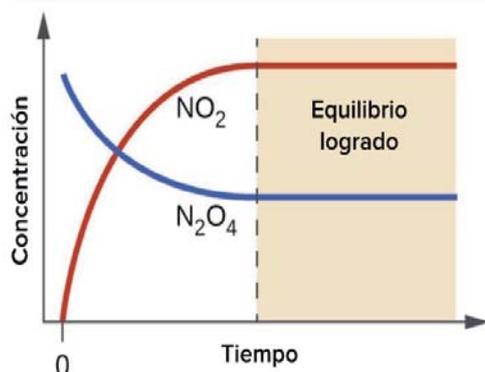


# Tema 06

## Equilibrio químico



IES Padre Manjón  
Diego Navarrete Martínez  
Eduardo Eisman Molina

### 1.- Equilibrio químico.

#### • Reacciones reversibles: equilibrio químico.

##### • Reacciones irreversibles.

- Al mezclar dos reactivos en unas condiciones favorables de presión y temperatura la reacción irá progresando hasta que se agote alguno de ellos.
- Este tipo de reacciones se denominan **reacciones irreversibles**, y ocurren en una única dirección.
- Tales reacciones se representan mediante una ecuación con una flecha (→):



##### • Reacciones reversibles.

- Estas reacciones transcurren en ambos sentidos como consecuencia de la posibilidad que tienen los productos para reaccionar entre sí formando de nuevo reactivos.
- El equilibrio químico se alcanza cuando los reactivos y los productos se consumen y se forman al mismo tiempo.

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

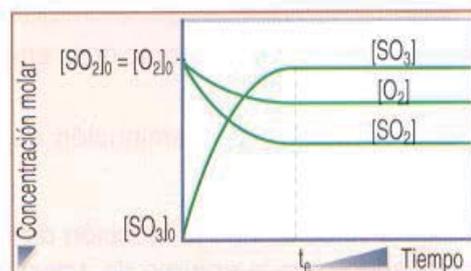
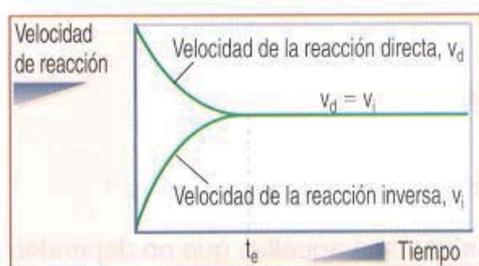
- Las reacciones reversibles se representan con una doble flecha ( $\rightleftharpoons$ ) entre los dos miembros de la ecuación:



## 1.- Definición de equilibrio químico.

### 1.1.- Explicación cinética del equilibrio.

- Supongamos un recipiente vacío en el que se introduce cierta cantidad de dióxido de azufre,  $\text{SO}_2$ , y oxígeno,  $\text{O}_2$ . Se cierra el recipiente y se eleva la temperatura hasta 1000 K, manteniéndola constante.
- **Comienza la reacción directa** en la que se forma el trióxido de azufre,  $\text{SO}_3$ :
$$2 \text{SO}_2 (\text{g}) + \text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow 2 \text{SO}_3 (\text{g})$$
- La velocidad de esta reacción,  $v_d$ , disminuye con el tiempo, así como lo hacen las concentraciones de  $\text{SO}_2$  y  $\text{O}_2$ .
- **En la reacción inversa**, a su vez, el  $\text{SO}_3$  formado se descompone, produciendo  $\text{SO}_2$  y  $\text{O}_2$ . Cuya velocidad,  $v_i$ , aumenta con la concentración de  $\text{SO}_3$ :
$$2\text{SO}_3 (\text{g}) \rightarrow 2 \text{SO}_2 (\text{g}) + \text{O}_2 (\text{g})$$
- Al cabo de cierto tiempo  $t_e$ , las velocidades de las dos reacciones, directa e inversa, llegan a ser iguales.
- A partir de este momento, las concentraciones de las tres sustancias permanecen indefinidamente constantes:  
**se ha alcanzado el estado de equilibrio químico:**  $2 \text{SO}_2 (\text{g}) + \text{O}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{SO}_3 (\text{g})$



- **El estado de equilibrio químico de una reacción reversible** es el estado final del sistema en el que las velocidades de reacción directa e inversa son iguales y las concentraciones de las sustancias que intervienen permanecen constantes, aunque no necesariamente iguales.
- **El equilibrio químico es un estado dinámico.**

## 1.- Definición de equilibrio químico.

### 1.2.- Equilibrios homogéneos y heterogéneos.

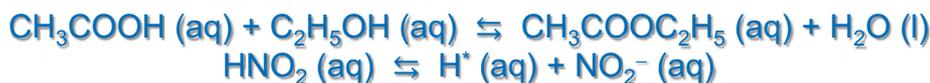
#### • Equilibrios homogéneos:

- Son aquellos en los que reactivos y productos se encuentran en la misma fase, es decir, en el mismo estado físico.

- Reacciones entre sustancias en estado gaseoso:



- Reacciones entre sustancias en disolución:



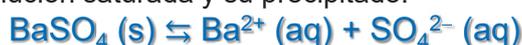
#### • Equilibrios heterogéneos:

- Son aquellos en los que reactivos y productos se encuentran en distinta fase, es decir, en distinto estado de físico.

- Reacciones entre sustancias sólidas y gaseosas:



- Y también entre una disolución saturada y su precipitado:



- En la primera parte del tema nos centraremos en el estudio de los equilibrios homogéneos, y en la última parte iniciaremos el estudio de los equilibrios heterogéneos.

## 2.- La constante de equilibrio $K_c$ . Ley de acción de masas.

- **Ley de acción de masas.** «En toda reacción química en equilibrio, para una temperatura determinada, el producto de las concentraciones molares de los productos dividido entre el producto de las concentraciones molares de los reactivos, elevadas cada una de ellas a su respectivo coeficiente estequiométrico, tiene un valor constante»

- Suponemos un estudio experimental de la variación de las concentraciones de los reactivos y los productos a lo largo de una reacción reversible:



- Para ello realizamos tres experiencias, todas ellas a la misma temperatura, 1000 K.
- En la primera partimos solamente de reactivos; en la segunda, de reactivos y producto; y en la tercera, sólo de producto.

