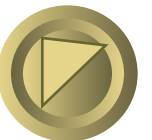


Equilibrio químico

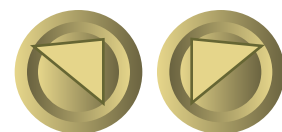
Unidad 7

Tema 5 libro texto (p. 193-238)



Contenidos

- 1.- Concepto de equilibrio químico.**
 - 1.1. Características. Aspecto dinámico de las reacciones químicas.**
- 2.- Ley de acción de masas. K_c .**
- 3.- K_p . Relación con K_c**
 - 3.1. Magnitud de las constantes de equilibrio.**
- 4.- Cociente de reacción.**
- 5.- Composición en el equilibrio**
- 6.- Grado de disociación α .**
 - 6.1. Relación K_c con α .**
- 7.-Modificaciones del equilibrio. Principio de Le Chatelier.**
 - 7.1. Concentración en reactivos y productos.**
 - 7.2. Cambios de presión y temperatura.**
 - 7.3. Principio de Le Chatelier.**
 - 7.4. Importancia en procesos industriales.**
- 8.- Equilibrios heterogéneos.**



¿Qué es un equilibrio químico?

- Estás habituado a ver reacciones como esta:

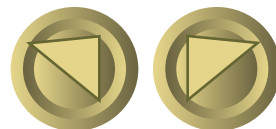


- *Lee la reacción en voz alta...*

Se trata de una **REACCIÓN IRREVERSIBLE**

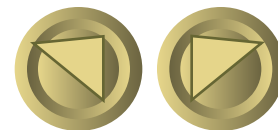
- PERO hay reacciones que suceden en los dos sentidos: **REACCIONES REVERSIBLES.**

- Las escribimos con doble flecha



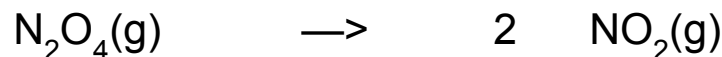
¿Qué es un equilibrio químico?

- Es una reacción que nunca llega a completarse, pues se produce en ambos sentidos (los reactivos forman productos, y a su vez, éstos forman de nuevo reactivos). **EQ. DINÁMICO**
- Cuando las concentraciones de cada una de las sustancias que intervienen (reactivos o productos) se estabiliza se llega al **EQUILIBRIO QUÍMICO.**
Composición constante



¿Qué es un equilibrio químico?

EXP 1. El N_2O_4 es un gas incoloro que se descompone para dar NO_2 (gas pardo)



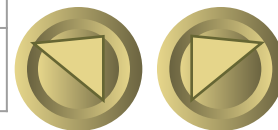
Introducimos 0,1 mol N_2O_4 en un recipiente cerrado de 1 L. Subimos la temperatura a 100 °C y medimos las concentraciones a la vez que registramos el tiempo.

tiempo (s)	0	20	40	60	80	100
$[\text{N}_2\text{O}_4]$ (M)	0,100	0,070	0,050	0,040	0,040	0,040
$[\text{NO}_2]$ (M)	0,000	0,060	0,100	0,120	0,120	0,120

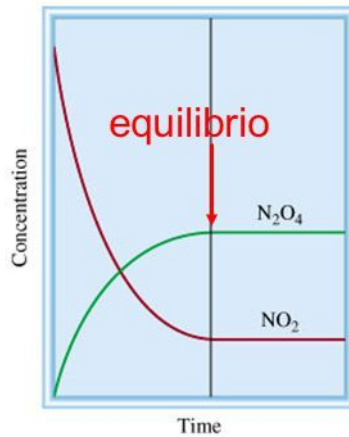
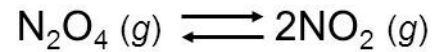
¿QUÉ OBSERVAS? ¿CÓMO DEBES ESCRIBIR ESTE EQUILIBRIO? PIENSA CÓMO SERÍA LA GRÁFICA DE LAS CONCENTRACIONES FRENTE AL TIEMPO

EXP 2. Introducimos 1 mol NO_2 en un recipiente cerrado de 1 L. Subimos la temperatura a 100 °C y medimos las concentraciones...

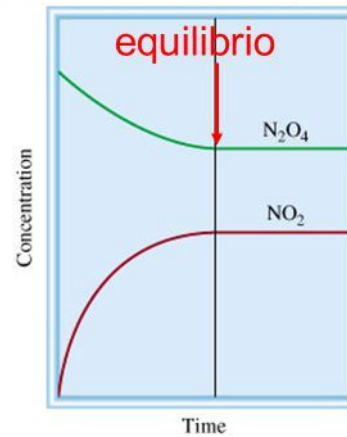
concentraciones	INICIAL	EQUILIBRIO
$[\text{NO}_2]$ (M)	0,100	0,071
$[\text{NO}_2]$ (M)	0,000	0,014



Equilibrio de moléculas



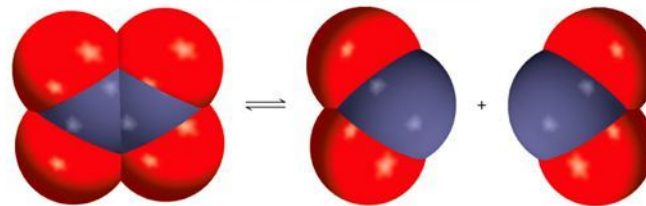
Empieza con NO_2



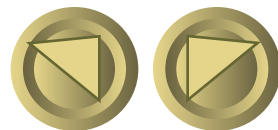
Empieza con N_2O_4



Empieza con NO_2 y N_2O_4



VER [VÍDEO](#)



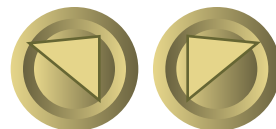
¿Qué es un equilibrio químico?

TAREA PARA CASA.

Lectura comprensiva de las páginas **194-196**. Hacer esquema con las ideas esenciales

TAREA CLASE: COMPLETA

1. En un equilibrio químico _____
REACTIVOS y PRODUCTOS
2. Es _____ mientras no se hagan modificaciones externas: las propiedades macroscópicas permanecen constantes con el tiempo.
3. Es _____: los procesos microscópicos continúan cuando se alcanza el equilibrio, es decir, la reacción continúa.
4. Se alcanza partiendo de _____, de _____
o de _____
5. La _____ es la variable fundamental que controla el equilibrio químico



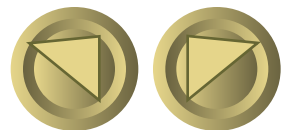
Constante de equilibrio (K_c) y ley de acción de masas

En la reacción anterior:



las concentraciones en el equilibrio son distintas si partimos de N_2O_4 o $\text{NO}_2(g)$ pero el cociente

$$\frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} = \frac{0,120^2}{0,040} = \frac{0,071^2}{0,014} = 0,36 = \text{cte} = K_c \text{ (valor válido a } 100 \text{ }^\circ\text{C)}$$



Constante de equilibrio (K_c)

Ley de Acción de Masas

- Ya que las concentraciones son constantes en el equilibrio, para una reacción cualquiera:



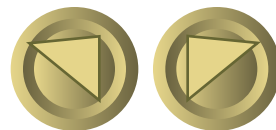
la constante K_c tomará el valor:

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

- para concentraciones en el equilibrio
- La constante K_c cambia con la temperatura
- **¡ATENCIÓN!**: Sólo se incluyen las especies gaseosas y/o en disolución. Las especies en estado sólido o líquido tienen concentración constante y por tanto, se integran en la constante de equilibrio.



