

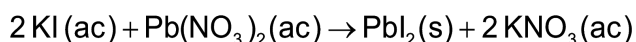
1. O equilibrio químico: un equilibrio dinámico

Cando acontece unha reacción química podémos atopar coas seguintes situacións:

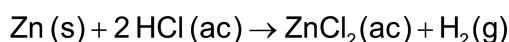
- **As concentracións iniciais dos reactivos van diminuindo co tempo até que (se as cantidades son as estequiométricas) se esgotan por completo e obtemos, exclusivamente, os produtos da reacción.**

Isto sucede cando os produtos son moito máis estables do que os reactivos nas condicións nas que se leva a cabo a reacción, ou cando un dos produtos é retirado do medio de reacción (formación dun precipitado altamente insoluble, desprendemento en forma de gas, etc).

Exemplos:



Se facemos reaccionar unha disolución de ioduro de potasio con outra de nitrato de chumbo(II) (ambas son, a baixas concentracións, practicamente incoloras) fórmase un precipitado altamente insoluble de diioduro de plomo (amarelo intenso), quedando en disolución o nitrato de potasio formado. Como practicamente a totalidade dos ións I^- e Pb^{2+} desaparecen da disolución (xa que forman o PbI_2 insoluble) a reacción progresa até que os reactivos se transforman integramente nos produtos.



Cando un trozo de zinc se introduce en ácido clorhídrico óllase o desprendemento de hidróxeno gas que escapa da disolución. Neste caso a reacción transcorre até os reactivos se esgotaren de vez.

- **As concentracións iniciais dos reactivos diminúen co tempo (reacción directa), pero os produtos formados reaccionan entre si para volver a dar os reactivos (reacción inversa).**

Como as velocidades de reacción dependen das concentracións das substancias que reaccionan, a velocidade da reacción directa é moi alta ao principio e vai diminuindo a medida que desaparecen os reactivos. Analogamente a velocidade da reacción inversa é lenta ao principio (a concentración dos produtos é pequena), pero aumenta co tempo a medida que se van formando os produtos.

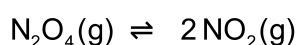
Chegará un momento en que as velocidades da reacción directa e inversa se igualen. A partir dese momento ollaremos que **as concentracións de reactivos e produtos permanecen constantes.**

Da que chegamos a esta situación podemos ter a impresión de que a reacción se detivo, o que non é certo. O que sucede é que as substancias se forman á mesma velocidade que se descompoñen. De dicírmolo graficamente, temos sempre a mesma cantidade de moléculas dunha determinada substancia, pero non son as mesmas moléculas, xa que se forman e se descompoñen continuamente.

O principio de reversibilidade microscópica establece que en calquera sistema en equilibrio calquera proceso molecular e o inverso se producen, en promedio, á mesma velocidade.

Cando a reacción chega a este estado dise que acadou o equilibrio, ou que o sistema está en equilibrio (equilibrio dinámico, xa que a reacción non para).

Exemplo:



O tetróxido de dinitróxeno gasoso descomponse en dióxido de nitróxeno que á súa vez volve a dar o óxido original. Co fin de indicar que a reacción transcorre en ambas as direccións **escríbese unha frecha dupla.**

Na táboa que se facilita a continuación obsérvase a variación co tempo das concentracións dos compostos implicados nesa reacción:

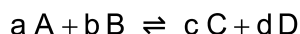
| t (s) | 0 | 20 | 40 | 60 | 80 |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|
| [N ₂ O ₄](mol/l) | 0,100 | 0,070 | 0,050 | 0,040 | 0,040 |
| [NO ₂](mol/l) | 0,000 | 0,060 | 0,100 | 0,120 | 0,120 |

Na táboa pódese observar:

- ✓ **Que a concentración de N₂O₄ diminúe co tempo** (cada vez máis amodo)
- ✓ **Que a concentración de NO₂ aumenta co tempo** (cada vez máis amodo)
- ✓ **Que a partir de determinado instante as concentracións de ambos os compostos permanecen inalteradas (aínda que non son iguais).**

2. Constante de equilibrio en función das concentracións molares (K_c)

A discusión anterior permítenos establecer as condicións de equilibrio, xa que **se pode demostrar que para unha reacción xeral que se encontre en estado de equilibrio:**



o cociente $\frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$ permanece constante (lei de acción de masas).

Onde, por exemplo, $[A]$ representa a concentración de A en moles/L

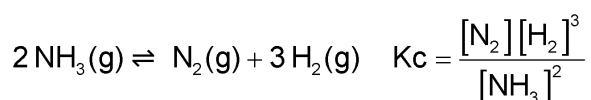
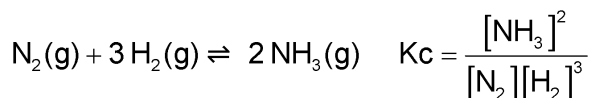
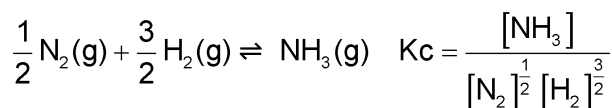
Este cociente (onde as concentracións de reactivos e produtos están expresadas en mol/litro) recibe o nome de constante de equilibrio en función das concentracións molares, K_c.