Experiencia	Concentración Inicial (mol.L <sup>-1</sup> )			Concentración Equilibrio (mol.L <sup>-1</sup> )			Relación 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> ]	[O <sub>2</sub> ]	[SO <sub>3</sub> ]	[SO <sub>3</sub> ] <sup>2</sup> / [SO <sub>2</sub> ] <sup>2</sup> · [O <sub>2</sub> ]
1	0,200	0,200	0,000	0,030	0,115	0,171	282,5 L.mol <sup>-1</sup>
2	0,205	0,082	0,346	0,125	0,042	0,430	281,8 L.mol <sup>-1</sup>
3	0,000	0,000	0,100	0,032	0,016	0,016	282,2 L.mol <sup>-1</sup>
						<b>Valor medio</b>	<b>282,2 L.mol<sup>-1</sup></b>

- **El estudio de las experiencias manifiesta que:**

- El estado de equilibrio es independiente de la situación desde la que se parte.
- Las concentraciones, una vez alcanzado el equilibrio, permanecen constantes con el tiempo.
- Las concentraciones en el equilibrio de reactivos y productos; dependen de sus concentraciones iniciales.
- **El cociente entre las concentraciones de productos y reactivos en el equilibrio elevadas a sus respectivos coeficientes estequiométricos, a una temperatura dada, es constante, independientemente del valor de las concentraciones iniciales:**

$$\frac{[\text{SO}_3]_{eq}^2}{[\text{SO}_2]_{eq}^2 \cdot [\text{O}_2]_{eq}} = 282,2 = K_c$$

- **$K_c$  es la constante de equilibrio que tiene un valor para cada temperatura.**

## 2.- La constante de equilibrio $K_c$ . Ley de acción de masas.

### 2.1.- Significado del valor de la constante $K_c$ .

- El valor numérico de la constante  $K_c$  es muy importante, ya que proporciona información acerca del progreso de la reacción y su rendimiento, en función de las cantidades relativas de los productos y los reactivos presentes en el equilibrio.
- Vamos a verlo con dos ejemplos:
- La reacción:  **$2 \text{NO}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4 (\text{g})$**  tiene una constante de equilibrio:

$$K_c (25^\circ\text{C}) = \frac{[\text{N}_2\text{O}_4]}{[\text{NO}_2]^2} = 216$$

- Es un valor muy grande ( $K_c \gg 1$ ).
- Esto indica que, en la mezcla de  $\text{N}_2\text{O}_4$  y  $\text{NO}_2$  en equilibrio, es mayor la cantidad de  $\text{N}_2\text{O}_4$  que la de  $\text{NO}_2$ , puesto que  $\text{N}_2\text{O}_4$  es el numerador.
- **El rendimiento en la formación de  $\text{N}_2\text{O}_4$  es grande: el equilibrio está desplazado hacia la derecha.**
- La reacción:  **$\text{I}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{I} (\text{g})$**  tiene una constante de equilibrio:

$$K_c (727^\circ\text{C}) = \frac{[\text{I}]^2}{[\text{I}_2]} = 3,8 \cdot 10^{-5}$$

- Es un valor muy pequeño ( $K_c \ll 1$ ).
- Esto indica que, en la mezcla en equilibrio, hay una pequeña cantidad de átomos I en comparación con la concentración de moléculas  $\text{I}_2$ .
- **A la temperatura dada, el rendimiento en la reacción de disociación del yodo molecular es bajo: el equilibrio está desplazado a la izquierda.**

## 2.- La constante de equilibrio $K_c$ . Ley de acción de masas.

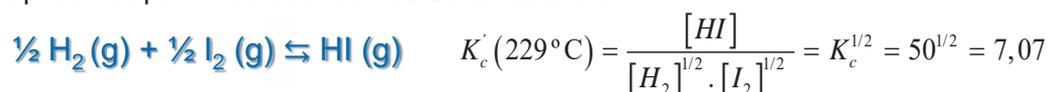
### 2.2.- Relación entre $K_c$ y la ecuación ajustada.

- Es importante observar que el valor de  $K_c$  depende de la formulación de la ecuación estequiométrica, concretamente de los coeficientes estequiométricos y del orden de los dos miembros de la ecuación.

- Veamos el caso de la reacción:  $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{HI}(\text{g})$   $K_c(229^\circ\text{C}) = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]} = 50$

#### Influencia de los coeficientes estequiométricos:

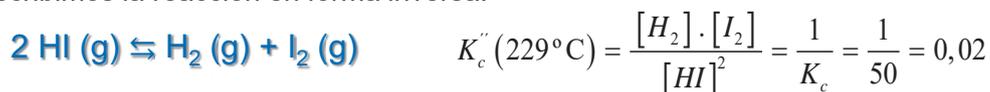
- Si multiplicamos por  $\frac{1}{2}$  los coeficientes de la reacción:



- Si los coeficientes de una reacción reversible se multiplican por un número  $n$ , el valor de la nueva constante que resulte es igual al de la anterior elevado al exponente  $n$ .

#### Influencia del orden de los dos miembros:

- Si escribimos la reacción en forma inversa:



- Si se invierte el orden de los reactivos y de los productos de una reacción irreversible, la nueva constante de equilibrio es igual al valor inverso de la constante de equilibrio anterior.

## 2.- La constante de equilibrio $K_c$ . Ley de acción de masas.

### 2.3.- Predicción del sentido de una reacción. El cociente de reacción.

- La constante de equilibrio también se puede usar para predecir, dado **cualquier valor de las concentraciones iniciales**, en qué sentido avanzará una reacción; esto es, si evoluciona hacia la formación de más reactivos o hacia la formación de más productos.
- En una reacción general del tipo:  $a\text{A} + b\text{B} \rightleftharpoons c\text{C} + d\text{D}$

$$\frac{[\text{C}]_0^c \cdot [\text{D}]_0^d}{[\text{A}]_0^a \cdot [\text{B}]_0^b} = K_c \qquad \frac{[\text{C}]_0^c \cdot [\text{D}]_0^d}{[\text{A}]_0^a \cdot [\text{B}]_0^b} < K_c \qquad \frac{[\text{C}]_0^c \cdot [\text{D}]_0^d}{[\text{A}]_0^a \cdot [\text{B}]_0^b} > K_c$$

- Las concentraciones iniciales tienen que coincidir con las concentraciones en el equilibrio.
- El sistema está en equilibrio.

- Las concentraciones iniciales de los reactivos exceden a las del equilibrio.
- La reacción consumirá reactivos y formará productos hasta alcanzar el estado de equilibrio.
- El sistema avanzará hacia la derecha.

