo, la información entregada es suficiente.

No se indica la concentración, ni siquiera la cantidad de moles de cada especie en el equilibrio, pero nos dicen el porcentaje de disociación: 13,9 % que significa que por cada 100 moles/L de PCl_5 inicialmente presentes en el recipiente de reacción, 13,9 mol/L se transformarán en productos.

Para simplificar, se reducirán estas cantidades en forma proporcional, entonces se asumirá una concentración inicial de PCl_5 de 1,0 mol/L, de la cual reaccionará el 13,9 %, o sea 0,139 mol/L, calculado de acuerdo a:

$$\frac{100 \text{ mol/L}}{13,9 \text{ mol/L}} = \frac{1 \text{ mol/L}}{X} \quad \text{de donde } X = 0,139 \text{ mol/L}$$

Sabiendo cuanto reactivo existe inicialmente y cuanto de este reactivo se transforma en producto se puede construir la siguiente tabla:

	$\text{PCl}_{5(g)}$	\rightleftharpoons	$\text{PCl}_{3(g)}$	+	$\text{Cl}_{2(g)}$
concentración inicial	1,0		-		-
moles/L que reaccionan	0,139		-		-
moles/L formados	-		0,139		0,139
concentración equilibrio	0,861		0,139		0,139

Analizando la tabla :

- » Para llenar los casilleros de moles formados, se debe tomar en cuenta la ecuación de la descomposición del PCl_5 . En cada situación particular esta situación deberá analizarse. En este ejemplo, la ecuación indica que por cada mol de PCl_5 que reacciona, se formará un mol de cada uno de los productos. Como esta relación es tan sencilla, no es necesario realizar cálculos, y fácilmente se puede deducir que cuando reaccionen 0,139 moles de PCl_5 , se formarán 0,139 moles de PCl_3 y 0,139 moles de Cl_2 .

- » Las concentraciones de equilibrio entonces se calculan así:

Para el reactante la concentración de equilibrio disminuirá en una cantidad igual a los moles/litro que reaccionan:

$$[\text{PCl}_5] = 1,0 - 0,139 = 0,861 \text{ mol/L}$$

La concentración de equilibrio de los productos corresponderá a los moles/litro formados en la reacción, de acuerdo a la proporción estequiométrica que muestra

la ecuación balanceada, más la concentración inicial de cada producto, si la hubiera:

$$[\text{PCl}_3] = 0 + 0,139 = 0,139 \text{ mol/L}$$

$$[\text{Cl}_2] = 0 + 0,139 = 0,139 \text{ mol/L}$$

- » Observe que en las cantidades de productos se sumó la concentración inicial, que en este ejemplo se asume como cero, ya que no se indica en el problema que se haya puesto algo de productos inicialmente. Sin embargo, esto podrá ser diferente en otros problemas.

Cuando ya se ha determinado la concentración de cada especie en el equilibrio, sólo falta reemplazarlas en la expresión de equilibrio:

$$K_c = \frac{[\text{PCl}_3][\text{Cl}_2]}{[\text{PCl}_5]} = \frac{(0,139)(0,139)}{(0,861)} = 0,0224$$

9. En un recipiente de 2 litros se introducen 1,60 moles de HI con 0,060 moles de H₂ y se calienta la mezcla a 800 K. En el equilibrio se encuentra que la concentración de I₂ es de 0,140 mol/L. Calcule la constante K_c para la reacción: $2 \text{HI}_{(g)} \rightleftharpoons \text{H}_{2(g)} + \text{I}_{2(g)}$

Solución:

• **Método 1:**

Se calcula en primer término las concentraciones molares iniciales de cada especie:

$$[\text{HI}] = \frac{1,60 \text{ moles}}{2 \text{ L}} = 0,80 \text{ M}$$

$$[\text{H}_2] = \frac{0,060 \text{ moles}}{2 \text{ L}} = 0,03 \text{ M}$$

Aparentemente la información es escasa, sin embargo se verá que haciendo un análisis de estos datos se puede ir completando la tabla como en el problema anterior:

- » Como inicialmente no se puso I₂, entonces la concentración final de esta especie proviene exclusivamente de la disociación del HI que se introdujo al comienzo de la reacción.
- » Para determinar cuanto HI reaccionó para formar esas cantidades de productos, se debe tomar en cuenta la ecuación: se forma 1 mol de I₂ por cada 2 moles de HI que reaccionan, entonces si se formó 0,140 mol/L de I₂, debe haber reaccionado 2 x 0,140 = 0,280 mol/L de HI.
- » A partir de la ecuación también se puede ver que la relación molar entre los

dos productos es 1 : 1 y por lo tanto se debe haber formado también 0,140 mol/L de H₂ junto con el I₂.

Trasladando estas cantidades a la tabla:

	$2 \text{ HI}_{(g)} \rightleftharpoons \text{ H}_{2(g)} + \text{ I}_{2(g)}$		
concentración inicial	0,80	0,030	
moles/L que reaccionan	0,280		
moles/L que se forman		0,140	0,140
concentración equilibrio			0,140

Aún faltan datos en la tabla, pero estos pueden deducirse con las cantidades ya incluidas:

- » la concentración de equilibrio de HI = 0,80 - 0,280 = 0,52 mol/L.
- » la concentración de equilibrio de H₂ = 0,030 + 0,140 = 0,170 mol/L. Note que la cantidad de H₂ formada por descomposición del HI se suma a la cantidad inicialmente incluida en el recipiente.

Con esta información se completa la tabla:

	$2 \text{ HI}_{(g)} \rightleftharpoons \text{ H}_{2(g)} + \text{ I}_{2(g)}$		
concentración inicial	0,80	0,030	
moles/L que reaccionan	0,280		
moles/L que se forman		0,140	0,140
concentración equilibrio	0,52	0,170	0,140

Las concentraciones de equilibrio se reemplazan ahora en la expresión de equilibrio para calcular K_c:

$$K_c = \frac{[\text{H}_2][\text{I}_2]}{[\text{HI}]^2} = \frac{(0,170)(0,140)}{(0,52)^2} = \frac{0,0238}{0,270} = 0,088$$

• **Método 2:**

Analizando la ecuación $2 \text{ HI}_{(g)} \rightleftharpoons \text{ H}_{2(g)} + \text{ I}_{2(g)}$ se observa que el número total de moles gaseosos de reactantes es igual a los de productos. Esto es de suma importancia pues permitirá efectuar los cálculos sin necesidad de conocer el volumen del recipiente, ya que la expresión de la constante de equilibrio queda en

función de los moles de sustancia, debido a:

$$[\text{HI}] = \frac{\text{n}^\circ \text{ moles HI}}{V}$$

$$[\text{H}_2] = \frac{\text{n}^\circ \text{ moles H}_2}{V}$$

$$[\text{I}_2] = \frac{\text{n}^\circ \text{ moles I}_2}{V}$$

por lo tanto, reemplazando en la expresión de la constante de equilibrio se tiene:

$$K_c = \frac{[\text{H}_2][\text{I}_2]}{[\text{HI}]^2} = \frac{\left(\frac{\text{n}^\circ \text{ moles H}_2}{V}\right)\left(\frac{\text{n}^\circ \text{ moles I}_2}{V}\right)}{\left(\frac{\text{n}^\circ \text{ moles HI}}{V}\right)^2}$$

simplificando los términos de volumen

$$K_c = \frac{\text{n}^\circ \text{ moles H}_2 \times \text{n}^\circ \text{ moles I}_2}{(\text{n}^\circ \text{ moles HI})^2}$$

De esta forma, el problema puede ser resuelto sólo con el número de moles en equilibrio, sin tomar en cuenta el volumen del recipiente, quedando la tabla antes utilizada como:

	$2 \text{ HI}_{(g)} \rightleftharpoons \text{H}_{2(g)} + \text{I}_{2(g)}$		
moles iniciales	1,60	0,060	
moles que reaccionan	0,56		
moles que se forman		0,280	0,280
moles en equilibrio	1,04	0,340	0,280

Reemplazando en la expresión de la constante K_c en función del número de moles de cada especie en el equilibrio, se tiene:

$$K_c = \frac{\text{n}^\circ \text{ moles H}_2 \times \text{n}^\circ \text{ moles I}_2}{(\text{n}^\circ \text{ moles HI})^2} = \frac{0,340 \times 0,280}{(1,04)^2} = 0,088$$

Se observa que el valor de K_c es igual al obtenido por el método 1. Este método se puede aplicar en todas aquellas situaciones en que no se conozca el volumen del recipiente, siempre que el número total de moles gaseosos de reactantes sea igual al número total de moles gaseosos de productos, es decir cuando $\Delta n_g = 0$.

10. Si se calienta 46 g de I_2 y 1,0 g de H_2 hasta alcanzar el equilibrio a $450^\circ C$, se obtiene una mezcla en equilibrio que contiene 1,9 g de I_2 . Si la reacción es $H_{2(g)} + I_{2(g)} \rightleftharpoons 2 HI_{(g)}$, determine:

- los moles de cada gas en el equilibrio.
- el valor de la constante de equilibrio a esa temperatura

Solución

- (a) En este problema también se hace necesario hacer algunas deducciones para completar la información necesaria para resolver el problema, pero antes de traspasar los datos disponibles a la tabla debemos calcular el número de moles de cada especie. Observe que en este problema no se sabe el volumen del recipiente de reacción, pero no es un dato indispensable, como se demostró anteriormente. Todos los datos de la tabla se utilizarán en moles en vez de moles/L.

De una tabla obtenemos los pesos atómicos para calcular los pesos moleculares:

$$I = 126,9 \text{ uma} \quad \text{PM del } I_2 = 253,8 \text{ g/mol}$$

$$H = 1 \text{ uma} \quad \text{PM del } H_2 = 2 \text{ g/mol}$$

Cálculo de los moles iniciales y finales:

$$\text{moles iniciales de } I_2 = \frac{46 \text{ g}}{253,8 \text{ g/mol}} = 0,18 \text{ moles}$$

$$\text{moles iniciales de } H_2 = \frac{1,0 \text{ g}}{2,0 \text{ g/mol}} = 0,50 \text{ moles}$$

$$\text{moles finales de } I_2 = \frac{1,9 \text{ g}}{253,8 \text{ g/mol}} = 7,5 \times 10^{-3} \text{ moles}$$

Ahora se escribe esta información en la tabla:

	$H_{2(g)}$	+	$I_{2(g)}$	\rightleftharpoons	$2 HI_{(g)}$
moles iniciales	0,50		0,18		0
moles que reaccionan					
moles que se forman					
moles en el equilibrio			0,0075		

Análisis de los datos entregados por el problema:

- » Si se conoce el número de moles iniciales y finales de I_2 , entonces, por diferencia tenemos la cantidad de moles que reaccionaron: $0,18 - 0,0075 =$

0,1725 moles.

- » Si reaccionan 0,1725 moles de I_2 , debe reaccionar la misma cantidad de H_2 , ya que la ecuación indica que reaccionan en proporción 1 : 1.
- » Si se sabe cuantos moles de I_2 y H_2 reaccionan, entonces también se puede conocer cuantos moles de HI se forman. Por la ecuación se sabe que 1 mol de I_2 que reacciona origina 2 moles de HI, entonces 0,1725 moles de I_2 dará lugar a la formación de $2 \times 0,1725 = 0,345$ moles de HI.

Introduciendo estos valores en la tabla:

	$H_{2(g)}$	+	$I_{2(g)}$	\rightleftharpoons	$2 HI_{(g)}$
moles iniciales	0,50		0,18		-
moles que reaccionan	0,1725		0,1725		
moles que se forman	-		-		0,345
moles en el equilibrio			0,0075		

Ahora que se han ingresado los datos deducidos, se hace evidente el cálculo de los moles de las especies en el equilibrio que falta resolver:

- » Para el hidrógeno, reaccionan 0,1725 moles de un total de 0,50 moles iniciales, por lo tanto en el equilibrio queda: $0,50 - 0,1725 = 0,3275$. Aplicando el criterio de las cifras significativas, $0,3275 \approx 0,33$
- » Para el HI : No se ha incluido nada de HI inicialmente, entonces la cantidad de HI en el equilibrio será igual a la formada en la reacción : $0,345 \approx 0,34$.

(b) Como se tiene el número de moles de cada especie en el equilibrio y $\Delta n_g = 0$, se puede reemplazar directamente estos valores en la expresión de K_c :

$$K_c = \frac{(\text{n}^\circ \text{ moles HI})^2}{\text{n}^\circ \text{ moles } H_2 \times \text{n}^\circ \text{ moles } I_2} = \frac{0,34^2}{0,33 \times 0,0075} = 46,7$$

11. La constante de equilibrio para la reacción : $\text{CO}_{(g)} + \text{Cl}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{COCl}_{2(g)}$ es $K_c = 3$, a una temperatura determinada. Si se introducen 2 moles de CO y 1,5 moles de Cl_2 en un recipiente de 6 litros, ¿cuáles serán las concentraciones de la mezcla en equilibrio a esa temperatura?

Solución:

Ahora se tiene el valor de K_c y se necesita calcular las concentraciones de equilibrio de todas las especies.

Aquí nuevamente es necesario tener presente la estequiometría de la reacción, por lo tanto se planteará una tabla de datos en base a la ecuación, igual que en problemas anteriores, previo cálculo de las concentraciones iniciales (c_i), dividiendo el número de moles por el volumen (6 litros):

$$[\text{CO}] = \frac{2 \text{ mol}}{6 \text{ L}} = 0,3\bar{3} \text{ mol/L}$$

$$[\text{Cl}_2] = \frac{1,5 \text{ mol}}{6 \text{ L}} = 0,25 \text{ mol/L}$$

	$\text{CO}_{(g)}$	+	$\text{Cl}_{2(g)}$	\rightleftharpoons	$\text{COCl}_{2(g)}$
concentración inicial	0,33		0,25		0
cantidad que reacciona					
cantidad formada					
concentración equilibrio					

Para completar los casilleros de esta tabla se debe hacer el siguiente análisis:

- » Inicialmente sólo existen sustancias reactantes, entonces debe reaccionar una cierta cantidad de CO con una cantidad también desconocida de Cl_2 para formar producto.
- » No se sabe cuanto CO reacciona, por tanto a esa cantidad que reacciona, expresada en mol/L se designa por X.
- » Tampoco se conoce cuanto Cl_2 reacciona, pero por la estequiometría de la reacción, se sabe que debe ser igual a la cantidad de CO que desaparece, o sea, es igual a X.
- » Respecto a la cantidad de COCl_2 que se forma, también está determinada por la estequiometría de la reacción y se puede observar que se formará una cantidad de COCl_2 igual a la de CO que reacciona, o sea, X.

Reemplazando estas cantidades en la tabla se tiene:

	$\text{CO}_{(g)}$	+	$\text{Cl}_{2(g)}$	\rightleftharpoons	$\text{COCl}_{2(g)}$
c_i	0,33		0,25		0
cantidad que reacciona	-X		-X		
cantidad formada					X
c_{eq}					