- El valor de K_C , dada su expresión, depende de cómo se ajuste la reacción.
 - Es decir, si la reacción anterior la hubiéramos ajustado como:
$$\frac{1}{2} \text{N}_2\text{O}_4(g) \rightleftharpoons \text{NO}_2(g)$$
, la constante valdría la raíz cuadrada de la anterior.
- ¿¿tiene unidades K_C ?? (pie pág. 198)



Ejemplo: Tengamos el equilibrio: $2 \text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{SO}_3(\text{g})$. Se hacen cinco experimentos en los que se introducen diferentes concentraciones iniciales de ambos reactivos (SO_2 y O_2). Se produce la reacción y una vez alcanzado el equilibrio se miden las concentraciones tanto de reactivos como de productos observándose los siguientes datos:

	Concentr. iniciales (mol/l)			Concentr. equilibrio (mol/l)			K_c
	$[\text{SO}_2]$	$[\text{O}_2]$	$[\text{SO}_3]$	$[\text{SO}_2]$	$[\text{O}_2]$	$[\text{SO}_3]$	
Exp 1	0,20	0,20	—	0,030	0,155	0,170	279,2
Exp 2	0,15	0,40	—	0,014	0,332	0,135	280,7
Exp 3	—	—	0,20	0,053	0,026	0,143	280,0
Exp 4	—	—	0,70	0,132	0,066	0,568	280,5
Exp 5	0,15	0,40	0,25	0,037	0,343	0,363	280,6



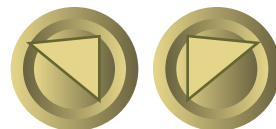
	Concentr. iniciales (mol/l)			Concentr. equilibrio (mol/l)			K_c
	$[\text{SO}_2]$	$[\text{O}_2]$	$[\text{SO}_3]$	$[\text{SO}_2]$	$[\text{O}_2]$	$[\text{SO}_3]$	
Exp 1	0,20	0,20	—	0,030	0,155	0,170	279,2
Exp 2	0,15	0,40	—	0,014	0,332	0,135	280,7
Exp 3	—	—	0,20	0,053	0,026	0,143	280,0
Exp 4	—	—	0,70	0,132	0,066	0,568	280,5
Exp 5	0,15	0,40	0,25	0,037	0,343	0,363	280,6

- En la reacción anterior:

$$2 \text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{SO}_3(\text{g})$$
- K_c se obtiene aplicando la expresión:

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

- y como se ve es prácticamente constante.



Ejercicio A: Escribir las expresiones de K_c para ¹³

los siguientes equilibrios químicos:



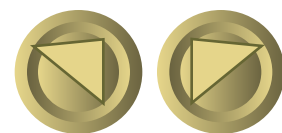
• a) $K_c = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]}$

• c) $K_c = [CO_2]$

• b) $K_c = \frac{[NOCl]^2}{[NO]^2 \times [Cl_2]}$

• d) $K_c = [CO_2] \times [H_2O]$

TAREA Ej 1, 2, 3 (p.225)



Ejemplo: En un recipiente de 10 litros se¹⁴ introduce una mezcla de 4 moles de $\text{N}_2(\text{g})$ y 12 moles de $\text{H}_2(\text{g})$; **a)** escribir la reacción de equilibrio; **b)** si establecido éste se observa que hay 0,92 moles de $\text{NH}_3(\text{g})$, determinar las concentraciones de N_2 e H_2 en el equilibrio y la constante K_c .



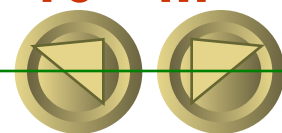
Moles inic.: 4 12 0

Moles equil. 4 – 0,46 12 – 1,38 0,92

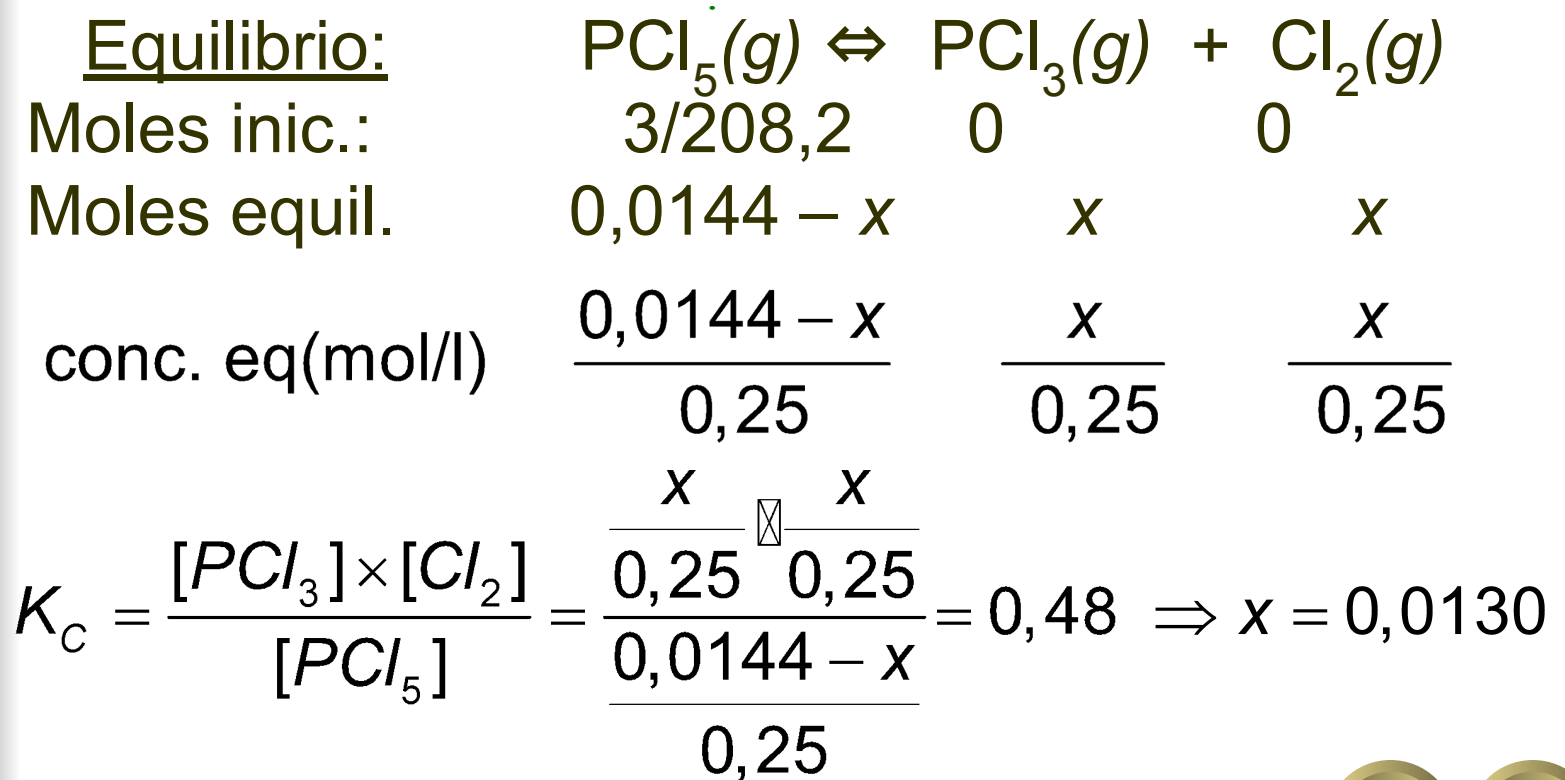
b) 3,54 10,62 0,92

conc. eq(mol/l) **0,354** **1,062** 0,092

$$K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{H}_2]^3 \cdot [\text{N}_2]} = \frac{0,092^2 \text{ M}^2}{1,062^3 \cdot 0,354 \text{ M}^4} = \mathbf{1,996 \cdot 10^{-2} \text{ M}^{-2}}$$



Ejercicio B: En un recipiente de 250 ml se introducen 3 g de PCl_5 , estableciéndose el equilibrio: $\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$. Sabiendo que la K_C a la temperatura del experimento es 0,48, determinar la composición molar del equilibrio.



Moles equil.

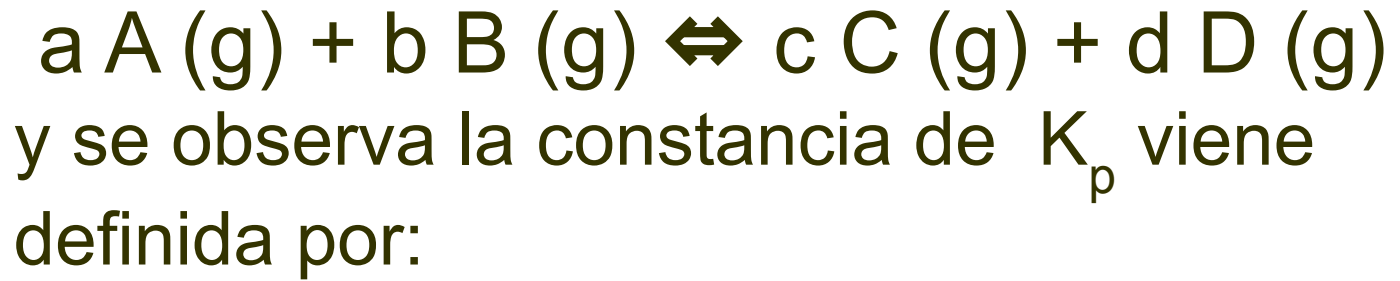
0,0014

0,013

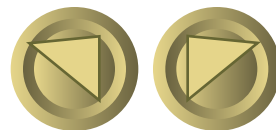
0,013

Constante de equilibrio (K_p)

