

14



El equilibrio entre los gases de tetróxido de dinitrógeno (incolore) y de dióxido de nitrógeno (color café) favorece la formación de este último al incrementarse la temperatura (de abajo hacia arriba). Los modelos muestran moléculas de tetróxido de dinitrógeno y de dióxido de nitrógeno.

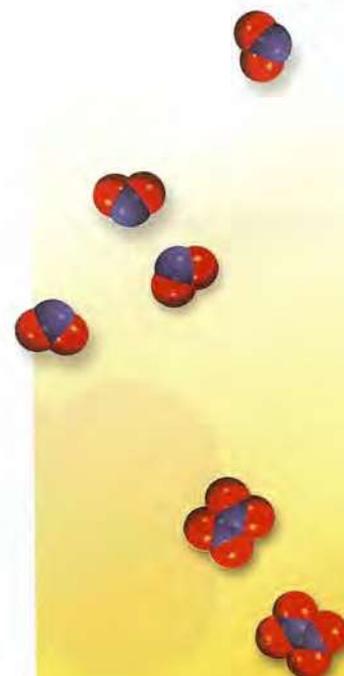
Equilibrio químico

- 14.1 El concepto de equilibrio y la constante de equilibrio
- 14.2 Escritura de las expresiones de las constantes de equilibrio
- 14.3 Relación entre cinética química y equilibrio químico
- 14.4 ¿Qué información proporciona la constante de equilibrio?
- 14.5 Factores que afectan el equilibrio químico

AVANCE DEL CAPÍTULO

- Este capítulo inicia con el tema de la naturaleza del equilibrio y la diferencia entre equilibrio químico y físico. Se define la constante de equilibrio con base en la ley de acción de masas. (14.1)
- Después se aprenderá a escribir la expresión de la constante de equilibrio para los equilibrios homogéneos y heterogéneos, y a expresar las constantes de equilibrio para múltiples equilibrios. (14.2)
- Luego se examinará la relación entre las constantes de velocidad y la constante de equilibrio de una reacción. Este ejercicio muestra por qué la constante de equilibrio es una constante y la razón de su variación con la temperatura. (14.3)
- Se aprenderá que una vez que se conoce la constante de equilibrio es posible predecir la dirección de una reacción neta hacia el equilibrio y calcular las concentraciones de equilibrio. (14.4)
- El capítulo concluye con un análisis de los cuatro factores que pueden afectar la posición de un equilibrio: concentración, volumen o presión, temperatura y catalizador. Se aprenderá cómo utilizar el principio de Le Châtelier para predecir los cambios. (14.5)

El equilibrio es un estado en el que no se observan cambios durante el tiempo transcurrido. Cuando una reacción química llega al estado de equilibrio, las concentraciones de reactivos y productos permanecen constantes en el tiempo, sin que se produzcan cambios visibles en el sistema. Sin embargo, a nivel molecular existe una gran actividad debido a que las moléculas de reactivos siguen formando moléculas de productos, y éstas a su vez reaccionan para formar moléculas de reactivos. El objetivo de este capítulo es el estudio de tales procesos dinámicos. Aquí se describen diferentes tipos de reacciones en equilibrio, el significado de la constante de equilibrio y su relación con la constante de velocidad, así como los factores que pueden modificar un sistema en equilibrio.



14.1 El concepto de equilibrio y la constante de equilibrio

Pocas reacciones químicas proceden en una sola dirección. La mayoría son reversibles, al menos en cierto grado. Al inicio de un proceso reversible, la reacción procede hacia la formación de productos. Tan pronto como se forman algunas moléculas de producto, comienza el proceso inverso: estas moléculas reaccionan y forman moléculas de reactivo. El **equilibrio químico** se alcanza cuando *las velocidades de las reacciones directa e inversa se igualan y las concentraciones de los reactivos y productos permanecen constantes*.

El equilibrio químico es un proceso dinámico. Se puede comparar con el movimiento de los esquiadores en un centro de esquí repleto de personas, donde el número de esquiadores que suben a la montaña por el teleférico es igual al número de esquiadores que bajan deslizándose. Aunque hay un acarreo constante de esquiadores, la cantidad de personas que hay en la cima y la que está en la base de la ladera no cambia.

Cabe señalar que en el equilibrio químico participan distintas sustancias como reactivos y productos. El equilibrio entre dos fases de la misma sustancia se denomina **equilibrio físico** porque *los cambios que suceden son procesos físicos*. La evaporación de agua en un recipiente cerrado a una temperatura determinada es un ejemplo de equilibrio físico. En este caso, el número de moléculas de H_2O que dejan la fase líquida y las que vuelven a ella es el mismo:



(En el capítulo 4 se mostró que la doble flecha representa una reacción reversible.)

Aunque el estudio del equilibrio físico da información útil, como la presión de vapor de equilibrio (vea la sección 11.8), los químicos tienen un interés especial por los procesos químicos en equilibrio; por ejemplo, la reacción reversible entre el dióxido de nitrógeno (NO_2) y el tetróxido de dinitrógeno (N_2O_4) (figura 14.1). El avance de esta reacción



puede seguirse con facilidad ya que el N_2O_4 es un gas incoloro, en tanto que el NO_2 tiene un color café oscuro que a veces es visible en el aire contaminado. Suponga que se inyecta N_2O_4 en un matraz al vacío. El color café que aparece de inmediato indica que se han formado moléculas de NO_2 . El color se vuelve más intenso a medida que se disocia más N_2O_4 hasta que se logra el equilibrio. Más allá de este punto no hay cambios evidentes de color porque las concentraciones de N_2O_4 y NO_2 permanecen constantes. También es posible alcanzar un estado de equilibrio partiendo de NO_2 puro. En la medida que algunas moléculas de NO_2 se combinan para formar N_2O_4 , el color se desvanece. Otra forma de crear un estado de equilibrio es comenzar con una mezcla de NO_2 y N_2O_4 y seguir el curso de la reacción hasta que el color ya no cambia. Estos estudios demuestran que la reacción anterior sí

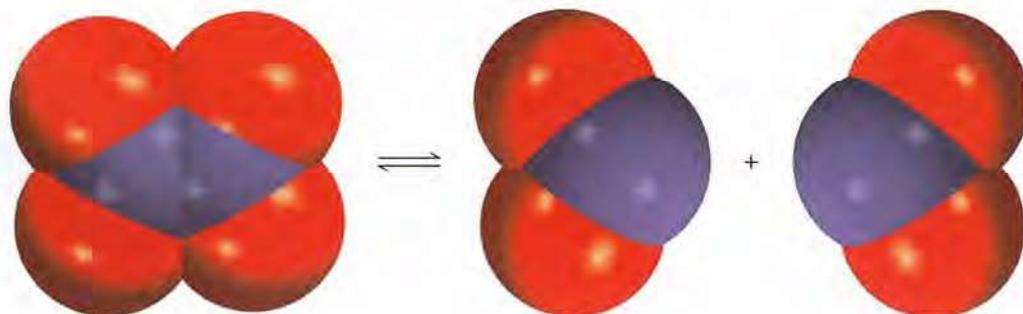


Agua líquida en equilibrio con su vapor en un sistema cerrado a temperatura ambiente.



Gases de NO_2 y N_2O_4 en equilibrio.

Figura 14.1 Reacción reversible entre moléculas de N_2O_4 y NO_2 .



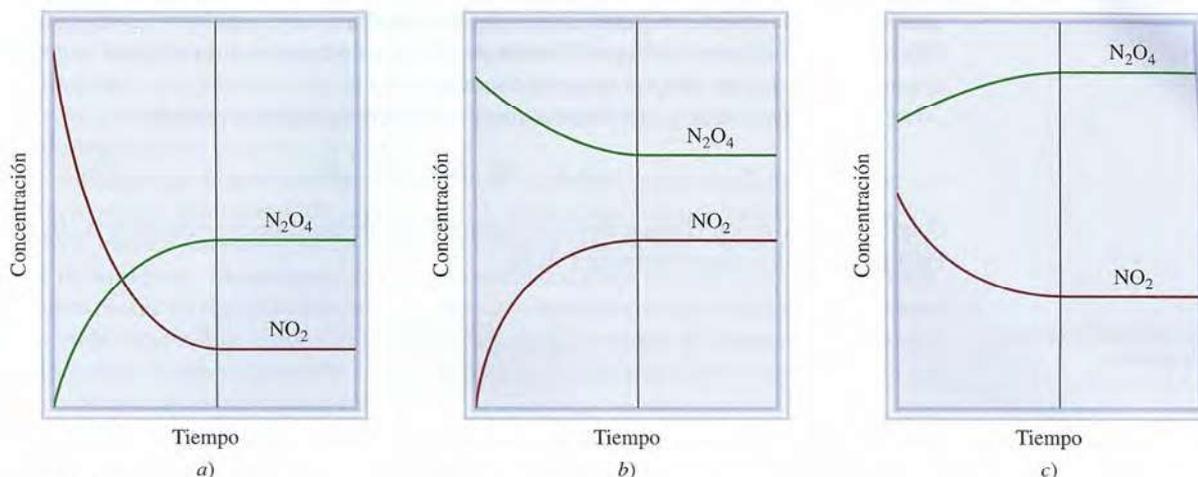


Figura 14.2 Cambio en las concentraciones de NO_2 y N_2O_4 , con el tiempo, en tres situaciones. a) Inicialmente sólo está presente el NO_2 . b) Al principio sólo se halla el N_2O_4 . c) Al inicio está presente una mezcla de NO_2 y N_2O_4 . En cada caso, se establece el equilibrio a la derecha de la línea vertical.

es reversible, ya que un componente puro (N_2O_4 o NO_2) reacciona para formar el otro gas. Es importante tener en cuenta que en el equilibrio no se interrumpen las conversiones de N_2O_4 a NO_2 y de NO_2 a N_2O_4 . El cambio de color ya no se observa porque las dos velocidades son iguales: la remoción de moléculas de NO_2 es tan rápida como su formación, y las moléculas de N_2O_4 se forman a la misma velocidad con la que se disocian. La figura 14.2 resume estas tres condiciones.

