

# **EQUILIBRIO QUÍMICO**

Licenciada Química Aranibar

Bioquímica Arza

# Equilibrio dinámico

Un equilibrio dinámico ocurre cuando dos procesos reversibles ocurren al mismo tiempo. Es decir cuando dos reacciones opuestas ocurren al mismo tiempo

# Ejemplo

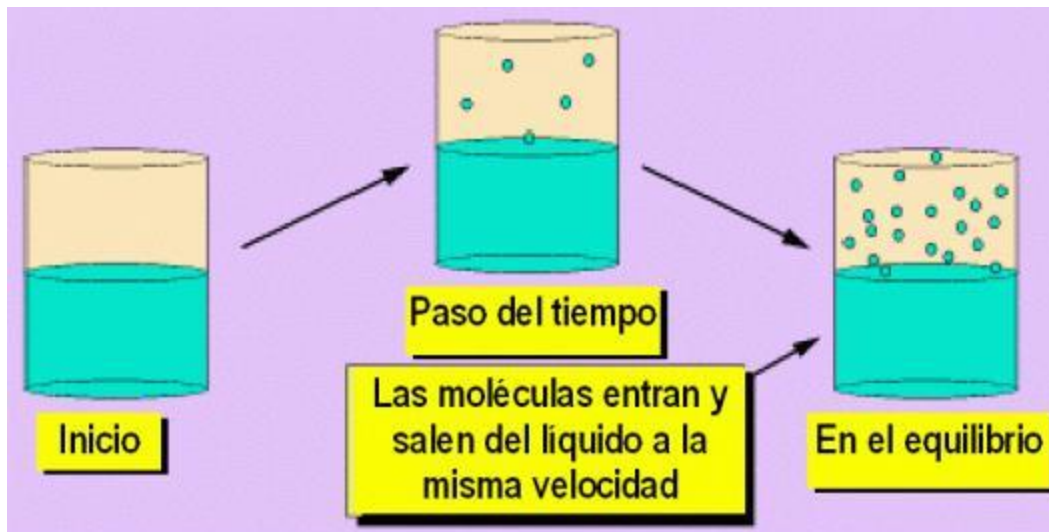
## Equilibrio de fases líquido-vapor

Supongamos que tenemos un recipiente cerrado que contiene agua en contacto con aire a una temperatura determinada

Durante el proceso de evaporación podemos apreciar que la presión que ejerce la fase gaseosa aumenta, hasta que a partir de un instante no cambia más con el tiempo



El sistema alcanza un estado de equilibrio, en el cual permanece indefinidamente a menos que se cambie la temperatura



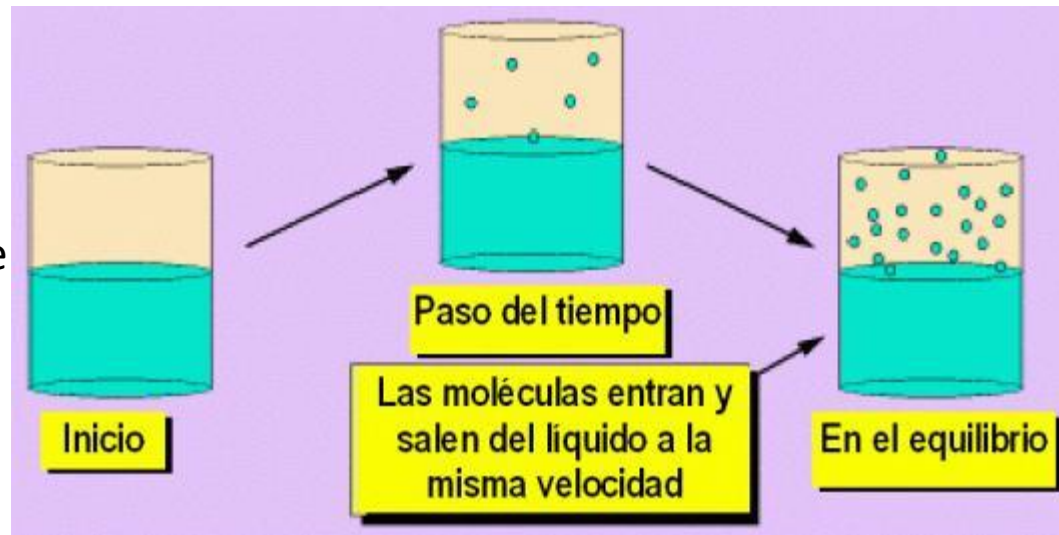
A nivel macroscópico, todo ocurre como si el proceso de evaporación hubiera concluido

**A nivel molecular;** algunas moléculas del líquido que se hallan en la superficie, debido a su movimiento, tienen suficiente energía cinética para vencer las fuerzas de atracción de las otras moléculas y escapar hacia la fase gaseosa



Entonces aumenta el número de moléculas de la fase gaseosa y aumenta la presión total y crece la probabilidad de que algunas de ellas choquen con otras moléculas de los componentes del aire o del mismo vapor. Luego del choque, las moléculas de vapor pierden energía cinética y vuelven a la fase líquida, produciéndose condensación

Este proceso continua hasta un instante a partir del cual el numero de moléculas que escapa de la fase líquida por unidad de tiempo, es igual al que regresa





El sistema alcanzó un estado en el que se producen simultáneamente dos procesos opuestos (evaporación y condensación)

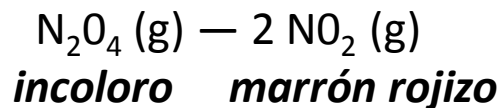
A partir de este instante el sistema se encuentra en un estado de **equilibrio dinámico** que representamos así:



La doble flecha indica que el sistema está en estado de equilibrio dinámico y que ambos procesos (directo e inverso) ocurren simultáneamente y con igual rapidez. En el equilibrio, el número de moléculas de la fase gaseosa permanece constante y la presión que ejercen también

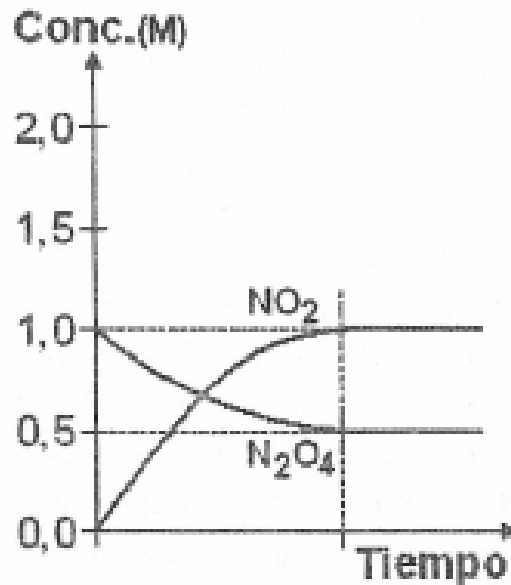
Consideremos la reacción de descomposición de tetróxido de dinitrógeno gaseoso ( $\text{N}_2\text{O}_4$ ), incoloro, en dióxido de nitrógeno gaseoso ( $\text{NO}_2$ ), de intenso color marrón rojizo

La ecuación se representa:

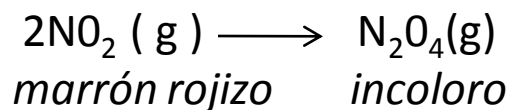


- ✓ Coloquemos 1 mol de  $\text{N}_2\text{O}_4 (\text{g})$  en un recipiente rígido de 1 litro a  $134^\circ\text{C}$ , con el objeto de producir su descomposición en  $\text{NO}_2 (\text{g})$
- ✓ La concentración molar inicial de  $\text{N}_2\text{O}_4$  es 1 M, que representamos:  $[\text{N}_2\text{O}_4] = 1 \text{ M}$
- ✓ Luego de transcurrido cierto tiempo, se observa que el sistema inicialmente incoloro va tomando un color rojizo, lo que indica la presencia de  $\text{NO}_2$ , y puede verificarse que en el sistema hay cantidades apreciables de las dos sustancias

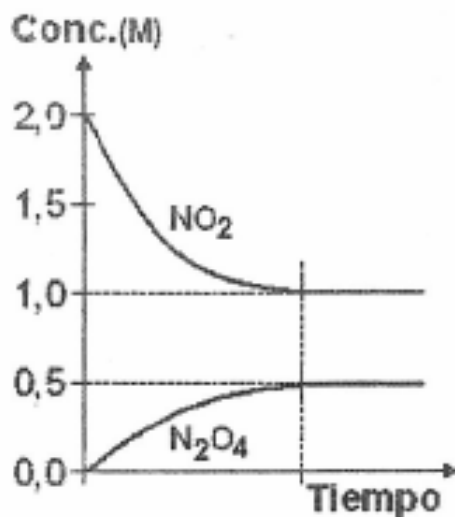
- ✓ A medida que la reacción progresa la concentración del reactivo ( $\text{N}_2\text{O}_4$ ) disminuye y la del producto ( $\text{NO}_2$ ) aumenta, hasta que llega un momento en que la concentración de  $\text{N}_2\text{O}_4$  es 0,5 M y la de  $\text{NO}_2$  es 1 M
- ✓ A partir de ese instante las concentraciones de ambas sustancias no cambian con el tiempo. Todo ocurre como si, al menos a nivel macroscópico, la reacción se hubiera detenido
- ✓ Decimos que en ese instante el sistema ha alcanzado un estado de equilibrio químico. El sistema permanece indefinidamente en ese estado sin cambiar su composición, a menos que se modifiquen las condiciones de presión y temperatura



