

En la síntesis del amoníaco mediante el proceso  $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$ , se aumenta el rendimiento en la producción de dicha sustancia desplazando el equilibrio mediante las altas presiones obtenidas con estos compresores.

## 8. Equilibrio químico.

### 1 ¿QUE ES UNA SITUACION DE EQUILIBRIO?

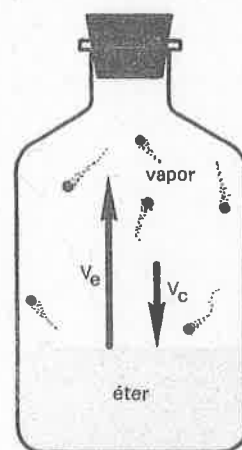
Imagínate un recipiente cerrado a temperatura ambiente que contiene un líquido determinado, por ejemplo el éter. Las moléculas de éter superficiales dotadas de mayor energía escaparán de la superficie y pasarán a fase gaseosa, proceso que ocurrirá con cierta velocidad  $v_E$  que se mantendrá constante si la temperatura permanece constante; cuando en la fase vapor existan suficientes moléculas, algunas de ellas, pueden volver a ser captadas por el líquido, se establece entonces un proceso de retorno que transcurre con una velocidad  $v_C$  inferior, al principio, a  $v_E$  (Fig. 8.1) pero, a medida que el número de moléculas en fase vapor aumenta, dicha velocidad también aumenta y llega un instante en que ambas velocidades son iguales (Fig. 8.2):

$$v_E = v_C$$

Velocidad evaporación = Velocidad de condensación

A una situación como la descrita se la conoce con el nombre de *situación o estado de equilibrio*. Dicho equilibrio es *dinámico* ya que la evaporación y la condensación siguen ocurriendo; pero, como ocurren a igual velocidad y la *composición de la fase vapor no varía*, el sistema adquiere una apariencia estática. Sin embargo, es sólo una apariencia. ¿Cómo se puede demostrar que el equilibrio es dinámico?

Fig. 8.1 El éter se evapora y, simultáneamente, su vapor condensa.



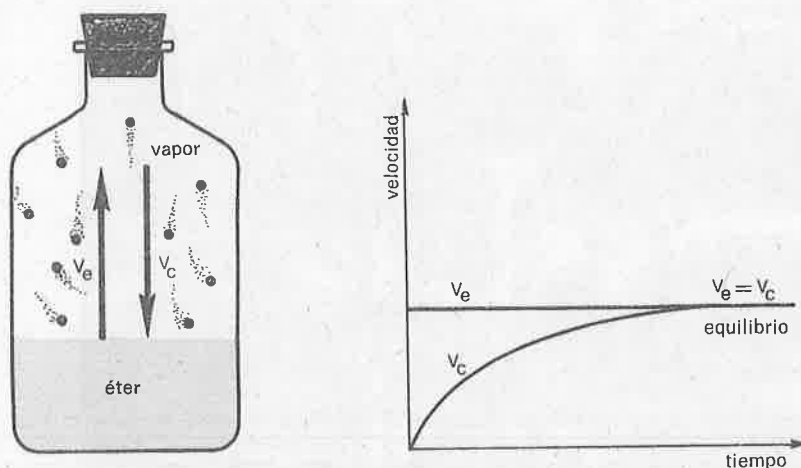
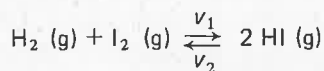


Fig. 8.2 En el estado de equilibrio las velocidades se igualan.

Tomamos un cristal de nitrato de potasio ( $KNO_3$ ) y hallamos su masa. A continuación lo sumergimos colgado de un hilo y con mucha precaución, en una disolución saturada de nitrato de potasio; si al cabo de cierto tiempo sacamos el cristal, veremos que su aspecto ha cambiado (si era irregular es regular) pero no así su masa, lo cual indica que ha existido un intercambio entre partículas del cristal (que han pasado a la disolución) y partículas de la disolución (que han pasado al cristal); es decir, existe una igualdad entre las velocidades de cristalización y de disolución.

## 2 EL EQUILIBRIO QUÍMICO. LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO

Todo lo comentado anteriormente puede aplicarse a una reacción química reversible, es decir que transcurre en ambos sentidos, tal como:



Si en un matraz colocamos yodo e hidrógeno a una determinada temperatura, se formará yoduro de hidrógeno, parte del cual dará, a su vez, yodo e hidrógeno; al cabo de un cierto tiempo la composición del sistema no variará, dado que las velocidades  $v_1$  y  $v_2$  se habrán igualado ( $v_1 = v_2$ ); dicha situación se hubiera alcanzado igualmente aunque en el matraz se hubiese colocado únicamente yoduro de hidrógeno.