- Las concentraciones iniciales de los productos exceden a las del equilibrio
- La reacción consumirá productos y formará reactivos hasta alcanzar el estado de equilibrio.
- El sistema avanzará hacia la izquierda.

- La sustitución en la constante de las concentraciones en el equilibrio, por las concentraciones iniciales, da una cantidad que llamamos **cociente de reacción,  $Q_c$** :

$$Q_c = \frac{[\text{C}]_0^c \cdot [\text{D}]_0^d}{[\text{A}]_0^a \cdot [\text{B}]_0^b}$$

$$Q_c = K_c$$

El sistema está en equilibrio

$$Q_c < K_c$$

El sistema se desplaza hacia la derecha

$$Q_c > K_c$$

El sistema se desplaza hacia la izquierda

## 2.- La constante de equilibrio $K_C$ . Ley de acción de masas.

### 2.4.- Grado de disociación.

- El grado de disociación en tanto por uno de un proceso químico es el cociente entre la cantidad de reactivo que ha reaccionado y la cantidad de reactivo inicial:

- Al producirse una reacción de forma reversible, solo un porcentaje del reactivo habrá reaccionado, mientras el resto habrá quedado sin reaccionar.
- La constante de equilibrio de una reacción se utiliza para calcular, a partir de cualquier composición inicial, las concentraciones de los reactivos y productos que estarán presentes en el equilibrio.
- Una de las aplicaciones de la ley de equilibrio químico es, precisamente, el cálculo del rendimiento de una reacción química, es decir, el grado de desplazamiento del equilibrio hacia los productos, conocida  $K_C$ .
- Se puede asegurar que un alto valor de  $K_C$  implica un elevado desplazamiento de equilibrio hacia los productos y, por el contrario, un bajo valor de  $K_C$  implicaría que la evolución del equilibrio químico ha sido desfavorable para los productos.
- Por ello, es importante definir el grado de disociación, en tanto por uno o en tanto por ciento de la siguiente forma:

$$\alpha = \frac{x}{n_0} = \frac{n^\circ \text{ moles que ha reaccionado}}{n^\circ \text{ moles iniciales}}$$

- Multiplicando el cociente por cien, obtendríamos el grado de disociación,  $\alpha$ , expresado en tanto por ciento.

- Los valores  $\alpha$  variarán entre 0 y 1.**

- Valores de  $\alpha$  próximos a 1 indican que hay poca cantidad de reactivo sin reaccionar, es decir, que el equilibrio tendrá un alto rendimiento hacia la derecha; lo que correspondería con altos valores de  $K_C$ .
- Valores de  $\alpha$  próximos al 0 indican la situación opuesta; habrá reaccionado muy poca cantidad de reactivo, el rendimiento será muy pequeño y se corresponderá con valores pequeños de  $K_C$ .

## 2.- La constante de equilibrio $K_C$ . Ley de acción de masas.

### 2.5.- Actividades.

A.1. Formula la expresión de  $K_C$  para las siguientes reacciones reversibles en equilibrio:

- $2 \text{ NO (g)} + \text{Br}_2 \text{ (g)} \rightleftharpoons 2 \text{ NOBr (g)}$
- $2 \text{ SO}_3 \text{ (g)} \rightleftharpoons 2 \text{ SO}_2 \text{ (g)} + \text{O}_2 \text{ (g)}$
- $4 \text{ NH}_3 \text{ (g)} + 5 \text{ O}_2 \text{ (g)} \rightleftharpoons 4 \text{ NO (g)} + 6 \text{ H}_2\text{O (g)}$

A.2. La reacción de síntesis del amoníaco puede expresarse de varias formas:

- $\text{N}_2 \text{ (g)} + 3 \text{ H}_2 \text{ (g)} \rightleftharpoons 2 \text{ NH}_3 \text{ (g)}$
- $\frac{1}{2} \text{ N}_2 \text{ (g)} + \frac{3}{2} \text{ H}_2 \text{ (g)} \rightleftharpoons \text{NH}_3 \text{ (g)}$
- $2 \text{ N}_2 \text{ (g)} + 6 \text{ H}_2 \text{ (g)} \rightleftharpoons 4 \text{ NH}_3 \text{ (g)}$

Escribe la constante de equilibrio de cada ecuación.

Halla la relación existente entre la constante de la primera ecuación y las de b y c.

A.3. Para la reacción  $\text{PCl}_5 \text{ (g)} \rightleftharpoons \text{PCl}_3 \text{ (g)} + \text{Cl}_2 \text{ (g)}$ ,  $K_C = 0,042$  a  $250^\circ \text{ C}$ . Si se llena un recipiente con estos gases, de manera que las concentraciones iniciales sean  $[\text{PCl}_3] = 0,10 \text{ M}$ ;  $[\text{Cl}_2] = 0,20 \text{ M}$  y  $[\text{PCl}_5] = 5,50 \text{ M}$ , manteniendo la temperatura a  $250^\circ \text{ C}$  ¿En qué sentido tendrá lugar la reacción?

A.4. Al comienzo de una reacción en un reactor de 3,5 L a una temperatura de  $200^\circ \text{ C}$  existen 0,249 moles de  $\text{N}_2$ ,  $3,21 \cdot 10^{-2}$  moles de  $\text{H}_2$  y  $6,42 \cdot 10^{-4}$  moles de  $\text{NH}_3$ . Si el valor de la constante de equilibrio para el proceso de formación del amoníaco vale a esa temperatura  $K_C = 0,65$ , indica si el sistema se encuentra en equilibrio y, en caso contrario, ¿qué es lo que debería ocurrir para que el sistema alcance el equilibrio?

## 2.- La constante de equilibrio $K_C$ . Ley de acción de masas.

### 2.5.- Actividades.

A.5. Se introduce un mol de  $\text{PCl}_5$  en un recipiente de 10 L y, a cierta temperatura, se alcanza el equilibrio:  $\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$  cuando sólo quedan 0,30 moles de  $\text{PCl}_5$ . a) Calcula la concentración del resto de las especies; b) ¿Cuál es el valor de la constante  $K_C$  a esa temperatura?

A.6. En un recipiente de 2 L, en el que previamente se ha hecho el vacío, se introducen 0,1 mol de NO, 0,05 mol de  $\text{H}_2$  y 0,1 mol de agua.

