

Equilibrio Químico

Le Chatelier, Cte. de equilibrio, acidez y más

PhD(c) MSc. Jesus Alvarado Huayhuaz

Universidad Nacional Mayor de San Marcos
2023

Outline

- 1 Introducción
- 2 Equilibrio
- 3 Ejercicios
- 4 Cociente de RXN
- 5 Le Chatelier

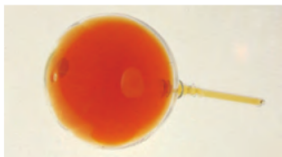
^a

^aLos montañistas necesitan semanas, e incluso meses, para aclimatarse antes de escalar cumbres como la del Monte Everest.

El concepto de equilibrio y la constante de equilibrio ¹

**UNMSM**

- 1 Equilibrio físico:
 $\text{H}_2\text{O (l)} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O (g)}$
- 2 Equilibrio químico:
 $\text{N}_2\text{O}_4 \text{ (g)} \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2 \text{ (g)}$



Gases de NO_2 y N_2O_4 en equilibrio.



Agua líquida en equilibrio con su vapor en un sistema cerrado a temperatura ambiente.

¹Chang, R., Goldsby, K. A. (2017). Química (12a. ed.)

Concentración versus tiempo


UNMSM

- El equilibrio químico se alcanza cuando las rapidezces de las reacciones en un sentido y en otro se igualan, y las concentraciones de los reactivos y productos permanecen constantes.

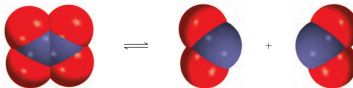


Figura 14.1 Reacción reversible entre moléculas de N_2O_4 y NO_2 .

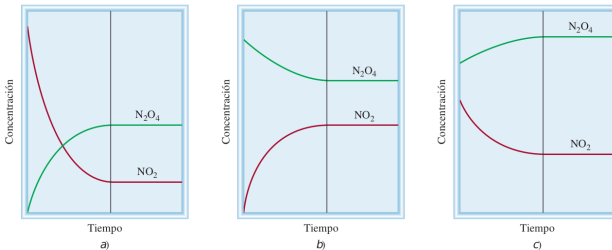


Figura 14.2 Cambio en las concentraciones de NO_2 y N_2O_4 con el tiempo en tres situaciones. a) Inicialmente sólo está presente el NO_2 . b) Al principio sólo se halla el N_2O_4 . c) Al inicio está presente una mezcla de NO_2 y N_2O_4 . En cada caso, se establece el equilibrio a la derecha de la línea vertical.

La constante de equilibrio


UNMSM

- 1 K es la expresión matemática de la ley de acción de masas, propuesta por los químicos noruegos Cato Guldberg y Peter Waage en 1864.
- 2 Esta ley establece que para una reacción reversible en equilibrio y a una temperatura constante, una relación determinada de concentraciones de reactivos y productos tiene un valor constante K (la cte de equilibrio).

Tabla 14.1 El sistema $\text{NO}_2\text{--N}_2\text{O}_4$ a 25°C

Concentraciones iniciales (M)		Concentraciones de equilibrio (M)		Relación de las concentraciones de equilibrio	
$[\text{NO}_2]$	$[\text{N}_2\text{O}_4]$	$[\text{NO}_2]$	$[\text{N}_2\text{O}_4]$	$\frac{[\text{NO}_2]}{[\text{N}_2\text{O}_4]}$	$\frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]}$
0.000	0.670	0.0547	0.643	0.0851	4.65×10^{-3}
0.0500	0.446	0.0457	0.448	0.102	4.66×10^{-3}
0.0300	0.500	0.0475	0.491	0.0967	4.60×10^{-3}
0.0400	0.600	0.0523	0.594	0.0880	4.60×10^{-3}
0.200	0.000	0.0204	0.0898	0.227	4.63×10^{-3}

$$K = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} = 4.63 \times 10^{-3}$$



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

Reactivos y productos en equilibrio


UNMSM

- 1 La magnitud de K indica si una reacción en equilibrio es favorable a los productos o a los reactivos.
- 2 Si K es mucho mayor que 1 ($K \gg 1$), el equilibrio se desplazará hacia la derecha y favorecerá a los productos.
- 3 Por el contrario, si K es mucho menor que 1 ($K \ll 1$), el equilibrio se desplazará a la izquierda y favorecerá a los reactivos.