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

Sobre a constante de equilibrio podemos facer as seguintes consideracións:

- **O valor da constante de equilibrio varía coa temperatura (de aí que sempre nos dean o dato da temperatura a a que se verifica a reacción)**
- **A súa expresión (e por tanto o seu valor numérico) depende da forma na que estea axustada a ecuación correspondente. Distintos axustes dunha mesma ecuación implicarán distintos valores da constante.**

Exemplos:



- **Se na reacción interveñen sólidos ou líquidos puros, dado que a súa concentración é constante, considérase incluída no valor da constante de equilibrio.**

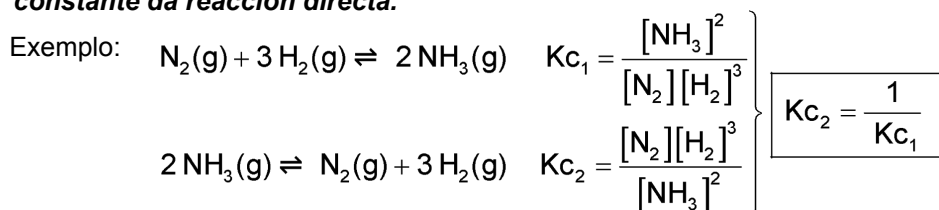
Exemplo: $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$

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

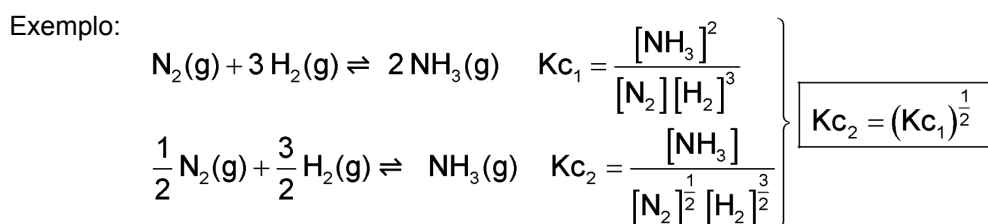
$$K_c = K'_c \frac{[\text{CaCO}_3]}{[\text{CaO}]} = [\text{CO}_2]$$

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

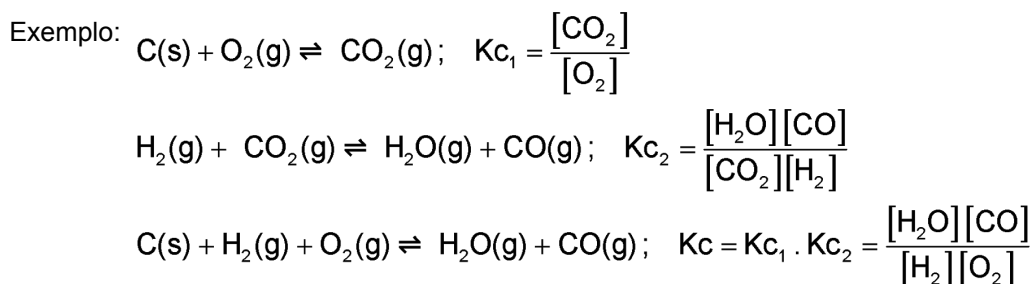
- **Se se invirte unha reacción química, a constante de equilibrio da reacción é a inversa da constante da reacción directa.**



- **Se multiplicamos unha ecuación química por un número, n, a constante de equilibrio da nova reacción é igual a a da antiga elevada á n-esima potencia.**

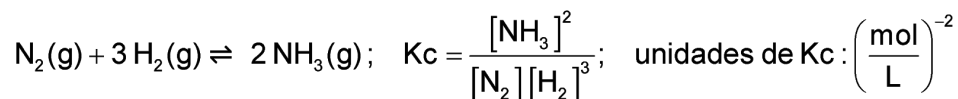
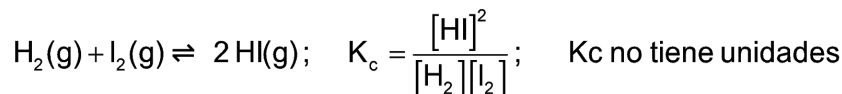


- **Se se suman dúas ecuacións para dar unha terceira, a constante de equilibrio desta é o produto das dúas primeiras.**



- **Kc pode ter unidades ou non, dependerá da ecuación considerada ¹(1)**

Exemplos:

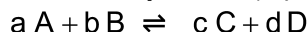


- **A expresión da constante de equilibrio fornécenos dunha ecuación mediante a que podemos realizar cálculos referentes a ese estado (equilibrio).**

¹(1) Existe controversia sobre se Kc e Kp teñen dimensións ou son adimensionais. Nestes apuntes considérase que estas constantes poden ter dimensións. Para unha xustificación desta postura ver o artigo de J Quílez-Pardo e A. Quílez-Díaz publicado en Anales de Química (2013) <http://bit.ly/1Bpr190>

Como para unha reacción en equilibrio, e a unha determinada temperatura, K_c ten un valor fixo, podemos usar esta circunstancia para determinar se, en determinadas condicións, o sistema estará en equilibrio ou non e predicir como é que evolucionará.