Se calienta hasta el equilibrio:  $2 \text{NO}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$

Cuando se establece el equilibrio, la concentración de NO es 0,031 M. a) Calcula la concentración del resto de las especies; b) ¿Cuál es el valor de la constante  $K_C$  a esa temperatura?

A.7. En un matraz de reacción de 2,00 L se han colocado 0,10 moles de  $\text{N}_2\text{O}_4$  a cierta temperatura y se alcanza el equilibrio  $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2(\text{g})$ . Sabiendo que la constante  $K_C$ , a la temperatura de la experiencia, vale 0,58, calcula las concentraciones de las sustancias en el equilibrio.

A.8. El equilibrio  $\text{A} + \text{B} \rightleftharpoons \text{C} + \text{D}$  tiene una  $K_C = 2 \cdot 10^{-2}$ . Inicialmente tenemos una mezcla de 1 mol de A; 2 mol de B; 0,2 mol de C y 0,3 mol de D en un recipiente de 2 L. Responde: a) ¿Está en equilibrio el sistema inicial? Razona la respuesta; b) Si no está en equilibrio, indica hacia dónde se desplazará; c) Calcula la concentración de cada compuesto en el equilibrio.

A.9. A cierta temperatura, la constante  $K_C$  del equilibrio  $\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$  vale 0,00793. Calcula el grado de disociación del  $\text{PCl}_5$  a la temperatura dada sabiendo que inicialmente el matraz de reacción de 1,00 L contenía 3,13 g de  $\text{PCl}_5$ .

## 3.- La constante de equilibrio $K_p$ .

- Cuando trabajamos con sustancias gaseosas en equilibrio, a veces puede ser difícil medir la concentración.
- Resulta más fácil medir la presión parcial de cada gas.

- La presión parcial de un gas en una mezcla de gases es la presión que ejercería este gas si ocupara él solo todo el volumen de la mezcla, a la misma temperatura.
- Si describimos la composición de una mezcla gaseosa en equilibrio químico mediante las presiones parciales de los componentes, **hay que definir otra constante de equilibrio,  $K_p$** .
- Su valor se puede expresar a partir de la ley de los gases ideales:

$$P_A V = n_A RT \Rightarrow P_A = \frac{n_A}{V} RT = [A] RT$$

- donde:  $P_A$  = presión parcial del gas A;  $[A]$  = concentración molar del gas A; R = constante de los gases; T = temperatura absoluta.
- En general, para un sistema en equilibrio homogéneo entre gases:  
 **$a \text{A}(\text{g}) + b \text{B}(\text{g}) \rightleftharpoons c \text{C}(\text{g}) + d \text{D}(\text{g})$ ,**
- la constante de equilibrio en términos de las presiones parciales  $K_p$  se define:

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

- Como sucede con  $K_C$ , el valor de  $K_p$ :

- Es característico de cada equilibrio, pero depende de los coeficientes estequiométricos de la reacción.
- Varía con la temperatura.
- Es independiente de las cantidades iniciales de reactivos y productos.

### 3.- La constante de equilibrio $K_p$ .

#### 3.1.- Relación entre las constantes $K_c$ y $K_p$

- Para el sistema en equilibrio del tipo:  $a A(g) + b B(g) \rightleftharpoons c C(g) + d D(g)$ , las constantes  $K_c$  y  $K_p$  se expresan, respectivamente, de la forma siguiente:

$$K_c = \frac{[C]_0^c \cdot [D]_0^d}{[A]_0^a \cdot [B]_0^b} \quad K_p = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b}$$

- Si consideramos cada uno de los gases A, B, C y D como ideales, se cumple que, a la temperatura constante T, las presiones parciales correspondientes valen:

$$p_A = \frac{n_A}{V} RT = [A]RT \quad p_B = \frac{n_B}{V} RT = [B]RT \quad p_C = \frac{n_C}{V} RT = [C]RT \quad p_D = \frac{n_D}{V} RT = [D]RT$$

- Si sustituimos estos valores en la expresión de  $K_p$ , obtenemos:

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

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

Siendo:  $\Delta n = c+d-a-b$   
Cuando:  $\Delta n = 0 \rightarrow K_p = K_c$

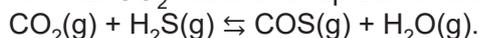
### 3.- La constante de equilibrio $K_p$ .

#### 3.1.- Actividades.

A.10. En un recipiente de 5 L se introducen 3,2 g de  $\text{COCl}_2$ . A 300 K se establece el equilibrio:  $\text{COCl}_2(g) \rightleftharpoons \text{CO}(g) + \text{Cl}_2(g)$ , siendo el valor de la presión total del equilibrio de 180 mmHg. Calcule, en las condiciones del equilibrio:

- Las presiones parciales de los componentes del equilibrio.
- Las constante de equilibrio  $K_c$  y  $K_p$

A.11. El  $\text{CO}_2$  reacciona rápidamente a altas temperaturas con el  $\text{H}_2\text{S}$ , según la reacción:



En un experimento se colocaron 4,4 g de  $\text{CO}_2$  en una vasija de 2,5 L, a 337° C, y una cantidad suficiente de  $\text{H}_2\text{S}$  para que la presión total una vez alcanzado el equilibrio, fuese de 10 atm. En la mezcla que se obtuvo, una vez alcanzado el equilibrio, existían 0,01 moles de agua. Determina: a) El número de moles de cada una de las especies en estado de equilibrio; b) Los valores de  $K_c$  y  $K_p$ . (Sol.: 0,09, 0,39; 0,01; 0,01;  $2,85 \cdot 10^{-3}$ ;  $2,85 \cdot 10^{-3}$ )

A.12. Al calentarse, el  $\text{SO}_3$  se descompone según el proceso:  $2 \text{SO}_3(g) \rightleftharpoons 2 \text{SO}_2(g) + \text{O}_2(g)$ . Si se calientan 1,6 g de  $\text{SO}_3$  en un recipiente de 2 L, a 800° C, se alcanza el equilibrio a 1,25 atm. Calcula el grado de disociación del  $\text{SO}_3$  y el valor de  $K_c$  y  $K_p$  en esas condiciones. (Sol.: 0,84; 0,12; 10,3)

### 3.- La constante de equilibrio $K_p$ .

#### 3.2.- Estudio termodinámico del equilibrio químico.

- Las ecuaciones del cambio de energía libre y del cambio de energía libre estándar son, respectivamente:

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

- En una reacción del tipo **reactivos**  $\rightarrow$  **productos**, la variación de la energía libre estándar, al ser una función de estado, vendrá dada por la ecuación:

$$\Delta G^0 = G^0(\text{productos}) - G^0(\text{reactivos})$$

- La relación existente entre ambas magnitudes es:

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

- Donde: R = constante de los gases (8,31 J/mol K); T = temperatura absoluta de reacción; Q = cociente de reacción expresado en función de las presiones parciales.