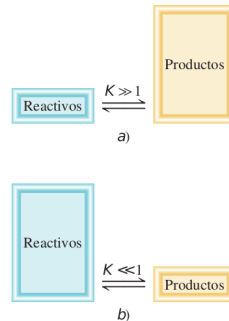


Figura 14.3 a) En el equilibrio hay más productos que reactivos, y se dice que el equilibrio se desplaza hacia la derecha. b) En la situación contraria, cuando hay más reactivos que productos, se dice que el equilibrio se desplaza hacia la izquierda.

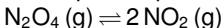
Revisión de conceptos

Considere el equilibrio $X \rightleftharpoons Y$, donde la constante de la rapidez de reacción hacia la derecha es más grande que la constante de la rapidez de reacción hacia la izquierda. De las siguientes expresiones, ¿cuáles son verdaderas respecto a la constante de equilibrio? a) $K_c > 1$, b) $K_c < 1$, c) $K_c = 1$.

Escritura de las expresiones de las ctes. de equilibrio


UNMSM

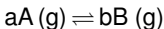
- 1 La cte para el proceso en equilibrio



- 2 puede expresarse como:

$$K_p = \frac{P_{\text{NO}_2}^2}{P_{\text{N}_2\text{O}_4}}$$

- 3 Donde P_{NO_2} y $P_{\text{N}_2\text{O}_4}$ son las presiones parciales de equilibrio (en atm) de NO_2 y N_2O_4 , respectivamente.



$$K_c = \frac{[\text{B}]^b}{[\text{A}]^a}$$

$$K_p = \frac{P_B^b}{P_A^a}$$

$$P_A V = n_A RT \quad P_B V = n_B RT$$

$$P_A = \frac{n_A RT}{V} \quad P_B = \frac{n_B RT}{V}$$

$$K_p = \frac{\left(\frac{n_B RT}{V}\right)^b}{\left(\frac{n_A RT}{V}\right)^a} = \left(\frac{n_B}{n_A}\right)^b \left(\frac{RT}{V}\right)^{b-a}$$

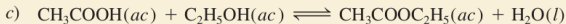
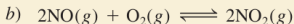
$$K_p = \frac{[\text{B}]^b}{[\text{A}]^a} (RT)^{\Delta n}$$

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

Cte de equilibrio y unidades


UNMSM

Escriba las expresiones para K_c y K_p , según sea el caso, para las siguientes reacciones reversibles en equilibrio:



Estrategia Tome en cuenta que: 1) la expresión K_p se aplica sólo a reacciones entre gases y 2) la concentración del disolvente (por lo general, agua) no aparece en la expresión de la constante de equilibrio.

Solución a) Como en esta reacción no hay gases presentes, no hacemos uso de K_p y sólo tenemos K_c .

$$K'_c = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{F}^-]}{[\text{HF}][\text{H}_2\text{O}]}$$

El HF es un ácido débil, de modo que la cantidad de agua que se consume en la ionización del ácido es insignificante comparada con la cantidad de agua presente como disolvente. Por lo tanto, la expresión de la constante de equilibrio se reduce a

$$K_c = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{F}^-]}{[\text{HF}]}$$

Cte de equilibrio y unidades


UNMSM

b)

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

$$K_p = \frac{P_{\text{NO}_2}^2}{P_{\text{NO}}^2 P_{\text{O}_2}}$$

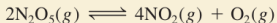
c) La constante de equilibrio K'_c está dada por:

$$K'_c = \frac{[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]}$$

Como el agua formada en la reacción es insignificante comparada con el agua presente como disolvente, su concentración no cambia, y la nueva constante de equilibrio se expresa como

$$K_c = \frac{[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]}$$

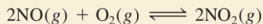
Ejercicio de práctica Escriba las expresiones para K_c y K_p para la descomposición del pentóxido de dinitrógeno:



Cte de equilibrio y unidades

**UNMSM**

Se ha estudiado el siguiente proceso en equilibrio a 230°C:



En un experimento se encontró que las concentraciones de equilibrio de las especies reactivas son $[\text{NO}] = 0.0542 \text{ M}$, $[\text{O}_2] = 0.127 \text{ M}$ y $[\text{NO}_2] = 15.5 \text{ M}$. Calcule la constante de equilibrio (K_c) de la reacción a esta temperatura.