La constante de equilibrio

En la tabla 14.1 se muestran algunos datos experimentales para el sistema NO_2 – N_2O_4 a 25°C . Las concentraciones de los gases se expresan en molaridad y se pueden calcular a partir del número de moles de gases presentes al inicio, del número de moles en el equilibrio y del volumen del matraz (en litros). El análisis de los datos en el equilibrio muestra que, aunque la proporción $[\text{NO}_2]/[\text{N}_2\text{O}_4]$ presenta valores dispersos, la magnitud de la relación $[\text{NO}_2]^2/[\text{N}_2\text{O}_4]$ es casi constante, en promedio es 4.63×10^{-3} :

$$K = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} = 4.63 \times 10^{-3} \quad (14.1)$$

TABLA 14.1 El sistema NO_2 – N_2O_4 a 25°C

Concentraciones iniciales (M)		Concentraciones de equilibrio (M)		Relación de las concentraciones de equilibrio	
$[\text{NO}_2]$	$[\text{N}_2\text{O}_4]$	$[\text{NO}_2]$	$[\text{N}_2\text{O}_4]$	$\frac{[\text{NO}_2]}{[\text{N}_2\text{O}_4]}$	$\frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]}$
0.000	0.670	0.0547	0.643	0.0851	4.65×10^{-3}
0.0500	0.446	0.0457	0.448	0.102	4.66×10^{-3}
0.0300	0.500	0.0475	0.491	0.0967	4.60×10^{-3}
0.0400	0.600	0.0523	0.594	0.0880	4.60×10^{-3}
0.200	0.000	0.0204	0.0898	0.227	4.63×10^{-3}

donde K es una constante para la reacción en equilibrio $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$ a 25°C . Observe que el exponente 2 para el valor de $[\text{NO}_2]$ en esta expresión es igual al coeficiente estequiométrico de NO_2 en la reacción reversible.

Este proceso puede generalizarse con la siguiente reacción reversible:



donde a , b , c y d son coeficientes estequiométricos de las especies reactivas A, B, C y D. Para la reacción a una temperatura dada:

$$K = \frac{[\text{C}]^c [\text{D}]^d}{[\text{A}]^a [\text{B}]^b} \quad (14.2)$$

En esta ecuación se deben utilizar las concentraciones de equilibrio.

donde K es la **constante de equilibrio**. La ecuación (14.2) es la expresión matemática de la **ley de acción de masas**, propuesta por los químicos noruegos Cato Guldberg¹ y Peter Waage,² en 1864. Esta ley establece que *para una reacción reversible en equilibrio y a una temperatura constante, una relación determinada de concentraciones de reactivos y productos tiene un valor constante K (la constante de equilibrio)*. Observe que aunque las concentraciones pueden variar, el valor de K para una reacción dada permanece constante, siempre y cuando la reacción esté en equilibrio y la temperatura no cambie. La validez de la ecuación (14.2) y de la ley de acción de masas quedó establecida al estudiar muchas reacciones reversibles.

Por consiguiente, la constante de equilibrio se define mediante un *cociente*, cuyo numerador se obtiene multiplicando las concentraciones de equilibrio de los *productos*, cada una de las cuales está elevada a una potencia igual a su coeficiente estequiométrico en la ecuación balanceada. El denominador se obtiene aplicando este mismo procedimiento para las concentraciones de equilibrio de los *reactivos*. La magnitud de la constante de equilibrio indica si una reacción en equilibrio es favorable a los productos o a los reactivos. Si K es mucho mayor que 1 (es decir, $K \gg 1$), el equilibrio se desplazará hacia la derecha y favorecerá a los productos. Por lo contrario, si la constante de equilibrio es mucho menor que 1 (es decir, $K \ll 1$), el equilibrio se desplazará a la izquierda y favorecerá a los reactivos (figura 14.3). En este contexto, cualquier número superior a 10 se considera que es mucho mayor que 1, y un número menor que 0.1 significa que es mucho menor que 1.

Aunque el uso de los términos “reactivos” y “productos” pudiera resultar confuso porque una sustancia que es un reactivo en la reacción directa, también es un producto de la reacción inversa, esta terminología es consecuente con la convención de que las sustancias escritas al lado izquierdo de las flechas de equilibrio se consideran como “reactivos” y las que están al lado derecho como “productos”.

Los signos \gg y \ll significan “mucho mayor que” y “mucho menor que”, respectivamente.

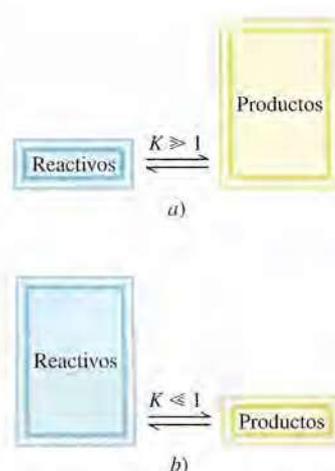


Figura 14.3 a) En el equilibrio hay más productos que reactivos, y se dice que el equilibrio se desplaza hacia la derecha. b) En la situación contraria, cuando hay más reactivos que productos, se dice que el equilibrio se desplaza hacia la izquierda.

14.2 Escritura de las expresiones de las constantes de equilibrio

El concepto de constantes de equilibrio es fundamental en química. Como se verá en breve, las constantes de equilibrio son la clave para resolver muchos tipos de problemas de estequiometría de sistemas en equilibrio. Por ejemplo, un químico industrial que desea obtener el máximo rendimiento de ácido sulfúrico, debe tener un conocimiento claro de las constantes de equilibrio de todas las etapas del proceso, desde la oxidación del azufre has-

¹ Cato Maximilian Guldberg (1836-1902). Químico y matemático noruego. Guldberg realizó su investigación principalmente en el área de la termodinámica.

² Peter Waage (1833-1900). Químico noruego. Como su colega, Guldberg, la investigación de Waage se centró principalmente en el área de la termodinámica.

ta la formación del producto final. Un médico especialista en casos clínicos de alteraciones en el balance ácido-base necesita conocer las constantes de equilibrio de ácidos y bases débiles. Asimismo, un conocimiento de las constantes de equilibrio de ciertas reacciones en fase gaseosa ayudará a los químicos especialistas en la atmósfera a entender mejor el proceso de destrucción del ozono en la estratosfera.

Para emplear las constantes de equilibrio es necesario expresarlas en términos de concentraciones de reactivos y de productos. La única guía con que se cuenta es la ley de acción de masas [ecuación (14.2)], que es la fórmula general para encontrar las concentraciones de equilibrio. Sin embargo, como las concentraciones de reactivos y de productos se pueden expresar en distintas unidades, y dado que las especies que reaccionan no siempre están en la misma fase, es probable que haya más de un modo de expresar la constante de equilibrio para la misma reacción. Para comenzar, se analizarán reacciones en las que los reactivos y productos están en la misma fase.

Equilibrios homogéneos

El término *equilibrio homogéneo* se aplica a las reacciones en las que *todas las especies reactivas se encuentran en la misma fase*. La disociación del N_2O_4 es un ejemplo de equilibrio homogéneo en fase gaseosa. La constante de equilibrio, como se presenta en la ecuación (14.1), es

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

Observe que el subíndice en K_c indica que las concentraciones de las especies reactivas se expresan en molaridad o moles por litro. Las concentraciones de reactivos y productos en las reacciones de gases también se pueden expresar en términos de sus presiones parciales. De la ecuación (5.8) se deduce que a una temperatura constante, la presión P de un gas está en relación directa con la concentración en mol/L del gas; es decir, $P = (n/V)RT$. Así, la constante para el proceso en equilibrio,



se expresa como

$$K_p = \frac{P_{NO_2}^2}{P_{N_2O_4}} \quad (14.3)$$

donde P_{NO_2} y $P_{N_2O_4}$ son las presiones parciales de equilibrio (en atm) de NO_2 y N_2O_4 , respectivamente. El subíndice en K_p indica que las concentraciones en el equilibrio están expresadas en términos de presiones.