- La variación de energía libre de la reacción depende de dos términos:  $\Delta G^0$  y  $RT \ln Q$ .

- Para una reacción dada a una determinada temperatura T, el valor de  $G^0$  es fijo, pero el valor de  $RT \ln Q$  no lo es, porque varía la composición de la mezcla reaccionante en cada instante.

- En el equilibrio se define  $\Delta G = 0$  y  $Q = K_p$ :  $0 = \Delta G^0 + RT \ln K_p \rightarrow \Delta G^0 = -RT \ln K_p$**

- La ecuación anterior es una de las ecuaciones más importantes de la termoquímica, pues relaciona la constante de equilibrio de una reacción con el cambio de energía libre estándar; de esta manera, se puede calcular  $K_p$  si se conoce  $\Delta G^0$ , y viceversa, y además se deduce que, cuanto mayor sea la disminución de energía libre, mayor será la constante de equilibrio.

### 3.- La constante de equilibrio $K_p$ .

#### 3.2.- Estudio termodinámico del equilibrio químico.

- De acuerdo con lo dicho, la relación existente entre la variación de la energía libre en un proceso químico y la constante de equilibrio la podemos expresar por la ecuación:

$$\Delta G_{\text{reacción}} = \Delta H - T\Delta S = -RT \ln K_p$$

- De esta ecuación se deduce que tanto  $\Delta G$  como  $K_p$  dependen de la temperatura de reacción, por tanto operando a dos temperaturas distintas, tenemos:

$$\text{Temperatura } T_1 : \ln K_{p1} = \frac{1}{R} \left( \Delta S - \frac{\Delta H}{T_1} \right) \qquad \text{Temperatura } T_2 : \ln K_{p2} = \frac{1}{R} \left( \Delta S - \frac{\Delta H}{T_2} \right)$$

- Restando ambas expresiones y haciendo operaciones resulta:

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

- Ecuación de Van't Hoff** que nos permite conocer la  $K_p$  de una reacción a una temperatura si conocemos para esa misma reacción la  $K_p$  a otra temperatura, conociendo además la variación de entalpía del proceso.

A.13. Sabiendo que la  $K_p$  a 25° C para la formación del amoníaco vale  $5 \cdot 10^5$ , calcula el valor de la nueva constante de equilibrio para una temperatura de 200° C sabiendo que para ese proceso  $\Delta H$  vale  $-92$  kJ.

## 4.- Equilibrios heterogéneos.

- **Una reacción se denomina heterogénea** cuando en la mezcla de reacción pueden distinguirse varias fases, físicamente diferenciadas.

- Si calentamos carbonato de calcio sólido en un recipiente cerrado, se alcanza el estado de equilibrio entre esta sustancia y los productos de su descomposición térmica:
- Se trata de un sistema químico heterogéneo:



- La constante de equilibrio en función de las concentraciones molares sería:
- Las concentraciones de CaO y CaCO<sub>3</sub> son constantes, dado que son sólidos.
- Definimos K<sub>c</sub>, asociando estas concentraciones a K'<sub>c</sub>:

$$K'_c = \frac{[\text{CaO}] \cdot [\text{CO}_2]}{[\text{CaCO}_3]}$$

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

- K<sub>c</sub> = [CO<sub>2</sub>] indica que el valor de K<sub>c</sub> a una determinada temperatura no depende de las concentraciones de CaCO<sub>3</sub>, ni de CaO, aunque estas sustancias han de estar presentes en alguna cantidad en el equilibrio.

- **De modo semejante, la constante de equilibrio K<sub>p</sub>** en función de las presiones parciales sólo incluye la presión parcial del CO<sub>2</sub> y se expresa:

$$K_p = P_{\text{CO}_2}$$

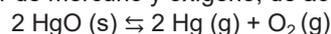
- Si medimos la presión parcial del CO<sub>2</sub> en el recipiente, obtenemos el valor de K<sub>p</sub> a la misma temperatura.
- Ésta es independiente de las cantidades de CaCO<sub>3</sub> y de CaO presentes en el equilibrio.

- **Generalizando para cualquier equilibrio heterogéneo:**
- **En las expresiones de las constantes K<sub>c</sub> y K<sub>p</sub> no se incluyen, las concentraciones molares ni las presiones parciales de las sustancias presentes como sólidos o como líquidos puros.**

## 4.- Equilibrios heterogéneos.

### 4.1.- Actividades.

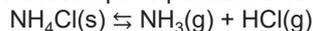
A.14. Cuando el óxido de mercurio (sólido), HgO (s), se calienta en un recipiente cerrado en el que se ha hecho el vacío, se disocia reversiblemente en vapor de mercurio y oxígeno, de acuerdo con el equilibrio:



Si tras alcanzar el equilibrio, la presión total fue de 0,185 atm a 380 °C. Calcule:

- a) Las presiones parciales de cada uno de los componentes gaseosos y el valor de K<sub>p</sub>.
- b) Las concentraciones molares de los mismos y el valor de K<sub>p</sub>.

A.15. A 427°C el cloruro amónico, NH<sub>4</sub>Cl, se descompone parcialmente según la siguiente ecuación:



Se introduce una cierta cantidad de NH<sub>4</sub>Cl(s) en un recipiente cerrado de 5 litros en el que previamente se ha hecho el vacío; se calienta a 427°C y, cuando se alcanza el equilibrio a la temperatura citada, se observa que la presión en el interior del recipiente es de 4560 mmHg.

- a) Calcule el valor de K<sub>p</sub> y de K<sub>c</sub>.
- b) Si inicialmente hay 10,0 g de NH<sub>4</sub>Cl (s) calcule en este caso la cantidad que se habrá descompuesto.

## 5.- Alteraciones del equilibrio. Principio de Le Chatelier.

### • Principio de Le Chatelier:

- «Cuando en un sistema en equilibrio, se produce una modificación de las variables que lo determinan, el equilibrio evoluciona de forma que tiende a contrarrestar dicha variación».