✓ Si efectuamos una experiencia en las mismas condiciones, pero partiendo de dos moles de  $\text{NO}_2$ , con el transcurso del tiempo se va formando  $\text{N}_2\text{O}_4$ , según:



Si representamos gráficamente las concentraciones de ambas sustancias en función del tiempo, obtenemos un gráfico, en el que la concentración del reactivo ( $\text{NO}_2$ ) disminuye hasta 1 M y la del producto ( $\text{N}_2\text{O}_4$ ) aumenta hasta 0,5 M





A partir de ese momento el sistema alcanza un estado de equilibrio químico, en el cual las concentraciones de reactivos y productos permanecen constantes

En ambos gráficos vemos que el estado final es el mismo, es decir, las concentraciones finales tanto de  $\text{NO}_2$  como de  $\text{N}_2\text{O}_4$  son las mismas en ambas experiencias



Esto significa  
que en las mismas condiciones, la composición  
final del sistema en equilibrio es la misma,  
independientemente del sentido en el que se  
produjo la reacción

¿ La reacción ha concluido ?

¿ A nivel molecular ya no se producen cambios, o bien si las moléculas de reactivos y productos siguen intercambiándose Constantemente?

En la muestra de  $\text{N}_2\text{O}_4$  (g) las moléculas chocan continuamente entre sí fragmentándose y generando moléculas de  $\text{NO}_2$  (g)

Una vez que aparecen moléculas de  $\text{NO}_2$  (g), comienza a ocurrir la reacción opuesta. Es decir, como consecuencia de los choques, dos moléculas de  $\text{NO}_2$  se unen generando una molécula de  $\text{N}_2\text{O}_4$  (g)



Llega un punto en que las concentraciones de ambas especies son tales que las velocidades de la reacción directa e inversa son iguales

Un sistema que alcanza estas condiciones se dice que está en estado de **equilibrio químico dinámico, caracterizado porque las moléculas individuales** siguen reaccionando continuamente aunque a nivel macroscópico no se registra un cambio neto en el sistema

Estas reacciones se representan separando los reactivos de los productos mediante una doble flecha, que indica que ambas reacciones (directa e inversa) ocurren simultáneamente y con la misma velocidad:



En las **reacciones reversibles**, a medida que los productos se van formando reaccionan entre sí regenerando los reactivos, de modo que la reacción no se produce en forma completa en ningún sentido

- El equilibrio químico es dinámico, es decir, ambas reacciones (directa e inversa) ocurren simultáneamente y con la misma rapidez
- Las concentraciones de reactivos y de productos en el equilibrio no cambian con el tiempo
- La composición final del sistema es la misma independientemente de si el equilibrio se alcanza por la reacción directa o inversa (realizadas en las mismas condiciones)

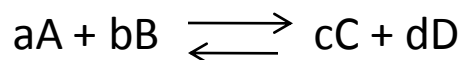
# LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO

En el equilibrio las concentraciones de reactivos y productos permanecen constantes en determinadas condiciones de presión y temperatura.

A la relación que hay entre estas concentraciones, expresadas en molaridad [mol/L], se le llama **constante de equilibrio**

El valor de la constante de equilibrio depende de la temperatura del sistema, por lo que siempre tiene que especificarse

Así, para una reacción reversible, se puede generalizar:



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

- En el equilibrio, las concentraciones de los reactivos y productos pueden variar, pero el valor de  $K_{eq}$  permanece constante si la temperatura no cambia
- De esta manera, el valor de la constante de equilibrio a una cierta temperatura nos sirve para predecir el sentido en el que se favorece una reacción, hacia los reactivos o hacia los productos, por tratarse de una reacción reversible

Un valor de  $K_c > 1$ , indica que el numerador de la ecuación es mayor que el denominador, lo que quiere decir que la concentración de productos es más grande, por lo tanto la reacción se favorece hacia la formación de productos

Un valor de  $K_c < 1$ , el denominador es mayor que el numerador, la concentración de reactivos es más grande, así, la reacción se favorece hacia los reactivos

□ Conocer el valor de las constantes de equilibrio es muy importante en la industria, ya que a partir de ellas se pueden establecer las condiciones óptimas para un proceso determinado y obtener con la mayor eficiencia el producto de interés

✓ Cuando todos los reactivos y productos están en disolución, la constante de equilibrio se expresa en concentración molar [moles/L]

✓ Si se encuentran en fase gaseosa es más conveniente utilizar presiones parciales ( $P$ )



Cuando todas las sustancias que intervienen en la reacción son gases, es más conveniente medir sus presiones parciales en lugar de sus concentraciones. En estos casos, la expresión de la constante de equilibrio puede escribirse en función de las presiones parciales de cada sustancia expresadas en atmósferas, y la constante se simboliza  $K_p$

✓ Generalmente al valor de la constante no se le ponen unidades



Como por convención siempre usamos las mismas unidades tanto para la concentración (mol/litro) como para la presión (atm), las unidades de las constantes de equilibrio ( $K_c$  y  $K_p$ ) pueden suprimirse

# Relación entre Kc y Kp

Para una reacción determinada llevada a cabo a una temperatura T, las constantes Kc y Kp están relacionadas entre sí por la expresión:

$$K_p = K_c (RT)^{A_n}$$

Donde R es el valor 0,082 de la constante de los gases, T es el valor de la temperatura absoluta

**Y.... ¿ Qué es An ?**

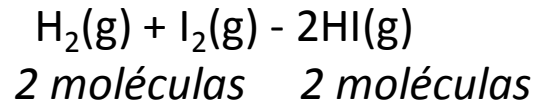


Es el cambio que se produce entre el número de moléculas de productos y de reactivos en una reacción, como:

$$A_n = n \text{ productos} - n \text{ reactivos}$$

Entre las reacciones de equilibrio que se producen en fase gaseosa, podemos distinguir aquellas que ocurren sin cambio en el número de moléculas entre reactivos y productos de las que sí presentan cambios

Entre las primeras tenemos, por ejemplo, la reacción de formación del HI (g), representada por:



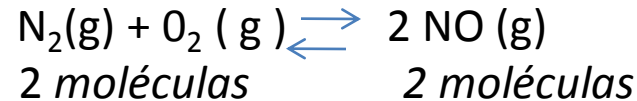
Como podemos observar, en esta ecuación la suma de las moléculas de los reactivos que intervienen es 2, y se producen en total 2 moléculas de productos

para esta reacción es  $\Delta n = 2 - 2 = 0$

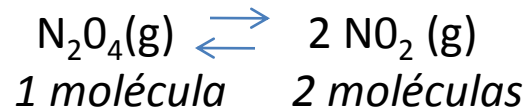
Se obtiene este resultado para las reacciones en las que no hay cambio en el número de moléculas



- Otros ejemplos de reacciones en que  $\Delta n = 0$ , son la síntesis del NO representadas por:



- Entre las reacciones que ocurren con cambios en el número de moléculas, podemos señalar la reacción de descomposición del  $\text{N}_2\text{O}_4$  donde  $\Delta n = 2 - 1 = 1$ , según:

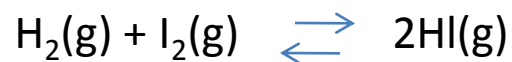


- o la síntesis del  $\text{NH}_3$ , en la cual  $\Delta n = 2 - 4 = -2$ , de acuerdo con:



## Ejercicio 1

Una mezcla gaseosa de 0,5 moles de  $\text{H}_2$ , 0,5 moles de  $\text{I}_2$  y 3,50 moles de  $\text{HI}$  se encuentra en equilibrio a  $450^\circ\text{C}$ . Calcular el valor de  $K_c$  a dicha temperatura



### Resolución

En primer lugar planteamos la expresión de la constante de equilibrio para esta reacción:

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

Como la concentración molar de una sustancia es el cociente entre la cantidad en moles y el volumen en dm<sup>3</sup> ( $M = n/V$ ), la concentración molar de cada componente en el equilibrio, es:

$$[H_2] = \text{moles } H_2/V$$

$$[I_2] = \text{moles } I_2/V$$

$$[HI] = \text{moles } HI/V$$

Si ahora reemplazamos en la expresión de  $K_c$ , obtenemos:

$$K_c = \frac{[\text{moles } HI/V]^2}{[\text{moles } H_2/V] \times [\text{moles } I_2/V]}$$

Como podemos apreciar, la expresión de  $K_c$  queda únicamente en función de los moles de cada sustancia en el equilibrio. Esto ocurre en todas las reacciones que se producen sin cambio en el número de moléculas y en estos casos no es necesario conocer el volumen del recipiente para calcular el valor de  $K_c$