Según Guldberg y Waage, que formularon en 1867 la *ley de acción de masa* (L.A.M.): *la velocidad de una reacción química es directamente proporcional al producto de las concentraciones de los reactivos*; si aplicamos esta ley al equilibrio anterior podemos escribir:

$$\begin{aligned} v_1 &= k_1 [I_2] \cdot [H_2] \\ v_2 &= k_2 [HI] \cdot [HI] = k_2 [HI]^2 \end{aligned} \quad [ ] = \text{molaridad}$$

como en el equilibrio se cumple  $v_1 = v_2$ , tendremos:

$$k_1 [I_2] \cdot [H_2] = k_2 [HI]^2$$

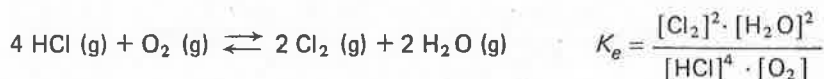
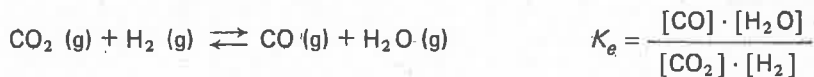
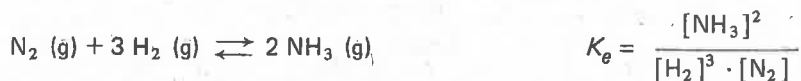
de donde:

$$\frac{k_1}{k_2} = K_\theta = \frac{[HI]^2}{[I_2] \cdot [H_2]}$$

Así pues, cuando un sistema químico alcanza una situación de equilibrio, su composición se mantiene constante y lo expresaremos a través de una constante a la que se denomina **constante de equilibrio** que en el caso anterior viene dada por:

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

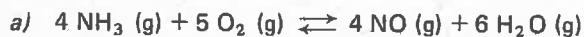
Apliquémoslo a otros equilibrios:



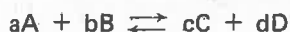
En cada uno de los casos su valor es constante, siempre que no varíe la temperatura.

## EJERCICIOS

1 Escribir la expresión de la constante equilibrio de los procesos:



Para una reacción general:



la expresión de la constante sería, pues:

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

## 3 CALCULO DE LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO Y DE LA COMPOSICION DE UN SISTEMA EN EQUILIBRIO

Supongamos una reacción hipotética  $A + B \rightleftharpoons C$ ; si en un matraz de  $1 \text{ dm}^3$  colocamos inicialmente 1 mol de A y 1 mol de B y al alcanzarse el equilibrio se han formado 0,4 mol de C. ¿Cuál será la constante de equilibrio?

	$A + B \rightleftharpoons C$		
Inicial	1 mol	1 mol	
Reaccionan	0,4 mol	0,4 mol	0,4 mol
Equilibrio	0,6 mol	0,6 mol	0,4 mol

$$[A] = 0,6 \text{ mol/dm}^3 = [B] \quad [C] = 0,4 \text{ mol/dm}^3$$

$$K_e = \frac{[C]}{[A] \cdot [B]} = \frac{0,4}{0,6 \cdot 0,6} = \frac{0,4}{0,36} = 1,1$$

En un matraz de 2 dm<sup>3</sup> de capacidad se colocan 2 mol de cada una de las sustancias A y B que reaccionan de acuerdo con la ecuación:



Si se sabe que  $K_e = 5$ . ¿Cuál será la composición del sistema en equilibrio?

	A	+	B	→	C
Inicial	2 mol		2 mol		
Reaccionan	x		x		x
Equilibrio	2-x		2-x		x

$$[A] = \frac{2-x}{2} \text{ mol/dm}^3 \quad [B] = \frac{2-x}{2} \text{ mol/dm}^3 \quad [C] = \frac{x}{2} \text{ mol/dm}^3$$

$$K_e = \frac{[C]}{[A] \cdot [B]} = \frac{x/2}{\left(\frac{2-x}{2}\right)\left(\frac{2-x}{2}\right)} = \frac{2x}{(2-x)^2} = 5$$

$$2x = 5(2-x)^2; \quad 5x^2 - 22x + 20 = 0$$

$$x = \frac{22 \pm \sqrt{22^2 - 400}}{10} = \frac{22 \pm \sqrt{84}}{10} = \frac{22 \pm 9,1}{10} =$$

$$= \begin{cases} 3,10 \text{ mol} > 2 \text{ mol (imposible)} \\ 1,19 \text{ mol} \end{cases}$$

Por tanto la composición en el equilibrio será:

$$2 - x = 2 - 1,19 = 0,81 \text{ mol de A}$$

$$2 - x = 2 - 1,19 = 0,81 \text{ mol de B}$$

$$x = 1,19 \text{ mol de C}$$

## EJERCICIOS

2 Supón que tiene lugar el proceso reversible:



y que en un recipiente de 1 dm<sup>3</sup> se colocan 1 mol de reactivo A y otro de reactivo B. Sabiendo que al llegar al estado de equilibrio se han formado 0,25 mol de C ¿cuál será la composición del sistema en equilibrio? ¿Cuál será el valor de la constante?