- En las reacciones en que intervengan **gases** es más sencillo medir presiones parciales que concentraciones:

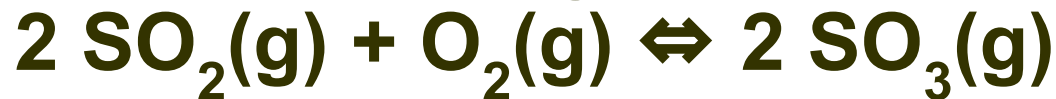


$$K_P = \frac{p_C^c \times p_D^d}{p_A^a \times p_B^b}$$



Constante de equilibrio (K_p): relación con K_c

En la reacción siguiente:



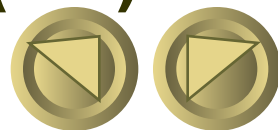
$$K_p = \frac{p(\text{SO}_3)^2}{p(\text{SO}_2)^2 \cdot p(\text{O}_2)}$$

De la ecuación general de los gases:

$p \cdot V = n \cdot R \cdot T$ se obtiene:

$$p = \frac{n}{V} \cdot R \cdot T = \text{concentración} \cdot R \cdot T$$

$$K_p = \frac{[\text{SO}_3]^2 (RT)^2}{[\text{SO}_2]^2 (RT)^2 \cdot [\text{O}_2] (RT)} = K_c \cdot (RT)^{-1}$$



Constante de equilibrio (K_p) (continuación)

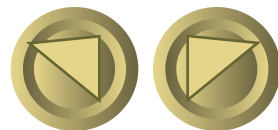
Hacer ej resuelto. p. 201 y ej 4 p. 225

- Vemos, pues, que K_p puede depender de la temperatura siempre que haya un cambio en el n° de moles de gases

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

$$K_P = K_C \times (RT)^{\Delta n}$$

en donde $\Delta n =$ incremento en n° de moles de gases ($n_{\text{productos}} - n_{\text{reactivos}}$)



Ejemplo: Calcular la constante K_p a 1000 K en la reacción de formación del amoníaco vista anteriormente. ($K_c = 1,996 \cdot 10^{-2} \text{ M}^{-2}$)

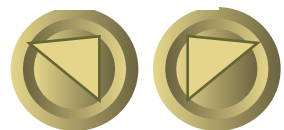


$$\Delta n = n_{\text{productos}} - n_{\text{reactivos}} = 2 - (1 + 3) = -2$$

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

$$1,996 \cdot 10^{-2} \frac{\text{L}^2}{\text{mol}^2} \cdot \left[0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 1000\text{K} \right]^{-2} =$$

$$K_p = 2,97 \cdot 10^{-6} \text{ atm}^{-2}$$



Ejercicio C: La constante de equilibrio de la reacción: $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2$ vale 0,671 a 45°C . Calcule la presión total en el equilibrio en un recipiente que se ha llenado con N_2O_4 a 10 atmósferas y a dicha temperatura.
Datos: $R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

De la ecuación de los gases podemos deducir:

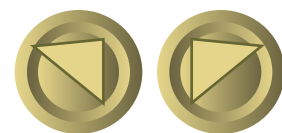
$$[\text{N}_2\text{O}_4]_{\text{inic.}} = \frac{p}{R \cdot T} = \frac{10 \text{ atm} \cdot \text{mol} \cdot \text{K}}{0,082 \text{ atm}\cdot\text{L} \cdot 318 \text{ K}} = 0,38 \text{ M}$$



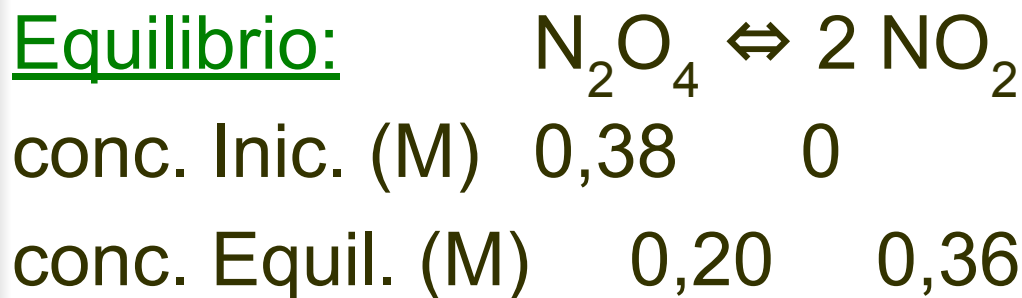
conc. Inic. (M) 0,38 0

conc. Equil. (M) 0,38 - x 2x

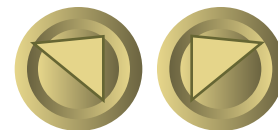
$$K_c = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} = \frac{4x^2}{0,38 - x} = 0,671 \Rightarrow x = 0,18$$



Ejercicio C (cont): La constante de equilibrio³¹ de la reacción: $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2$ vale 0,671 a 45°C . Calcule la presión total en el equilibrio en un recipiente que se ha llenado con N_2O_4 a 10 atmósferas y a dicha temperatura.
Datos: $R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

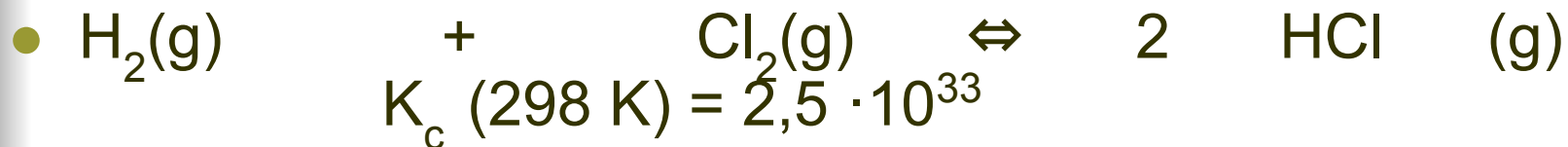


$$p_{\text{TOTAL}} = ([\text{N}_2\text{O}_4]_{\text{eq}} + [\text{NO}_2]_{\text{eq}}) \cdot R \cdot T =$$
$$(0,20 \text{ M} + 0,36 \text{ M}) \cdot \frac{0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \cdot 318 \text{ K} = \mathbf{14,6 \text{ atm}}$$

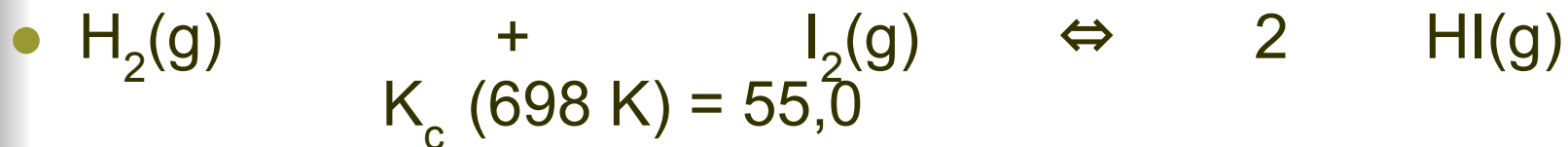


Magnitud de K_c y K_p .

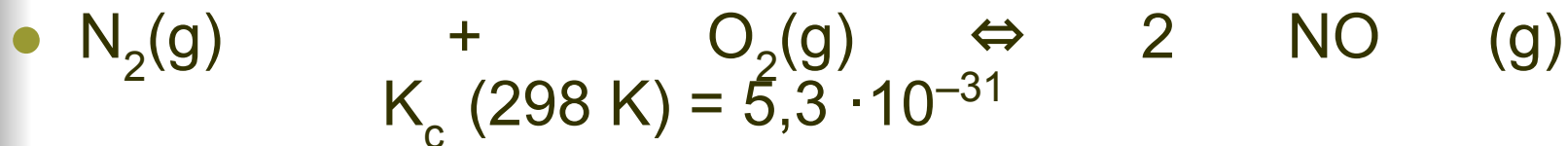
El valor de ambas constantes puede variar entre límites bastante grandes; grado de conversión R en P:



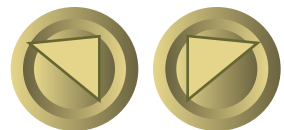
La reacción está muy desplazada a la derecha.