Por lo general, K_c no es igual que K_p debido a que las presiones parciales de reactivos y productos no son iguales a sus concentraciones molares. Es posible deducir una relación simple entre K_c y K_p como sigue. Suponga el siguiente equilibrio en fase gaseosa:



donde a y b son los coeficientes estequiométricos. La constante de equilibrio K_c está dada por

$$K_c = \frac{[B]^b}{[A]^a}$$

y la expresión para K_p es

$$K_p = \frac{P_B^b}{P_A^a}$$

donde P_A y P_B son las presiones parciales de A y B. Si se supone un comportamiento de gas ideal,

$$P_A V = n_A RT$$

$$P_A = \frac{n_A RT}{V}$$

donde V es el volumen del recipiente en litros. Asimismo,

$$P_B V = n_B RT$$

$$P_B = \frac{n_B RT}{V}$$

Al sustituir estas relaciones en la expresión para K_p , se obtiene

$$K_p = \frac{\left(\frac{n_B RT}{V}\right)^b}{\left(\frac{n_A RT}{V}\right)^a} = \frac{\left(\frac{n_B}{V}\right)^b}{\left(\frac{n_A}{V}\right)^a} (RT)^{b-a}$$

Ahora, tanto n_A/V como n_B/V tienen unidades de mol/L y se pueden sustituir por $[A]$ y $[B]$, de modo que

$$K_p = \frac{[B]^b}{[A]^a} (RT)^{\Delta n}$$

$$= K_c (RT)^{\Delta n} \quad (14.4)$$

donde

$$\Delta n = b - a$$

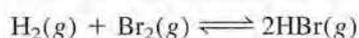
= moles de productos gaseosos – moles de reactivos gaseosos

Como las presiones suelen expresarse en atm, la constante de los gases R es 0.0821 L · atm/K · mol, y la expresión que relaciona K_p y K_c es

$$K_p = K_c (0.0821T)^{\Delta n} \quad (14.5)$$

Para utilizar esta ecuación, las presiones en K_c deben expresarse en atm.

En general, $K_p \neq K_c$, excepto en el caso especial en el que $\Delta n = 0$, como en la mezcla en equilibrio de hidrógeno molecular, bromo molecular y bromuro de hidrógeno:



En este caso, la ecuación (14.5) se escribe como

$$K_p = K_c (0.0821T)^0$$

$$= K_c$$

Cualquier número elevado a la potencia 0 es igual a 1.

La ionización del ácido acético (CH_3COOH) en agua es otro ejemplo de un equilibrio homogéneo:



La constante de equilibrio es

$$K_c' = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{H}_2\text{O}]}$$

(Aquí se usa la prima de K_c para distinguirla de la forma final de la constante de equilibrio que se obtiene después.) En 1 L, o 1 000 g de agua, existen 1 000 g/(18.02 g/mol), o 55.5 moles de agua. En consecuencia, la "concentración" de agua, o $[\text{H}_2\text{O}]$, es 55.5 mol/L, o 55.5 M. Ésta es una cantidad grande en comparación con la concentración de otras especies presentes en disolución (por lo general 1 M o menores), y se supone que no cambia en forma apreciable durante el transcurso de una reacción. Así, la magnitud $[\text{H}_2\text{O}]$ se considera como una constante y la constante de equilibrio se reduce a

$$K_c = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

donde

$$K_c = K'_c[\text{H}_2\text{O}]$$

Constante de equilibrio y unidades

Observe que en general en la expresión de la constante de equilibrio no se incluyen unidades. En termodinámica, K se define en términos de *actividades* en vez de concentraciones. Para un sistema ideal, la actividad de una sustancia es la proporción de su concentración (o presión parcial) en relación con un valor estándar, el cual es 1 M (o 1 atm). Este procedimiento elimina todas las unidades pero no modifica la magnitud de la concentración o de la presión. En consecuencia, K no tiene unidades. Este procedimiento se aplicará también en los equilibrios ácido-base y en los equilibrios de solubilidad (capítulos 15 y 16).

Los ejemplos 14.1 a 14.3 muestran el procedimiento para escribir expresiones de constante de equilibrio y para calcular el valor de ésta y de las concentraciones en el equilibrio.

Para sistemas no ideales, las actividades no son exactamente iguales a las concentraciones, desde el punto de vista numérico. En algunos casos, las diferencias pueden ser apreciables. A menos que se señale lo contrario, en este libro se manejarán todos los sistemas como ideales.

Ejemplo 14.1

Escriba las expresiones para K_c y K_p , según sea el caso, para las siguientes reacciones reversibles en equilibrio:

- $\text{HF}(ac) + \text{H}_2\text{O}(l) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(ac) + \text{F}^-(ac)$
- $2\text{NO}(g) + \text{O}_2(g) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(g)$
- $\text{CH}_3\text{COOH}(ac) + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(ac) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5(ac) + \text{H}_2\text{O}(l)$

Estrategia Tome en cuenta que: 1) la expresión K_p se aplica sólo a reacciones entre gases y 2) la concentración del disolvente (por lo general, agua) no aparece en la expresión de la constante de equilibrio.

Solución a) Como en esta reacción no hay gases presentes, K_p no se aplica y sólo se tiene K_c .

$$K'_c = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{F}^-]}{[\text{HF}][\text{H}_2\text{O}]}$$

El HF es un ácido débil, de modo que la cantidad de agua que se consume en la ionización del ácido es despreciable comparada con la cantidad de agua presente como disolvente. Por lo tanto, la expresión de la constante de equilibrio se reduce a

$$K_c = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{F}^-]}{[\text{HF}]}$$

b)

$$K_c = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{NO}]^2[\text{O}_2]} \quad K_p = \frac{P_{\text{NO}_2}^2}{P_{\text{NO}}^2 P_{\text{O}_2}}$$

(continúa)

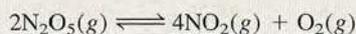
c) La constante de equilibrio K'_c está dada por:

$$K'_c = \frac{[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]}$$

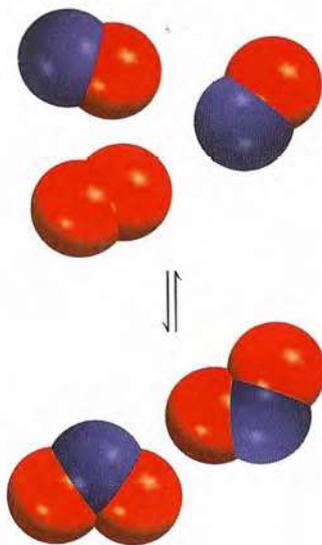
Como el agua formada en la reacción es despreciable comparada con el agua presente como disolvente, su concentración no cambia, y la nueva constante de equilibrio se expresa como

$$K_c = \frac{[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]}$$

Ejercicio de práctica Escriba las expresiones para K_c y K_p para la descomposición del pentóxido de dinitrógeno:



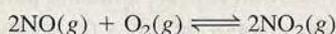
Problemas similares. 14.7, 14.8.



Problema similar: 14.16.

Ejemplo 14.2

Se ha estudiado el siguiente proceso en equilibrio a 230°C:



En un experimento se encontró que las concentraciones de equilibrio de las especies reactivas son $[\text{NO}] = 0.0542 \text{ M}$, $[\text{O}_2] = 0.127 \text{ M}$ y $[\text{NO}_2] = 15.5 \text{ M}$. Calcule la constante de equilibrio (K_c) de la reacción a esta temperatura.

Estrategia Las concentraciones proporcionadas son concentraciones de equilibrio. Tienen unidades de mol/L, de manera que se puede calcular la constante de equilibrio (K_c) mediante la ley de acción de masas [ecuación (14.2)].

Solución La constante de equilibrio está dada por

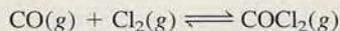
$$K_c = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{NO}]^2[\text{O}_2]}$$

Si se sustituyen los valores de concentración, se encuentra que

$$K_c = \frac{(15.5)^2}{(0.0542)^2(0.127)} = 6.44 \times 10^5$$

Verificación Observe que K_c no tiene unidades. Asimismo, la gran magnitud de K_c es congruente con la alta concentración del producto (NO_2) comparada con las concentraciones de los reactivos (NO y O_2).

Ejercicio de práctica El cloruro de carbonilo (COCl_2), también llamado fosgeno, se utilizó en la Primera Guerra Mundial como gas venenoso. Las concentraciones de equilibrio a 74°C para la reacción entre monóxido de carbono y cloro molecular que produce cloruro de carbonilo



son $[\text{CO}] = 1.2 \times 10^{-2} \text{ M}$, $[\text{Cl}_2] = 0.054 \text{ M}$ y $[\text{COCl}_2] = 0.14 \text{ M}$. Calcule la constante de equilibrio (K_c).

Ejemplo 14.3

La constante de equilibrio K_p obtenida para la descomposición del pentacloruro de fósforo en tricloruro de fósforo y cloro molecular



es de 1.05 a 250°C. Si las presiones parciales en el equilibrio de PCl_5 y PCl_3 son 0.875 atm y 0.463 atm, respectivamente, ¿cuál es la presión parcial de equilibrio del Cl_2 a esta temperatura?

Estrategia Las concentraciones de los gases reactivos están dadas en atm, de manera que se puede expresar la constante de equilibrio en K_p . A partir del valor conocido de K_p y de las presiones en el equilibrio de PCl_3 y PCl_5 , es posible encontrar el valor de P_{Cl_2} .