Reemplazando por los datos del enunciado obtenemos:  $K_c = 49$

## Ejercicio 2

En un recipiente de 10 dm<sup>3</sup> se introducen 9,20 kg de N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (g) a 134°C. Se deja que el sistema alcance el equilibrio representado por:



y se encuentra que se han formado 40,0 moles de NO<sub>2</sub> (g)

- a) Calcular el valor de K<sub>c</sub>
- b) Representar gráficamente la concentración molar de cada especie en función del tiempo
- c) Calcular el valor de K<sub>p</sub>

DATOS que tengo →

**Vol:**  $10 \text{ dm}^3 = 10 \text{ litros}$

**Masa inicial** de  $\text{N}_2\text{O}_4 = 9,2 \text{ Kg} = 9200 \text{ gramos}$

**Temp** =  $134 \text{ }^\circ\text{C} + 273 = 407 \text{ K}$

**moles en equilibrio**  $\text{NO}_2 = 40 \text{ moles}$

a) Calcular el valor de  $K_c$

$$K_c = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]}$$

La concentración  
es en M, o sea,  
moles/litro

	$\text{N}_2\text{O}_4$	$\text{NO}_2$
Inicial		
Equilibrio		

Sé que tengo 9200 gramos  
iniciales de  $\text{N}_2\text{O}_4$ , debo  
pasarlos a moles:

$$\begin{array}{ccc} 92 \text{ gramos} & \frac{\quad}{\quad} & 1 \text{ mol} \\ 9200 \text{ gramos} & \frac{\quad}{\quad} & \boxed{X = 100 \text{ moles}} \end{array}$$

	$\text{N}_2\text{O}_4$	$\text{NO}_2$
Inicial	100 moles	0 moles
Equilibrio	$100 - X$ moles	$2X$ moles

El enunciado me dice que obtengo 40 moles de  $\text{NO}_2$ , ENTONCES.....

Los moles en equilibrio de  $\text{NO}_2$  son  $40 = 2X$ , con lo cual si despejo  $X$ , me queda:  $40/2 = X$   
 $20 = X$

O sea, que 20 moles se usaron de  $\text{N}_2\text{O}_4$ , con lo cual los moles en equilibrio quedarían:

	$\text{N}_2\text{O}_4$	$\text{NO}_2$
Equilibrio	$100 - 20 = 80$ moles	40 moles

Como quiero concentraciones (moles/l) :

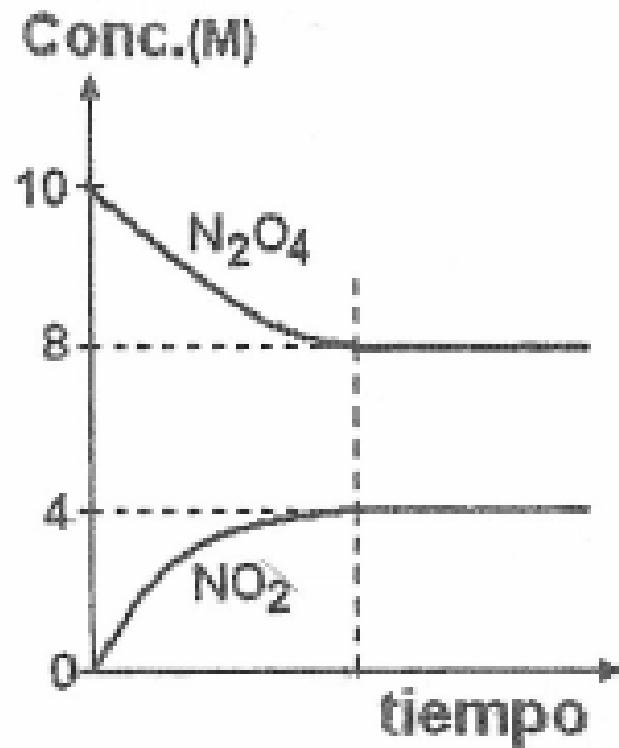
$$\begin{array}{lcl} 10 \text{ litros} & \text{—————} & 80 \text{ moles } \text{N}_2\text{O}_4 \\ 1 \text{ litro} & \text{—————} & \boxed{X = 8 \text{ M } \text{N}_2\text{O}_4} \end{array}$$

$$\begin{array}{lcl} 10 \text{ litros} & \text{—————} & 40 \text{ moles } \text{NO}_2 \\ 1 \text{ litro} & \text{—————} & \boxed{X = 4 \text{ M } \text{NO}_2} \end{array}$$

Ahora sí reemplazo en la Kc:

$$K_c = \frac{[4]^2}{[8]} = \frac{16}{8} = \boxed{2 = k_c}$$

b) Representar gráficamente la concentración molar de cada especie en función del tiempo





**c) Calcular el valor de Kp**

Sé que :

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

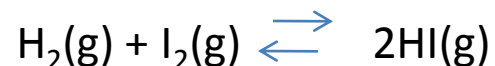
Tengo todos los valores, simplemente reemplazo y calculo Kp

$$K_p = 2. (0,082. 407)^1$$

$$K_p = 66,7$$

### **Ejercicio 3**

En un recipiente de 100 litros se hacen reaccionar 1 mol de  $\text{H}_2$  y 1 mol de  $\text{I}_2$  a  $450^\circ\text{C}$ . El sistema evoluciona a esa temperatura formando HI, siendo el valor de  $K_c = 49$



**Calcular:**

- a) La composición molar del sistema en el equilibrio**
- b) La concentración molar de HI en el equilibrio**
- c) La presión que ejerce la mezcla gaseosa en el equilibrio**

DATOS que tengo →

**Vol:** 100 litros

**H<sub>2</sub>** inicial = 1 mol

**I<sub>2</sub>** inicial = 1 mol

**Temp** = 450 °C + 273 = 723 K

**K<sub>c</sub>** = 49

a) La composición molar del sistema en el equilibrio

Ecuación	H <sub>2</sub> (g)	+	I <sub>2</sub> (g)	⇌	2 HI (g)
moles iniciales	1,00		1,00		0
moles en equilibrio	1,00 - x		1,00 - x		2 x

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2] \times [I_2]} = \frac{(n_{HI}/V)^2}{n_{H_2}/V \times n_{I_2}/V} = \frac{n_{HI}^2}{n_{H_2} \times n_{I_2}}$$

$$K_c = \frac{4x^2}{(1-x)^2}$$

$$49 = \frac{4x^2}{(1-x)^2}$$

$$\sqrt{\frac{4x^2}{(1-x)^2}} = \sqrt{49} \quad \text{o sea:} \quad \frac{2x}{1-x} = 7$$

$$\frac{2x}{1-x} = 7$$

$$7(1-x) = 2x$$

$$7 - 7x = 2x$$

$$7 = 2x + 7x$$

$$7 = 9x$$

$$7/9 = x$$

$$0,77 = x$$



Para el H<sub>2</sub> y el I los moles en equilibrio son:  $1 - x = 1 - 0,77 = \mathbf{0,23}$

Para el HI los moles en equilibrio son:  $2x = 2 \cdot 0,77 = \mathbf{1,54}$

### **b) La concentración molar de HI en el equilibrio**

Sé los moles en el equilibrio y también sé el volumen, entonces sabiendo que la concentración molar significa moles/litro, realizo, regla de tres:

$$\begin{array}{lcl} 100 \text{ litros} & \text{—————} & 1,54 \text{ moles HI} \\ 1 \text{ litro} & \text{—————} & X = 0,0154 \text{ M HI} \end{array}$$

### **c) La presión que ejerce la mezcla gaseosa en el equilibrio**

c) Como se trata de una mezcla gaseosa, para calcular la presión total podemos aplicar la ecuación general del gas ideal:

$$P_T = \frac{n_T RT}{V}$$

donde  $n_T$  es la suma de los moles de todos los componentes en el equilibrio. Es decir:

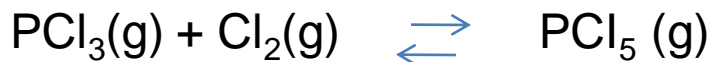
$$n_T = 0,222 \text{ mol} + 0,222 \text{ mol} + 1,55 \text{ mol} = 1,994 \text{ mol}$$

Reemplazando resulta:

$$P_T = \frac{1,994 \times 0,082 \times 723}{100} \text{ atm} = 1,18 \text{ atm}$$

## Ejercicio 4

En un recipiente de 10 L se introducen 1 mol de  $\text{PCl}_3$  (g) y 2 moles de  $\text{Cl}_2$  (g). Se calienta el sistema hasta  $250^\circ\text{C}$  y se deja que alcance el equilibrio:



$$K_c = 24$$

**Calcular:**

- a) la composición molar del sistema en el equilibrio**
- b) la concentración molar de  $\text{PCl}_3$  en el equilibrio**
- c) la presión parcial de cada gas en el equilibrio**
- d) el valor de  $K_p$**