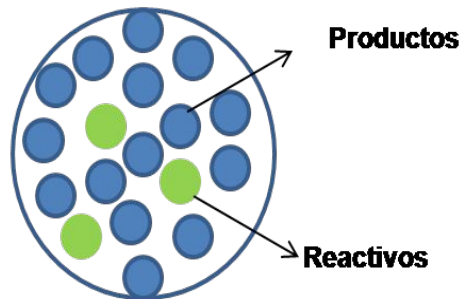
Se trata de un verdadero equilibrio.



La reacción está muy desplazada a la izquierda, es decir, apenas se forman productos.



Magnitud de la constante de equilibrio K



$K \gg 1$

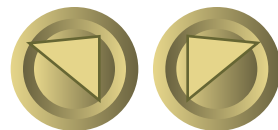


$K \ll 1$

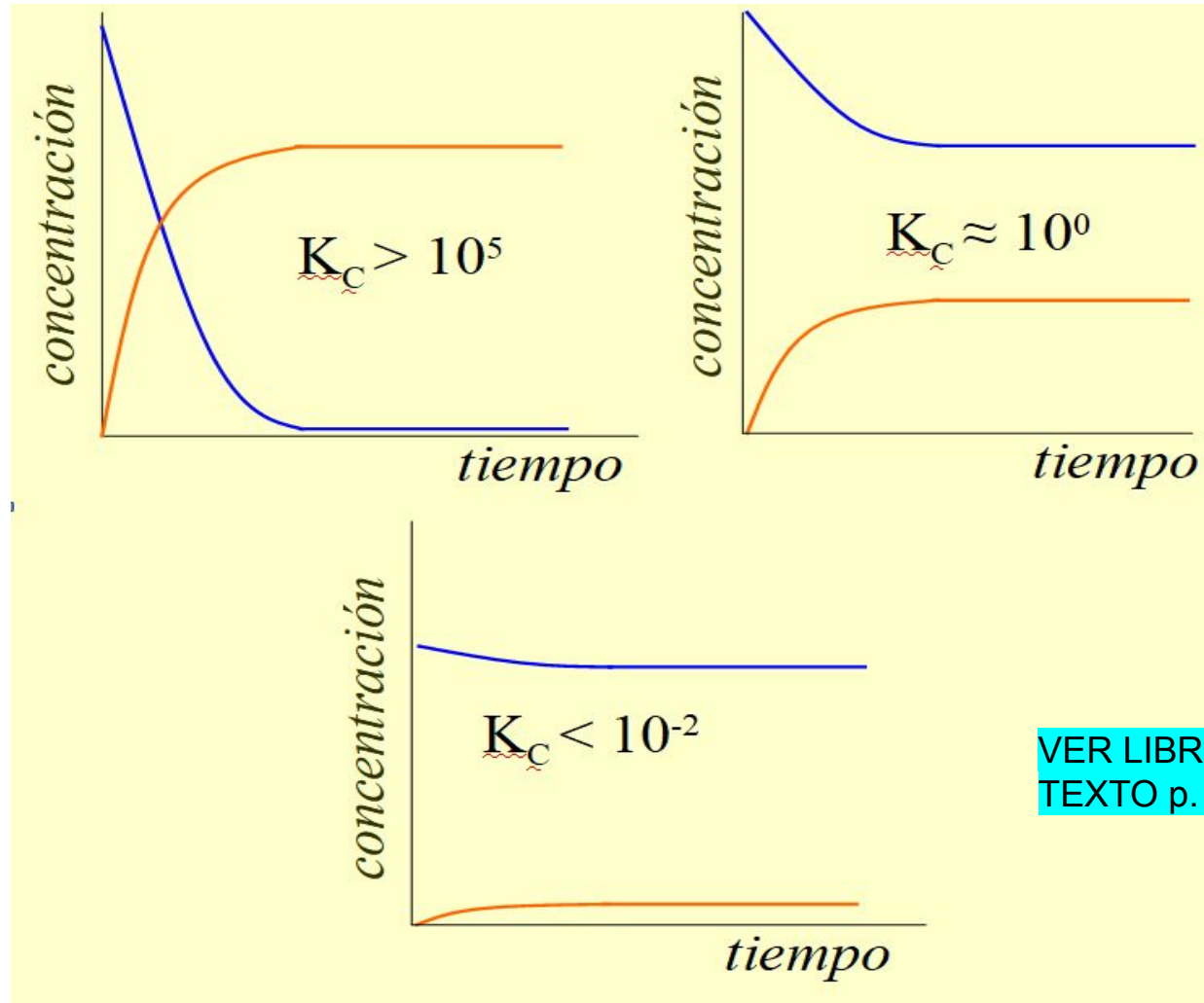


K cercano a 1

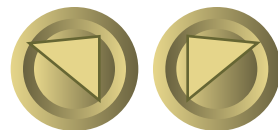
$$K = \frac{[C]^c * [D]^d}{[A]^a * [B]^b}$$



Significado del valor de K_c



VER LIBRO
TEXTO p. 198

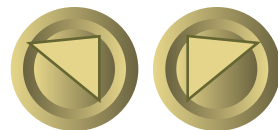


Cociente de reacción (Q)

- En una reacción cualquiera:
 $a A + b B \rightleftharpoons c C + d D$
se llama cociente de reacción a:

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

- Tiene la misma fórmula que la K_c pero a diferencia que las concentraciones no tienen porqué ser las del equilibrio.



Cociente de reacción (Q) (cont)

- En un momento cualquiera de la reacción se puede definir el cociente de equilibrio como:



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

$$Q < K_c$$

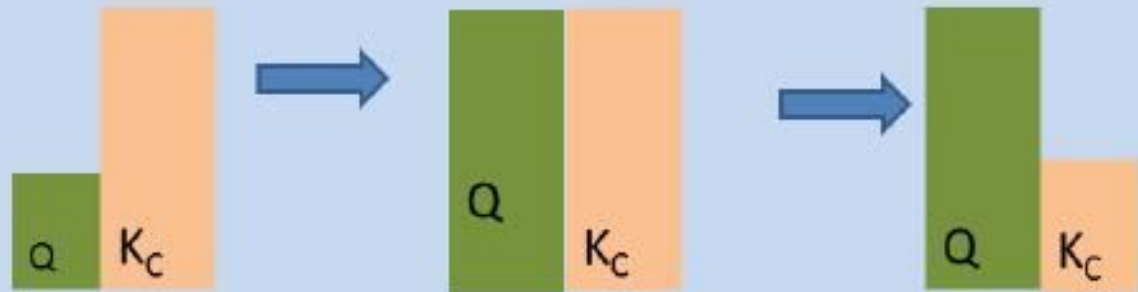
La reacción transcurre de izquierda a derecha

$$Q = K_c$$

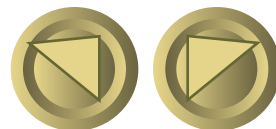
El sistema está en equilibrio

$$Q > K_c$$

La reacción transcurre de derecha a izquierda



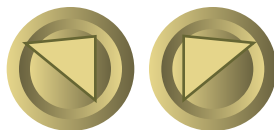
JUSTIFICAR CADA SITUACIÓN!!!!!! Leer p. 201
 HACER ej 5 (p. 225)



Composición en el equilibrio

-LEER CON ATENCIÓN p. 202 y 203 libro texto

-HACER 6-7-8 p. 225



Ejemplo: En un recipiente de 3 litros se introducen²⁸

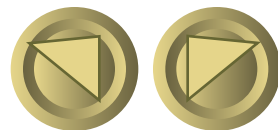
0,6 moles de HI, 0,3 moles de H₂ y 0,3 moles de I₂ a 490°C. Si K_c = 0,022 a 490°C para

2 HI(g) ⇌ H₂(g) + I₂(g) **a)** ¿se encuentra en equilibrio?; **b)** Caso de no encontrarse, ¿cuantos moles de HI, H₂ e I₂ habrá en el equilibrio?

a)