Cte de equilibrio y unidades


UNMSM

Estrategia Las concentraciones proporcionadas son concentraciones al equilibrio. Tienen unidades de mol/L, de manera que podemos calcular la constante de equilibrio (K_c) mediante la ley de acción de masas [ecuación (14.2)].

Solución La constante de equilibrio está dada por

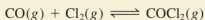
$$K_c = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{NO}]^2[\text{O}_2]}$$

Si se sustituyen los valores de concentración, encontramos que

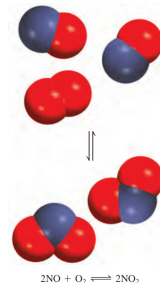
$$K_c = \frac{(15.5)^2}{(0.0542)^2(0.127)} = 6.44 \times 10^5$$

Verificación Observe que K_c no tiene unidades. Asimismo, la gran magnitud de K_c es congruente con la alta concentración del producto (NO_2) comparada con las concentraciones de los reactivos (NO y O_2).

Ejercicio de práctica El cloruro de carbonilo (COCl_2), también llamado fosgeno, se utilizó en la Primera Guerra Mundial como gas venenoso. Las concentraciones de equilibrio a 74°C para la reacción entre monóxido de carbono y cloro molecular que produce cloruro de carbonilo



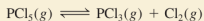
son $[\text{CO}] = 1.2 \times 10^{-2} M$, $[\text{Cl}_2] = 0.054 M$ y $[\text{COCl}_2] = 0.14 M$. Calcule la constante de equilibrio (K_c).



Cte de equilibrio y unidades


UNMSM

La constante de equilibrio K_p obtenida para la descomposición del pentacloruro de fósforo en tricloruro de fósforo y cloro molecular



es de 1.05 a 250°C. Si las presiones parciales en el equilibrio de PCl_5 y PCl_3 son de 0.875 atm y 0.463 atm, respectivamente, ¿cuál es la presión parcial al equilibrio del Cl_2 a esta temperatura?

Estrategia Las concentraciones de los gases reactivos están dadas en atm, de manera que podemos expresar la constante de equilibrio en K_p . A partir del valor conocido de K_p y de las presiones en el equilibrio de PCl_3 y PCl_5 , podemos encontrar el valor de P_{Cl_2} .

Solución Primero, expresamos K_p en términos de las presiones parciales de las especies reactivas.

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

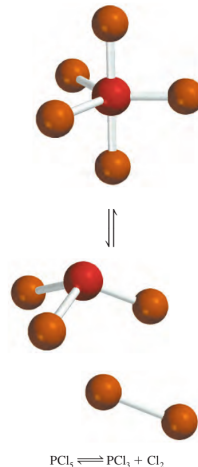
Al sustituir las presiones parciales conocidas llegamos a

$$1.05 = \frac{(0.463)(P_{\text{Cl}_2})}{(0.875)}$$

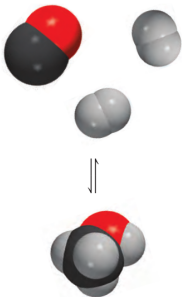
o

$$P_{\text{Cl}_2} = \frac{(1.05)(0.875)}{(0.463)} = 1.98 \text{ atm}$$

(continúa)

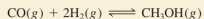


Cte de equilibrio y unidades


UNMSM


Ejemplo 14.4

El metanol (CH_3OH) se elabora industrialmente mediante la reacción



La constante de equilibrio (K_c) para la reacción es de 10.5 a 220°C . ¿Cuál es el valor de K_p a esta temperatura?

Estrategia La relación entre K_c y K_p está dada por la ecuación (14.5). ¿Cuál es el cambio en el número de moles de gases que se ha presentado de los reactivos al producto? Recuerde que

$$\Delta n = \text{moles de productos gaseosos} - \text{moles de reactivos gaseosos}$$

¿Qué unidad de temperatura debemos utilizar?