DATOS que tengo →

**Vol:** 10 litros

**PCl<sub>3</sub>** inicial = 1 mol

**Cl<sub>2</sub>** inicial = 2 mol

**Temp** = 250 °C + 273 = 523 K

**K<sub>c</sub>** = 24

a) la composición molar del sistema **en el equilibrio**

Ecuación	$\text{PCl}_3 \text{ (moles)} + \text{Cl}_2 \text{ (moles)} \rightleftharpoons \text{PCl}_5 \text{ moles}$		
moles iniciales	1	2	0
moles en equilibrio	1 - x	2 - x	x

$$K_c = \frac{[\text{PCl}_5]}{[\text{Cl}_2] \cdot [\text{PCl}_3]}$$

$$K_c = \frac{\text{moles PCl}_5 / v}{(\text{moles Cl}_2 / v) (\text{moles PCl}_3 / v)}$$

$$K_c = \frac{\text{moles PCl}_5 / v}{(\text{moles Cl}_2 \cdot \text{moles PCl}_3) / v^2}$$

$$K_c = \frac{\text{moles PCl}_5 \cdot v}{\text{moles Cl}_2 \cdot \text{moles PCl}_3}$$

$$24 = \frac{x \cdot 10}{(2-x) \cdot (1-x)}$$

$$24 = \frac{x10}{2 - 2x - x + x^2}$$

$$24 = \frac{x10}{2 - 3x + x^2}$$

$$24 (2 - 3x + x^2) = 10x$$

$$48 - 72x + 24x^2 = 10x$$

$$48 - 72x + 24x^2 - 10x = 0$$

$$48 - 82x + 24x^2 = 0$$

*La ecuación de segundo grado:*

$$ax^2 + bx + c = 0$$

*tiene dos soluciones que se calculan usando la fórmula:*

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

$$\frac{-82 \pm \sqrt{82^2 - 4.24.48}}{2.24}$$

$x_1 = 2,67$  mol y  $x_2 = 0,75$  mol. De estos dos valores debemos descartar el primero, ya que si partimos de 1 mol de  $\text{PCl}_3$ , nunca pudieron reaccionar 2,67.

La composición molar del sistema en equilibrio es:

$$n \text{ PCl}_5 = x = 0,75 \text{ mol}$$

$$n \text{ PCl}_3 = 1 - x = 0,25 \text{ mol}$$

$$n \text{ Cl}_2 = 2 - x = 1,25 \text{ mol}$$

### **b) la concentración molar de $\text{PCl}_3$ en el equilibrio**

Sé cuantos moles tengo en el equilibrio y también sé que los tengo en un volumen de 10 litros.

Como me pide la M, tengo que averiguar cuántos moles tengo en 1 litro

Entonces aplico regla de tres !!!

$$[\text{PCl}_5] = 0,75 \text{ mol} / 10 \text{ L} = 0,075 \text{ M}$$

$$[\text{PCl}_3] = 0,25 \text{ mol} / 10 \text{ L} = 0,025 \text{ M}$$

$$[\text{Cl}_2] = 1,25 \text{ mol} / 10 \text{ L} = 0,125 \text{ M}$$

**c) la presión parcial de cada gas en el equilibrio**

Para calcular la presión parcial de cada gas en el equilibrio usamos la ecuación general del gas ideal, con  $T = 523 \text{ K}$  y  $V = 10,0 \text{ L}$ .

Recordando la ecuación.....

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T$$



$$p\text{PCl}_5 = n\text{PCl}_5 \frac{RT}{V} = 0,750 \frac{0,082 \times 523}{10} \text{ atm} = 3,22 \text{ atm}$$

$$p\text{PCl}_3 = n\text{PCl}_3 \frac{RT}{V} = 0,250 \frac{0,082 \times 523}{10} \text{ atm} = 1,07 \text{ atm}$$

$$p\text{Cl}_2 = n\text{Cl}_2 \frac{RT}{V} = 1,25 \frac{0,082 \times 523}{10} \text{ atm} = 5,36 \text{ atm}$$



#### d) el valor de Kp

El valor de Kp se calcula reemplazando en la expresión:

$$K_p = \frac{p(\text{PCl}_5)}{p(\text{PCl}_3)p(\text{Cl}_2)} = \frac{3,22}{1,07 \times 5,36} = 0,561$$



También podemos obtener este valor empleando la ecuación:

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n} \text{ donde } \Delta n = 1 - 2 = -1.$$

$$K_p = 24 (0,082 \times 523)^{-1} = 0,560$$

## Ejercicio 5

En un recipiente rígido de 3,00 L se introducen simultáneamente un mol de hidrógeno, un mol de iodo y un mol de ioduro de hidrógeno a 450°C. El sistema evoluciona hasta alcanzar el equilibrio representado por:



Calcular la concentración de cada especie en el equilibrio.



DATOS que tengo →

**Vol:** 3 litros

**H<sub>2</sub>** inicial = 1 mol

**I<sub>2</sub>** inicial = 1 mol

**HI** = 1 mol

**Temp** = 450 °C + 273 = 723 K

**K<sub>c</sub>** = 49

a) la concentración de cada especie **en el equilibrio**

A diferencia de los ejemplos anteriores, aquí se ponen a reaccionar todas las especies que intervienen en la reacción. De acuerdo con la estequiometría de la reacción, si llamamos  $x$  a los moles de hidrógeno y de yodo que reaccionaron cuando el sistema alcanzó el equilibrio, escribimos:

Ecuación	$\text{H}_2 (\text{g})$	+	$\text{I}_2 (\text{g})$	$\rightleftharpoons$	$2 \text{HI} (\text{g})$
moles iniciales	1,00		1,00		1,00
moles en equilibrio	$1,00 - x$		$1,00 - x$		$1,00 + 2 x$

La expresión de la constante de equilibrio de esta reacción es:

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2] \times [I_2]} = \frac{(n_{HI}/V)^2}{n_{H_2}/V \times n_{I_2}/V} = \frac{n^2_{HI}}{n_{H_2} \times n_{I_2}}$$

Si reemplazamos por los moles en el equilibrio obtenemos:

$$K_c = \frac{(1 + 2x)^2}{(1 - x)^2} = 49,0$$

Si ahora extraemos la raíz cuadrada en ambos miembros resulta:

$$\sqrt{\frac{(1 + 2x)^2}{(1 - x)^2}} = \sqrt{49} \quad \text{o sea:} \quad \frac{1 + 2x}{1 - x} = 7$$

$$1 + 2x = 7 - 7x \quad 9x = 6 \quad y \quad x = 6/9 = 0,67$$

La composición molar del sistema en equilibrio es:

$$n \text{ H}_2 = n \text{ I}_2 = 1,00 - x = 1,00 - 0,67 = 0,33 \text{ mol}$$

$$n \text{ HI} = 1 + 2x = 1 + 2 \times 0,67 = 2,34 \text{ mol}$$

Por lo tanto, las concentraciones en el equilibrio son:

$$[\text{H}_2] = [\text{I}_2] = 0,33 \text{ mol}/3 \text{ L} = 0,11 \text{ M}$$

$$[\text{HI}] = 2,34 \text{ mol}/3 \text{ L} = 0,78 \text{ M}$$

# La posición de equilibrio y el valor de $K_c$

Los valores de las constantes de equilibrio ( $K_c$ ) varían dentro de un amplio rango, dependiendo de:

- la naturaleza de la reacción
- la temperatura a la que se lleva a cabo

Un valor grande de  $K_c$  (mucho mayor que 1) indica que en el equilibrio las concentraciones de los productos son mucho mayores que las de los reactivos

## Ejemplo

la reacción entre  $H_2$  (g) y  $Br_2$  (g) para formar  $HBr$  (g) a  $25^\circ C$ , tiene un valor enorme de  $K_c$ :



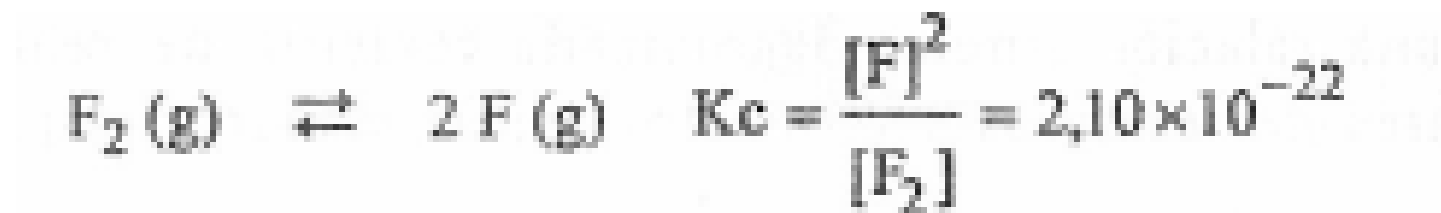
El valor tan elevado de  $K_c$  indica que cuando el sistema alcanza el equilibrio hay gran cantidad de producto, es decir, la reacción ocurre casi completamente



Decimos que la posición del equilibrio "está desplazada" hacia la formación de los productos, o sea hacia la derecha



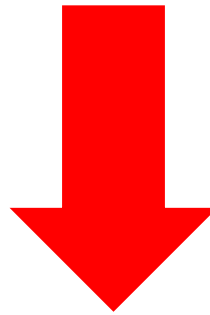
Por el contrario, un valor pequeño de  $K_c$  significa que las concentraciones de los productos en equilibrio son mucho menores que las de los reactivos



Como podemos observar, el valor de  $K_c$  es sumamente pequeño (mucho menor que 1) y esto indica que cuando el sistema alcanza el equilibrio está constituido casi enteramente por  $\text{F}_2$ . Hay muy pequeñas cantidades de átomos de F



Decimos que la posición de equilibrio está desplazada hacia los reactivos, es decir, hacia la izquierda



Podemos decir que el valor de la constante de equilibrio es una medida de la tendencia a producir la reacción completa, es decir , cuanto mayor es su valor, la reacción esta desplazada hacia la formación de productos y viceversa

El valor de  $K_c$  da idea de cuál de las dos reacciones, directa o inversa, predomina.