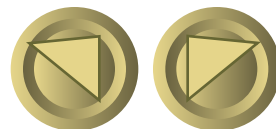
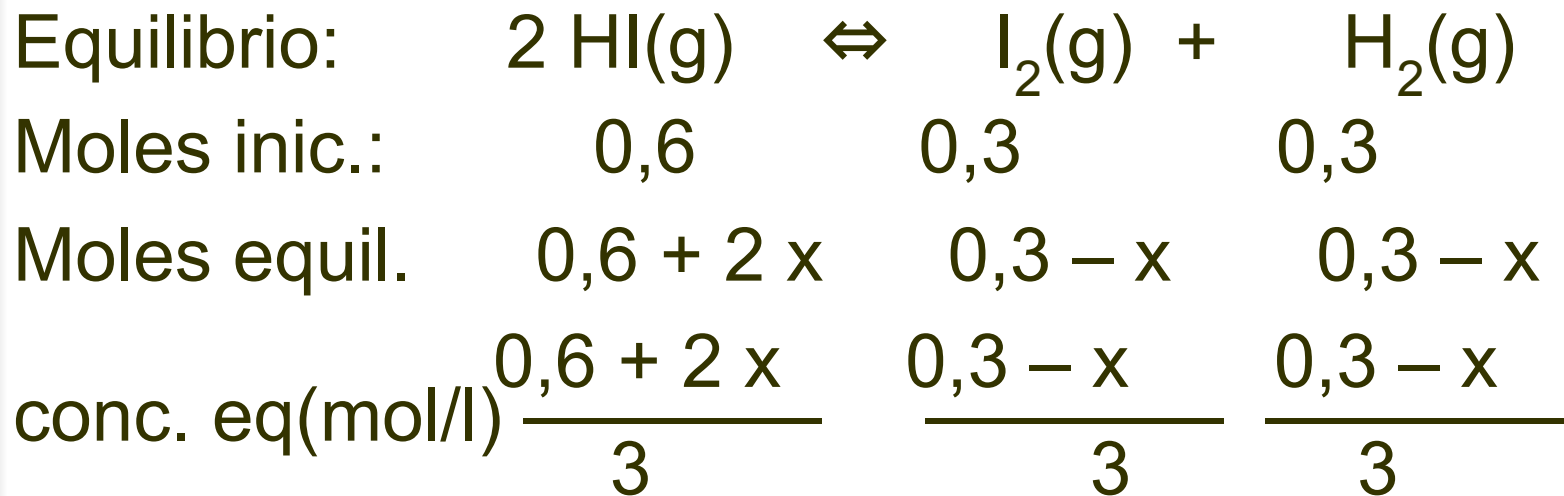
$$Q = \frac{[H_2] \cdot [I_2]}{[HI]^2} = \frac{0,3/3 \cdot 0,3/3}{(0,6/3)^2} = 0,25$$

Como $Q > K_c$ **el sistema no se encuentra en equilibrio** y la reacción se desplazará hacia la izquierda.



Ejemplo (cont): En un recipiente de 3 litros se introducen 0,6 moles de HI, 0,3 moles de H₂ y 0,3 moles de I₂ a 490°C. Si $K_c = 0,022$ a 490°C para $2 \text{ HI(g)} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{(g)} + \text{I}_2\text{(g)}$ **a)** ¿se encuentra en equilibrio?; **b)** Caso de no encontrarse, ¿cuantos moles de HI, H₂ e I₂ habrá en el equilibrio?

b)



Ejemplo (cont): b) Caso de no encontrarse,
¿cuantos moles de HI, H₂ e I₂ habrá en el
equilibrio?

$$K_c = \frac{\frac{0,3 - x}{3} \cdot \frac{0,3 - x}{3}}{\frac{0,6 + 2x}{3}} = 0,022$$

Resolviendo se obtiene que: $x = 0,163$ moles

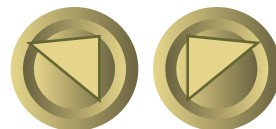


Mol eq: $0,6 + 2 \cdot 0,163$ $0,3 - 0,163$ $0,3 - 0,163$

$$n(\text{HI}) = 0,93 \text{ mol}$$

$$n(\text{I}_2) = 0,14 \text{ mol}$$

$$n(\text{H}_2) = 0,14 \text{ mol}$$

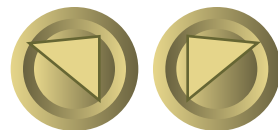


Grado de disociación (α).

- **Se utiliza en aquellas reacciones en las que existe un único reactivo que se disocia en dos o más.**
- **Es la fracción de un mol que se disocia (tanto por 1).**
- **En consecuencia, el % de sustancia disociada es igual a $100 \cdot \alpha$.**

HACER Ej 9 (p. 225)

10-11-12-13-14-15-16-17 (p. 226)



Ejemplo: En un matraz de 5 litros se introducen 232 moles de $\text{PCl}_5(\text{g})$ y 1 mol de $\text{PCl}_3(\text{g})$ y se establece el siguiente equilibrio:

$\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$. Sabiendo que K_c (250 °C) = 0,042; **a)** ¿cuáles son las

concentraciones de cada sustancia en el equilibrio?; **b)** ¿cuál es el grado de disociación?

a) Equilibrio: $\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$

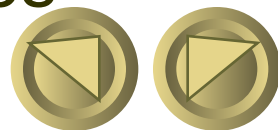
Moles inic.: 2 1 0

Moles equil. 2 - x 1 + x x

conc. eq(mol/l) (2 - x)/5 (1 + x)/5 x/5

$$K_c = \frac{[\text{PCl}_3] \cdot [\text{Cl}_2]}{[\text{PCl}_5]} = \frac{(1+x)/5 \cdot x/5}{(2-x)/5} = 0,042$$

De donde se deduce que $x = 0,28$ moles



Ejemplo (cont): En un matraz de 5 litros se introducen 2 moles de $\text{PCl}_5(\text{g})$ y 1 mol de $\text{PCl}_3(\text{g})$ y se establece el siguiente equilibrio: $\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$. Sabiendo que $K_c(250\text{ }^\circ\text{C}) = 0,042$; **a)** ¿cuáles son las concentraciones de cada sustancia en el equilibrio?; **b)** ¿cuál es el grado de disociación?

$$[\text{PCl}_5] = (2 - 0,28)/5 = \mathbf{0,342\text{ mol/l}}$$

$$[\text{PCl}_3] = (1 + 0,28)/5 = \mathbf{0,256\text{ mol/l}}$$

$$[\text{Cl}_2] = 0,28 / 5 = \mathbf{0,056\text{ mol/l}}$$

b) Si de 2 moles de PCl_5 se disocian 0,28 moles en PCl_3 y Cl_2 , de cada mol de PCl_5 se disociarán 0,14. Por tanto, $\alpha = \mathbf{0,14}$, lo que viene a decir que el PCl_5 se ha disociado en un 14 %.



Relación entre K_c y α (SI TIEMPO)

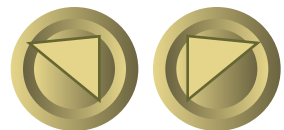
- Sea una reacción $A \rightleftharpoons B + C$.
- Si llamamos " c " = $[A]_{\text{inicial}}$ y suponemos que en principio sólo existe sustancia "A", tendremos que:

- Equilibrio: $A \rightleftharpoons B + C$
- Conc. Inic. (mol/l): $c \quad 0 \quad 0$
- conc. eq(mol/l) $c(1-\alpha) \quad c \cdot \alpha \quad c \cdot \alpha$

- $$K_c = \frac{[B] \cdot [C]}{[A]} = \frac{c \cdot \alpha \cdot c \cdot \alpha}{c \cdot (1-\alpha)} = \frac{c \cdot \alpha^2}{(1-\alpha)}$$

- En el caso de que la sustancia esté poco disociada (K_c muy pequeña): $\alpha \ll 1$ y

$$K_c \cong c \cdot \alpha^2$$



Ejemplo: En un matraz de 5 litros se introducen

2 moles de $\text{PCl}_5(\text{g})$ y 1 mol de $\text{PCl}_3(\text{g})$ y se establece el siguiente equilibrio: $\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$. Sabiendo que $K_c(250\text{ }^\circ\text{C}) = 0,042$ **a)** ¿cuáles son las concentraciones de cada sustancia en el equilibrio?; **b)** ¿cuál es el grado de disociación?

a) Equilibrio: $\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$

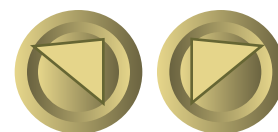
Conc. inic.: 2/5 1/5 0

conc. eq(mol/l) 0,4(1- α) 0,2+0,4 · α 0,4 · α

$$K_c = \frac{[\text{PCl}_3] \cdot [\text{Cl}_2]}{[\text{PCl}_5]} = \frac{(0,2+0,4 \cdot \alpha) \cdot 0,4 \cdot \alpha}{0,4(1-\alpha)} = 0,042$$

b) En este caso y dado el valor de la constante no debe despreciarse α frente a 1, por lo que deberíamos resolver el sistema:

$$\alpha = 0,14$$



EjercicioD: En el equilibrio anterior ($K_c = 0,042$):³⁶

$\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$ ¿cuál sería el grado de disociación y las concentraciones en el equilibrio de las tres sustancias si pusiéramos únicamente 2 moles de $\text{PCl}_5(\text{g})$ en los 5 litros del matraz?

Equilibrio: $\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$

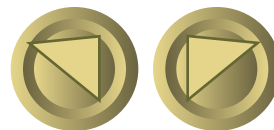
Conc. inic.: $2/5$ 0 0

conc. eq(mol/l) $0,4(1-\alpha)$ $0,4 \cdot \alpha$ $0,4 \cdot \alpha$

$$K_c = \frac{[\text{PCl}_3] \cdot [\text{Cl}_2]}{[\text{PCl}_5]} = \frac{0,4 \cdot \alpha^2}{(1-\alpha)} = 0,042$$

En este caso y dado el valor de la constante no debe despreciarse α frente a 1, por lo que deberíamos resolver el sistema:

$$\alpha = 0,276$$



EjercicioD (cont): En el equilibrio anterior

($K_c = 0,042$): $\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$ ¿cuál sería el grado de disociación y el número de moles en el equilibrio de las tres sustancias si pusiéramos únicamente 2 moles de $\text{PCl}_5(\text{g})$ en los 5 litros del matraz?

Como $\alpha = 0,276$

$$[\text{PCl}_5] = 0,4 \text{ mol/l} \cdot (1 - 0,276) = 0,29 \text{ mol/l}$$

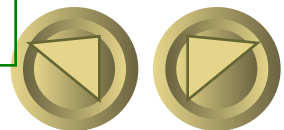
$$[\text{PCl}_3] = 0,4 \text{ mol/l} \cdot 0,276 = 0,11 \text{ mol/l}$$

$$[\text{Cl}_2] = 0,4 \text{ mol/l} \cdot 0,276 = 0,11 \text{ mol/l}$$

$$n(\text{PCl}_5) = 0,29 \text{ mol/l} \cdot 5 \text{ l} = \mathbf{1,45 \text{ moles}}$$

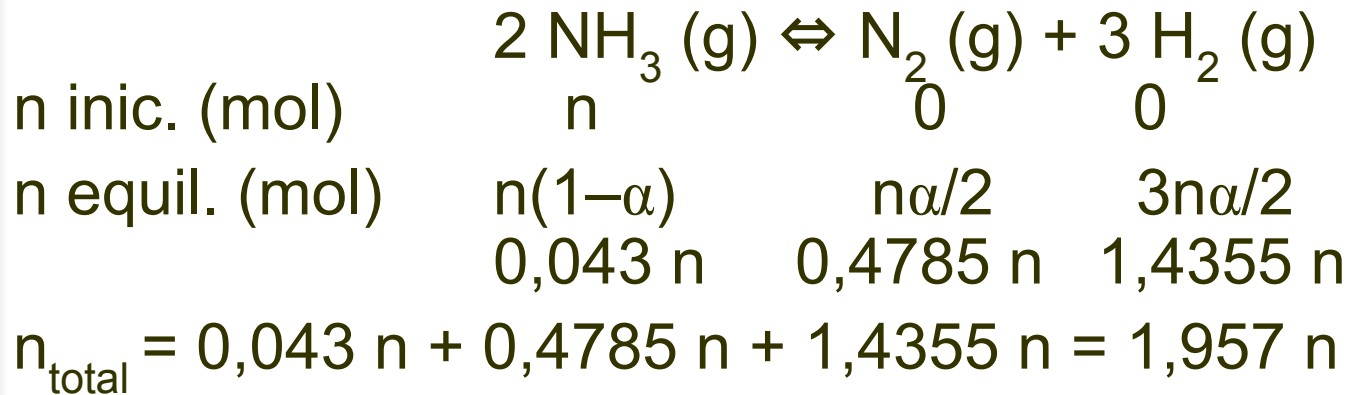
$$n(\text{PCl}_3) = 0,11 \text{ mol/l} \cdot 5 \text{ l} = \mathbf{0,55 \text{ moles}}$$

$$n(\text{Cl}_2) = 0,11 \text{ mol/l} \cdot 5 \text{ l} = \mathbf{0,55 \text{ moles}}$$



EjercicioE: A 450 °C y 10 atm de presión el NH_3 ³⁸

(g) está disociado en un 95,7 % según la reacción:
 $2 \text{NH}_3 (\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2 (\text{g}) + 3 \text{H}_2 (\text{g})$. Calcular K_C y K_P a dicha temperatura.



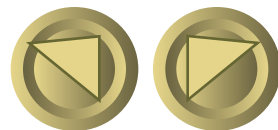
La presión parcial depende de la fracción molar

$$p(\text{NH}_3) = \frac{n(\text{NH}_3)}{n_{\text{total}}} \cdot p_{\text{total}} = \frac{0,043 n}{1,957 n} \cdot 10 \text{ atm} = 0,22 \text{ atm}$$

Análogamente:

$$p(\text{N}_2) = (0,4785/1,957) \cdot 10 \text{ atm} = 2,445 \text{ atm}$$

$$p(\text{H}_2) = (1,4355 / 1,957) \cdot 10 \text{ atm} = 7,335 \text{ atm.}$$



EjercicioE (cont): A 450 °C y 10 atm de presión³⁹
el NH₃ (g) está disociado en un 95,7 % según la
reacción: 2 NH₃ (g) ⇌ N₂ (g) + 3 H₂ (g). Calcular
K_C y K_P a dicha temperatura.

$$p(\text{NH}_3) = 0,22 \text{ atm};$$

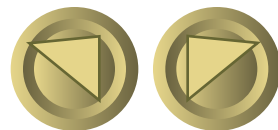
$$p(\text{N}_2) = 2,445 \text{ atm};$$

$$p(\text{H}_2) = 7,335 \text{ atm}.$$

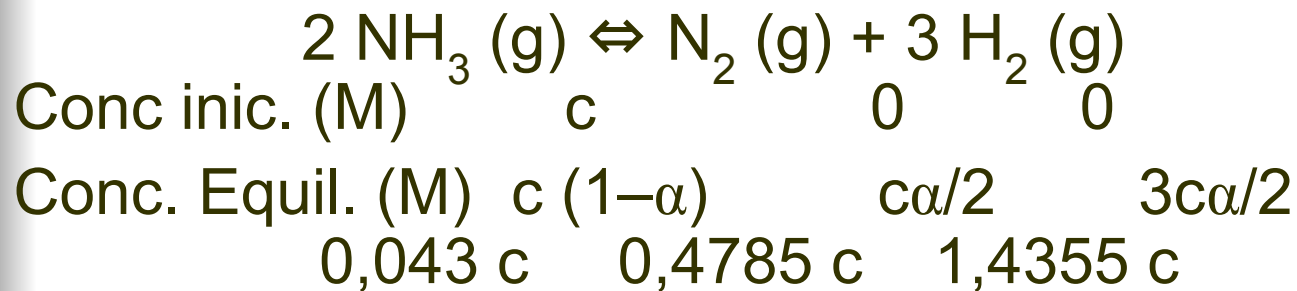
$$K_p = \frac{p(\text{H}_2)^3 p(\text{N}_2)}{p(\text{NH}_3)^2} = \frac{(7,335 \text{ atm})^3 \cdot 2,445 \text{ atm}}{(0,22 \text{ atm})^2} =$$

$$K_p = \mathbf{1,99 \cdot 10^4 \text{ atm}^2}$$

$$K_C = \frac{K_p}{(RT)^2} = \frac{1,99 \cdot 10^4 \text{ atm}^2}{(0,082 \text{ atm} \cdot \text{M}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})^2 \cdot (723 \text{ K})^2} = \mathbf{5,66 \text{ M}^2}$$



También puede resolverse:



La presión total depende del nº de moles total y por tanto de la concentración total:

$$c_{\text{total}} = 0,043 c + 0,4785 c + 1,4355 c = 1,957 c$$

Aplicando la ley de los gases: $c_{\text{total}} = p / R \cdot T$

$$c_{\text{total}} = 10 \text{ atm} / (0,082 \text{ atm}\cdot\text{l/mol}\cdot\text{K}) \cdot 723\text{K} = 0,169 \text{ M}$$

$$\Rightarrow c = c_{\text{total}} / 1,957 = 0,086 \text{ M}$$

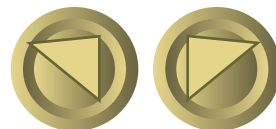
$$[\text{NH}_3] = 0,043 \cdot 0,086 \text{ M} = 3,7 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

Igualmente $[\text{N}_2] = 4,1 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ y $[\text{H}_2] = 0,123 \text{ M}$

$$K_c = \frac{[\text{H}_2]^3 \cdot [\text{N}_2]}{[\text{NH}_3]^2} = \frac{(0,123 \text{ M})^3 \cdot 4,1 \cdot 10^{-2} \text{ M}}{(3,7 \cdot 10^{-3} \text{ M})^2} = \boxed{5,6 \text{ M}^2}$$

$$K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta n} = 5,6 \cdot \text{M}^2 (0,082 \text{ atm}\cdot\text{M}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \cdot 723 \text{ K})^2 =$$

$$\boxed{2,0 \cdot 10^4 \text{ atm}^2}$$

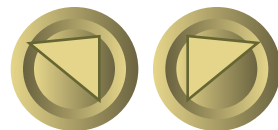


Modificaciones del equilibrio

leer p. 206

- **Si un sistema se encuentra en equilibrio ($Q = K_c$) y se produce una perturbación:**
 - Cambio en la concentración de alguno de los reactivos o productos.
 - Cambio en la presión (o volumen)
 - Cambio en la temperatura.
- **El sistema deja de estar en equilibrio y trata de volver a él.**

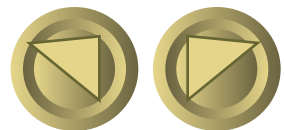
NOTA: cuando cambia la T también cambia la K_c



Principio de Le Chatelier

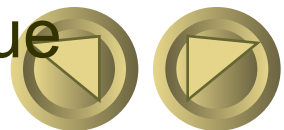
- **“Un cambio o perturbación en cualquiera de las variables que determinan el estado de equilibrio químico produce un desplazamiento del equilibrio en el sentido de contrarrestar o minimizar el efecto causado por la perturbación”.**

pág 206-ss



Cambio en la concentración de alguno de los reactivos o productos.

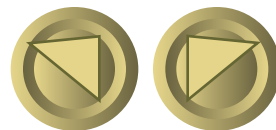
- Si una vez establecido un equilibrio se varía la concentración algún reactivo o producto el equilibrio desaparece y se tiende hacia un nuevo equilibrio. (en el caso de gases P_i es directamente proporcional a $Conc$)
- Las concentraciones iniciales de este nuevo equilibrio son las del equilibrio anterior con las variaciones que se hayan introducido.
- Lógicamente, la constante del nuevo equilibrio es la misma, por lo que si aumenta [reactivos], $Q \downarrow$ y la manera de volver a igualarse a K_C sería que [reactivos] \downarrow (en cantidades estequiométricas) y, en consecuencia, que [productos] \uparrow .



Ejemplo: En el equilibrio anterior:

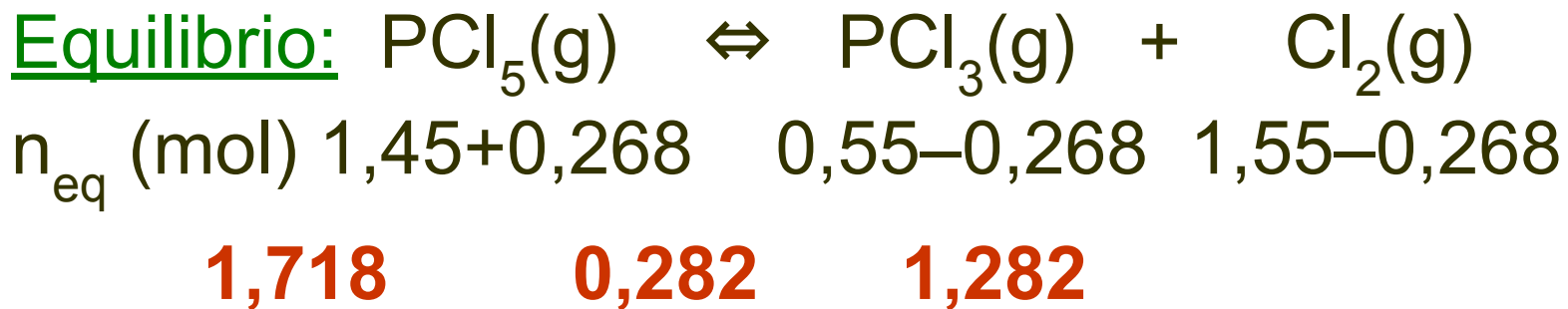
$\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$ ya sabemos que partiendo de 2 moles de $\text{PCl}_5(\text{g})$ en un volumen de 5 litros, el equilibrio se conseguía con 1,45 moles de PCl_5 , 0,55 moles de PCl_3 y 0,55 moles de Cl_2 ¿cuántos moles habrá en el nuevo equilibrio si una vez alcanzado el primero añadimos 1 mol de Cl_2 al matraz? ($K_c = 0,042$)

Equilibrio:	$\text{PCl}_5(\text{g})$	\rightleftharpoons	$\text{PCl}_3(\text{g})$	+	$\text{Cl}_2(\text{g})$
Moles inic.:	1,45		0,55		1,55
Moles equil.	$1,45 + x$		$0,55 - x$		$1,55 - x$
conc. eq(mol/l)	$\frac{1,45 + x}{5}$		$\frac{0,55 - x}{5}$		$\frac{1,55 - x}{5}$



$$K_c = \frac{\frac{0,55 - x}{5} \cdot \frac{1,55 - x}{5}}{\frac{1,45 + x}{5}} = 0,042$$

Resolviendo: $x = 0,268$

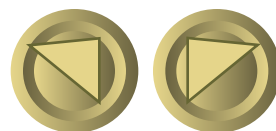


conc (mol/l)	0,3436	0,0564	0,2564
--------------	--------	--------	--------

El equilibrio se ha desplazado a la izquierda.

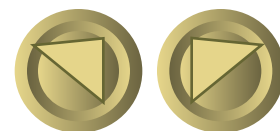
Se puede comprobar como:

$$\frac{0,0564 \text{ M} \cdot 0,2564 \text{ M}}{0,3436 \text{ M}} = 0,042$$



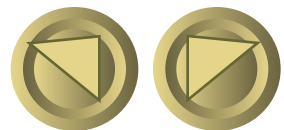
Cambio en la presión (o volumen)

- La variación de presión total al variar el volumen sólo es importante en las reacciones en que intervengan gases
- Al aumentar “p” (o disminuir el volumen) el equilibrio intenta contrarrestar el cambio y “aligerar” la presión; es decir, el equilibrio se desplaza hacia donde menos moles gaseosas haya.



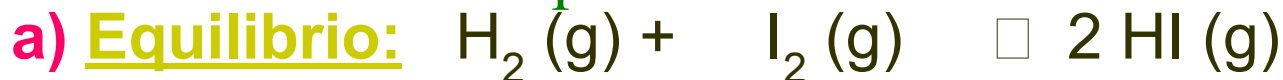
Cambio en la presión (o volumen) (continuación)

- Lógicamente, si la presión disminuye, el efecto es el contrario.
- Si el número de moles total gaseosos de reactivos es igual al de productos ($a+b = c+d$) es evidente que la variación de presión total no afecta al equilibrio.



inicial-mente por 3,5 moles de hidrógeno y 2,5 de yodo, se calienta a 400°C con lo que al alcanzar el equilibrio se obtienen 4.5 moles de HI, siendo el volumen del recipiente de reacción de 10 litros.

Calcule: **a)** El valor de las constantes de equilibrio K_c y K_p ; **b)** La concentración de los compuestos si el volumen se reduce a la mitad manteniendo constante la temperatura a 400°C.



Moles inic.: 3,5 2,5 0

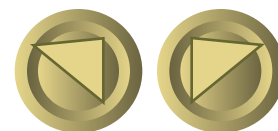
Moles reac: 2,25 2,25 (4,5)

Moles equil. 1,25 0,25 4,5

conc. eq(mol/l) 0,125 0,025 0,45

$$K_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]} = \frac{0,45^2 \text{ M}^2}{0,125 \text{ M} \cdot 0,025 \text{ M}} = 64,8$$

$$K_p = K_c \cdot (\text{RT})^0 = 64,8$$



Ejemplo (cont): b) La concentración de los compuestos si el volumen se reduce a la mitad manteniendo constante la temperatura a 400°C.

b) En este caso el volumen no influye en el equilibrio, pues al haber el mismo nº de moles de reactivos y productos, se eliminan todas las “V” en la expresión de K_c .