Solución La relación entre K_c y K_p es

$$K_p = K_c(0.0821T)^{\Delta n}$$

Debido a que $T = 273 + 220 = 493 \text{ K}$ y $\Delta n = 1 - 3 = -2$, tenemos

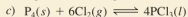
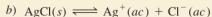
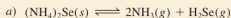
$$\begin{aligned} K_p &= (10.5)(0.0821 \times 493)^{-2} \\ &= 6.41 \times 10^{-3} \end{aligned}$$

Verificación Observe que K_p , al igual que K_c , es una cantidad adimensional. Este ejemplo muestra que podemos obtener un valor diferente de la constante de equilibrio para la misma reacción, dependiendo de que la concentración se exprese en moles por litro o en atmósferas.

Equilibrio heterogéneo


UNMSM

Escriba las expresiones de las constantes de equilibrio K_c y K_p que correspondan a cada uno de los siguientes sistemas heterogéneos:



Estrategia Omitimos cualquier sólido puro o líquido puro en cualquier expresión de la constante de equilibrio debido a que sus respectivas actividades son iguales a 1.

Solución a) Como $(\text{NH}_4)_2\text{Se}$ es un sólido, la constante de equilibrio está dada por

$$K_c = [\text{NH}_3]^2[\text{H}_2\text{Se}]$$

Podemos expresar también la constante de equilibrio K_p en términos de las presiones parciales de NH_3 y H_2Se :

$$K_p = P_{\text{NH}_3}^2 P_{\text{H}_2\text{Se}}$$

b) Aquí AgCl es un sólido, así que la constante de equilibrio está dada por

$$K_c = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$$

Dado que no hay gases presentes, no hay expresión de K_p .

c) Podemos observar que P_4 es un sólido y PCl_3 es un líquido, por lo que ninguno aparece en la expresión de la constante de equilibrio. Por lo tanto, el valor de K_c está dado por

$$K_c = \frac{1}{[\text{Cl}_2]^6}$$

Podemos expresar también la constante de equilibrio en términos de la presión de Cl_2 :

$$K_p = \frac{1}{P_{\text{Cl}_2}^6}$$

¿Qué información proporciona la constante de equilibrio?

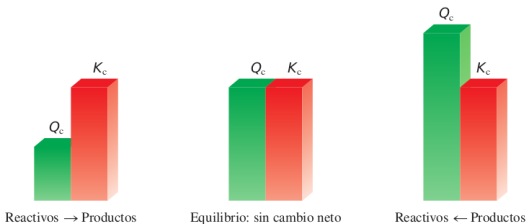
**UNMSM**

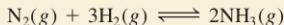
Figura 14.5 La dirección de una reacción reversible para alcanzar el equilibrio depende de las magnitudes relativas de Q_c y K_c . Observe que K_c es una constante a una temperatura determinada, pero Q_c varía de acuerdo con las cantidades relativas de reactivos y productos presentes.

¿Qué información proporciona la constante de equilibrio?

**UNMSM**

Ejemplo 14.8

Al principio de una reacción hay 0.249 moles de N_2 , 3.21×10^{-2} moles de H_2 y 6.42×10^{-4} moles de NH_3 en un matraz de 3.50 L a 375°C . Si la constante de equilibrio (K_c) para la reacción



es de 1.2 a esta temperatura, determine si el sistema está en equilibrio. Si no es así, prediga la dirección de la reacción neta.

¿Qué información proporciona la constante de equilibrio?


UNMSM

Estrategia Se proporcionan las cantidades iniciales de gases (en moles) en un recipiente de volumen conocido (en litros), de manera que podemos calcular sus concentraciones molares y, por lo tanto, el cociente de reacción (Q_c). ¿De qué forma una comparación entre Q_c y K_c permite determinar si el sistema está en equilibrio o, si no lo está, cuál será la dirección de la reacción neta para alcanzar el equilibrio?