- Si  $K_c \gg 1$  está favorecida la reacción directa.
- Si  $K_c \ll 1$  está favorecida la reacción inversa.
- Si  $K_c \cong 1$  no está favorecida ninguna de las dos reacciones.

# Evolución de un sistema hacia el equilibrio

Resulta de mucha utilidad poder predecir hacia dónde evolucionará un sistema reaccionante que aún no ha alcanzado el equilibrio

Analicemos la reacción entre el  $\text{H}_2$  (g) y el  $\text{I}_2$  (g), que produce  $\text{HI}$  (g)

La ecuación que representa este proceso es:



y la expresión de  $K_c$  es:

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

Podemos definir una relación similar denominada **cociente de reacción** ( $Q_c$ ), para concentraciones molares de reactivos y productos, en un estado cualquiera **distinto del equilibrio**, como:

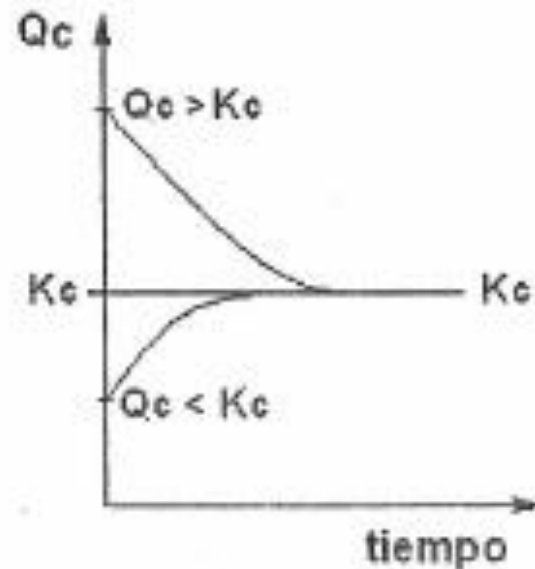
$$Q_c = \frac{C_{HI}^2}{C_{H_2} \times C_{I_2}}$$

- Donde con la letra **C** indicamos **las concentraciones** correspondientes a un **estado de no equilibrio**, en un instante cualquiera
- En el numerador de la expresión de  $Q_c$  se encuentran las concentraciones de los productos y en el denominador las de los reactivos
- Como el sistema evoluciona hasta alcanzar el estado de equilibrio, el valor de  $Q_c$  irá variando a medida que ocurre la reacción, hasta coincidir con el valor de  $K_c$

- Mientras que a una temperatura determinada, la constante de equilibrio tiene un valor único, el cociente de reacción para un sistema reaccionante que no está en equilibrio puede tomar cualquier valor, y varía con el tiempo

- Si en un instante dado el valor de  $Q_c$  es mayor que  $K_c$ , el sistema evolucionará disminuyendo el valor de  $Q_c$ . Por lo tanto, disminuye la concentración de productos y aumenta la de los reactivos favoreciendo la reacción inversa

- Si por el contrario el valor de  $Q_c$  es menor que  $K_c$ , el sistema evolucionará hacia los productos, aumentando el valor de  $Q_c$  y favoreciendo la reacción directa



- Si  $Q_c > K_c$ , a medida que transcurre el tiempo el valor de  $Q_c$  disminuye hasta alcanzar el valor de  $K_c$ .
- Si  $Q_c < K_c$ , el valor de  $Q_c$  aumenta hasta alcanzar el valor de  $K_c$ .



**El sentido en el cual se produce una reacción depende de la relación entre  $Q_c$  y  $K_c$ , de acuerdo con:**

- Si  $Q_c < K_c$ , el sistema evoluciona de izquierda a derecha, para formar productos
- Si  $Q_c > K_c$ , el sistema evoluciona hacia los reactivos, es decir de derecha a izquierda.
- Si  $Q_c = K_c$ , el sistema está en equilibrio.

## Ejemplo

En un recipiente de 10 L, se ponen a reaccionar 0,5 moles de  $\text{SO}_3$  con 1,5 moles de  $\text{SO}_2$  y 0,25 moles de  $\text{O}_2$  a 1000 K

La reacción que se produce está representada por:



El valor de  $K_c$  a dicha temperatura es:  $4,10 \times 10^{-3}$

Predecir si se producirá la descomposición de  $\text{SO}_3$  cuando el sistema evolucione hasta alcanzar el equilibrio



DATOS que tengo →

**Vol:** 10 litros

**SO<sub>3</sub>** inicial = 0,5 moles

**SO<sub>2</sub>** inicial = 1,5 moles

**O<sub>2</sub>** = 0,25 mol

**Temp** = 1000 K

**K<sub>c</sub>** =  $4,10 \times 10^{-3}$

**a) Predecir si se producirá la descomposición de SO<sub>3</sub> cuando el sistema evolucione hasta alcanzar el equilibrio**



## Resolución

Para saber si se descompondrá o no  $\text{SO}_3$ , analizaremos hacia dónde evoluciona el sistema a partir de las cantidades iniciales dadas

Para ello debemos calcular el valor de  $Q_c$  en el instante inicial y compararlo con el de  $K_c$

$$Q_c = \frac{C_{\text{SO}_2}^2 \cdot C_{\text{O}_2}}{C_{\text{SO}_3}^2}$$

Donde todas las concentraciones son las iniciales, y pueden calcularse utilizando la expresión  $C = \text{moles}/V$

$$C_{\text{SO}_2} = 1,50/10 \text{ M} = 0,150 \text{ M}$$

$$C_{\text{O}_2} = 0,250/10 \text{ M} = 0,0250$$

$$C_{\text{SO}_3} = 0,500/10 \text{ M} = 0,0500$$

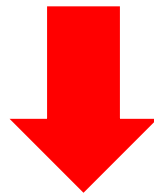
Si sustituimos en la expresión de  $Q_c$ , obtenemos:

$$Q_c = \frac{0,150^2 \cdot 0,025}{0,050^2} = 0,225$$

Comparando el valor de  $Q_c$  con el de  $K_c$ , vemos que:

$$Q_c > K_c$$

Esto nos indica que para llegar al estado de equilibrio, el sistema evolucionará disminuyendo el valor de  $Q_c$  hasta alcanzar el de  $K_c$



Para que ello ocurra, en la expresión de  $Q_c$  deben disminuir las concentraciones de productos y aumentar las concentraciones de reactivos

Por lo tanto, el sistema evolucionará desde los productos hacia los reactivos, es decir, **no se descompondrá  $\text{SO}_3$ , sino que se formará más cantidad**

# MODIFICACIONES DEL EQUILIBRIO

La composición de un sistema gaseoso **en equilibrio** depende:

la presión

la temperatura

el volumen y las cantidades iniciales de las sustancias reaccionantes

**¿Qué sucede si se cambian las condiciones de un sistema en equilibrio?**

**¿Cómo evoluciona el sistema frente a los cambios?**

**Respuesta:** Si se altera alguno de los factores que influyen en el equilibrio, la composición del sistema cambiará hasta alcanzar un nuevo estado de equilibrio

- Como el valor de  $K_c$  sólo depende de la temperatura, éste variará únicamente si la perturbación que se realiza implica un cambio en la temperatura del sistema
- En otras palabras, si las modificaciones se realizan a temperatura constante, cambiará la composición del sistema pero no el valor de  $K_c$

Las perturbaciones externas más frecuentes que se efectúan sobre un sistema en equilibrio son:

- Cambio de la presión total o del volumen
- Cambio de la cantidad de alguno de los componentes del sistema
- Cambio de la temperatura

En 1884 el químico francés Henri Louis Le Chatelier, enunció un principio que permite predecir en forma cualitativa cómo evolucionará un sistema que se encuentra en equilibrio cuando es sometido a una perturbación externa



**Cuando un sistema en equilibrio es sometido a una perturbación externa, el sistema evolucionará, en lo posible, en el sentido de disminuir el efecto de la perturbación**