Solución Primero, se expresa K_p en términos de las presiones parciales de las especies reactivas.

$$K_p = \frac{P_{\text{PCl}_3} P_{\text{Cl}_2}}{P_{\text{PCl}_5}}$$

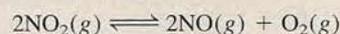
Se sustituyen las presiones parciales conocidas y se tiene

$$1.05 = \frac{(0.463)(P_{\text{Cl}_2})}{(0.875)}$$

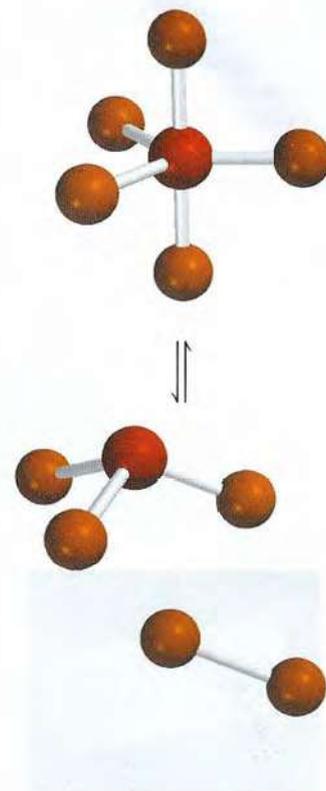
$$\text{o} \quad P_{\text{Cl}_2} = \frac{(1.05)(0.875)}{(0.463)} = \mathbf{1.98 \text{ atm}}$$

Verificación Observe que se ha añadido atm como unidad para P_{Cl_2} .

Ejercicio de práctica La constante de equilibrio K_p para la reacción



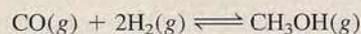
es de 158 a 1 000 K. Calcule P_{O_2} si $P_{\text{NO}_2} = 0.400$ atm y $P_{\text{NO}} = 0.270$ atm.



Problema similar. 14.19.

Ejemplo 14.4

El metanol (CH_3OH) se elabora industrialmente mediante la reacción



La constante de equilibrio (K_c) para la reacción es 10.5 a 220°C. ¿Cuál es el valor de K_p a esta temperatura?

Estrategia La relación entre K_c y K_p está dada por la ecuación (14.5). ¿Cuál es el cambio en el número de moles de gases que se ha presentado de los reactivos al producto? Recuerde que

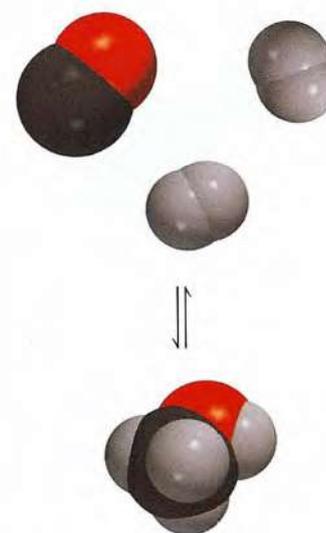
$$\Delta n = \text{moles de productos gaseosos} - \text{moles de reactivos gaseosos}$$

¿Qué unidad de temperatura se debe utilizar?

Solución La relación entre K_c y K_p es

$$K_p = K_c(0.0821T)^{\Delta n}$$

(continúa)

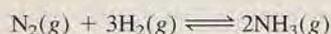


Debido a que $T = 273 + 220 = 493 \text{ K}$ y $\Delta n = 1 - 3 = -2$, se tiene

$$K_p = (10.5)(0.0821 \times 493)^{-2} \\ = 6.41 \times 10^{-3}$$

Verificación Observe que K_p , al igual que K_c , es una cantidad adimensional. Este ejemplo muestra que se puede obtener un valor diferente de la constante de equilibrio para la misma reacción, dependiendo de que la concentración se exprese en moles por litro o en atmósferas.

Ejercicio de práctica Para la reacción



K_p es 4.3×10^{-4} a 375°C . Calcule K_c para la reacción.

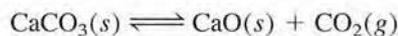
Problemas similares. 14.17, 14.21.



El mineral calcita está compuesto por carbonato de calcio, como el yeso y el mármol.

Equilibrios heterogéneos

Como es de esperar, una *reacción reversible en la que intervienen reactivos y productos en distintas fases conduce a un equilibrio heterogéneo*. Por ejemplo, cuando el carbonato de calcio se calienta en un recipiente cerrado, se establece el siguiente equilibrio:



Los dos sólidos y el gas constituyen tres fases distintas. La constante de equilibrio se puede expresar como

$$K'_c = \frac{[\text{CaO}][\text{CO}_2]}{[\text{CaCO}_3]} \quad (14.6)$$

(De nuevo, la prima para K_c sirve para distinguirla de la forma final de la constante de equilibrio que se obtiene más adelante.) Sin embargo, la “concentración” de un sólido, igual que su densidad, es una propiedad intensiva y no depende de la cantidad de sustancia presente. Por ejemplo, la “concentración molar” del cobre (densidad = 8.96 g/cm^3) a 20°C es la misma para 1 gramo o 1 tonelada del metal:

$$[\text{Cu}] = \frac{8.96 \text{ g}}{1 \text{ cm}^3} \times \frac{1 \text{ mol}}{63.55 \text{ g}} = 0.141 \text{ mol/cm}^3 = 141 \text{ mol/L}$$

Por esta razón, los términos $[\text{CaCO}_3]$ y $[\text{CaO}]$ son en sí mismos constantes y se pueden combinar con la constante de equilibrio. En esta forma, la ecuación (14.6) se simplifica así

$$\frac{[\text{CaCO}_3]}{[\text{CaO}]} K'_c = K_c = [\text{CO}_2] \quad (14.7)$$

donde K_c , la “nueva” constante de equilibrio, queda expresada en términos de una sola concentración, la de CO_2 . Observe que el valor de K_c no depende de la cantidad de CaCO_3 y CaO presentes, siempre y cuando algo de cada uno de éstos se encuentre en el equilibrio (figura 14.4).

Esta situación se puede simplificar si se reemplazan las concentraciones con las actividades. En termodinámica, la actividad de un sólido puro es 1. Por lo tanto, los términos de concentración tanto para CaCO_3 como para CaO son la unidad, y con base en la ecuación de equilibrio anterior se puede escribir $K_c = [\text{CO}_2]$. De manera similar, la actividad de un líquido puro también es igual a 1. Así, si un reactivo o producto es líquido, puede omitirse en la expresión de la constante de equilibrio.

<http://librosolucionarios.net>

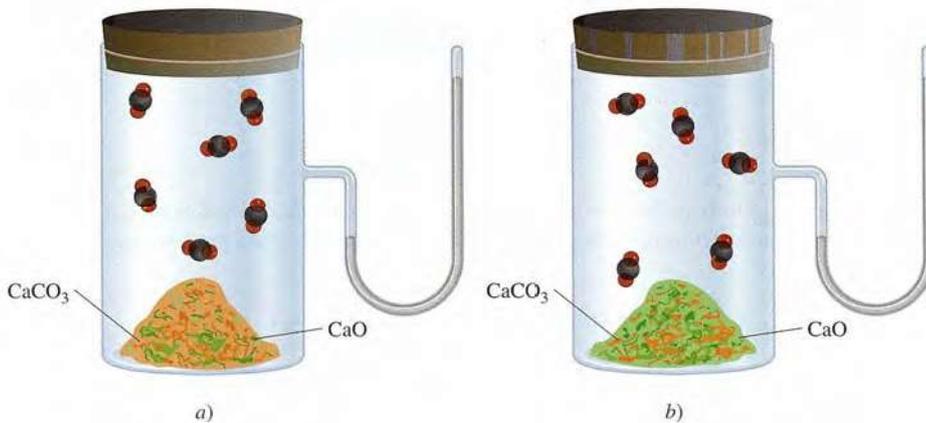


Figura 14.4 En a) y b) la presión de equilibrio del CO_2 es la misma a la misma temperatura, sin importar la presencia de cantidades diferentes de CaCO_3 y CaO .

De forma alternativa, la constante de equilibrio también se expresa como

$$K_P = P_{\text{CO}_2} \quad (14.8)$$

En este caso, la magnitud de la constante de equilibrio es igual a la presión del gas CO_2 , una magnitud fácil de medir.

Ejemplo 14.5

Escriba las expresiones de las constantes de equilibrio K_c y K_p que correspondan a cada uno de los siguientes sistemas heterogéneos:

- $(\text{NH}_4)_2\text{Se}(s) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(g) + \text{H}_2\text{Se}(g)$
- $\text{AgCl}(s) \rightleftharpoons \text{Ag}^+(ac) + \text{Cl}^-(ac)$
- $\text{P}_4(s) + 6\text{Cl}_2(g) \rightleftharpoons 4\text{PCl}_3(l)$

Estrategia Se omite cualquier sólido puro o líquido puro en cualquier expresión de la constante de equilibrio debido a que sus respectivas actividades son igual a 1.

Solución a) Como $(\text{NH}_4)_2\text{Se}$ es un sólido, la constante K_c de equilibrio está dada por

$$K_c = [\text{NH}_3]^2[\text{H}_2\text{Se}]$$

Como alternativa, se puede expresar la constante K_c de equilibrio K_p en términos de las presiones parciales de NH_3 y H_2Se :

$$K_P = P_{\text{NH}_3}^2 P_{\text{H}_2\text{Se}}$$

b) Aquí AgCl es un sólido, así que la constante de equilibrio está dada por

$$K_c = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$$

Dado que no hay gases presentes, no hay expresión de K_p .

c) Se puede observar que P_4 es un sólido y PCl_3 es un líquido, por lo que ninguno aparece en la expresión de la constante de equilibrio. Por lo tanto, el valor de K_c está dado por

$$K_c = \frac{1}{[\text{Cl}_2]^6}$$

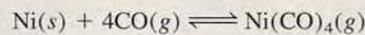
(continúa)

Problema similar: 14.8.