Solución Las concentraciones iniciales de las especies reactivas son

$$[\text{N}_2]_0 = \frac{0.249 \text{ mol}}{3.50 \text{ L}} = 0.0711 \text{ M}$$

$$[\text{H}_2]_0 = \frac{3.21 \times 10^{-2} \text{ mol}}{3.50 \text{ L}} = 9.17 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{NH}_3]_0 = \frac{6.42 \times 10^{-4} \text{ mol}}{3.50 \text{ L}} = 1.83 \times 10^{-4} \text{ M}$$

En seguida escribimos

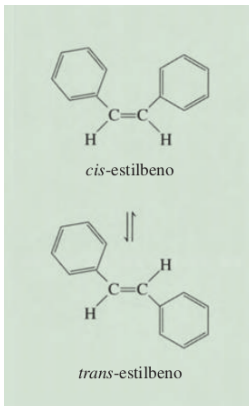
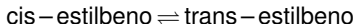
$$Q_c = \frac{[\text{NH}_3]_0^2}{[\text{N}_2]_0[\text{H}_2]_0^3} = \frac{(1.83 \times 10^{-4})^2}{(0.0711)(9.17 \times 10^{-3})^3} = 0.611$$

Como Q_c es menor que K_c (1.2), el sistema no está en equilibrio. El resultado neto será un aumento en la concentración de NH_3 y una disminución en las concentraciones de N_2 y H_2 . Así, la reacción neta irá de izquierda a derecha hasta que se alcance el equilibrio.

Cálculo de las concentraciones de equilibrio



- 1 La constante de equilibrio (K_c) para este sistema es de 24.0 a 200 °C. Suponga que al inicio sólo está presente *cis*-estilbena a 0.850 mol/L. ¿Cómo se calculan las concentraciones de *cis*- y *trans*-estilbena en el equilibrio?



Cálculo de las concentraciones de equilibrio


UNMSM

	$cis\text{-}estilbeno \rightleftharpoons trans\text{-}estilbeno$	
Inicial (M):	0.850	0
Cambio (M):	$-x$	$+x$
Equilibrio (M):	$(0.850 - x)$	x

$$K_c = \frac{[trans\text{-}estilbeno]}{[cis\text{-}estilbeno]}$$

$$24.0 = \frac{x}{0.850 - x}$$

$$x = 0.816 M$$

$$[cis\text{-}estilbeno] = (0.850 - 0.816) M = 0.034 M$$

$$[trans\text{-}estilbeno] = 0.816 M$$

Cálculo de las concentraciones de equilibrio

**UNMSM**

Ejemplo 14.9

Una mezcla de 0.500 moles de H_2 y 0.500 moles de I_2 se coloca en un recipiente de acero inoxidable de 1.00 L a 430°C . La constante de equilibrio K_c para la reacción $\text{H}_2(g) + \text{I}_2(g) \rightleftharpoons 2\text{HI}(g)$ es de 54.3 a esta temperatura. Calcule las concentraciones de H_2 , I_2 y HI en el equilibrio.

Cálculo de las concentraciones de equilibrio (ver Colab)


UNMSM

Estrategia Se proporcionan las cantidades iniciales de gases (en moles) en un recipiente de volumen conocido (en litros), de manera que podemos calcular sus concentraciones molares. Como al inicio no estaba presente el HI, el sistema no pudo estar en equilibrio. Por lo tanto, una parte del H_2 reaccionará con la misma cantidad de I_2 (¿por qué?) para formar HI hasta que el equilibrio se establezca.

Solución Aplicamos el procedimiento anterior para calcular las concentraciones de equilibrio.

Paso 1: La estequiometría de la reacción es: 1 mol de H_2 reacciona con 1 mol de I_2 para producir 2 moles de HI. Sea x la disminución en la concentración (en mol/L) de H_2 y de I_2 en el equilibrio. De esto, la concentración de HI en el equilibrio debe ser $2x$. Los cambios en las concentraciones se resumen como sigue:

	H_2	+	I_2	\rightleftharpoons	$2HI$
Inicial (M):	0.500		0.500		0.000
Cambio (M):	$-x$		$-x$		$+2x$
Equilibrio (M):	$(0.500 - x)$		$(0.500 - x)$		$2x$

Paso 2: La constante de equilibrio está dada por

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

Al sustituir los valores, tenemos

$$54.3 = \frac{(2x)^2}{(0.500 - x)(0.500 - x)}$$

Tomando la raíz cuadrada de ambos lados de la ecuación se obtiene

$$7.37 = \frac{2x}{0.500 - x}$$

$$x = 0.393 \text{ M}$$

Paso 3: Las concentraciones al equilibrio son

$$[H_2] = (0.500 - 0.393) \text{ M} = 0.107 \text{ M}$$

$$[I_2] = (0.500 - 0.393) \text{ M} = 0.107 \text{ M}$$

$$[HI] = 2 \times 0.393 \text{ M} = 0.786 \text{ M}$$

Verificación Puede verificar las respuestas calculando K_c con estas concentraciones de equilibrio. Recuerde que K_c es una constante para una reacción en particular a una determinada temperatura.