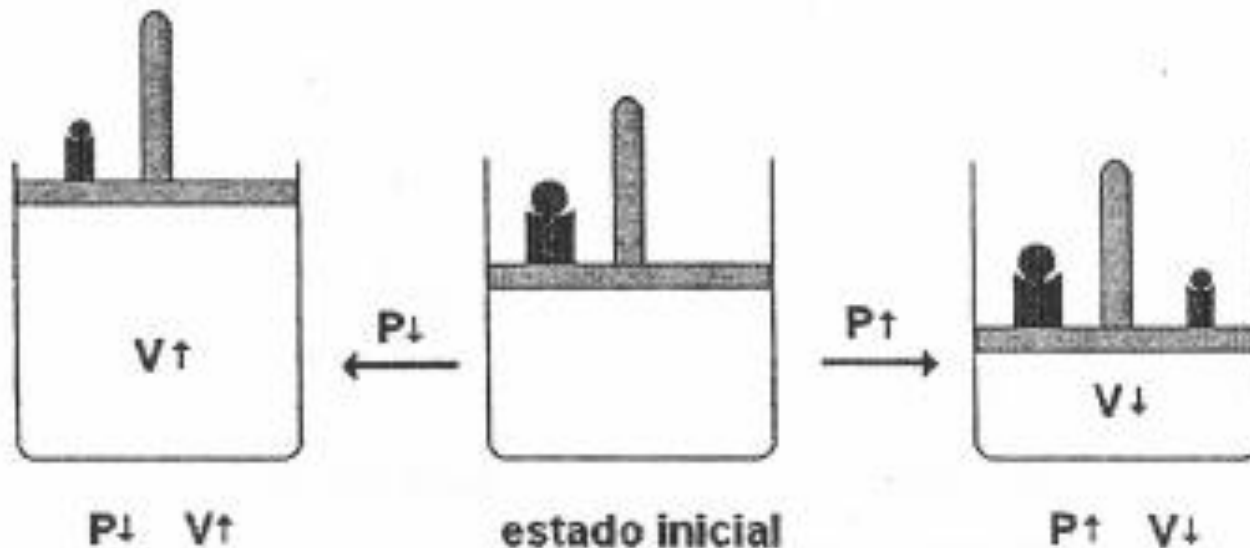
El término “perturbación” significa aquí un cambio de concentración, presión, volumen o temperatura que altera el estado de equilibrio de un sistema

El principio de Le Châtelier se utiliza para valorar los efectos de tales cambios

# Variación de la presión total o del volumen

Consideremos un sistema gaseoso a una temperatura determinada, contenido en un recipiente provisto de una tapa móvil

- Si a temperatura constante se produce un aumento de la presión externa, el volumen del recipiente disminuye
- Por el contrario, una disminución de la presión provoca un aumento del volumen, como se representa en el esquema siguiente:



**Un cambio en el volumen del recipiente que contiene el sistema en equilibrio afectará las concentraciones y las presiones parciales de todas las especies que intervienen en la reacción**

En efecto, teniendo en cuenta que para un gas cualquiera 'i' que participa de una reacción que alcanzó el equilibrio;

- La concentración es:  $C_i = \text{moles}_i / \text{Vol}$
- Su presión parcial es:  $p_i = \text{moles}_i RT / V$

Si cambiamos el volumen del recipiente se afectará tanto a la concentración del gas en el sistema ( $C_i$ ), como a su presión parcial ( $p_i$ )



Por otra parte, un cambio de la presión externa produce distintos efectos sobre la composición de un sistema en equilibrio, según el tipo de reacción

✓ Si a temperatura constante, aumenta la presión externa (disminución de volumen) sobre un sistema gaseoso en equilibrio, el principio de Le Chatelier indica que el sistema desplazará su posición de equilibrio para disminuir la presión

Por lo tanto, el sistema evolucionará en el sentido de disminuir el número de moléculas, y así atenuar el aumento de la presión

✓ Si por el contrario se disminuye la presión externa, el volumen aumenta y la presión del sistema gaseoso disminuye. Para compensar este efecto, el sistema debe evolucionar en el sentido de aumentar el número de moléculas

Como el número de moléculas de un sistema en equilibrio depende de la naturaleza de la reacción, analizaremos cómo influye el cambio de la presión, en distintos tipos de reacciones:

- **Reacciones con cambio del número de moléculas**

Consideremos una mezcla gaseosa de  $\text{N}_2\text{O}_4$  y  $\text{NO}_2$  en equilibrio a cierta temperatura, representado por:

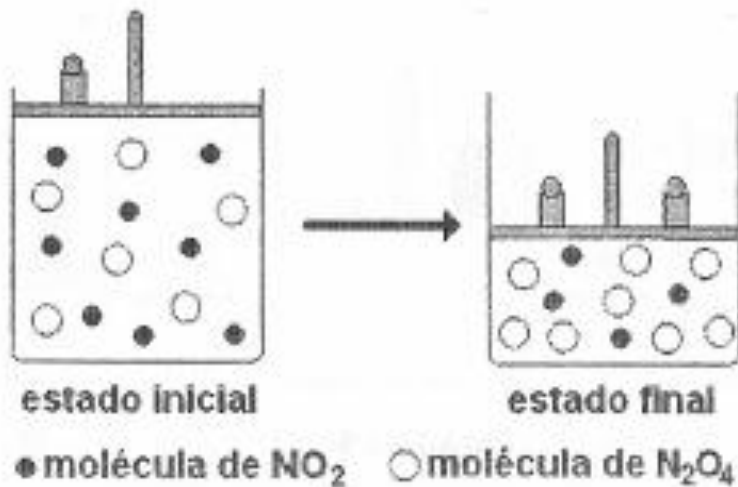


En esta ecuación se produce un cambio en el número total de moléculas ya que  $\Delta n = 1$

Un aumento de la presión hará que el sistema evolucione en el sentido de disminuir la presión favoreciendo la reacción que disminuya el número de moléculas

El sistema evoluciona hacia la formación de  $\text{N}_2\text{O}_4$ , puesto que cada dos moléculas de  $\text{NO}_2$  que desaparecen se forma una de  $\text{N}_2\text{O}_4$

**En otras palabras, la posición de equilibrio se desplaza hacia la izquierda, hasta que el sistema alcanza un nuevo estado de equilibrio**



**Efecto de la presión.** En el recipiente de la izquierda hay una mezcla de  $\text{N}_2\text{O}_4$  y  $\text{NO}_2$ , compuesta por 6 moléculas de  $\text{N}_2\text{O}_4$  y 8 moléculas de  $\text{NO}_2$  en equilibrio a cierta temperatura.

Se produce un aumento de la presión y en el recipiente de la derecha el sistema alcanzó un nuevo estado de equilibrio en el que hay menor número de moléculas (8 de  $\text{N}_2\text{O}_4$  y 4 de  $\text{NO}_2$ ).

El aumento de la presión sobre el sistema implica una disminución del volumen, por lo tanto, las concentraciones de  $\text{N}_2\text{O}_4$  y de  $\text{NO}_2$  aumentan independientemente de la evolución del sistema hacia el equilibrio.

¿ Por qué ?

$$\text{Concentración} = \frac{\text{moles}}{\text{volumen}}$$

## ¿ Qué pasa si la presión disminuye ?

- Esto provocará que el sistema evolucione en el sentido de aumentar la presión
- Por lo tanto, el equilibrio se desplaza hacia la derecha aumentando el número de moléculas
- Paralelamente, la disminución de la presión provoca un aumento de volumen y en consecuencia las concentraciones de todas las especies disminuyen

En el cuadro siguiente se muestran los efectos sobre el sistema que acabamos de estudiar :

	<b>Efecto sobre</b>					
<b>Perturbación</b>	<b>posición de equilibrio</b>	<b>n (N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)</b>	<b>n (NO<sub>2</sub>)</b>	<b>[N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>]</b>	<b>[NO<sub>2</sub>]</b>	<b>K<sub>c</sub></b>
P↑ ó V↓	←	↑	↓	↑	↑	=
P↓ ó V↑	→	↓	↑	↓	↓	=

- **Reacciones sin cambio del número de moléculas**

Consideremos la reacción de síntesis del NO, representada por:



En esta ecuación podemos observar que el número total de moléculas de los reactivos es 2 y el de los productos también es 2, por lo tanto:  $\Delta n = 2 - 2 = 0$

El sistema no tiene posibilidad de compensar el efecto producido por una variación de la presión externa, ya que en la reacción no se producen cambios en el número total de moléculas y la posición del equilibrio no se modifican

No obstante, dado que una modificación de la presión en forma mecánica provoca un cambio en el volumen del recipiente, se verán afectadas las concentraciones de todas las especies en el equilibrio

- Un aumento de la presión produce una disminución del volumen y un aumento en las concentraciones
- Una disminución de la presión implica un aumento del volumen y todas las concentraciones bajan

En el cuadro siguiente se muestran los efectos analizados en este ejemplo:

	Efecto sobre						
Perturbación	posición de equilibrio	n (N <sub>2</sub> )	n (O <sub>2</sub> )	n (NO)	[N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ]	[NO <sub>2</sub> ]	Kc
P↑ ó V↓	=	=	=	=	↑	↑	=
P↓ ó V↑	=	=	=	=	↓	↓	=