3 Sabiendo que a 25 °C la constante de equilibrio de la reacción:



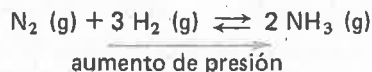
es 4, calcula la composición en el equilibrio, de un sistema que inicialmente contenía 2 mol de A y 3 mol de B.

#### 4 FACTORES QUE INFLUYEN SOBRE EL EQUILIBRIO LEY DE LE CHATELIER

Imaginemos una reacción reversible que transcurre en fase gaseosa como puede ser la siguiente:

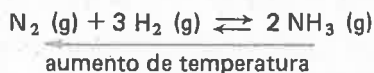


¿Qué ocurriría si aumentáramos la presión a que se encuentra este sistema en equilibrio? Pues bien, como sabemos que a todo aumento de presión corresponde una disminución de volumen, el sistema en equilibrio se desplazaría para favorecer la formación de las sustancias que determinen un menor volumen, en este caso el amoníaco (2 mol) frente a nitrógeno e hidrógeno (4 mol); dado que, para gases, cada mol corresponde a un volumen concreto. Así pues, en este caso diremos que el equilibrio se desplaza hacia la derecha:



y se favorece la obtención de amoníaco.

Esta reacción es exotérmica con un valor de la variación de entalpía (calor de reacción) de  $\Delta H = -22 \text{ kcal.}$ , ¿qué ocurriría al aumentar la temperatura? El valor de  $-22 \text{ kcal.}$  me indica que el  $\text{NH}_3$  es menos energético que el  $\text{N}_2$  y el  $\text{H}_2$  y por consiguiente si suministramos calor al sistema (con lo que se produce un aumento de su temperatura) se facilitará la reacción endotérmica o sea la descomposición del amoníaco y diremos que la reacción se desplaza hacia la izquierda (se favorecen los productos más energéticos)

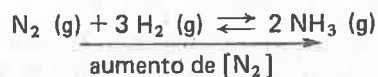


Si se disminuye la temperatura, ocurrirá lo contrario.

El estado de equilibrio también puede venir modificado por los cambios de concentración; así, si aumentamos la concentración de nitrógeno:

$$K_e = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2] \cdot [\text{H}_2]^3}$$

aumentará el denominador de la expresión y, para que la  $K_e$  se mantenga constante, deberá aumentar adecuadamente la concentración de amoníaco (numerador), es decir, el equilibrio se desplazaría hacia la derecha.



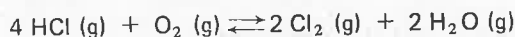
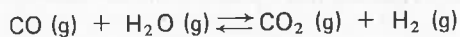
Así pues, los factores que pueden influir en el desplazamiento de un equilibrio son tres, a saber:

- a) Presión.
- b) Temperatura.
- c) Concentración.

que quedan englobados en la ley enunciada por *Le Chatelier*: *Cuando sobre un sistema en equilibrio, actúa algún factor exterior, (presión, temperatura, concentración), el sistema evoluciona en el sentido de contrarrestar o anular el efecto de dicho factor.*

### Ejemplos

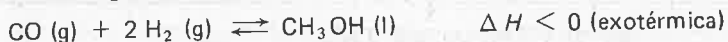
a) Indicar qué efecto produciría una disminución de presión sobre los equilibrios:



En el primer caso, podemos observar que no varía el número de moles gaseosos de un miembro a otro, por lo cual la presión no influiría sobre este equilibrio.

En el segundo caso, un aumento de presión facilitaría la formación de HCl y O<sub>2</sub> y el equilibrio se desplazaría hacia la izquierda (más volumen).

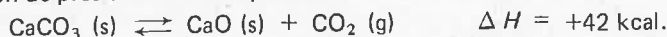
b) ¿Qué factores permitirían aumentar el rendimiento en la producción de metanol según la ecuación:



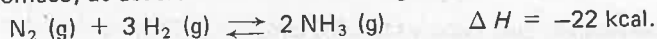
Como se puede observar, existe una gran contracción de volumen en el proceso, por lo que un aumento de presión facilitará la obtención del metanol. Análogamente, se podría incrementar la concentración de CO ó de H<sub>2</sub> y, dado el carácter exotérmico de la reacción, disminuir la temperatura.