Se definimos o **cociente de reacción**, Q , como unha expresión análoga a K_c pero na que **as concentracións (en mol/L) non son as de equilibrio** (representadas aquí co subíndice "0"), temos:



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

Se:

- $Q = K_c$ o sistema está en equilibrio.
- $Q < K_c$ o sistema non está en equilibrio. Evolucionará cara ao equilibrio aumentando as concentracións dos produtos (situadas no numerador) e diminuíndo as dos reactivos (situadas no denominador).

Isto é: **consómense os reactivos para dar os produtos até acadar o equilibrio.**

- $Q > K_c$ o sistema non está en equilibrio. Evolucionará cara ao equilibrio diminuíndo as concentracións dos produtos (situadas no numerador) e aumentando as dos reactivos (situadas no denominador).

Isto é: **consómense os produtos para dar os reactivos até acadar o equilibrio.**

Exemplo 1 (PAAU Asturias. 2012-2013)

A reacción: $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2 HI(g)$ ten unha $K_c = 50,2$, a $445^\circ C$. Nun recipiente de 3,5 L, no que previamente se realizou o baleiro, introdúcense 0,30 g de $H_2(g)$, 38,07 g de $I_2(g)$ e 19,18 g de $HI(g)$ a $445^\circ C$. Calcule as concentracións de $H_2(g)$, $I_2(g)$ e $HI(g)$ no equilibrio.

DATOS: Masas atómicas: H= 1 u; I = 126,9 u

Solución:

Obtemos os moles das substancias que interveñen na reacción:

$$0,30 \text{ g } H_2 \cdot \frac{1 \text{ mol } H_2}{2,0 \text{ g } H_2} = 0,15 \text{ moles } H_2$$

$$38,07 \text{ g } I_2 \cdot \frac{1 \text{ mol } I_2}{253,8 \text{ g } I_2} = 0,15 \text{ moles } I_2$$

$$19,18 \text{ g } HI \cdot \frac{1 \text{ mol } HI}{127,9 \text{ g } HI} = 0,15 \text{ moles } HI$$

Calculamos o cociente de reacción:

$$\left. \begin{array}{l} [HI] = \frac{0,15 \text{ mol}}{3,5 \text{ L}} \\ [H_2] = [I_2] = \frac{0,15 \text{ mol}}{3,5 \text{ L}} \end{array} \right\} Q = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} = \frac{\left(\frac{0,15 \text{ mol}}{3,5 \text{ L}}\right)^2}{\left(\frac{0,15 \text{ mol}}{3,5 \text{ L}}\right)^2} = 1$$

Como $Q < K_c$ o sistema non está en equilibrio. Evolucionará cara ao equilibrio desprazándose cara á dereita (formación de HI) xa que así aumentará o numerador e diminuirá o denominador até que $Q = K_c$.

Supoñamos agora que reaccionan x moles de H_2 , poderíamos pór:

| Moles | H_2 | I_2 | HI |
|---------------------|------------|------------|-------------|
| Iniciais | 0,15 | 0,15 | 0,15 |
| Reaccionan/fórmanse | x | x | $2x$ |
| Equilibrio | $0,15 - x$ | $0,15 - x$ | $0,15 + 2x$ |

Para o equilibrio:

$$[\text{HI}] = \frac{0,15 + 2x \text{ mol}}{3,5 \text{ L}}; \quad [\text{H}_2] = [\text{I}_2] = \frac{0,15 - x \text{ mol}}{3,5 \text{ L}}$$

$$K_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} = \frac{\left(\frac{0,15 + 2x}{3,5}\right)^2 \left(\frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)^2}{\left(\frac{0,15 - x}{3,5}\right)^2 \left(\frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)^2}; \quad \frac{(0,15 + 2x)^2}{(0,15 - x)^2} = 50,2; \quad \frac{0,15 + 2x}{0,15 - x} = \sqrt{50,2} = 7,1$$

$$x = 0,10 \text{ moles}$$

Polo tanto as concentracións no equilibrio serán:

$$[\text{HI}] = \frac{0,15 + 2x \text{ mol}}{3,5 \text{ L}} = \frac{0,15 + 2 \cdot 0,10 \text{ mol}}{3,5 \text{ L}} = 0,100 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$[\text{H}_2] = [\text{I}_2] = \frac{0,15 - x \text{ mol}}{3,5 \text{ L}} = \frac{0,15 - 0,10 \text{ mol}}{3,5 \text{ L}} = 0,014 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

Exemplo 2 (PAAU Asturias. 2010-2011)

A 873 K a constante de equilibrio para a reacción $\text{COCl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$ ten o valor $K_c = 3,8 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$

Nun recipiente de 2,0 L, no que inicialmente se realizou o baleiro, introdúcese 0,033 moles de $\text{COCl}_2(\text{g})$, 0,066 moles de $\text{CO}(\text{g})$ e 0,066 moles de $\text{Cl}_2(\text{g})$. A mestura quece até acadar os 873 K.