Como alternativa, se puede expresar la constante de equilibrio en términos de la presión de Cl_2 :

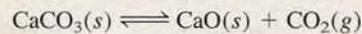
$$K_p = \frac{1}{P_{\text{Cl}_2}^6}$$

Ejercicio de práctica Escriba las expresiones de la constante de equilibrio K_c y K_p para la reacción que forma tetracarbonilo de níquel, un compuesto empleado para separar níquel de otras impurezas:



Ejemplo 14.6

En el siguiente equilibrio heterogéneo



La presión de CO_2 es de 0.236 atm a 800°C . Calcule: a) K_p y b) K_c para la reacción a esta temperatura.

Estrategia Dado que los sólidos puros no aparecen en la expresión de la constante de equilibrio, la relación entre K_c y K_p está dada por la ecuación (14.5)

Solución a) Usando la ecuación (14.8) se escribe

$$\begin{aligned} K_p &= P_{\text{CO}_2} \\ &= 0.236 \end{aligned}$$

b) A partir de la ecuación (14.5), se sabe que

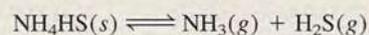
$$K_p = K_c(0.0821T)^{\Delta n}$$

En este caso, $T = 800 + 273 = 1073 \text{ K}$ y $\Delta n = 1$, así que al sustituir estos valores en la ecuación se obtiene

$$\begin{aligned} 0.236 &= K_c(0.0821 \times 1073) \\ K_c &= 2.68 \times 10^{-3} \end{aligned}$$

Problema similar: 14.22.

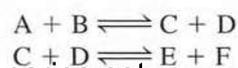
Ejercicio de práctica Considere el siguiente equilibrio a 395 K:



La presión parcial de cada gas es de 0.265 atm. Calcule las magnitudes de K_p y K_c para la reacción.

Equilibrios múltiples

Las reacciones estudiadas hasta ahora son relativamente simples. Sin embargo, existen sistemas en equilibrio más complicados en los que las moléculas del producto de un equilibrio participan en un segundo proceso en equilibrio:



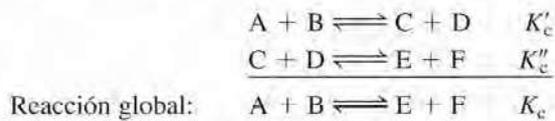
Los productos C y D, formados en la primera reacción, reaccionan a su vez para formar los productos E y F. En el equilibrio es posible expresar por separado dos constantes de equilibrio:

$$K'_c = \frac{[C][D]}{[A][B]}$$

y

$$K''_c = \frac{[E][F]}{[C][D]}$$

La reacción global está dada por la suma de las dos reacciones



y la constante de equilibrio K_c para esta reacción global es

$$K_c = \frac{[E][F]}{[A][B]}$$

Es posible obtener esta misma expresión al multiplicar las constantes K'_c y K''_c .

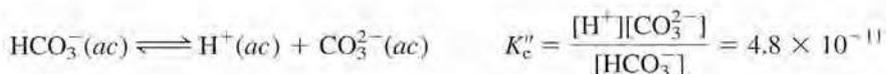
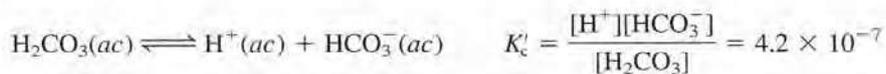
$$K'_c K''_c = \frac{[C][D]}{[A][B]} \times \frac{[E][F]}{[C][D]} = \frac{[E][F]}{[A][B]}$$

Por lo tanto,

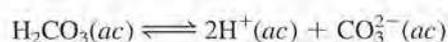
$$K_c = K'_c K''_c \quad (14.9)$$

Ahora, es posible hacer un importante enunciado para los 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.*

La ionización de los ácidos dipróticos en disolución acuosa es uno de los numerosos ejemplos conocidos de equilibrios múltiples. Para la disociación del ácido carbónico (H_2CO_3) a 25°C se han determinado las siguientes constantes de equilibrio:



La reacción global es la suma de estas dos reacciones



y la correspondiente constante de equilibrio está dada por

$$K_c = \frac{[\text{H}^+]^2[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}$$

Empleando la ecuación (14.9) se llega a

$$\begin{aligned} K_c &= K'_c K''_c \\ &= (4.2 \times 10^{-7})(4.8 \times 10^{-11}) \\ &= 2.0 \times 10^{-17} \end{aligned}$$

La representación de K y la ecuación de equilibrio

Antes de concluir esta sección, se examinarán dos reglas importantes para escribir las constantes de equilibrio:

El inverso de x es $1/x$.

1. Cuando la ecuación de una reacción reversible se escribe en dirección opuesta, la constante de equilibrio es el inverso de la constante de equilibrio original. Así, si el equilibrio $\text{NO}_2-\text{N}_2\text{O}_4$ se escribe como



entonces, a 25°C

$$K_c = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} = 4.63 \times 10^{-3}$$

Sin embargo, también es correcto representar el equilibrio como

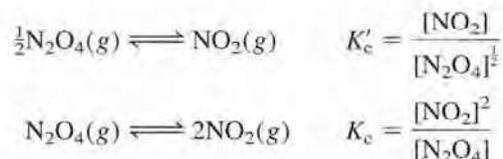


y la constante de equilibrio está dada ahora por

$$K'_c = \frac{[\text{N}_2\text{O}_4]}{[\text{NO}_2]^2} = \frac{1}{K_c} = \frac{1}{4.63 \times 10^{-3}} = 216$$

Como se observa, $K_c = 1/K'_c$ o $K_c K'_c = 1.00$. Tanto K_c como K'_c son constantes de equilibrio válidas, pero no tiene sentido decir que la constante de equilibrio para el sistema $\text{NO}_2-\text{N}_2\text{O}_4$ es 4.63×10^{-3} o 216 si no se especifica cómo está escrita la ecuación de equilibrio.

2. El valor de K también depende de cómo está balanceada la ecuación de equilibrio. Al examinar los exponentes en las siguientes expresiones que describen el mismo equilibrio:



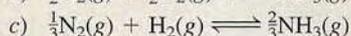
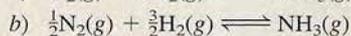
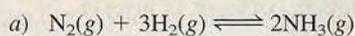
es claro que $K'_c = \sqrt{K_c}$. En la tabla 14.1 se encuentra que $K_c = 4.63 \times 10^{-3}$; por lo tanto, $K'_c = 0.0680$.

De acuerdo con la ley de acción de masas, cada término de concentración en la expresión de la constante de equilibrio está elevado a una potencia igual a su coeficiente estequiométrico. Por lo tanto, si se duplica una ecuación química, la constante de equilibrio correspondiente será el cuadrado de su valor original; si se triplica la ecuación, la constante de equilibrio será el cubo del valor original, y así sucesivamente. El ejemplo del sistema $\text{NO}_2-\text{N}_2\text{O}_4$ muestra una vez más que es preciso escribir la ecuación química cuando se da el valor numérico de una constante de equilibrio.

El ejemplo 14.7 trata sobre la relación entre las constantes de equilibrio de ecuaciones balanceadas de distinta manera, pero que describen la misma reacción.

Ejemplo 14.7

La reacción en la que se produce amoníaco se puede escribir de varias formas:



Escriba la expresión de la constante de equilibrio para cada ecuación. (Expresar las concentraciones de las especies reactivas en mol/L.)

d) ¿Cómo se relacionan entre sí las constantes de equilibrio?

Estrategia Se proporcionan tres diferentes expresiones para el mismo sistema reactivo. Recuerde que la expresión de la constante de equilibrio depende de cómo se ha hecho el balance de la ecuación; es decir, de los coeficientes estequiométricos empleados en la ecuación.

Solución

$$a) K_a = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3}$$

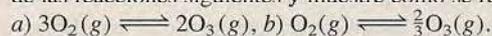
$$b) K_b = \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{N}_2]^{1/2}[\text{H}_2]^{3/2}}$$

$$c) K_c = \frac{[\text{NH}_3]^{3/2}}{[\text{N}_2]^{1/3}[\text{H}_2]}$$

$$d) \begin{aligned} K_a &= K_b^2 \\ K_a &= K_c^3 \\ K_b^2 &= K_c^3 \quad \text{o} \quad K_b = K_c^{3/2} \end{aligned}$$

Problema similar: 14.20.