### EJERCICIOS

4 Indicar la influencia de un aumento de temperatura y de una disminución de presión sobre el equilibrio:

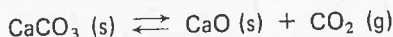


5 ¿Qué factores permitirán aumentar el rendimiento en la síntesis del amoníaco, de acuerdo con la ecuación siguiente:



### 5 EQUILIBRIOS HETEROGENEOS

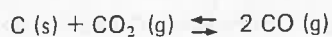
Cuando, en un sistema en equilibrio, coexisten sustancias en distinto estado físico, hablaremos de equilibrios heterogéneos. Así, si colocamos en un matraz cerrado una cierta cantidad de carbonato de calcio (CaCO<sub>3</sub>), al ir calentando el matraz, va aumentando la presión debido a la descomposición térmica del carbonato, según la ecuación:



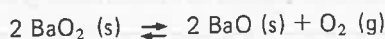
Si la temperatura se mantiene constante, también lo hace la presión y, por consiguiente, el equilibrio puede caracterizarse a través de la presión del CO<sub>2</sub>; es decir, las sustancias en fases condensadas no afectan a la situación de equilibrio (Fig. 8.3) por lo cual en el caso anterior:

$$K_e = P_{\text{CO}_2}$$

Veamos la expresión de la constante en otros casos semejantes:

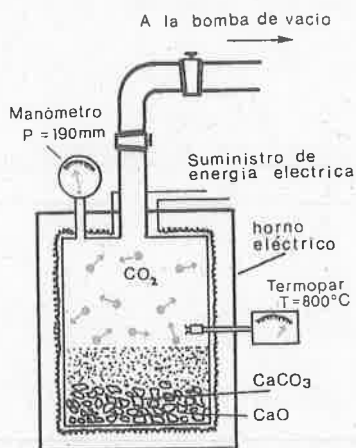


$$K_e = \frac{p_{\text{CO}}^2}{p_{\text{CO}_2}}$$



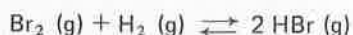
$$K_e = p_{\text{O}_2}$$

Fig. 8.3 A temperatura constante el equilibrio se caracteriza por la presión de dióxido de carbono.



## EJERCICIOS DE RECAPITULACION

- 6 Escribe la expresión de la constante de equilibrio para cada una de las reacciones siguientes:



- 7 En la reacción  $\text{A} + \text{B} \rightleftharpoons \text{C} + \text{D}$  se tiene la siguiente composición de equilibrio:

$$\text{A} = 0,03 \text{ mol/dm}^3 \quad \text{C} = 0,07 \text{ mol/dm}^3$$

$$\text{B} = 0,05 \text{ mol/dm}^3 \quad \text{D} = 0,07 \text{ mol/dm}^3$$

¿Cuánto vale la constante de equilibrio?

- 8 Sabiendo que a  $450^\circ\text{C}$  la constante de equilibrio del proceso:



es 50, ¿estará en equilibrio una mezcla de 4 mol de  $\text{I}_2$ , 3 mol de  $\text{H}_2$  y 0,1 mol de HI? ¿Qué ocurrirá en el sistema en tales circunstancias?

- 9 Completa la siguiente tabla de datos y calcula la constante de equilibrio del proceso:



	A	B	C	D
Inicial	2 mol	2 mol	1 mol	
Reacciona	0,5 mol			
Equilibrio				

- 10 Para la reacción:



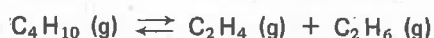
la constante de equilibrio es 4. Calcular la composición de equilibrio que se alcanzará en un recinto de  $5 \text{ dm}^3$  al mezclar 2 mol de A y 2 mol de B.

- 11 Dada la reacción  $2 \text{A} \rightleftharpoons \text{B}$  se sabe que a  $25^\circ\text{C}$  se disocia un 30% de A. Si un matraz de  $2 \text{ dm}^3$  contiene 2 mol de B a  $25^\circ\text{C}$ , ¿cuál será la composición de equilibrio? ¿Cuánto valdrá la constante de equilibrio?

- 12 Indicar tres modos de aumentar el rendimiento en la síntesis de NO de acuerdo con el proceso:



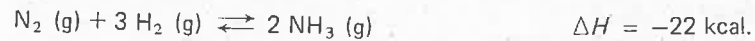
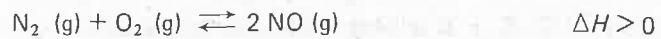
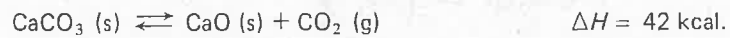
- 13 Indica el efecto de un descenso de presión sobre el equilibrio:



- 14 Indica la forma de aumentar el rendimiento, en la síntesis de metanol, de acuerdo con la ecuación:



- 15 Indica el efecto de un aumento de temperatura sobre cada uno de los siguientes sistemas:



- 16 Escribe la expresión de  $K_e$  para cada uno de los equilibrios siguientes:

