

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales y Agrimensura
Universidad Nacional del Nordeste
Avenida Libertad 5450- 3400. Corrientes
TE: (03783)457996- Int. 105

QUÍMICA

GENERAL

Unidad IX: Equilibrio Químico

Contenidos temáticos desarrollados por:

Lic. María Irene Vera
Profesor Adjunto

CARRERAS: Ingeniería Electrónica- Ingeniería Eléctrica
Profesorado en Física y Licenciatura en Física

2007

AL ALUMNO: El apunte aquí desarrollado tiene como finalidad orientar la búsqueda bibliográfica que necesariamente se debe hacer en el estudio de un determinado contenido. De ninguna manera intenta reemplazar a un libro. Se sugiere tomarlo como guía y buscar los temas aquí tratados en la bibliografía sugerida, para elaborar un material personal de estudio para consulta y para el examen final de la asignatura.

Lic. María Irene Vera
Especialista en Docencia Universitaria
Profesor Adjunto

UNIDAD IX. EQUILIBRIO QUÍMICO Y CINÉTICA QUÍMICA.

CONTENIDOS CONCEPTUALES. Equilibrio químico: Concepto de equilibrio dinámico. Deducción de la constante de equilibrio desde el punto de vista cinético. Relación entre K_p y K_c . Relación entre el valor de K y la forma de la ecuación. Equilibrios múltiples. Principio de Le Chatelier. Equilibrio heterogéneo.

Cinética Química: Concepto de velocidad de reacción. Orden y molecularidad de una reacción. Teorías de las velocidades de reacción. Catálisis.

BIBLIOGRAFÍA SUGERIDA

Atkins, P. y Jones, L. *"Química. Moléculas. Materia. Cambio"*. Ediciones Omega S.A. Barcelona. España. 1998

Atkins, P. y Jones, L. *"Principios de Química". Los Caminos del Descubrimiento.* Editorial Médica Panamericana. Buenos Aires. 2006

Brown, T., LeMay, H., Bursten, B. *"Química la Ciencia Central"*. Prentice Hall Hispanoamericana S.A. México. 1998.

Chang, R. *"Química"*. McGraw-Hill Interamericana de México, S.A. de C. V. México. 1999

Whitten, K., Davis, R., Peck, M. *Química General.* McGraw-Hill/Interamericana de España S.A.U. 1998.

CONCEPTO DE EQUILIBRIO DINÁMICO.**Deducción de la constante de equilibrio desde el punto de vista cinético.**

Pocas reacciones químicas proceden en una sola dirección. La mayoría son *reversibles*, y al inicio del proceso reversible, la reacción transcurre hacia la formación de productos; pero tan pronto se forman algunas moléculas de producto, se comienza a restablecer el proceso, es decir, se forman moléculas de reactivos a partir de las moléculas de productos.

El **equilibrio químico** se alcanza, cuando las velocidades de las reacciones directa e inversa se igualan, y las concentraciones netas de reactivos y productos permanecen constantes.

El equilibrio químico es un **proceso dinámico**, porque ocurren simultáneamente dos procesos opuestos con la misma velocidad: la velocidad con la que se forman los productos a partir de los reactivos, es igual a la velocidad con la que los reactivos se forman a partir de los productos. Para indicar que la reacción procede tanto en sentido directo como en sentido inverso, usamos la flecha doble.

A D B

El hecho de que en el equilibrio, las **concentraciones molares [A] y [B]** no cambien, no significa que A y B dejan de reaccionar. **A** sigue convirtiéndose en **B** y **B** en **A**; pero ambos procesos ocurren a la misma velocidad.

Si una reacción sencilla **A** ⇌ **B** y su inversa **B** ⇌ **A** son procesos elementales (porque ocurren en una sola etapa), las velocidades de estas reacciones son:

Reacción directa A ⇌ B; velocidad directa $V_d = k_d[A]$

Reacción inversa B ⇌ A; velocidad inversa $V_i = k_i[B]$

k_d y k_i son las constantes de velocidades para las reacciones directas e inversa respectivamente. En el equilibrio se cumple:

$$V_d = V_i$$

Velocidad Velocidad
directa = inversa

$$k_d[A] = k_i[B]$$

Reacomodando la ecuación:

$$Cte = \frac{k_d}{k_i} = \frac{[B]}{[A]}$$

En el equilibrio, la relación entre las concentraciones de A y B es igual a una constante.