### 5.1. Variación de la concentración de uno de los componentes del equilibrio.

- Si añadimos o eliminamos cierta cantidad de cualquiera de los componentes que intervienen en el equilibrio, ejercemos una acción externa sobre el mismo, que no afecta a la constante  $K_C$ , pero modifica las concentraciones de todas las sustancias.

- Sea el sistema en equilibrio:  $N_2(g) + 3 H_2(g) \rightleftharpoons 2 NH_3(g)$

### • Según el Principio de Le Chatelier.

- Si aumenta la concentración de  $H_2$ , el sistema lo contrarresta, consume  $H_2$  y  $N_2$  y produce  $NH_3$  hasta lograr un nuevo estado de equilibrio: **el sistema se desplaza hacia la derecha.**
- Si aumenta la concentración de  $NH_3$ , el sistema consumirá algo de  $NH_3$  y producirá  $H_2$  y  $N_2$  hasta alcanzar un nuevo equilibrio: **el sistema se desplaza hacia la izquierda.**
- En general, podemos decir:
- **Si aumenta la concentración de una sustancia, el sistema se desplaza en el sentido en que se consume dicha sustancia.**
- **Si disminuye la concentración de una sustancia, el sistema se desplaza en el sentido en que se produce dicha sustancia.**

- **Según el cociente de reacción**, también se puede analizar la repuesta del sistema a cualquier variación de la concentración de uno de sus componentes:

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

## 5.- Alteraciones del equilibrio. Principio de Le Chatelier.

### 5.2.- Cambios de presión por variación de volumen.

- A diferencia de los sólidos y de los líquidos, que son prácticamente incompresibles, los gases experimentan una gran variación de su volumen al cambiar la presión aplicada.
- A partir de la ecuación de los gases ideales, observamos que la presión  $P$  y la concentración molar  $n/V$  son directamente proporcionales:

$$P V_c = nRT \Rightarrow P = \frac{n}{V} RT$$

- Veamos cómo afectará al equilibrio de la síntesis del amoníaco un aumento de la presión total si se disminuye el volumen del recipiente que contiene el sistema y el sentido en que progresará para alcanzar un nuevo equilibrio bajo las nuevas condiciones.



### • Según el Principio de Le Chatelier.

- **Si aumenta la presión**, el sistema se desplaza en el sentido en que hay disminución del número de moles de gas y, por tanto, de moléculas, **el sistema se desplaza hacia la derecha.**
- **Si disminuye la presión**, el sistema se desplaza en el sentido en que hay aumento del número de moles de gas y, por tanto, de moléculas, **el sistema se desplaza hacia la izquierda.**
- Si el número de moléculas fuera el mismo en los dos miembros de la ecuación ( $\Delta n = 0$ ), el cambio de presión o volumen no afectará al equilibrio.

## 5.- Alteraciones del equilibrio. Principio de Le Chatelier.

### 5.3.- Cambios de temperatura.

- La variación de la temperatura afecta profundamente a los sistemas en equilibrio, ya que modifica el valor de las constantes  $K_C$  y  $K_P$ .

- Consideremos de nuevo el sistema de síntesis del amoníaco:



- Esta variación de entalpía indica que la reacción directa, hacia la derecha, es **exotérmica**.
- Por tanto, la reacción inversa, hacia la izquierda, será endotérmica.
- Veamos cómo afectará al sistema la variación de la temperatura, a presión constante, y en qué sentido se desplazará para restablecer el equilibrio.

#### • Aplicación del principio de Le Chatelier

- Si se proporciona calor al sistema**, éste tiende a restablecer el estado de equilibrio absorbiendo el calor suministrado; para ello realizará preferentemente la reacción endotérmica. **El sistema se desplazará hacia la izquierda.**
- Si se absorbe calor del sistema** disminuyendo la temperatura de éste, el sistema contrarrestará esta acción desprendiendo calor; para ello realizará la reacción exotérmica. **El sistema se desplazará hacia la derecha.**
- En general, podemos decir:**
  - Si aumenta la temperatura, el sistema se desplaza en el sentido de la reacción endotérmica.
  - Si disminuye la temperatura, el sistema se desplazará en el sentido de la reacción exotérmica.

## 5.- Alteraciones del equilibrio. Principio de Le Chatelier.

### 5.4.- La presencia de catalizadores.

- Los catalizadores son sustancias que modifican la velocidad de una reacción química, pero ¿cómo afectará la presencia de catalizadores al equilibrio?
- Los catalizadores no alteran el estado del equilibrio químico ni modifican la constante de equilibrio, ya que al disminuir la energía de activación del proceso, aumenta la velocidad de reacción directa en la misma proporción que la de la inversa.
- Por tanto, al añadir un catalizador a unas sustancias que no están en equilibrio, llegamos al mismo estado de equilibrio que en ausencia de catalizador, pero alcanzamos las concentraciones de equilibrio en menos tiempo.

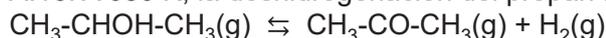
#### • Resumen de la alteración del equilibrio químico: Principio de Le Chatelier.

ALTERACIÓN EN EL SISTEMA		RESPUESTA DEL SISTEMA
Si aumenta la concentración de una sustancia	<b>El sistema evoluciona en el sentido en que:</b>	Se consume esa sustancia
Si disminuye la concentración de una sustancia		Aumenta esa sustancia
Si aumenta la presión del sistema o disminuye su volumen		Disminuye el número de partículas gaseosas
Si disminuye la presión del sistema o aumenta su volumen		Aumenta el número de partículas gaseosas
Si aumenta la temperatura		Tiene lugar el proceso endotérmico
Si disminuye la temperatura		Tiene lugar el proceso exotérmico

## 5.- Alteraciones del equilibrio. Principio de Le Chatelier.

### 5.5.- Actividades.

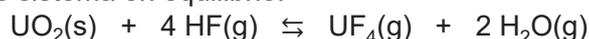
A.16. A 650 K, la deshidrogenación del propan-2-ol para producir propanona, según la reacción:



es una reacción endotérmica. Indique, razonadamente, si la constante de equilibrio de esta reacción:

- Aumenta al elevar la temperatura.
- Aumenta cuando se utiliza un catalizador.
- Aumenta al elevar la presión total, manteniendo constante la temperatura.