Ejercicio de práctica Escriba la expresión de la constante de equilibrio (K_c) para cada una de las reacciones siguientes y muestre cómo se relacionan entre sí:



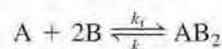
Resumen de las reglas para escribir las expresiones de las constantes de equilibrio

1. Las concentraciones de las especies reactivas en fase condensada se expresan en mol/L; en la fase gaseosa, las concentraciones se pueden expresar en mol/L o en atm. K_c se relaciona con K_p mediante una ecuación simple [ecuación (14.5)].
2. Las concentraciones de los sólidos puros, líquidos puros (en equilibrios heterogéneos) y los disolventes (en equilibrios homogéneos) no aparecen en las expresiones de la constante de equilibrio.
3. La constante de equilibrio (K_c o K_p) es una cantidad adimensional.
4. Al señalar un valor para la constante de equilibrio, es necesario especificar la ecuación balanceada y la temperatura.
5. Si una reacción representa 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.

14.3 Relación entre cinética química y equilibrio químico

La magnitud de K , que se definió en la ecuación (14.2), es constante a una temperatura dada y no depende de las variaciones de cada una de las concentraciones de equilibrio (repare la tabla 14.1). Este hecho se entiende si se examina la cinética de las reacciones químicas y al mismo tiempo se tiene una idea más clara de los procesos de equilibrio.

Suponga que la siguiente reacción reversible se lleva a cabo por un mecanismo que consta de un solo *paso elemental*, tanto en la dirección directa como en la inversa:



La velocidad directa está dada por

$$\text{velocidad}_f = k_f[A][B]^2$$

y la velocidad de la reacción inversa está dada por

$$\text{velocidad}_r = k_r[AB_2]$$

donde k_f y k_r son las constantes de velocidad para las reacciones en sentido directo e inverso, respectivamente. En el equilibrio, cuando ya no se producen cambios netos, las dos velocidades deberán ser iguales:

$$\text{velocidad}_f = \text{velocidad}_r$$

o

$$k_f[A][B]^2 = k_r[AB_2]$$

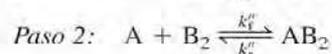
$$\frac{k_f}{k_r} = \frac{[AB_2]}{[A][B]^2}$$

Debido a que k_f y k_r son constantes a una temperatura dada, su cociente también es una constante, y es igual a la constante de equilibrio K_c .

$$\frac{k_f}{k_r} = K_c = \frac{[AB_2]}{[A][B]^2}$$

Así, K_c siempre es una constante y no depende de las concentraciones en el equilibrio de las especies reactivas porque siempre es igual a k_f/k_r , el cociente de dos cantidades que en sí mismas son constantes a una temperatura dada. Como las constantes de velocidad sí dependen de la temperatura [vea la ecuación (13.11)], se deduce que la constante de equilibrio debe cambiar también con la temperatura.

Suponga ahora que la misma reacción transcurre en más de un paso elemental. Suponga que ocurre por un mecanismo de dos pasos del siguiente modo:



Éste es un ejemplo de equilibrios múltiples como los que se describieron en la sección 14.2. Las expresiones para las constantes de equilibrio correspondientes son:

$$K' = \frac{k'_f}{k'_r} = \frac{[B_2]}{[B]^2} \quad (14.10)$$

$$K'' = \frac{k_f''}{k_r''} = \frac{[AB_2]}{[A][B_2]} \quad (14.11)$$

Al multiplicar las ecuaciones (14.10) y (14.11), se obtiene

$$K'K'' = \frac{[B_2][AB_2]}{[B]^2[A][B_2]} = \frac{[AB_2]}{[A][B]^2}$$

Para la reacción global, se escribe

$$K_c = \frac{[AB_2]}{[A][B]^2} = K'K''$$

Debido a que K' y K'' son constantes, K_c también es una constante. Este resultado lleva a generalizar el tratamiento de la reacción



Sin importar el hecho de que esta reacción se lleve a cabo por un mecanismo de uno o varios pasos, la expresión de la constante de equilibrio se puede escribir de acuerdo con la ley de acción de masas que se mostró en la ecuación (14.2):

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

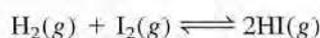
En resumen, desde el punto de vista de la cinética química, se puede observar que la constante de equilibrio de una reacción se expresa como una relación de las constantes de velocidad de las reacciones directa e inversa. Este análisis explica por qué la constante de equilibrio es una constante y por qué su valor cambia con la temperatura.

14.4 ¿Qué información proporciona la constante de equilibrio?

Se ha visto que la constante de equilibrio para una reacción dada se calcula a partir de las concentraciones de equilibrio conocidas. Cuando ya se conoce el valor de la constante de equilibrio, se usa la ecuación (14.2) para calcular las concentraciones de equilibrio desconocidas. Cabe recordar que la constante de equilibrio tiene un valor constante sólo si la temperatura no cambia. En general, la constante de equilibrio ayuda a predecir la dirección en la que procederá una mezcla de reacción para lograr el equilibrio y también permite calcular las concentraciones de reactivos y de productos una vez alcanzado el equilibrio. En esta sección se estudiarán estas aplicaciones de la constante de equilibrio.

Predicción de la dirección de una reacción

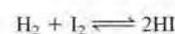
La constante de equilibrio K_c para la reacción en la que se forma yoduro de hidrógeno a partir de hidrógeno y yodo moleculares en fase gaseosa



es 54.3 a 430°C. Suponga que en cierto experimento se colocan 0.243 moles de H_2 , 0.146 moles de I_2 , y 1.98 moles de HI en un recipiente de 1.00 L a 430°C. ¿Habrán una reacción neta en la que se forme más H_2 y I_2 o más HI? Al sustituir las concentraciones iniciales en la expresión de la constante de equilibrio, se obtiene

$$\frac{[HI]_0^2}{[H_2]_0[I_2]_0} = \frac{(1.98)^2}{(0.243)(0.146)} = 111$$

<http://librosolucionarios.net>



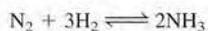
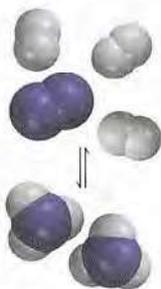
donde el subíndice 0 indica las concentraciones iniciales (antes de que se logre el equilibrio). Como el cociente $[\text{HI}]_0^2/[\text{H}_2]_0[\text{I}_2]_0$ es mayor que K_c , este sistema no está en equilibrio. En consecuencia, parte del HI reaccionará para formar más H_2 e I_2 (con lo cual disminuye el valor del cociente). Así, la reacción neta procederá de derecha a izquierda para alcanzar el equilibrio.

Para las reacciones que no han logrado el equilibrio, como en el caso anterior, *al sustituir las concentraciones iniciales en la expresión de la constante de equilibrio se obtiene un cociente de reacción (Q_c)*, en lugar de la constante de equilibrio. Para determinar en qué dirección procederá la reacción neta para llegar al equilibrio, se comparan los valores de Q_c y K_c . Esto da lugar a tres posibles situaciones:

- $Q_c < K_c$ La relación entre las concentraciones iniciales de productos y de reactivos es muy pequeña. Para alcanzar el equilibrio, los reactivos deben convertirse en productos, y el sistema procede de izquierda a derecha (los reactivos se consumen para formar productos).
- $Q_c = K_c$ Las concentraciones iniciales son concentraciones de equilibrio. El sistema está en equilibrio.
- $Q_c > K_c$ La relación entre las concentraciones iniciales de productos y de reactivos es muy grande. Para alcanzar el equilibrio, los productos deben transformarse en reactivos, de modo que el sistema procede de derecha a izquierda (los productos se consumen y se forman los reactivos) para alcanzar el equilibrio.

En la figura 14.5 se comparan K_c y Q_c .

El ejemplo 14.8 muestra la utilidad de Q_c para determinar la dirección de una reacción neta hacia el equilibrio.



Ejemplo 14.8

Al principio de una reacción, hay 0.249 moles de N_2 , 3.21×10^{-2} moles de H_2 y 6.42×10^{-4} moles de NH_3 en un matraz de 3.50 L a 375°C . Si la constante de equilibrio (K_c) para la reacción



es 1.2 a esta temperatura, determine si el sistema está en equilibrio. Si no es así, prediga en qué dirección procederá la reacción neta.

Estrategia Se proporcionan las cantidades iniciales de gases (en moles) en un recipiente de volumen conocido (en litros), de manera que es posible calcular sus concentraciones molares y por lo tanto el cociente de reacción (Q_c). ¿De qué forma una comparación entre Q_c y K_c permite determinar si el sistema está en equilibrio o, si no lo está, en qué dirección procederá la reacción neta para alcanzar el equilibrio?

Solución Las concentraciones iniciales de las especies reactivas son

$$\begin{aligned} [\text{N}_2]_0 &= \frac{0.249 \text{ mol}}{3.50 \text{ L}} = 0.0711 \text{ M} \\ [\text{H}_2]_0 &= \frac{3.21 \times 10^{-2} \text{ mol}}{3.50 \text{ L}} = 9.17 \times 10^{-3} \text{ M} \\ [\text{NH}_3]_0 &= \frac{6.42 \times 10^{-4} \text{ mol}}{3.50 \text{ L}} = 1.83 \times 10^{-4} \text{ M} \end{aligned}$$

(continúa)



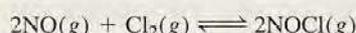
Figura 14.5 La dirección de una reacción reversible para alcanzar el equilibrio depende de las magnitudes relativas de Q_c y K_c . Observe que K_c es una constante a una temperatura determinada, pero Q_c varía de acuerdo con las cantidades relativas de reactivos y productos presentes.