En 1864, los noruegos M. Guldberg y R. Waage postularon su "**Ley de acción de masas**", que expresa la relación entre las concentraciones de reactivos y productos en el equilibrio, para cualquier reacción.

Esta relación describe el equilibrio químico de forma cuantitativa y establece que "**Para una reacción reversible en equilibrio, y a una temperatura constante, una relación determinada de concentración de reactivos y productos tiene un valor constante K. (la constante de equilibrio)**". Esta es la conocida **Ley de Acción de Masas de Guldberg y Waage**. La constante de equilibrio expresada en función de las concentraciones se simboliza **K_c**. Aunque las concentraciones pueden variar, el valor de K, para una reacción determinada permanece constante, siempre y cuando la reacción esté en equilibrio y la temperatura no cambie.

Supongamos la siguiente reacción reversible:



A, B, P, Q: especies químicas que participan.

a, b, p, q: coeficientes de la ecuación química balanceada.

Un conjunto de concentraciones en el equilibrio se llama una **posición de equilibrio**.

De acuerdo a la Ley de Acción de Masas la condición de equilibrio se expresa mediante la siguiente relación:

**Ley del
equilibrio
químico**

$$K_c = \frac{[P]^p \cdot [Q]^q}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

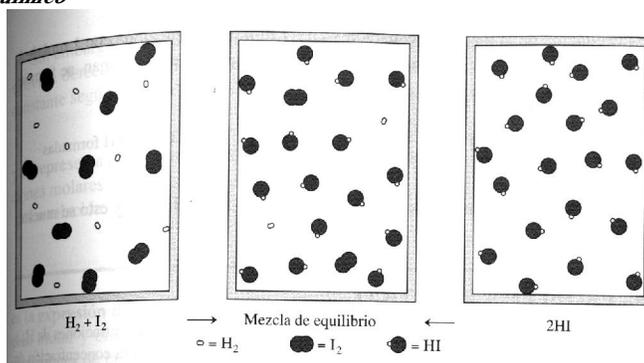
Expresión de la constante de equilibrio para la reacción

Una vez que conocemos la ecuación química balanceada que comprende a un equilibrio, podemos escribir la expresión de equilibrio, aunque no conozcamos el mecanismo de la reacción.

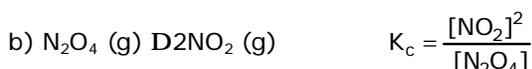
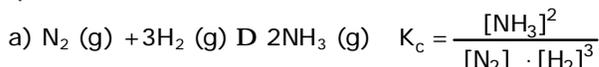
La expresión de equilibrio solo depende de la estequiometría de la reacción.

Podemos graficar el siguiente equilibrio homogéneo: $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2 HI(g)$

Química General
 Unidad IX. Equilibrio Químico



Ejemplo: Escribir la expresión de la constante de equilibrio para las siguientes ecuaciones químicas:

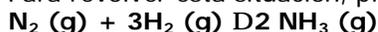


El valor de K_c correspondiente a una reacción solo puede cambiar cuando se modifica la temperatura. Para hallar el valor numérico de K_c hay que medir las concentraciones de reactivos y productos en el equilibrio y reemplazar en la expresión de K_c .

Ejemplo:

A 500K se analizó una mezcla de N_2 e H_2 en equilibrio con NH_3 y se encontró que contenía $[NH_3] = 0,796 \text{ mol/L}$; $[N_2] = 0,305 \text{ mol/L}$ y $[H_2] = 0,324 \text{ mol/L}$. Hallar K_c .

Para revolver esta situación, primero hay que plantear la ecuación química balanceada:



Luego, escribir la expresión matemática de K_c y reemplazar valores.

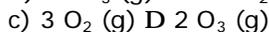
$$K_c = \frac{[NH_3]^2}{[N_2] \cdot [H_2]^3} = \frac{(0,796)^2}{0,305 \times (0,324)^3} = 61$$

Es práctica común, escribir la constante de equilibrio con cantidades adimensionales.

Cuando todos los reactivos y productos esta en la misma fase, se dice que el equilibrio es **homogéneo**. Este es un ejemplo de equilibrio homogéneo porque tanto reactivos como productos están en fase gaseosa.

Ejercicio:

Escriba la expresión de la constante de equilibrio para cada una de las siguientes ecuaciones químicas:



d) Cuál es el valor numérico de K_c para el siguiente equilibrio: $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$, a 100 °C cuando $[N_2O_4] = 1,40 \cdot 10^{-3}$ y $[NO_2] = 1,72 \cdot 10^{-2}$ en el equilibrio.

e) Para el equilibrio de la ecuación c), cuál es el valor de K_c si la $[O_2] = 0,21$ y $[O_3] = 6 \cdot 10^{-8}$.

RELACIÓN ENTRE K_c Y K_p

Cuando los reactivos y productos son **gases**, se pueden emplear las presiones parciales (comúnmente en atmósferas) en vez de las concentraciones molares para expresar la constante de equilibrio.

K_p : constante de equilibrio en función de las presiones.



$$K_p = \frac{p_C^c \cdot p_D^d}{p_A^a \cdot p_B^b} \quad \begin{array}{l} p_x: \text{presión parcial del gas. Es una} \\ \text{medida de su concentración} \end{array}$$

Si suponemos comportamiento de gas ideal:

$$p_A \cdot V = n_A \cdot R \cdot T \therefore p_A = \frac{n_A}{V} \cdot R \cdot T = [A] \cdot R \cdot T$$

$$p_B \cdot V = n_B \cdot R \cdot T \therefore p_B = \frac{n_B}{V} \cdot R \cdot T = [B] \cdot R \cdot T$$

*Química General**Unidad IX. Equilibrio Químico*

$$K_c \cdot V = n_c \cdot R \cdot T \therefore K_c = \frac{n_c}{V} \cdot R \cdot T = [C] \cdot R \cdot T$$

$$K_b \cdot V = n_b \cdot R \cdot T \therefore K_b = \frac{n_b}{V} \cdot R \cdot T = [D] \cdot R \cdot T$$

$$K_p = \frac{([C] \cdot R \cdot T)^c \cdot ([D] \cdot R \cdot T)^d}{([A] \cdot R \cdot T)^a \cdot ([B] \cdot R \cdot T)^b} = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} \cdot R \cdot T^{(c+d) - (a+b)}$$

pero $\frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$ es K_c , por lo tanto

$$K_p = K_c \cdot R \cdot T^n \quad \text{donde } n = (c+d) - (a+b), \text{ es la variación en el número de moles gaseosos.}$$

$$n = n^\circ \text{ de moles de productos (g)} - n^\circ \text{ de moles de reactivos (g)}$$

Ejercicio de muestra:

Hallar el valor de K_p de:

$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$, sabiendo que $K_c = 61$

$$K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^n \quad n = 2 - 4 = -2 \quad K_p = \frac{K_c}{(R \cdot T)^2} = \frac{61}{(0,082 \times 500)^2} = 0,036$$

Ejercicio de práctica:

- Cuál es el valor de K_p para el equilibrio: $2H_2(g) + S_2(g) \rightleftharpoons 2H_2S(g)$ si $K_c = 1,10 \times 10^7$ a $700^\circ C$
- Escriba la expresión de K_p para el siguiente equilibrio: $2SO_3(g) \rightleftharpoons 2SO_2(g) + O_2(g)$ y calcule el valor de K_p cuando las presiones parciales (en atmósferas) en el equilibrio tienen los siguientes valores: $SO_2(g) = 0,722$; de $O_2(g) = 0,361$ y de $SO_3(g) = 0,278$. ¿Qué valor tiene K_c ?

EQUILIBRIOS HETEROGÉNEOS

Cuando las sustancias en equilibrio están en dos o más fases distintas, dan origen a un *equilibrio heterogéneo*.

Ejemplo:

Un gas está en equilibrio con dos sólidos. Cuando un **sólido puro** o un **líquido puro** participan en un equilibrio heterogéneo, su concentración no se incluye en la expresión de equilibrio para la reacción porque los valores de sus concentraciones permanecen constantes y se incluyen en el valor de K .

En cambio, las concentraciones de gases y sustancias en solución si se incluyen en la expresión de equilibrio porque estas concentraciones pueden variar.

Para el equilibrio de la ecuación planteada, la constante de equilibrio es simplemente:

$$K_c = [CO_2]$$

A pesar de que no aparecen en la expresión de equilibrio, los sólidos y líquidos puros que participan en la reacción deben estar presentes para que se establezca el equilibrio.

Ejercicio: Escriba la expresión de la constante de equilibrio para cada uno de los siguientes equilibrios:

- $CaCO_3(s) + H_2O(l) + CO_2(ac) \rightleftharpoons Ca^{2+}(ac) + 2HCO_3^-(ac)$
- $AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+(ac) + Cl^-(ac)$; c) $2Mg(s) + O_2(g) \rightleftharpoons 2MgO(s)$
- $O_2(g) + 2HS^-(ac) \rightleftharpoons 2OH^-(ac) + 2S(s)$

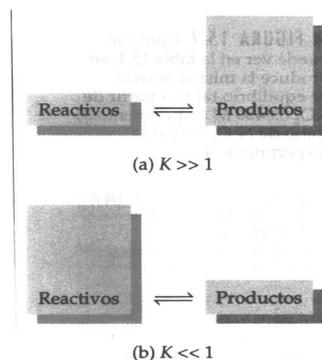
MAGNITUD DE K

La constante de equilibrio puede tener valores muy grandes o muy pequeños. La magnitud de K nos proporciona información importante acerca de la composición de la mezcla en equilibrio. Un valor de $K \ll 1$, indica que el numerador [Productos] \ll denominador [Reactivos] lo que significa que el equilibrio está desplazado hacia la izquierda, *se favorecen los reactivos* (la mezcla en equilibrio se compone principalmente de reactivos).

Si $K \gg 1$, el equilibrio está desplazado hacia la derecha, *se favorecen los productos* (la mezcla en equilibrio se compone principalmente de productos).

Valores intermedios de K (entre 10^3 y 10^{-3}), significan que ni reactivos, ni productos son mayoritarios en el equilibrio.

INTERPRETACIÓN DE LOS VALORES DE K

**RELACIÓN ENTRE EL VALOR DE K Y LA ECUACIÓN DE EQUILIBRIO**

Al escribir la expresión de la constante de equilibrio siempre es necesario escribir la ecuación del equilibrio. En la ecuación de un equilibrio dado, por definición, las especies que se encuentran a la *izquierda* de las flechas dobles *son los reactivos* y las de la *derecha son los productos*.

Cuando la ecuación de una reacción reversible se escribe en dirección opuesta, *la constante de equilibrio es el recíproco de la constante de equilibrio original*.

Ejemplo: a partir de $2\text{HCl (g)} \rightleftharpoons \text{Cl}_2 \text{(g)} + \text{H}_2 \text{(g)}$ $K_c^{298} = 4 \cdot 10^{-34}$

Calcule K'_c para $\text{Cl}_2 \text{(g)} + \text{H}_2 \text{(g)} \rightleftharpoons 2\text{HCl (g)}$ $K'_{1c} = \frac{1}{K_c} = \frac{1}{4 \cdot 10^{-34}} = 0,25 \cdot 10^{34}$

Si se cambian los coeficientes estequiométricos de una ecuación química, multiplicando por un factor, *la constante K se modifica, elevándose al mismo factor*.