- Xustifique se a mestura se encontra inicialmente en equilibrio.
- Calcule a concentración de cada gas na mestura da que acade o equilibrio.

Solución:

- Calculamos o cociente de reacción para as concentracións dadas e comparamos o valor obtenido co de K_c para a temperatura indicada:

$$\left. \begin{array}{l} [\text{COCl}_2] = \frac{0,033 \text{ mol}}{2,0 \text{ L}} \\ [\text{CO}] = [\text{Cl}_2] = \frac{0,066 \text{ mol}}{2,0 \text{ L}} \end{array} \right\} Q = \frac{[\text{CO}][\text{Cl}_2]}{[\text{COCl}_2]} = \frac{\left(\frac{0,066 \text{ mol}}{2,0 \text{ L}}\right)^2}{\frac{0,033 \text{ mol}}{2,0 \text{ L}}} = \frac{0,066^2}{2 \cdot 0,033} \frac{\text{mol}}{\text{L}} = 6,610^{-2} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

Como $Q > K_c$ o sistema non está en equilibrio. Evolucionará cara ao equilibrio desprazándose cara á esquerda (formación de COCl_2) xa que así aumentará o denominador e diminuirá o numerador até que $Q = K_c$

- Supoñamos que reaccionan x moles de CO , poderíamos pór:

| Moles | COCl_2 | CO | Cl_2 |
|---------------------|-----------------|-------------|---------------|
| Iniciais | 0,033 | 0,066 | 0,066 |
| Reaccionan/fórmanse | x | x | x |
| Equilibrio | $0,033 + x$ | $0,066 - x$ | $0,066 - x$ |

Concentracións no equilibrio:

$$\left. \begin{array}{l} [\text{COCl}_2] = \frac{0,033 + x}{2,0} \\ [\text{CO}] = [\text{Cl}_2] = \frac{0,066 - x}{2,0} \end{array} \right\} K_c = \frac{[\text{CO}][\text{Cl}_2]}{[\text{COCl}_2]} = \frac{\left(\frac{0,066 - x}{2,0}\right)^2}{\frac{0,033 + x}{2,0}} = \frac{(0,066 - x)^2}{2(0,033 + x)}$$

Resolvendo a ecuación de segundo grao formulada obtemos $x = 0,0097$ moles

Polo tanto:

$$[\text{COCl}_2] = \frac{0,033 + x}{2,0} = \frac{0,033 + 0,0097}{2,0} = 0,021 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$[\text{CO}] = [\text{Cl}_2] = \frac{0,066 - x}{2,0} = \frac{0,066 - 0,0097}{2,0} = 0,028 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

Exemplo 3 (PAAU Asturias. 2012-2013)

Nun recipiente de 2 L, no que inicialmente se realizou o baleiro, introdúcese 0,30 moles de $\text{H}_2(\text{g})$, 0,20 moles de $\text{NH}_3(\text{g})$ e 0,10 moles de $\text{N}_2(\text{g})$. A mestura quece até acadar os 400°C establecéndose o equilibrio: $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3(\text{g})$. A presión total da mestura gaseosa no equilibrio é de 20 atmosferas.

- Indique o sentido en que evoluciona o sistema inicial para alcanzar o estado de equilibrio. Xustifique a súa resposta.
- Calcule o valor da constante K_c para o equilibrio a 400°C
DATOS: $R = 0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

Solución:

- O número total de moles gasosos é : $0,30 + 0,20 + 0,10 = 0,60$ moles.

De supormos comportamento ideal a presión total da mestura será:

$$PV = n_{\text{Tot}}RT ; P = \frac{n_{\text{Tot}}RT}{V} = \frac{0,60 \text{ moles} \cdot 0,082 \frac{\text{atm L}}{\text{mol K}} \cdot 673 \text{ K}}{2 \text{ L}} = 16,56 \text{ atm}$$

No enunciado indícase que a presión total da mestura é de 20 atm. **O sistema non está, por tanto, en equilibrio. Evolucionará cara a el aumentando a presión, o que se consegue aumentando o número de moles gasosos, xa que logo a reacción tenderá a consumir amoníaco e producir nitróxeno e hidróxeno.**

- Supoñendo que reaccionen $2x$ moles de NH_3

| Moles | NH_3 | N_2 | H_2 |
|---------------------|---------------|--------------|--------------|
| Iniciais | 0,20 | 0,10 | 0,30 |
| Reaccionan/fórmanse | $2x$ | x | $3x$ |
| Equilibrio | $0,20 - 2x$ | $0,10 + x$ | $0,30 + 3x$ |