Entonces en el equilibrio se tendrá:

$$[\text{CO}] = (0,33 - X) \text{ mol/L}$$

$$[\text{Cl}_2] = (0,25 - X) \text{ mol/L}$$

$$[\text{COCl}_2] = X \text{ mol/L}$$

Para saber la concentración de equilibrio de cada especie se debe calcular el valor de X:

$$K_c = \frac{[\text{COCl}_2]}{[\text{CO}][\text{Cl}_2]}$$

$$3 = \frac{X}{(0,33 - X)(0,25 - X)}$$

$$3 = \frac{X}{(0,0825 - 0,58X + X^2)}$$

$$3X^2 - 2,74X + 0,248 = 0$$

$$X = \frac{2,74 \pm \sqrt{7,508 - 2,976}}{6}$$

$$X = \frac{2,74 \pm 2,13}{6}; \quad X_1 = 0,81 \quad X_2 = 0,10$$

De los dos valores posibles para X, se escoge $X_2 = 0,10$, ya que X_1 es mayor que las concentraciones iniciales de reactivos. Reemplazando el valor de X obtenemos las concentraciones de equilibrio :

$$[\text{CO}] = 0,33 - X = 0,33 - 0,10 = 0,23 \text{ M}$$

$$[\text{Cl}_2] = 0,25 - X = 0,25 - 0,10 = 0,15 \text{ M}$$

$$[\text{COCl}_2] = 0 + X = 0,10 \text{ M}$$

Nótese que en este problema no es posible reemplazar el número de moles de las especies en equilibrio en la expresión de la constante de equilibrio, ya que $\Delta n_g \neq 0$ y por lo tanto, influye el volumen en la expresión de la constante de equilibrio, según se observa en el método siguiente.

- **Método 2:**

Confeccionando la tabla en función de los moles de cada sustancia se tendrá:

	$\text{CO}_{(g)}$	+	$\text{Cl}_{2(g)}$	\rightleftharpoons	$\text{COCl}_{2(g)}$
moles iniciales	2		1,5		0
moles que reaccionan	-X		-X		
moles formados					X
moles en equilibrio	2-X		1,5-X		X

La expresión de la constante de equilibrio en función de los moles y el volumen queda:

$$K_c = \frac{[\text{COCl}_2]}{[\text{CO}][\text{Cl}_2]} = \frac{\frac{\text{n}^\circ \text{ moles COCl}_2}{V}}{\frac{\text{n}^\circ \text{ moles CO}}{V} \cdot \frac{\text{n}^\circ \text{ moles Cl}_2}{V}} = \frac{\text{n}^\circ \text{ moles COCl}_2 \cdot V}{\text{n}^\circ \text{ moles CO} \cdot \text{n}^\circ \text{ moles Cl}_2}$$

$$3 = \frac{X \cdot V}{(2-X)(1,5-X)} = \frac{6X}{3-3,5X+X^2}$$

$$3X^2 - 16,5X + 9 = 0$$

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

$$X = \frac{5,5 \pm \sqrt{30,25 - 12}}{2}$$

$$X = \frac{5,5 \pm 4,27}{2}; \quad X_1 = 4,89 \quad X_2 = 0,62$$

Nuevamente el valor de X_1 no es aceptable, pues es mayor que el número de moles iniciales de los reactantes. El valor correcto para X es $X_2 = 0,62$. Reemplazando el valor de X obtenemos los valores de moles en equilibrio de las distintas especies, los que divididos por el volumen permiten calcular la concentración en equilibrio:

$$n^\circ \text{ moles CO} = 2 - X = 2 - 0,62 = 1,38$$

$$n^\circ \text{ moles Cl}_2 = 1,5 - X = 1,5 - 0,62 = 0,88$$

$$n^\circ \text{ moles COCl}_2 = 0 + X = 0,62$$

por lo tanto las concentraciones en equilibrio serán:

$$[\text{CO}] = \frac{1,38 \text{ mol}}{6 \text{ L}} = 0,23 \text{ mol/L}$$

$$[\text{Cl}_2] = \frac{0,88 \text{ mol}}{6 \text{ L}} = 0,15 \text{ mol/L}$$

$$[\text{COCl}_2] = \frac{0,62 \text{ mol}}{6 \text{ L}} = 0,10 \text{ mol/L}$$