$n \cdot aA + n \cdot bB \leftrightarrow n \cdot pP + n \cdot qQ$ $K'_c = K_c^n$

$4\text{HCl (g)} \rightleftharpoons 2\text{Cl}_2 \text{(g)} + 2\text{H}_2 \text{(g)}$ $K'_c = K_c^2 = (4 \cdot 10^{-34})^2 = 16 \cdot 10^{-68}$

- Si se multiplica por un factor $n = 1/2$

$1/2 \cdot aA + 1/2 \cdot bB \leftrightarrow 1/2 \cdot pP + 1/2 \cdot qQ$ $K'_c = K_c^{1/2} = \sqrt{K_c}$

$\frac{1}{2} \text{Cl}_2 \text{(g)} + \frac{1}{2} \text{H}_2 \text{(g)} \rightleftharpoons \text{DHCl (g)}$ $K'_{1c} = \left(\frac{1}{K_c}\right)^{1/2} = \sqrt{\frac{1}{K_c}} = \sqrt{\frac{1}{4 \cdot 10^{-34}}} = 5 \cdot 10^{16}$

Ejercicios:

1.-Para el equilibrio $2\text{H}_2 \text{(g)} + \text{S}_2 \text{(g)} \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{S (g)}$; $K_c = 1,105 \times 10^7$ a 700°C ; a) ¿Cuál es el valor de K_c para el equilibrio $2\text{H}_2\text{S (g)} \rightleftharpoons 2\text{H}_2 \text{(g)} + \text{S}_2 \text{(g)}$; b) ¿Qué valor tiene K_c para el equilibrio $\text{H}_2 \text{(g)} + \frac{1}{2} \text{S}_2 \text{(g)} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S (g)}$?

2.-Para el equilibrio $2\text{O}_3 \text{(g)} \rightleftharpoons 3\text{O}_2 \text{(g)}$, $K_c = 6,60 \times 10^{55}$ a 25°C . ¿Qué valor tendrá K_c para:

a) $3\text{O}_2 \text{(g)} \rightleftharpoons 2\text{O}_3 \text{(g)}$

EQUILIBRIOS MÚLTIPLES

Si una reacción se puede expresar como la suma de dos o más reacciones, *la constante de equilibrio para la reacción global está dada por el producto de las constantes de equilibrio de las reacciones individuales*.

Ejemplos:

1.-calcule K_c para la reacción:

$\text{H}_2\text{CO}_3 \text{(ac)} \rightleftharpoons 2\text{H}^+ \text{(ac)} + \text{CO}_3^{2-} \text{(ac)}$

A partir de:

a) $\text{H}_2\text{CO}_3 \text{(ac)} \rightleftharpoons \text{H}^+ \text{(ac)} + \text{HCO}_3^- \text{(ac)}$ $K'_c = 4,2 \cdot 10^{-7}$

b) $\text{HCO}_3^- \text{(ac)} \rightleftharpoons \text{H}^+ \text{(ac)} + \text{CO}_3^{2-} \text{(ac)}$ $K''_c = 4,8 \cdot 10^{-11}$

si sumamos las etapas a) y b), obtenemos la ecuación buscada

$\text{H}_2\text{CO}_3 \text{(ac)} \rightleftharpoons 2\text{H}^+ \text{(ac)} + \text{CO}_3^{2-} \text{(ac)}$ $K_c = K'_c \cdot K''_c = 2 \cdot 10^{-17}$

2.-Calcule el valor de K_c para la reacción:

$2\text{SO}_2 \text{(g)} + \text{O}_2 \text{(g)} \rightleftharpoons 2\text{SO}_3 \text{(g)}$

Lic. María. I. Vera

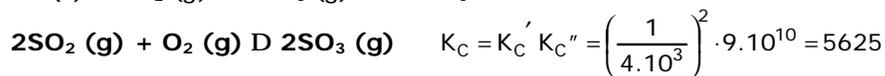
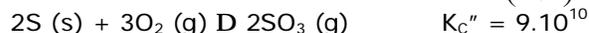
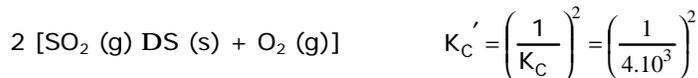
Prof. Adjunto

*Química General**Unidad IX. Equilibrio Químico*

A partir de las siguientes ecuaciones y constantes de equilibrio.



Solución: Invierta **a** y multiplique por 2 para eliminar S.

**APLICACIONES DE LAS CONSTANTES DE EQUILIBRIO****Predicción de la dirección de una reacción:**

La constante de equilibrio se emplea para juzgar si una determinada mezcla de reacción evolucionará hacia la formación de más reactivos o más productos.

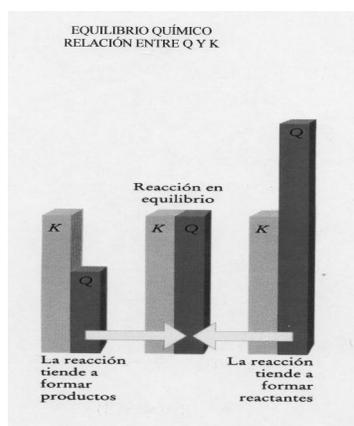
Para ello, se calcula primero **Q: cociente de reacción**. Esta magnitud se define exactamente de la misma forma que la constante de equilibrio, pero con las concentraciones molares o las presiones parciales tomadas en un momento cualquiera de la reacción (**Q_c** y **Q_p**), no necesariamente en el equilibrio.

Para predecir el sentido de desplazamiento de una reacción se debe comparar los valores de Q y K.

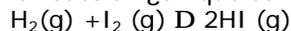
Si **Q > K** significa que las concentraciones de los productos son demasiado altas (o las de los reactivos, demasiado bajas) para el equilibrio. Por lo tanto, para alcanzar el equilibrio, la reacción **tiende a progresar hacia la formación de reactivos**.

Si **Q < K** la reacción **tiende a progresar en el sentido directo, hacia la formación de productos**.

Si **Q = K** la mezcla **tiene su composición de equilibrio**, no tiene tendencia a evolucionar en ningún sentido.

**Ejercicio de muestra:**

Diga si una mezcla en la cual $[H_2]=7,69.10^{-2}$, $[I_2]= 3,45.10^{-4}$ y $[HI]= 5,21.10^{-3}$ a $425,5^\circ C$ se encuentra en equilibrio o si se produce una reacción para alcanzarlo. En caso de que se efectuó la reacción ¿en que sentido se llevara a cabo? El valor de K_c para el equilibrio.

**Solución:**

Primero se escribe el cociente de reacción. Después se sustituye las concentraciones en dicho cociente, se calcula el valor de Q y se compara con K_c . El cociente de reacción para este equilibrio es 54,5 a $425,5^\circ C$

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

Sustituyendo las concentraciones dadas en la expresión de cociente de reacción se obtiene.

$$Q = \frac{(5,21.10^{-3})^2}{(7,69.10^{-2}) \cdot (3,45.10^{-4})} = 1,02$$

*Química General**Unidad IX. Equilibrio Químico*

Como 1,02 es inferior a 54,5 se efectuara una reacción neta hacia la derecha. En este caso se incrementa [HI], y disminuyen [H₂] y [I₂], por lo cual **Q aumenta**. Se producirá la reacción neta hacia la derecha hasta que Q se iguale con K_c y entonces el sistema habrá alcanzado el equilibrio.

Problema de práctica

Si K_c = 6,4 · 10⁻⁷ para el equilibrio



Indique si cada una de las siguientes mezclas se encuentra en equilibrio. En caso de que la mezcla no esté en el equilibrio, indique si la reacción se verifica hacia la izquierda o hacia la derecha para alcanzar el equilibrio:

- a) [CO₂] = 5,3 · 10⁻² [CO] = 3,6 · 10⁻⁴ [O₂] = 2,4 · 10⁻³
 b) [CO₂] = 1,78 · 10⁻¹ [CO] = 2,1 · 10⁻² [O₂] = 5,7 · 10⁻⁵
 c) [CO₂] = 1,0310⁻¹ [CO] = 2,4 · 10⁻² [O₂] = 1,18 · 10⁻⁵

Cálculos de las concentraciones de equilibrio

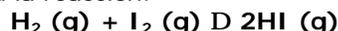
En muchas situaciones, conocemos el valor de la constante de equilibrio y de las concentraciones iniciales de todas las especies, y debemos determinar las concentraciones en el equilibrio.

La estequiometría de la reacción, nos proporciona la relación entre los cambios de concentración de todos los reactivos y productos.

La idea clave es que los cambios en las concentraciones o en las presiones parciales de cada componente, están relacionados mediante la estequiometría de la reacción.

Se deben tabular las concentraciones iniciales, los cambios de éstas y las concentraciones finales de equilibrio. Generalmente se emplea la expresión de equilibrio para deducir una ecuación de la que se despeja una concentración o una presión desconocida.

Ejercicio: en un recipiente de 5L se coloca una mezcla a 448 °C de 5 · 10⁻³ mol de H₂; 1 · 10⁻² mol de I₂ y se deja que llegue al equilibrio. **En el equilibrio** [HI] = 1,87 · 10⁻³ mol/L. Calcular K_c a 448 °C para la reacción:



Como en la expresión de K_c las concentraciones son molares [mol/L], hay que dividir el número de moles por el volumen en litros

$$[\text{H}_2]_0 = \frac{n}{V} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ M}; \quad [\text{I}_2]_0 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

Para el cálculo de K_c se necesita conocer el valor de las concentraciones de reactivos y productos en el equilibrio. No es necesario determinar las concentraciones de todos los reactivos y productos. Si se conoce la concentración de los reactivos al comenzar el experimento, se pueden calcular las concentraciones de todos los componentes de la mezcla en equilibrio a partir de la concentración de cualquiera de ellos y de la ecuación de la reacción. Las concentraciones de los reactivos al comenzar el experimento se llaman **concentraciones iniciales**, []₀. Se debe proceder de la siguiente manera:

	H ₂ (g)	+ I ₂ (g)	D	2HI (g)
[] ₀ M	1 · 10 ⁻³	2 · 10 ⁻³		0
Cambio	-x	-x		+2x

$$[\]_{\text{Eq}} \text{ M} \quad (1 \cdot 10^{-3} - x) \quad (2 \cdot 10^{-3} - x) \quad 2x = 1,87 \cdot 10^{-3} \Rightarrow x = 0,935 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{H}_2]_{\text{Eq}} = 0,065 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{I}_2]_{\text{Eq}} = 1,065 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$K_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]} = \frac{(1,87 \cdot 10^{-3})^2}{(0,065 \cdot 10^{-3}) \times (1,065 \cdot 10^{-3})} = 51$$

Ejercicios:

1.- Una mezcla que inicialmente contenía 0,00500 M de H₂ (g) y 0,01250 M de I₂ (g) pero no HI (g) se calentó a 425 °C hasta alcanzar el equilibrio. Experimentalmente se determinó que la concentración en el equilibrio de I₂(g) era 0,00772 M. ¿Cuál es el valor numérico de K_c para el equilibrio **H₂ (g) + I₂ (g) D 2HI (g)?**

2.- En un experimento se comienza con [N₂O₄]₀ = 0,020 M y [NO₂]₀ = 0,000. Se encuentra que [NO₂]_{eq} = 0,005 M; a) ¿Qué valor tiene la [NO₂]_{eq}?, b) ¿Cuál es el valor numérico de K_c?

Química General

Unidad IX. Equilibrio Químico

PRINCIPIO DE LE CHATELIER

Una vez que la reacción alcanza el equilibrio, ya no se producen cambios a escala macroscópica; sin embargo, a escala microscópica continúan las reacciones hacia la derecha y hacia la izquierda y las velocidades de ambas reacciones son iguales. Los equilibrios químicos son dinámicos y por ello responden a los cambios de las condiciones experimentales. Estos cambios pueden desplazar la posición del equilibrio para hacer que se forme mayor o menor cantidad del producto deseado. El químico francés **Le Chatelier** encontró un principio general para predecir hacia donde tiende a cambiar la composición de una mezcla de reacción en equilibrio cuando cambian las condiciones.

Principio de Le Chatelier: *Si un sistema en equilibrio es perturbado por un cambio de temperatura, presión o concentración de uno de los componentes, el sistema desplazará su posición de equilibrio de modo que se minimice el efecto de la perturbación.*

Consideraremos *tres formas de perturbar un equilibrio químico.*

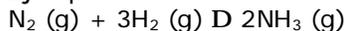
- Adición o eliminación de reactivos o productos.
- Cambios en la presión.
- Cambio de la temperatura.

1) Adición o eliminación de reactivos o productos (cambios de concentración):

Si a un sistema químico en equilibrio agregamos una sustancia (ya sea un reactivo o un producto), la reacción se desplazará para reestablecer el equilibrio, consumiendo parte de la sustancia adicionada.