Enseguida se escribe

$$Q_c = \frac{[\text{NH}_3]_0^2}{[\text{N}_2]_0[\text{H}_2]_0^3} = \frac{(1.83 \times 10^{-4})^2}{(0.0711)(9.17 \times 10^{-3})^3} = 0.611$$

Como Q_c es menor que K_c (1.2), el sistema no está en equilibrio. El resultado neto será un aumento en la concentración de NH_3 y una disminución en las concentraciones de N_2 y H_2 . Así, la reacción neta procederá de izquierda a derecha hasta que se alcance el equilibrio.

Ejercicio de práctica La constante de equilibrio (K_c) para la formación de cloruro de nitrosilo, un compuesto de color amarillo naranja, a partir de óxido nítrico y cloro molecular



tiene un valor de 6.5×10^4 a 35°C . En un experimento se mezclan 2.0×10^{-2} moles de NO , 8.3×10^{-3} moles de Cl_2 y 6.8 moles de NOCl en un matraz de 2.0 L. ¿En qué dirección procederá el sistema para alcanzar el equilibrio?

Problemas similares: 14.39, 14.40.

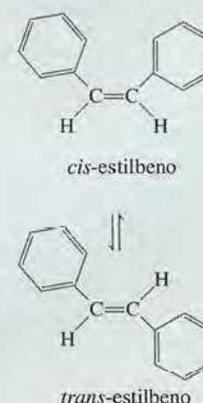


Figura 14.6 Equilibrio entre el *cis*-estilbena y el *trans*-estilbena. Observe que ambas moléculas tienen la misma fórmula molecular ($\text{C}_{14}\text{H}_{12}$) y también los mismos tipos de enlaces. Sin embargo, en el *cis*-estilbena, los anillos de benceno están en un lado del enlace $\text{C}=\text{C}$ y los átomos de H están del otro lado, mientras que los anillos de benceno del *trans*-estilbena (y los átomos de H) se encuentran en posición diagonal a partir del enlace $\text{C}=\text{C}$. Estos compuestos tienen diferentes puntos de fusión y momentos dipolo.

Cálculo de las concentraciones de equilibrio

Si se conoce la constante de equilibrio para una reacción dada, es posible calcular las concentraciones de la mezcla en equilibrio a partir de las concentraciones iniciales. De hecho, es frecuente que sólo se proporcionen las concentraciones iniciales de los reactivos. Considere el siguiente sistema en el que participan dos compuestos orgánicos, *cis*-estilbena y *trans*-estilbena, en un disolvente hidrocarbonado no polar (figura 14.6):



La constante de equilibrio (K_c) para este sistema es 24.0 a 200°C . Suponga que en el inicio sólo está presente *cis*-estilbena en una concentración de 0.850 mol/L. ¿Cómo se calcularían las concentraciones de *cis*- y *trans*-estilbena en el equilibrio? De la estequiometría de la reacción se ve que por cada mol de *cis*-estilbena transformado, se genera un mol de *trans*-estilbena. Sea x la concentración de equilibrio de este último compuesto en mol/L; por lo tanto, la concentración de *cis*-estilbena debe ser $(0.850 - x)$ mol/L. Conviene resumir en una tabla los cambios de concentración de las especies como sigue:

	<i>cis</i> -estilbena	<i>trans</i> -estilbena
Inicial (M):	0.850	0
Cambio (M):	$-x$	$+x$
Equilibrio (M):	$(0.850 - x)$	x

<http://librosolucionarios.net>

El procedimiento para resolver concentraciones de equilibrio algunas veces se conoce como método ICE, acrónimo de Inicial, Cambio y Equilibrio.

Un cambio positivo (+) representa un incremento de la concentración en el equilibrio y un cambio negativo (-) una disminución de esa concentración. A continuación se escribe la expresión de la constante de equilibrio

$$K_c = \frac{[\text{trans-estilbeno}]}{[\text{cis-estilbeno}]}$$

$$24.0 = \frac{x}{0.850 - x}$$

$$x = 0.816 \text{ M}$$

Una vez resuelta x , se calculan las concentraciones de equilibrio de *cis*-estilbeno y *trans*-estilbeno como sigue:

$$[\text{cis-estilbeno}] = (0.850 - 0.816) \text{ M} = 0.034 \text{ M}$$

$$[\text{trans-estilbeno}] = 0.816 \text{ M}$$

Para verificar los resultados, se sustituyen estas concentraciones de equilibrio para calcular K_c .

El método recién descrito para resolver problemas de constantes de equilibrio se puede resumir así:

1. Exprese las concentraciones de equilibrio de todas las especies en términos de las concentraciones iniciales y una sola variable x que representa el cambio de concentración.
2. Escriba la expresión de la constante de equilibrio en términos de las concentraciones de equilibrio. Si se conoce el valor de la constante de equilibrio, despeje y obtenga el valor de x .
3. Una vez conocida x , calcule las concentraciones de equilibrio de todas las especies.

En los ejemplos 14.9 y 14.10 se aplica este procedimiento de tres pasos:

Ejemplo 14.9

Una mezcla de 0.500 moles de H_2 y 0.500 moles de I_2 se coloca en un recipiente de acero inoxidable de 1.00 L a 430°C . La constante de equilibrio K_c para la reacción $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HI}(\text{g})$ es 54.3 a esta temperatura. Calcule las concentraciones de H_2 , I_2 y HI en el equilibrio.

Estrategia Se proporcionan las cantidades iniciales de gases (en moles) en un recipiente de volumen conocido (en litros), de manera que es posible calcular sus concentraciones molares. Como al inicio no estaba presente el HI, el sistema no pudo estar en equilibrio. Por lo tanto, una parte del H_2 reaccionaría con la misma cantidad de I_2 (¿por qué?) para formar HI hasta que el equilibrio se estableciera.

Solución Se aplica el procedimiento anterior para calcular las concentraciones de equilibrio.

Paso 1: La estequiometría de la reacción es 1 mol de H_2 que reacciona con 1 mol de I_2 y produce 2 moles de HI. Sea x la disminución en la concentración (en mol/L) de H_2 e I_2 en el equilibrio. De ahí que la concentración de HI en el equilibrio deba ser $2x$. Los cambios en las concentraciones se resumen como sigue:

	H_2	+	I_2	\rightleftharpoons	2HI
Inicial (M):	0.500		0.500		0.000
Cambio (M):	$-x$		$-x$		$+2x$
Equilibrio (M):	$(0.500 - x)$		$(0.500 - x)$		$2x$

Paso 2: La constante de equilibrio está dada por

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

(continúa)

Al sustituir los valores, se tiene

$$54.3 = \frac{(2x)^2}{(0.500 - x)(0.500 - x)}$$

Se saca la raíz cuadrada de ambos lados de la ecuación para obtener

$$7.37 = \frac{2x}{0.500 - x}$$

$$x = 0.393 \text{ M}$$

Paso 3: Las concentraciones de equilibrio son

$$[\text{H}_2] = (0.500 - 0.393) \text{ M} = 0.107 \text{ M}$$

$$[\text{I}_2] = (0.500 - 0.393) \text{ M} = 0.107 \text{ M}$$

$$[\text{HI}] = 2 \times 0.393 \text{ M} = 0.786 \text{ M}$$

Verificación Conviene verificar las respuestas calculando K_c con estas concentraciones de equilibrio. Recuerde que K_c es una constante para una reacción en particular a determinada temperatura.

Ejercicio de práctica Considere la reacción del ejemplo 14.9. Empezando con una concentración de 0.040 M para HI, calcule las concentraciones de HI, H_2 e I_2 en el equilibrio.

Problema similar: 14.48.

Ejemplo 14.10

Suponga que las concentraciones iniciales de H_2 , I_2 y HI son 0.00623 M , 0.00414 M y 0.0224 M , respectivamente, para la misma reacción y temperatura descritas en el ejemplo 14.9. Calcule las concentraciones en el equilibrio de estas especies.

Estrategia A partir de las concentraciones iniciales es posible calcular el cociente de reacción (Q_c) para ver si el sistema se encuentra en equilibrio o, si no, en qué dirección procederá la reacción neta para lograr el equilibrio. Una comparación entre K_c y Q_c también permite determinar si habrá un consumo en H_2 y I_2 o HI cuando se establezca el equilibrio.

Solución Primero se calcula Q_c como sigue:

$$Q_c = \frac{[\text{HI}]_0^2}{[\text{H}_2]_0[\text{I}_2]_0} = \frac{(0.0224)^2}{(0.00623)(0.00414)} = 19.5$$

Como Q_c (19.5) es menor que K_c (54.3), se concluye que la reacción neta procederá de izquierda a derecha hasta que se alcance el equilibrio (vea figura 14.4); es decir, habrá un consumo de H_2 e I_2 y una ganancia en HI.