A.17. Suponga el siguiente sistema en equilibrio:



Explique hacia donde se desplaza el equilibrio cuando:

- Se adiciona  $\text{U}_2(\text{s})$  al sistema.
- Se elimina  $\text{HF}(\text{g})$ .
- Se aumenta la capacidad del recipiente de reacción.

A18. Dado el equilibrio:  $\text{A}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{A}(\text{g}) \quad \Delta H = 86 \text{ kJ}$

Conteste razonadamente a las cuestiones siguientes:

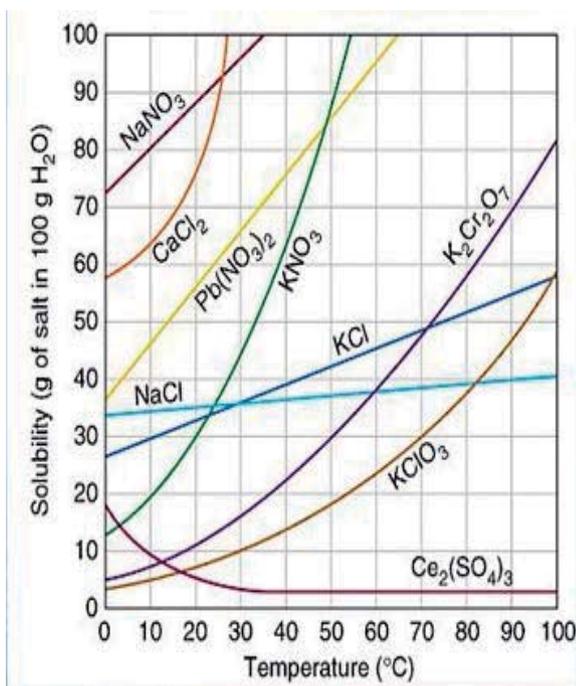
- ¿Cómo hay que variar la temperatura para favorecer un desplazamiento del equilibrio hacia la derecha?
- ¿Cómo influiría un aumento de presión en el valor de la constante  $K_p$ ?
- ¿Cómo afectaría un aumento de presión en la disociación de  $\text{A}_2$ ?

## 6.- Equilibrio de solubilidad.

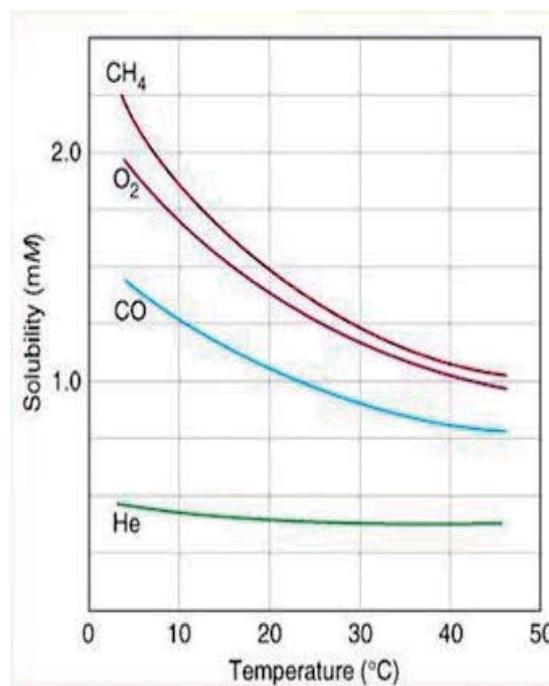
- **Equilibrio de solubilidad** es el equilibrio que se establece entre una sustancia sólida y esa sustancia disuelta en una **disolución saturada**.
- Si el sólido es un compuesto iónico, al disolverse se disociará en sus iones.
- **Solubilidad (s) de un soluto en un disolvente** es la concentración, en mol/L, (se puede medir en otras unidades) que tiene el soluto dentro del disolvente cuando la disolución está saturada, medida a una temperatura determinada.
- Es, por tanto, la concentración máxima que se puede disolver a esa temperatura.
- **La solubilidad es una función de la polaridad de los solutos y de los disolventes.**
- Así, los disolventes apolares ( $\text{CCl}_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ , gasolina, aceite...) no disolverán las sustancias iónicas o muy polares.
- En cambio, estas sustancias si se disolverán en disolventes polares ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{NH}_3$ ..)
- La mayoría de disoluciones de sustancias sólidas son procesos endotérmicos y de aumento de entropía. Al disolverse una sustancia sólida, se produce una ruptura de enlaces (energía reticular) que casi nunca se compensa con la energía de solvatación.
- **No hay ninguna sustancia totalmente insoluble**, cualquiera que sea el disolvente.
- En general, se puede decir que una sustancia en un determinado disolvente es:
  - **Soluble** si su solubilidad es igual o superior a 0,1 M.
  - **Poco soluble** si su solubilidad se sitúa entre 0,1 y 0,001 M.
  - **Insoluble** si su solubilidad no llega a 0,001 M.

## 6.- Equilibrio de solubilidad.

### Efecto de la temperatura sobre la solubilidad.



- **Solubilidad de sólidos en agua.**
- La mayoría de las sales aumenta su solubilidad en agua al aumentar la temperatura de la disolución.

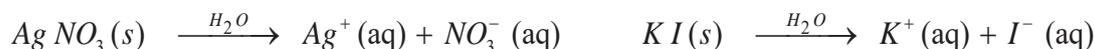


- **Solubilidad de gases en agua.**
- En general la solubilidad de los gases en agua disminuye al aumentar la temperatura.

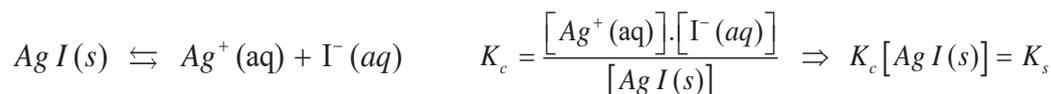
## 6.- Equilibrio de solubilidad.