La eliminación de una sustancia da por resultado que la reacción se lleve a cabo en el sentido en que se forma mayor cantidad de dicha sustancia.

Ejemplo:



Si agregamos $\text{N}_2 (\text{g})$ o $\text{H}_2 (\text{g})$ el equilibrio se desplaza hacia la formación de productos (\rightarrow)

Si agregamos $\text{NH}_3 (\text{g})$ el equilibrio se desplaza hacia la formación de reactivos (\leftarrow)

Si quitamos $\text{NH}_3 (\text{g})$ el equilibrio se desplaza hacia la formación de productos (\rightarrow)

Si quitamos $\text{N}_2 (\text{g})$ o $\text{H}_2 (\text{g})$ el equilibrio se desplaza hacia la formación de reactivos (\leftarrow)

Los cambios de concentración no modifican el valor de la constante de equilibrio siempre y cuando la temperatura permanezca constante. Lo que se modifica es la composición de la mezcla en equilibrio, es decir la posición del equilibrio.

Si se agregan reactivos o productos, **sólidos o líquidos puros** no se desplaza el equilibrio porque las concentraciones de éstos son constantes. La eliminación de ellos no afecta el equilibrio siempre y cuando quede algo del sólido o el líquido. Si se retira todo el sólido o el líquido el sistema deja de estar en equilibrio.

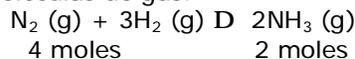
2) Cambios en la presión (o volumen)

Al modificar la presión el valor de la constante de equilibrio no varía si el valor de la temperatura permanece constante. Se puede modificar la presión agregando o quitando reactivos o productos gaseosos de la mezcla en equilibrio o bien variando el volumen del recipiente.

Teniendo en cuenta la ecuación: $P \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow P = \frac{n}{V} \cdot R \cdot T$

A temperatura constante, un **aumento de presión** (por reducción del volumen) de una mezcla gaseosa en equilibrio, hace que el sistema se desplace en el sentido que se reduce el número de moles de gas.

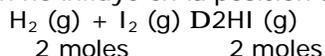
A la inversa, una **disminución de presión** (por aumento del volumen) causa un desplazamiento en el sentido que produce más moléculas de gas.



Un aumento de la presión provoca un desplazamiento del equilibrio hacia la derecha \rightarrow

Una disminución de la presión provoca un desplazamiento del equilibrio hacia la izquierda \leftarrow

Si el número de moles de productos gaseosos es igual al número de moles de reactivos gaseosos una modificación de la presión no influye en la posición del equilibrio.



3) Cambios en la temperatura

Los cambios de concentración, presión o volumen pueden alterar la posición del equilibrio, pero no cambian el valor de la constante de equilibrio. **Solo un cambio en la temperatura puede alterar el valor de la constante de equilibrio.**

Podemos analizar este efecto, considerando el calor como si fuera un reactivo químico:

Reacción endotérmica: reactivos + **calor** \rightleftharpoons productos

Química General

Unidad IX. Equilibrio Químico

Reacción exotérmica: reactivos \rightarrow producto + calor

Cuando la temperatura aumenta, el equilibrio se desplaza en el sentido que absorbe calor. En una reacción endotérmica, un aumento de temperatura *hace que el equilibrio se desplace hacia la derecha y K aumenta.*

En una reacción exotérmica sucede lo contrario, *el equilibrio se desplaza hacia la izquierda y K disminuye.*

Al disminuir la temperatura se obtiene el efecto opuesto.

Efecto de los catalizadores

Un catalizador es una sustancia que aumenta la velocidad de una reacción, sin que se consuma en la reacción. Esto, se cree, es consecuencia de un efecto de reducción de la energía de activación de la reacción.

Sin embargo, un catalizador disminuye la energía de activación de la reacción directa y de la reacción inversa en la misma magnitud, por lo que la presencia de un catalizador no altera la constante de equilibrio y tampoco desplaza la posición de un sistema en equilibrio. Dicho de otro modo, un catalizador aumenta tanto la velocidad de la reacción directa como de la inversa por el mismo factor.