El principio de Le Chatelier

**UNMSM**

- 1 Establece que si se presenta una perturbación externa sobre un sistema en equilibrio, el sistema se ajustará de tal manera que se cancele parcialmente dicha perturbación en la medida que el sistema alcanza una nueva posición de equilibrio.

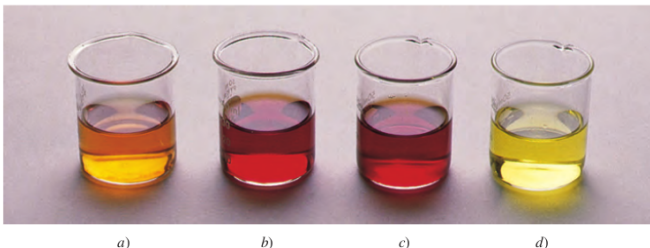


Figura 14.7 Efecto del cambio de concentración en la posición de equilibrio. a) Disolución acuosa de $\text{Fe}(\text{SCN})_3$. El color de la disolución se debe a los iones rojos FeSCN^{2+} y a los amarillos Fe^{3+} . b) Después de la adición de un poco de NaSCN a la disolución en a), el equilibrio se desplaza hacia la izquierda. c) Después de la adición de un poco de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ a la disolución en a), el equilibrio se desplaza hacia la izquierda. d) Después de la adición de un poco de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ a la disolución en a), el equilibrio se desplaza hacia la derecha. El color amarillo se debe a los iones $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$.

El principio de Le Chatelier

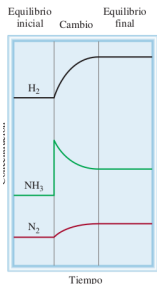
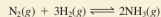

UNMSM


Figura 14.8 Cambios en la concentración de H_2 , N_2 y NH_3 después de la adición de NH_3 a una mezcla de equilibrio. Cuando se establece el nuevo equilibrio, todas las concentraciones cambian pero K_c permanece igual debido a que la temperatura permanece constante.

Ejemplo 14.11

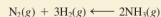
A 720°C , la constante de equilibrio K_c para la reacción



es de 2.37×10^{-3} . En cierto experimento, las concentraciones de equilibrio son: $[N_2] = 0.683 \text{ M}$, $[H_2] = 8.80 \text{ M}$ y $[NH_3] = 1.05 \text{ M}$. Suponga que se añade cierta cantidad de NH_3 a la mezcla de modo que su concentración aumenta a 3.65 M . a) Utilice el principio de Le Châtelier para predecir en qué dirección se desplazará la reacción neta para alcanzar un nuevo equilibrio. b) Confirme su predicción calculando el cociente de reacción Q_c y comparando su valor con el de K_c .

Estrategia a) ¿Cuál es la perturbación aplicada al sistema? ¿Cómo se ajusta el sistema para compensar la perturbación? b) En el instante en que se añade un poco de NH_3 , el sistema deja de estar en equilibrio. ¿Cómo se calcula Q_c para la reacción en este punto? ¿De qué manera la comparación entre Q_c y K_c aporta datos acerca de la dirección de la reacción neta para alcanzar el equilibrio?

Solución a) La tensión aplicada al sistema es la adición de NH_3 . Para contrarrestar este efecto, una parte del NH_3 reacciona para producir N_2 y H_2 hasta que se establece un nuevo equilibrio. Por lo tanto, la reacción neta se desplaza de derecha a izquierda, es decir,



b) Al instante en el que se añade un poco de NH_3 , el sistema deja de estar en equilibrio. El cociente de reacción está dado por

$$\begin{aligned} Q_c &= \frac{[NH_3]_0^2}{[N_2]_0[H_2]_0^3} \\ &= \frac{(3.65)^2}{(0.683)(8.80)^3} \\ &= 2.86 \times 10^{-2} \end{aligned}$$

Como este valor es mayor a 2.37×10^{-3} , la reacción neta se desplaza de derecha a izquierda hasta que Q_c se haga igual a K_c .