### 6.1.- Producto de solubilidad.

- **Reacciones de precipitación** son aquellas que tienen lugar entre iones en disolución para formar sustancias insolubles.
- Cuando mezclamos dos disoluciones en las que existen iones susceptibles de formar una sal insoluble y en concentración suficiente, se observa que la precipitación se produce instantáneamente.
- **Si mezclamos dos disoluciones compuestas por nitrato de plata y yoduro de potasio,**



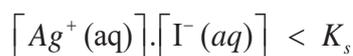
- **Observamos un precipitado blanco lechoso de yoduro de plata. Este precipitado está en equilibrio con sus iones  $\text{I}^-$  y  $\text{Ag}^+$ ,** de modo que la concentración de estos en la disolución acuosa dependerá de su solubilidad.
- Se demuestra que la relación entre la solubilidad del sólido y sus iones en la disolución es un equilibrio químico:



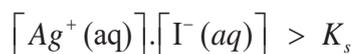
- **La constante  $K_{\text{PS}}$ , se denomina constante de producto de solubilidad o producto de solubilidad de la sal:**

$$K_s = [\text{Ag}^+(\text{aq})] \cdot [\text{I}^-(\text{aq})]$$

- **Puede ocurrir:**



1. En ese caso no se producirá precipitado y, por tanto, no existirá equilibrio.

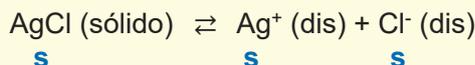


2. Precipita el AgI hasta que se igualen ambos términos. Se alcanza el equilibrio entre los iones en disolución acuosa y el precipitado:  $K_s = [\text{Ag}^+(\text{aq})][\text{I}^-(\text{aq})]$ .

## 6.- Equilibrio de solubilidad.

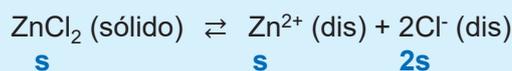
### 6.2.- Relación entre la solubilidad y el producto de solubilidad.

- **Sal del tipo AB, como AgCl:** la solubilidad,  $s$ , de la sal da la misma concentración de iones  $A^+$  y de iones  $B^-$ .



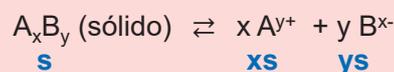
Con lo que:  $s = [\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-]$  :  $K_s = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = s \cdot s = s^2 \Rightarrow s = \sqrt{K_s}$

- **Sal del tipo AB<sub>2</sub>, como ZnCl<sub>2</sub>:**



Con lo que:  $[\text{Zn}^{2+}] = s$  ;  $[\text{Cl}^-] = 2s$ , :  $K_s = [\text{Zn}^{2+}][\text{Cl}^-]^2 = s \cdot (2s)^2 = 4s^3 \Rightarrow s = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}}$

- **Caso general A<sub>x</sub>B<sub>y</sub> :**



Con lo que:  $[\text{A}^{y+}] = xs$  ;  $[\text{B}^{x-}] = ys$  :

$$K_s = [\text{A}^{y+}]^x \cdot [\text{B}^{x-}]^y = (xs)^x \cdot (ys)^y = x^x \cdot y^y \cdot s^{x+y} \Rightarrow s = \sqrt[x+y]{\frac{K_s}{x^x \cdot y^y}}$$

## 6.- Equilibrio de solubilidad.

### 6.3.- Desplazamientos del equilibrio de solubilidad.

- Cuando hablamos del equilibrio de solubilidad vimos una gráfica donde se observaba que en la mayoría de los casos se puede aumentar la solubilidad de una sustancia elevando la temperatura de la disolución y reducirla disminuyendo dicha temperatura.
- Además, también es posible incrementar o reducir la solubilidad de una sustancia añadiendo al medio otra sustancia que influya en su equilibrio de solubilidad. Esto es una aplicación del principio de Le Chatelier.
- **Para reducir la solubilidad de una sustancia, hay que añadir al medio otra que aporte algún ion idéntico a los que resultan de su equilibrio de solubilidad;** esto provoca que el equilibrio se desplace hacia la izquierda.
- Es lo que se conoce como **efecto del ion común**.
- Por ejemplo, para reducir la solubilidad del  $\text{Ca(OH)}_2$ , debe añadirse una sustancia que aporte iones  $\text{Ca}^{2+}$  (como  $\text{CaCl}_2$ ) o iones  $\text{OH}^-$  (como  $\text{NaOH}$ )
- **Para aumentar la solubilidad de una sustancia, hay que añadir al medio otra que retire alguno de los iones que resultan de su equilibrio de solubilidad,** esto provocará que el equilibrio se desplace hacia la derecha.
- Por ejemplo, si la sustancia es una base, como  $\text{Ca(OH)}_2$ , podrá añadirse un ácido, como por ejemplo  $\text{HCl}$ .

## 6.- Equilibrio de solubilidad.

### 6.4- Actividades.

A.19. Escribe la expresión del producto de solubilidad de las sales:  $\text{PbI}_2$ ;  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ;  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ;  $\text{Ag}_2\text{S}$ .

A.20. Escribe la relación que existirá entre la solubilidad y el producto de solubilidad en los siguientes compuestos: hidróxido de aluminio  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , carbonato de cinc ( $\text{ZnCO}_3$ ) y sulfuro de plata  $\text{Ag}_2\text{S}$ .

A.21. Calcula la solubilidad del cromato de plata,  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ , sabiendo que su producto de solubilidad a  $25^\circ\text{C}$  es  $1 \cdot 10^{-12}$ .

A.22. La solubilidad del carbonato de plata a  $25^\circ\text{C}$  es de  $0,0032\text{ g}/100\text{ mL}$ .

a) Calcule el producto de solubilidad de dicha sal.

b) Si se mezclan  $30\text{ mL}$  de una disolución de carbonato de sodio  $0,8\text{ M}$  con  $450\text{ mL}$  de una disolución de nitrato de plata  $0,5\text{ M}$ , ¿se formará precipitado? En caso afirmativo

A.23. A  $25^\circ\text{C}$ , la  $K_S$  para el  $\text{PbI}_2$  es  $9,8 \cdot 10^{-9}$ . Determina el valor de su solubilidad en agua pura y compáralo con el que tendrá en una disolución de  $\text{KI}$  con una concentración  $0,5\text{ M}$  de esa sustancia, también a  $25^\circ\text{C}$ .

A.24. Una disolución saturada de cloruro de plomo (II) contiene, a  $25^\circ\text{C}$ , una concentración de  $\text{Pb}^{2+}$  de  $1,6 \cdot 10^{-2}\text{ M}$

a) Calcule la concentración de  $\text{Cl}^-$  de esta disolución.

b) Calcule  $K_S$  a dicha temperatura y razone el aumento o disminución de la solubilidad del  $\text{PbCl}_2$  con la adición de  $\text{NaCl}$ .