Polo tanto no equilibrio teremos un total de : $(0,20 - 2x) + (0,10 + x) + (0,30 + 3x) = 2x + 0,60$ moles

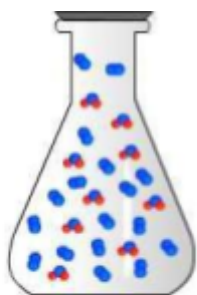
Sabendo a presión total podemos calcular o número total de moles gasosos no equilibrio:

$$PV = n_{\text{Tot}}RT ; n_{\text{Tot}} = \frac{PV}{RT} = \frac{20 \text{ atm} \cdot 2 \text{ L}}{0,082 \frac{\text{atm L}}{\text{mol K}} \cdot 673 \text{ K}} = 0,723 \text{ moles}$$

Por tanto : $2x + 0,60 = 0,723$; $x = 0,062$ moles

Para o equilibrio:

$$\left. \begin{aligned} [\text{NH}_3] &= \frac{0,20 - 2(0,062)}{2,0} \\ [\text{N}_2] &= \frac{0,10 + 0,062}{2,0} \\ [\text{H}_2] &= \frac{0,30 + 3(0,062)}{2,0} \end{aligned} \right\} K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3} = \frac{(0,038)^2 \left(\frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)^2}{(0,081) \frac{\text{mol}}{\text{L}} (0,24)^3 \left(\frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)^3} = 1,29 \left(\frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)^{-2}$$



Mestura de gases (vapor de H₂O e O₂). A presión total da mestura pódese calcular coñecendo o número total de moles gasosos.

Nunha mestura de gases podemos calcular a presión total da mestura se coñecemos o número total de moles gasosos (n_{Tot}) aplicando a ecuación xeral dos gases perfectos:

$$P V = n_{Tot} R T$$

$$P = \frac{n_{Tot}}{V} R T = c R T$$

c = concentración en moles/L

Para cada compoñente (p.e. o A) podemos definir o que chamaremos **presión parcial (p_A)** como **a presión que exercería se el só ocupase o volume total da mestura á temperatura dada.**

Podemos calcular a presión parcial do compoñente A aplicando a ecuación dos gases nas condicións descritas:

$$p_A V = n_A R T$$

$$p_A = \frac{n_A}{V} R T = c_A R T$$

c_A = concentración en moles/L do compoñente A

Cúmpeuse que: $P = P_A + P_B + P_C$ (considerando unha mestura de tres compoñentes)

Pódese relacionar a presión parcial dun compoñente ca presión total da mestura.

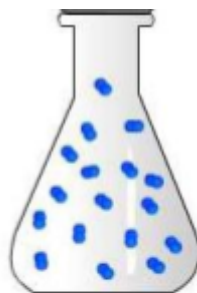
Dividindo ambas as expresións temos:

$$\frac{p_A V}{P V} = \frac{n_A R T}{n_{tot} R T}; \frac{p_A}{P} = \frac{n_A}{n_{tot}}; p_A = \frac{n_A}{n_{tot}} P = x_A P;$$

$$\boxed{p_A = x_A P} \quad x_A = \text{fracción molar do compoñente A} = \frac{n_A}{n_{tot}}$$

Para unha mestura de (por exemplo) tres compoñentes teremos:

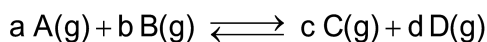
$$\left. \begin{aligned} x_A &= \frac{n_A}{n_{tot}} \\ x_B &= \frac{n_B}{n_{tot}} \\ x_C &= \frac{n_C}{n_{tot}} \end{aligned} \right\} x_A + x_B + x_C = \frac{n_A}{n_{tot}} + \frac{n_B}{n_{tot}} + \frac{n_C}{n_{tot}} = \frac{n_A + n_B + n_C}{n_{tot}} = \frac{n_{tot}}{n_{tot}} = 1; \boxed{x_A + x_B + x_C = 1}$$



Presión parcial do compoñente A (O₂) é a presión que exercería se el só ocupase o volume total da mestura á temperatura dada.

3. Constante de equilibrio en función de as presións parciais (K_p)

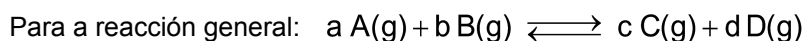
Nas reaccións nas que interveñan unicamente gases é máis cómodo medir presións que concentracións, por iso **defínese a constante de equilibrio K_p en función das presións parciais** :



$$K_p = \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b}$$

p_A = presión parcial do compoñente A
 p_B = presión parcial do compoñente B
 p_C = presión parcial do compoñente C
 p_D = presión parcial do compoñente D

En definindo K_c e K_p é sinxelo atoparmos unha expresión que nos relacione ambas as constantes:



$$K_p = \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b}$$

Usando a ecuación dos gases podemos relacionar a presión parcial e a concentración (en mol/L) de cada compoñente:

$$p_A V = n_A R T; p_A = \frac{n_A}{V} R T = c_A R T$$

$$p_A = c_A R T = [A] R T; [A] = \text{concentración de A en } \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