Por tanto, las concentraciones de reactivos y productos, simplemente se duplican:

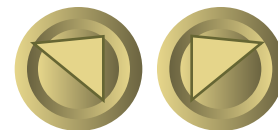
$$[H_2] = 1,25 \text{ mol}/5 \text{ L} = 0,250 \text{ M}$$

$$[I_2] = 0,25 \text{ mol}/5 \text{ L} = 0,050 \text{ M}$$

$$[HI] = 4,5 \text{ mol}/5 \text{ L} = 0,90 \text{ M}$$

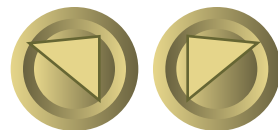
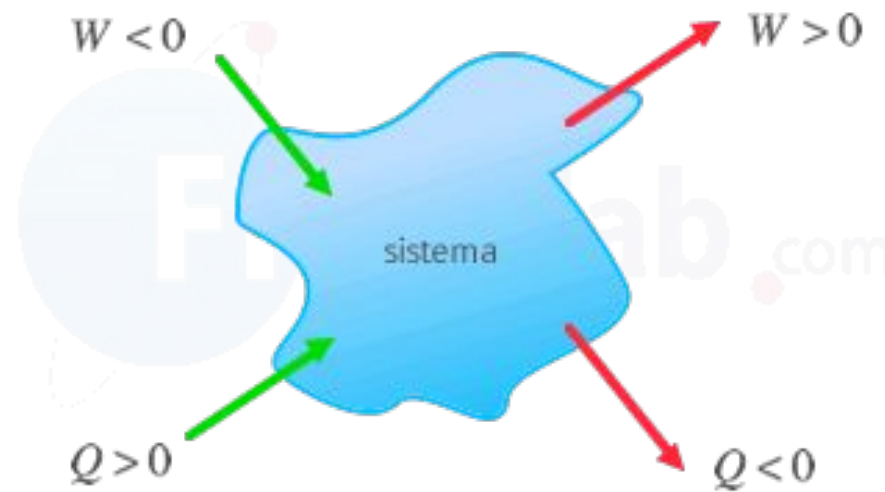
Se puede comprobar que:

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2] \cdot [I_2]} = \frac{(0,90 \text{ M})^2}{0,250 \text{ M} \cdot 0,050 \text{ M}} = 64,8$$



Cambio en la temperatura.

- **Aclaración termodinámica**
 - **Entalpía=calor a presión constante ($Q_p=\Delta H$)**
- **Criterio de signos**



Cambio en la temperatura.

- **Se observa que, al aumentar T el sistema se desplaza hacia donde se consume calor, es decir, hacia la izquierda en las reacciones exotérmicas ($\Delta H < 0$) y hacia la derecha en las endotérmicas ($\Delta H > 0$).**
- **Si disminuye T el sistema se desplaza hacia donde se desprenda calor (derecha en las exotérmicas e izquierda en las endotérmicas).**

HACER ej 18-19-20-21-22-23-24-25-26 (p. 226-227)



Ejemplo: ¿Hacia dónde se desplazará

el equilibrio al: **a)** disminuir la presión?

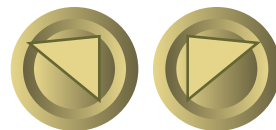
b) aumentar la temperatura?



Hay que tener en cuenta que las concentraciones de los sólidos ya están incluidas en la K_c por ser constantes.

$$K_c = \frac{[\text{CO}] \cdot [\text{H}_2]}{[\text{H}_2\text{O}]}$$

- a)** Al $p \downarrow$ el equilibrio \rightarrow (donde más moles de gases hay: 1 de CO + 1 de H₂ frente a 1 sólo de H₂O)
- b)** Al $T \uparrow$ el equilibrio también se desplaza hacia \rightarrow donde se consume calor por ser la reacción endotérmica.

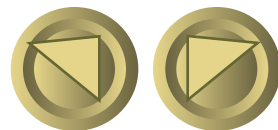


Variaciones en el equilibrio

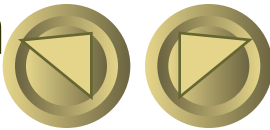
**MUY
IMPORTANTE**

- $\Delta [\text{reactivos}] > 0$ \longrightarrow
- $\Delta [\text{reactivos}] < 0$ \longleftarrow
- $\Delta [\text{productos}] > 0$ \longleftarrow
- $\Delta [\text{productos}] < 0$ \longrightarrow
- $\Delta T > 0$ (exotérmicas) \longleftarrow
- $\Delta T > 0$ (endotérmicas) \longrightarrow
- $\Delta T < 0$ (exotérmicas) \longrightarrow
- $\Delta T < 0$ (endotérmicas) \longleftarrow
- $\Delta p > 0$ Hacia donde menos n° moles de gases
- $\Delta p < 0$ Hacia donde más n° moles de gases

**Variación
en el
equilibrio**



Importancia en procesos industriales.

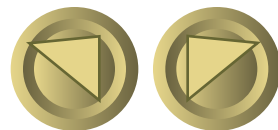
- Es muy importante en la industria el saber qué condiciones favorecen el desplazamiento de un equilibrio hacia la formación de un producto, pues se conseguirá un mayor rendimiento, en dicho proceso.
- En la síntesis de Haber en la formación de amoníaco [$\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3(\text{g})$], exotérmica, la formación de amoníaco está favorecida por altas presiones y por una baja temperatura. Por ello esta reacción se lleva a cabo a altísima presión y a una temperatura relativamente baja, aunque no puede ser muy baja para que la reacción no sea muy lenta. Hay que mantener un equilibrio entre rendimiento y tiempo 



Equilibrios heterogéneos

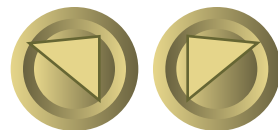
- Se habla de reacción homogénea cuando tanto reactivos como productos se encuentran en el mismo estado físico. En cambio, si entre las sustancias que intervienen en la reacción se distinguen varias fases o estados físicos, hablaremos de reacciones heterogéneas.
- Por ejemplo, la reacción:
 $\text{CaCO}_3(s) \rightleftharpoons \text{CaO}(s) + \text{CO}_2(g)$ se trata de un equilibrio heterogéneo.
- Aplicando la ley de acción de masas se cumplirá que:

$$\frac{[\text{CaO}] \times [\text{CO}_2]}{[\text{CaCO}_3]} = K(\text{constante})$$



Equilibrios heterogéneos (cont).

- Sin embargo, las concentraciones (n/V) de ambas sustancias sólidas (CaCO_3 y CaO) son constantes, al igual que las densidades de sustancias puras (m/V) son también constantes.
- Por ello, agrupando las constantes en una sola a la que llamaremos K_C se tiene:
- Análogamente: $K_P = p(\text{CO}_2)$
- **¡ATENCIÓN!**: En la expresión de K_C de la ley de acción de masas sólo aparecen las concentraciones de gases y sustancias en disolución, mientras que en la expresión de K_P únicamente aparecen las presiones parciales de las sustancias gaseosas.



Ejemplo: En un recipiente se introduce cierta cantidad⁵⁷ de carbamato amónico, $\text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2$ sólido que se disocia en amoníaco y dióxido de carbono cuando se evapora a 25°C . Sabiendo que la constante K_p para el equilibrio $\text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2(\text{s}) \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$ y a esa temperatura vale $2,3 \cdot 10^{-4}$. Calcular K_c y las presiones parciales en el equilibrio.

- Equilibrio: $\text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2(\text{s}) \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$
 $n(\text{mol}) \text{ equil.} \quad n - x \qquad 2x \qquad x$
- Luego $p(\text{NH}_3) = 2 p(\text{CO}_2)$ ya que la presión parcial es directamente proporcional al n° de moles.
- $K_p = 2,3 \times 10^{-4} = p(\text{NH}_3)^2 \times p(\text{CO}_2) = 4p(\text{CO}_2)^3$
- Despejando se obtiene que: **$p(\text{CO}_2) = 0,039 \text{ atm} \Rightarrow :$**
 $p(\text{NH}_3) = 0,078 \text{ atm}.$

$$K_c = \frac{K_p}{(RT)^n} = \frac{2,3 \times 10^{-4}}{(0,082 \times 298)^3} = \boxed{1,57 \times 10^{-8}}$$