- Las modificaciones de la presión sólo afectan el equilibrio de las reacciones que ocurren con cambio del número de moléculas
- Un aumento de la presión total favorecerá la reacción que tiende a disminuir el número total de moléculas
- Una disminución de la presión total favorecerá la reacción que tiende a aumentar el número total de moléculas



# Cambio en las cantidades de reactivos y/o productos

Consideraremos que los cambios en las cantidades de sustancia en un sistema en equilibrio, se realizan a temperatura y volumen constantes

Si a un sistema gaseoso que se halla en equilibrio en un recipiente rígido a cierta temperatura, se le agrega un reactivo o un producto



**el principio de Le Chatelier predice que el sistema evolucionará favoreciendo la reacción que lo consume**

Si se extrae un reactivo o un producto



**el sistema evolucionará en el sentido de la reacción que lo reponga**

Así, el sistema evoluciona hacia reactivos o productos alcanzando un nuevo estado de equilibrio con otra composición

Consideremos la siguiente reacción que se produce en un recipiente rígido a una determinada temperatura, representada por la ecuación:



Si una vez alcanzado el equilibrio agregamos cierta cantidad de  $\text{H}_2$  (reactivo) al sistema, parte del hidrógeno agregado se consume reaccionando con el  $\text{I}_2$  formando más HI

Consideremos una ínfima porción de este sistema en equilibrio a nivel molecular, contenido en un recipiente

Al agregarle cierta cantidad de  $\text{H}_2$  a la misma temperatura, el sistema evoluciona hasta alcanzar otro estado de equilibrio (estado final)

En la siguiente figura se muestran a nivel molecular dos estados de equilibrio correspondientes a la formación de HI, a una temperatura determinada

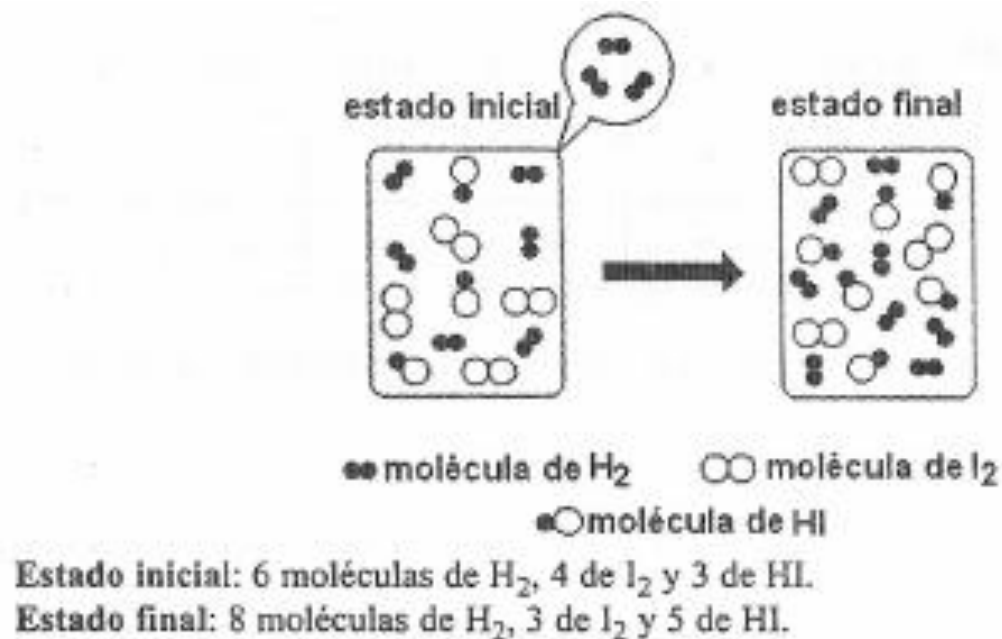


Figura 11.2: Modificación del equilibrio por agregado de un reactivo

***El agregado de  $H_2$  hace que el sistema evolucione hacia los productos***

***Una parte del  $H_2$  agregado reacciona con el  $I_2$  para formar HI, alcanzando un nuevo estado de equilibrio***

***En el estado final la concentración de  $I_2$  disminuyó y la de HI aumentó. El aumento de la concentración de  $H_2$  fue atenuado***

La composición del sistema final ha cambiado, pero no el valor de la constante de equilibrio, ya que ésta sólo varía con la temperatura. Es importante señalar que el sistema evoluciona atenuando el efecto de la perturbación pero sin anularlo completamente

- Si en lugar de  $\text{H}_2$  añadimos  $\text{I}_2$  (reactivo) al sistema en equilibrio, el efecto producido será el mismo, es decir, el equilibrio se desplazará favoreciendo la formación de  $\text{HI}$
- Si en cambio agregamos cierta cantidad de  $\text{HI}$  (producto) al sistema en equilibrio, parte del  $\text{HI}$  agregado se descompondrá según la reacción que produce los reactivos  
Es decir, el sistema se desplazará hacia la izquierda formando más  $\text{H}_2$  y  $\text{I}_2$
- Si se efectúa la extracción de un reactivo o de un producto, el equilibrio se desplace en sentido contrario a los analizados

En el cuadro siguiente se muestran los efectos que producen los cambios en las cantidades de reactivos y de productos sobre este sistema en equilibrio:

Perturbación	Efecto sobre							
	posición de equilibrio	$n(\text{H}_2)$	$n(\text{I}_2)$	$n(\text{HI})$	$[\text{H}_2]$	$[\text{I}_2]$	$[\text{HI}]$	$K_c$
$n(\text{H}_2) \uparrow$	$\longrightarrow$	$\uparrow$	$\downarrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	$\downarrow$	$\uparrow$	$=$
$n(\text{HI}) \uparrow$	$\longleftarrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	$=$
$n(\text{H}_2) \downarrow$	$\longleftarrow$	$\downarrow$	$\uparrow$	$\downarrow$	$\downarrow$	$\uparrow$	$\downarrow$	$=$
$n(\text{HI}) \downarrow$	$\longrightarrow$	$\downarrow$	$\downarrow$	$\downarrow$	$\downarrow$	$\downarrow$	$\downarrow$	$=$

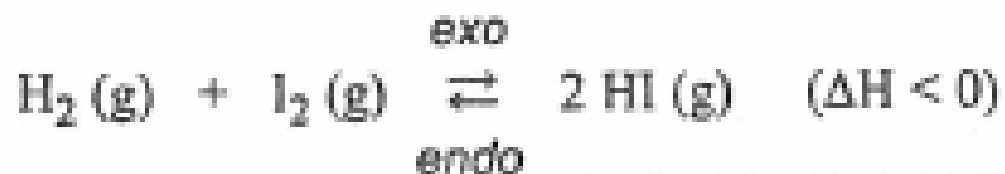
- El agregado de un reactivo desplaza el equilibrio hacia los productos
- El agregado de un producto desplaza el equilibrio hacia los reactivos
- La extracción de un reactivo desplaza el equilibrio hacia los reactivos
- La extracción de un producto desplaza el equilibrio hacia los productos

# Variación de la temperatura del sistema

- El valor de la constante de equilibrio  $K_c$ , depende de la temperatura
- Luego, si modificamos la temperatura de un sistema en equilibrio, éste evoluciona hasta alcanzar un nuevo estado de equilibrio con otra composición y otro valor de  $K_c$
- La experiencia muestra que en las reacciones exotérmicas el valor de la constante  $K_c$  disminuye a medida que aumenta la temperatura
- Por el contrario si la reacción es endotérmica el valor de  $K_c$  aumenta cuando se eleva la temperatura
- Veamos cómo podemos explicar estos hechos aplicando el principio de Le Chatelier, según la cantidad de calor intercambiado en la reacción....

## Reacciones exotérmicas

La reacción de formación de HI (g) es exotérmica, por lo que escribimos



La expresión de la constante de equilibrio es:  $K_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2] \times [\text{I}_2]}$



Si entregamos calor al sistema en equilibrio, la temperatura aumenta y según el principio de Le Chatelier el sistema evolucionará en el sentido de favorecer la reacción que absorbe calor, es decir, hacia la izquierda



Por lo tanto, disminuye la cantidad de HI y aumentan las de  $I_2$  e  $H_2$ , hasta alcanzar un nuevo estado de equilibrio, con un menor valor de  $K_c$

En la expresión de  $K_c$  el numerador disminuye y el denominador aumenta y en consecuencia el valor de  $K_c$  será menor que el inicial

Si en cambio, enfriamos el sistema, la temperatura baja y el equilibrio se desplazará en el sentido de la reacción que libera calor, es decir hacia la derecha



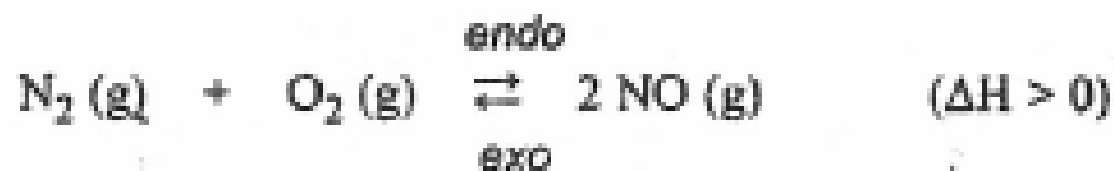
Esto favorece la formación de mayor cantidad de HI disminuyendo las de los reactivos y aumentando el valor de  $K_c$