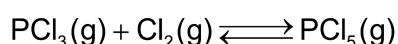
Por tanto:

$$K_p = \frac{[p_C]^c [p_D]^d}{[p_A]^a [p_B]^b} = \frac{[C]^c [D]^d (RT)^c (RT)^d}{[A]^a [B]^b (RT)^a (RT)^b} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} (RT)^{(c+d)-(a+b)}$$

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n} \quad \Delta n = \text{Incremento número de moles gaseosos}$$

Exemplo 1 (PAAU Catalunya. 2012-2013)

Nun recipiente de 2,0 L, no que previamente se realizou o baleiro, introdúcese 1,5 moles de PCl_5 (g), 0,5 moles de PCl_3 (g) e 1,0 mol de Cl_2 (g). A mestura quece até os 200 °C, alcanzándose o equilibrio:



Se no equilibrio o número total de moles de gas é 2,57, calcule os valores de K_p e K_c a 200 °C
 DATO: $R = 0,082 \text{ atm L K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

Solución:

Comprobamos se o sistema se encontra no equilibrio nas condicións (iniciais) dadas no enunciado. Para isto calculamos o número de moles gasosos e comparamos con os que existen no equilibrio:

$$(n_{\text{tot}})_0 = (1,5 + 0,5 + 1,0) \text{ moles} = 3,0 \text{ moles (gasosos)}$$

Como no equilibrio existen 2,57 moles de gas, deducimos que o sistema non está en equilibrio. Evolucionará cara ao equilibrio **diminuindo o número de moles gasosos**, o que se conseguirá se reaccionan PCl_3 e Cl_2 para dar PCl_5 (diminúe o número de moles gasosos)

| Moles | PCl_3 | Cl_2 | PCl_5 |
|---------------------|---------|---------|---------|
| Iniciais | 0,5 | 1,0 | 1,5 |
| Reaccionan/fórmanse | x | x | x |
| Equilibrio | 0,5- x | 1,0 - x | 1,5 + x |

Por tanto no equilibrio débese de cumprir:

$$n_{\text{tot}} = (0,5-x) + (1,0-x) + (1,5+x) = 2,57 \quad . \text{ Por tanto: } x = 0,43 \text{ moles}$$

E para o equilibrio:

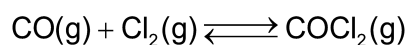
$$\left. \begin{aligned} [\text{PCl}_3] &= \frac{0,5 - 0,43}{2,0} = 0,035 \frac{\text{moles}}{\text{L}} \\ [\text{Cl}_2] &= \frac{1,0 - 0,43}{2,0} = 0,285 \frac{\text{moles}}{\text{L}} \\ [\text{PCl}_5] &= \frac{1,5 + 0,43}{2,0} = 0,965 \frac{\text{moles}}{\text{L}} \end{aligned} \right\} K_c = \frac{[\text{PCl}_5]}{[\text{PCl}_3][\text{Cl}_2]} = \frac{0,965 \frac{\text{moles}}{\text{L}}}{\left(0,035 \frac{\text{moles}}{\text{L}}\right)\left(0,285 \frac{\text{moles}}{\text{L}}\right)} = 96,7 \left(\frac{\text{moles}}{\text{L}}\right)^{-1}$$

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

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n} = 96,7 \left(\frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)^{-1} \left(0,082 \frac{\text{atm L}}{\text{K mol}} 473 \text{ K}\right)^{-1} = 2,49 \text{ atm}^{-1}$$

Exemplo 2 (PAAU Navarra. 2011-2012)

Nun matraz de 1,75 L, no que previamente se realizou o baleiro, introdúcese 0,1 moles de CO(g) e 1 mol de COCl₂(g). A continuación establécese o equilibrio a 668 K:



Se no equilibrio a presión parcial de Cl₂(g) é 10 atm, calcule:

- As presións parciais de CO(g) e de COCl₂(g) no equilibrio
- Os valores de K_c e K_p para a reacción a 668 K

DATO: R = 0,082 atm L K⁻¹ mol⁻¹

Solución:

Os moles de cloro (gas) no equilibrio pódense calcular a partir da súa presión parcial:

$$p_{\text{Cl}_2} V = n_{\text{Cl}_2} R T$$

$$n_{\text{Cl}_2} = \frac{p_{\text{Cl}_2} V}{R T} = \frac{10 \text{ atm } 1,75 \text{ L}}{0,082 \frac{\text{atm L}}{\text{K mol}} 668 \text{ K}} = 0,319 \text{ moles}$$

Como no enunciado dise que non existe cloro inicialmente, o equilibrio, forzosamente, hase establecer por mor da descomposición do COCl₂, daquela:

| Moles | CO | Cl ₂ | COCl ₂ |
|---------------------|-------|-----------------|-------------------|
| Iniciais | 0,1 | 0 | 1,0 |
| Reaccionan/fórmanse | x | x | x |
| Equilibrio | 0,1+x | x | 1,0 - x |

Por tanto: x = 0,319 moles.