Los efectos que producen los cambios de la temperatura sobre el sistema estudiado se muestran en el siguiente cuadro:

Perturbación	Efecto sobre							
	posición de equilibrio	$n(H_2)$	$n(I_2)$	$n(HI)$	$[H_2]$	$[I_2]$	$[HI]$	$K_c$
$T \uparrow$	$\leftarrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	$\downarrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	$\downarrow$	$\downarrow$
$T \downarrow$	$\rightarrow$	$\downarrow$	$\downarrow$	$\uparrow$	$\downarrow$	$\downarrow$	$\uparrow$	$\uparrow$

## Reacciones endotérmicas

Un ejemplo de reacción endotérmica lo constituye la formación de NO (g) a partir de N<sub>2</sub> (g) y O<sub>2</sub> (g), según:



La expresión de la constante de equilibrio es  $K_c = \frac{[\text{NO}]^2}{[\text{N}_2] \times [\text{O}_2]}$

Un aumento de la temperatura del sistema, desplazará el equilibrio hacia la derecha, absorbiendo calor, aumentando la cantidad de NO formado y el valor de  $K_c$

Si en cambio la temperatura disminuye, la posición del equilibrio se desplazará hacia la izquierda, descomponiéndose el NO, hasta alcanzar un nuevo estado de equilibrio con un menor valor de  $K_c$

Los efectos que producen los cambios de la temperatura sobre el sistema estudiado se muestran en el siguiente cuadro:

Perturbación	Efecto sobre							
	posición de equilibrio	$n(N_2)$	$n(O_2)$	$n(NO)$	$[N_2]$	$[O_2]$	$[NO]$	$K_c$
$T \uparrow$	$\longrightarrow$	$\downarrow$	$\downarrow$	$\uparrow$	$\downarrow$	$\downarrow$	$\uparrow$	$\uparrow$
$T \downarrow$	$\longleftarrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	$\downarrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	$\downarrow$	$\downarrow$

Finalmente, podemos concluir que los efectos que produce la variación de la temperatura de un sistema en equilibrio, deben analizarse en función del calor intercambiado en el proceso

- Un aumento de la temperatura de un sistema en equilibrio siempre favorece la reacción endotérmica
- Una disminución de la temperatura del sistema en equilibrio siempre favorece la reacción exotérmica

## Ejercicio Integrador

En un recipiente provisto de tapa móvil, se ponen a reaccionar 0,500 mol de  $\text{SO}_2$  con 0,200 mol de  $\text{O}_2$  y 0,500 mol de  $\text{SO}_3$  a 1000 K y una presión total de 2,00 atm

La reacción que se produce está representada por:



El valor de  $K_c$  a 1000 K es 246

- a) Determinar si el sistema está en equilibrio**
- b) Indicar hacia dónde evoluciona el sistema si a temperatura constante se duplica la presión**
- c) Indicar cuál de las siguientes cantidades de  $\text{SO}_3$  puede corresponder al equilibrio alcanzado si se disminuye el volumen hasta 16,4 L, a temperatura constante: i) 0,300 mol, ii) 0,600 mol, iii) 0,800 mol**
- d) Indicar si aumentará o disminuirá la cantidad de  $\text{SO}_3$  si se enfría la mezcla gaseosa en equilibrio**



DATOS que tengo →

**Presión Total:** 2 atm

**S<sub>03</sub>** inicial = 0,500 moles

**S<sub>02</sub>** inicial = 0,500 moles

**O<sub>2</sub>** = 0,200 mol

**Temp** = 1000 K

**K<sub>c</sub>** = 246

**a) Determinar si el sistema está en equilibrio**



Para determinar si el sistema se encuentra o no en equilibrio, debemos calcular el valor de  $Q_c$  en el instante inicial y luego compararlo con el de  $K_c$

En el instante inicial la composición molar del sistema es:

$n \text{ SO}_3 = 0,500 \text{ mol}$  ;  $n \text{ SO}_2 = 0,500 \text{ mol}$  ;  $n \text{ O}_2 = 0,200 \text{ mol}$

**La expresión de  $Q_c$  es:**

$$Q_c = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2 \cdot [\text{O}_2]}$$

$$Q_c = \frac{\text{moles SO}_3^2 / v^2}{(\text{moles SO}_2^2 / v^2) (\text{moles O}_2 / v)}$$

$$Q_c = \frac{\text{moles SO}_3^2 \times v}{(\text{moles SO}_2^2) (\text{moles O}_2)}$$

Para calcular el valor de  $Q_c$  con esta expresión necesitamos conocer previamente el volumen ocupado por la mezcla en las condiciones de presión y temperatura dadas.

Suponiendo que la mezcla gaseosa se comporta idealmente, aplicamos la ecuación general del gas ideal para calcular el volumen:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

$$V = \frac{n \cdot R \cdot T}{P}$$

$$V = \frac{1,20 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{k}^{-1} \cdot 1000 \text{ k}}{2 \text{ atm}}$$

$$V = 49,2 \text{ dm}^3$$

Sustituyendo en la ecuación de Qc resulta:

$$Q_c = \frac{\text{moles SO}_3^2 \times v}{(\text{moles SO}_2^2) (\text{moles O}_2)} \longrightarrow Q_c = \frac{0,500^2 \times 49,2}{(0,500^2) (0,200)} = 246$$

**Como el valor de  $Q_c$  es igual al de  $K_c$ , el sistema está en equilibrio**

**b) Indicar hacia dónde evoluciona el sistema si a temperatura constante se duplica la presión**

b) Si se duplica la presión a temperatura constante el sistema evoluciona en el sentido de disminuir el número de moléculas, es decir, hacia los productos (en este ejemplo)

**c) Indicar cuál de las siguientes cantidades de  $\text{SO}_3$  puede corresponder al equilibrio alcanzado si se disminuye el volumen hasta 16,4 L, a temperatura constante: i) 0,300 mol, ii) 0,600 mol, iii) 0,800 mol**

c) Como el volumen ocupado por la mezcla disminuye, la presión aumenta y por lo analizado en b) el sistema evolucionará hacia los productos

El sistema alcanza un nuevo estado de equilibrio, que podemos plantear de la siguiente manera:

<b>Ecuación</b>	$2 \text{ SO}_2 (\text{g})$	+	$\text{O}_2 (\text{g})$	$\rightleftharpoons$	$2 \text{ SO}_3 (\text{g})$
<b>moles iniciales</b>	0,500		0,200		0,500
<b>moles en equilibrio</b>	$0,500 - 2x$		$0,200 - x$		$0,500 + 2x$

Esto significa que la cantidad de  $\text{SO}_3$  en el nuevo estado de equilibrio nunca puede ser menor que 0,500 mol. Por lo tanto descartamos la opción i)

Para saber cuál de las dos opciones restantes corresponde al equilibrio final, debemos calcular los moles de todas las especies en este equilibrio

Para ello, despejamos el valor de x, para la opción ii):

$$\begin{aligned}0,500 + 2x &= 0,60 \\x &= (0,600 - 0,500)/2 \\x &= 0,050 \text{ mol}\end{aligned}$$

Luego:

$$n \text{ SO}_3 = 0,600 \text{ mol}$$

$$n \text{ SO}_2 = 0,500 - 2x = 0,500 - 0,100 = 0,400 \text{ mol}$$

$$n \text{ O}_2 = 0,200 - 0,050 = 0,150 \text{ mol}$$

Como la temperatura es constante el valor de Kc debe ser 246

Si reemplazamos los valores obtenidos en la expresión de Kc, y la calculamos:

$$K_c = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2 \times [\text{O}_2]} = \frac{n^2 \text{SO}_3 / V}{n^2 \text{SO}_2 / V \times n \text{O}_2 / V} = \frac{n^2 \text{SO}_3 \times V}{n^2 \text{SO}_2 \times n \text{O}_2}$$

$$K_c = \frac{n^2 \text{SO}_3 \times V}{n^2 \text{SO}_2 \times n \text{O}_2} = \frac{0,600^2 \times 16,4}{0,400^2 \times 0,150} = 246$$

Como el valor de  $K_c$  obtenido es el de la constante de equilibrio, significa que la cantidad de  $\text{SO}_3$  en el equilibrio es 0,600 mol y descartamos la opción iii)

**d) Indicar si aumentará o disminuirá la cantidad de  $\text{SO}_3$  si se enfría la mezcla gaseosa en equilibrio**

d) Si se enfría el sistema, el principio de Le Chatelier indica que el sistema debe amortiguar la disminución de temperatura

Por lo tanto debe evolucionar hacia donde libera calor

Como esta reacción **es exotérmica ( $\Delta H < 0$ )**, el sistema evoluciona hacia los productos, aumentando la cantidad de  $\text{SO}_3$