Para o equilibrio:

$$\left. \begin{aligned} n_{\text{CO}} &= 0,1 + x = 0,1 + 0,319 = 0,419 \text{ moles} \\ n_{\text{Cl}_2} &= x = 0,319 \text{ moles} \\ n_{\text{COCl}_2} &= 1,0 - x = 1,0 - 0,319 = 0,681 \text{ moles} \end{aligned} \right\} n_{\text{Tot}} = (0,419 + 0,319 + 0,681) \text{ moles} = 1,419 \text{ moles}$$

Podemos calcular as presións parciais no equilibrio a partir dos moles no equilibrio e a expresión:

$$p_i V = n_i RT; \quad p_i = \frac{n_i RT}{V} = n_i \frac{RT}{V}$$

Para o CO:

$$p_{\text{CO}} = n_{\text{CO}} \frac{RT}{V} = 0,419 \text{ mol} \frac{0,082 \frac{\text{atm L}}{\text{K mol}} 668 \text{ K}}{1,75 \text{ L}} = 13,11 \text{ atm}$$

Repitindo o cálculo para o COCl_2 , obtemos

$$p_{\text{COCl}_2} = 21,32 \text{ atm}$$

As constantes de equilibrio valerán:

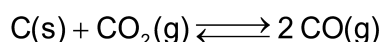
$$K_p = \frac{p_{\text{COCl}_2}}{p_{\text{CO}} p_{\text{Cl}_2}} = \frac{21,32 \text{ atm}}{13,10 \text{ atm} \cdot 9,99 \text{ atm}} = 0,163 \text{ atm}^{-1}$$

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

$$K_c = 0,163 \text{ atm}^{-1} \left(0,082 \frac{\text{atm L}}{\text{K mol}} 668 \text{ K} \right) = 8,93 \left(\frac{\text{mol}}{\text{L}} \right)^{-1}$$

Exemplo 3 (Euskadi. 2010-2011)

Nun recipiente de 2 L, no que previamente se realizou o baleiro, introdúcese 2,0 g de $\text{CO}_2(\text{g})$ e carbono sólido en exceso. O conxunto quece até os 1173 K, establecéndose o equilibrio químico representado pola ecuación:



- Se no equilibrio hai 2,1 g de $\text{CO}(\text{g})$, calcule as presións parciais de $\text{CO}_2(\text{g})$ e de $\text{CO}(\text{g})$ no equilibrio.
- Calcule os valores de K_c e K_p para o equilibrio a 1123 K

DATOS: $R = 0,082 \text{ atm L K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Masas atómicas: $\text{C} = 12 \text{ u}$; $\text{O} = 16 \text{ u}$.

Solución:

Moles de CO_2 iniciais:

$$2,0 \text{ g CO}_2 \frac{1 \text{ mol CO}_2}{44,0 \text{ g CO}_2} = 0,0455 \text{ moles CO}_2$$

Para que se estableza o equilibrio deberá de reaccionar o CO_2 para dar CO:

| Moles | CO_2 | CO |
|---------------------|---------------|----|
| Iniciais | 0,0455 | 0 |
| Reaccionan/fórmanse | x | 2x |
| Equilibrio | 0,0455-x | 2x |

Como no equilibrio hai 2,1 g de CO:

$$2,1 \text{ g CO} \frac{1 \text{ mol CO}}{28,0 \text{ g CO}} = 0,0750 \text{ moles CO}$$

$$2x = 0,0750 \quad x = 0,0375 \text{ moles}$$

$$n_{\text{CO}_2} = 0,0455 - 0,0375 = 0,008 \text{ moles}$$

$$n_{\text{CO}} = 2x = 0,0750 \text{ moles}$$

A presión parcial para o CO será daquela:

$$p_{\text{CO}} = n_{\text{CO}} \frac{RT}{V} = 0,0750 \text{ mol} \frac{0,082 \frac{\text{atm L}}{\text{K mol}} 1173 \text{ K}}{2 \text{ L}} = 3,61 \text{ atm}$$

e repetindo o cálculo para o CO₂: $p_{\text{CO}_2} = 0,385 \text{ atm}$.

b) Valor das constantes de equilibrio:

$$K_p = \frac{p_{\text{CO}}^2}{p_{\text{CO}_2}} = \frac{3,61^2 \text{ atm}^2}{0,385 \text{ atm}} = 33,8 \text{ atm}$$

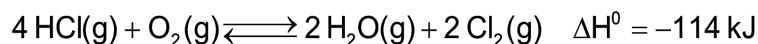
$$K_c = K_p (RT)^{-\Delta n} = 33,8 \text{ atm} \left(0,082 \frac{\text{atm L}}{\text{K mol}} 1173 \text{ K} \right)^{-1} = 0,351 \left(\frac{\text{mol}}{\text{L}} \right)^{-1}$$

4. Factores que influyen no equilibrio. Principio de Le Chatelier

Unha vez establecido o equilibrio nun sistema, este pódese ver alterado debido á influencia de condicións externas, entón **o sistema evolucionará para volver a restablecer o equilibrio**. Segundo **o principio de Le Chatelier (1884)**:

"Se un sistema en equilibrio é perturbado, evolucionará no sentido de anular a perturbación introducida até acadar de volta o equilibrio."

Consideremos o sistema:



A reacción **é exotérmica** cando se realiza de esquerda a dereita (no sentido de dar auga e cloro) tal e como nos indica o dato termoquímico.

Da que se acade o equilibrio, as concentracións de reactivos e produtos permanecerán constantes co tempo. Perturbemos agora esta situación introducindo distintos cambios:

- **Engadamos O₂**

A adición de O₂ modificará a concentración (ou a presión parcial) deste gas. O equilibrio rompe e o sistema evolucionará no sentido de recobralo novamente. Como se consegue?... facendo que o O₂ engadido reaccione co HCl(g) para dar H₂O(g) e Cl₂(g), até que o cociente de reacción alcance o valor da constante de equilibrio correspondente. É dicir, **ao engadir unha das especies químicas o equilibrio desprázase no sentido de consumir a especie engadida**.

- **Extraíamos Cl₂**

Razoando de forma parecida concluíramos que ao extraer Cl₂(g) o sistema trata de recuperar o equilibrio xerando máis Cl₂(g), o que se consegue facendo que o sistema se desprace no sentido de reaccionar HCl(g) con O₂(g) para dar H₂O(g) e Cl₂(g). É dicir, **ao extraer unha das especies químicas o equilibrio desprázase no sentido de xerar a especie extraída**.

- **Variemos a temperatura**

Se diminuímos a temperatura a maneira que o sistema ten de anular a perturbación introducida (Le Chatelier) é desprazando o equilibrio no **sentido en que a reacción libera calor** (para elevar a temperatura). Neste caso cara á dereita.

Pola contra **se se aumenta a temperatura**, o sistema evoluciona no **sentido de consumir calor** (o que provocará unha diminución da temperatura). Neste caso cara á esquerda.

- **Variemos a presión**

Se diminuímos a presión o sistema hase desprazar no **sentido en que aumente o número de moles gasosos**, xerando deste xeito máis gas para provocar unha subida da presión. Neste caso cara á esquerda.

Se aumentamos a presión o sistema evoluciona no **sentido de diminuir o número de moles gasosos** (provocando unha diminución da presión. Neste caso cara á dereita).

Exemplo 4 (PAAU Euskadi. 2011-2012)

Para a reacción: $I_2(g) + C_5H_8(g) \rightleftharpoons C_5H_6(g) + 2 HI(g)$ $\Delta H^0 = + 92,5 \text{ kJ/mol}$

Explique o efecto de cada un dos seguintes factores na cantidade de HI(g) presente na mestura en equilibrio:

- a) Elevar a temperatura da mestura.
- b) Introducir máis $C_5H_6(g)$ no recipiente que contén a mestura.

Solución:

Segundo o principio de Le Chatelier, o sistema desprázase no sentido de anular a perturbación introducida.

- a) **Neste caso a reacción é endotérmica se imos de esquerda a dereita.** Por tanto se elevamos a temperatura, **o sistema desprázase no sentido de consumir calor.** Neste caso cara á dereita, **co que aumentaría a concentración de HI(g)** e $C_5H_6(g)$ e diminuiría a de $I_2(g)$ e $C_5H_8(g)$.
- b) **Ao introducir $C_5H_6(g)$** o sistema evolucionará no **sentido de consumilo**, daquela **diminuirá a concentración de HI(g)** e $C_5H_6(g)$ e aumentará a de $I_2(g)$ e $C_5H_8(g)$.

Exemplo 5 (PAAU Asturias. 2010-2011)

Para a reacción en equilibrio: $4 NH_3(g) + 5 O_2(g) \rightleftharpoons 4 NO(g) + 6 H_2O(g)$ $\Delta H^0 = - 904,4 \text{ kJ}$

Explique o efecto que sobre a cantidade de NO(g) no equilibrio terá:

- a) Unha diminución da $[O_2]$ mantendo constante o volume do recipiente.
- b) Transferir a mestura en equilibrio a un recipiente cuxo volume é a metade do volume do recipiente orixinal, á mesma temperatura

Solución:

Segundo o principio de Le Chatelier, o sistema desprázase no sentido de anular a perturbación introducida.

- a) **Se diminuímos a concentración de $O_2(g)$** o sistema evolucionará no **sentido de xeralo**, desprazándose no sentido de consumir NO(g) e $H_2O(g)$ e dar $O_2(g)$ e $NH_3(g)$. Así que **a concentración de NO(g) diminuirá.**
- b) **Diminuír o volume do recipiente equivale a aumentar a presión total.** O sistema evolucionará no **sentido de anular este aumento de presión**, o que se logrará **diminuindo o número de moles gasosos.** Neste caso cara á esquerda. **A concentración de NO(g) diminuirá.**