Paso 1: Sea x la disminución de la concentración (en mol/L) de H_2 e I_2 en el equilibrio. De la estequiometría de la reacción se deduce que el aumento en la concentración de HI debe ser $2x$. Estos cambios se resumen a continuación

	H_2	+	I_2	\rightleftharpoons	2HI
Inicial (M):	0.00623		0.00414		0.0224
Cambio (M):	$-x$		$-x$		$+2x$
Equilibrio (M):	$(0.00623 - x)$		$(0.00414 - x)$		$(0.0224 + 2x)$

(continúa)

Paso 2: La constante de equilibrio es

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

Se sustituyen los valores y se tiene

$$54.3 = \frac{(0.0224 + 2x)^2}{(0.00623 - x)(0.00414 - x)}$$

No es posible resolver esta ecuación por el método simple de la raíz cuadrada, ya que las concentraciones iniciales de $[\text{H}_2]$ e $[\text{I}_2]$ no son iguales. Por lo tanto, es necesario efectuar primero las multiplicaciones

$$54.3(2.58 \times 10^{-5} - 0.0104x + x^2) = 5.02 \times 10^{-4} + 0.0896x + 4x^2$$

Se agrupan los términos y se tiene

$$50.3x^2 - 0.654x + 8.98 \times 10^{-4} = 0$$

Ésta es una ecuación cuadrática de la forma $ax^2 + bx + c = 0$. La solución para una ecuación cuadrática (vea el apéndice 4) es

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

Los valores de los coeficientes son $a = 50.3$, $b = 0.654$ y $c = 8.98 \times 10^{-4}$, por lo tanto,

$$x = \frac{0.654 \pm \sqrt{(-0.654)^2 - 4(50.3)(8.98 \times 10^{-4})}}{2 \times 50.3}$$

$$x = 0.0114 \text{ M} \quad \text{o} \quad x = 0.00156 \text{ M}$$

La primera solución es físicamente imposible, ya que las cantidades de H_2 y de I_2 que reaccionaron serían superiores a las que estaban presentes al principio. La segunda solución da la respuesta correcta. Observe que al resolver ecuaciones cuadráticas de este tipo, una de las respuestas siempre es físicamente imposible, así que es fácil elegir el valor para x .

Paso 3: En el equilibrio, las concentraciones son

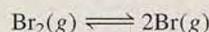
$$[\text{H}_2] = (0.00623 - 0.00156) \text{ M} = 0.00467 \text{ M}$$

$$[\text{I}_2] = (0.00414 - 0.00156) \text{ M} = 0.00258 \text{ M}$$

$$[\text{HI}] = (0.0224 + 2 \times 0.00156) \text{ M} = 0.0255 \text{ M}$$

Verificación Puede verificar las respuestas mediante el cálculo de K_c utilizando las concentraciones de equilibrio. Recuerde que K_c es una constante para una reacción en particular a temperatura determinada.

Ejercicio de práctica A 1280°C la constante de equilibrio (K_c) para la reacción



es 1.1×10^{-3} . Si las concentraciones iniciales son $[\text{Br}_2] = 6.3 \times 10^{-2} \text{ M}$ y $[\text{Br}] = 1.2 \times 10^{-2} \text{ M}$, calcule las concentraciones de estas especies en el equilibrio.

Problema similar: 14.88.

Los ejemplos 14.9 y 14.10 muestran que es posible calcular las concentraciones de todas las especies reactivas en el equilibrio si se conocen la constante de equilibrio y las concentraciones iniciales. Esta información es valiosa cuando se necesita estimar el rendimiento.

miento de una reacción. Por ejemplo, si la reacción entre H_2 e I_2 para formar HI fuera completa, el número de moles de HI formado en el ejemplo 14.9 sería 2×0.500 mol o 1.00 mol. Sin embargo, como el proceso está en equilibrio, la cantidad real de HI formado no sería mayor que 2×0.393 mol o 0.786 mol, un rendimiento de 78.6%.

14.5 Factores que afectan el equilibrio químico

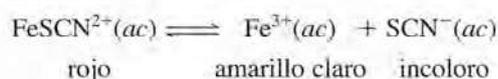
El equilibrio químico representa un balance entre las reacciones directa e inversa. En la mayoría de los casos, este balance es muy delicado. Los cambios en las condiciones experimentales pueden alterar el balance y desplazar la posición del equilibrio para que se forme mayor o menor cantidad de producto deseado. Por ejemplo, cuando se dice que la posición de equilibrio se desplaza a la derecha, significa que la reacción neta ahora va de izquierda a derecha. Las variables que se pueden controlar en forma experimental son la concentración, presión, volumen y temperatura. En esta sección se estudiará cómo influye cada una de estas variables en el sistema de reacción en equilibrio; asimismo, se analizará el efecto de un catalizador sobre el equilibrio.

Principio de Le Châtelier

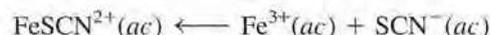
Existe una regla general que ayuda a predecir en qué dirección se desplazará una reacción en equilibrio cuando hay un cambio de concentración, presión, volumen o temperatura. Esta regla, conocida como el *principio de Le Châtelier*,³ establece que *si se aplica una tensión externa a un sistema en equilibrio, el sistema se ajusta de tal manera que se cancela parcialmente dicha tensión en la medida que el sistema alcanza una nueva posición de equilibrio*. El término “tensión” significa aquí un cambio de concentración, presión, volumen o temperatura que altera el estado de equilibrio de un sistema. El principio de Le Châtelier se utiliza para valorar los efectos de tales cambios.

Cambios en la concentración

El tiocianato de hierro(III), $[Fe(SCN)_3]$, se disuelve fácilmente en agua y da como resultado una disolución de color rojo por la presencia del ion $FeSCN^{2+}$ hidratado. El equilibrio entre el ion $FeSCN^{2+}$ no disociado y los iones Fe^{3+} y SCN^- está dado por



¿Qué sucede cuando se agrega tiocianato de sodio ($NaSCN$) a esta disolución? En este caso, la tensión aplicada al sistema en equilibrio es un aumento en la concentración de SCN^- (debido a la disociación de $NaSCN$). Para contrarrestar esta tensión, algunos iones Fe^{3+} reaccionan con los iones SCN^- añadidos y el equilibrio se desplaza de derecha a izquierda:

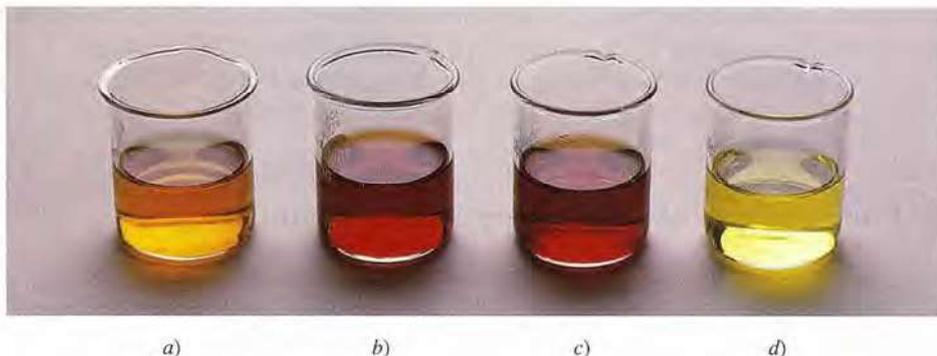


Por consiguiente, el color rojo de la disolución se vuelve más intenso (figura 14.7). De igual modo, si se agrega nitrato de hierro(III), $[Fe(NO_3)_3]$, a la disolución original, el color rojo también se acentúa porque los iones Fe^{3+} añadidos [provenientes del $Fe(NO_3)_3$] desplazarán el equilibrio hacia el lado izquierdo.

Tanto Na^+ como NO_3^- son iones espectadores incoloros.

³ Henri Louis Le Châtelier (1850-1936). Químico francés. Le Châtelier realizó trabajos en el área de la metalurgia, cementos, cristales, combustibles y explosivos. También destacó por sus habilidades en administración industrial.

Figura 14.7 Efecto del cambio de concentración en la posición de equilibrio. a) Disolución acuosa de $\text{Fe}(\text{SCN})_3$. El color de la disolución se debe a la especie roja FeSCN^{2+} y a la especie amarilla Fe^{3+} . b) Después de la adición de un poco de NaSCN a la disolución en a), el equilibrio se desplaza hacia la izquierda. c) Después de la adición de un poco de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ a la disolución en a), el equilibrio se desplaza hacia la izquierda. d) Después de la adición de un poco de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ a la disolución en a), el equilibrio se desplaza hacia la derecha. El color amarillo se debe a los iones $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$.



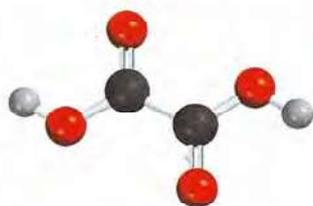
Suponga ahora que se agrega algo de ácido oxálico ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) a la disolución original. El ácido oxálico se ioniza en agua y forma el ion oxalato $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, el cual se une fuertemente a los iones Fe^{3+} libres. Estos iones se consumen a medida que se forma el ion $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ estable de color amarillo. En consecuencia, se disocian más unidades de FeSCN^{2+} y el equilibrio se desplaza de izquierda a derecha:



La disolución roja se volverá amarilla debido a los iones $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ formados.

Este experimento demuestra que todos los reactivos y productos se encuentran en el sistema de reacción en equilibrio. Además, al aumentar las concentraciones de los productos (Fe^{3+} o SCN^{-}) el equilibrio se desplaza hacia la izquierda, y al disminuir la concentración del producto Fe^{3+} , el equilibrio se desplaza hacia la derecha. Estos cambios son los que predicen el principio de Le Châtelier.

El efecto del cambio de concentración en la posición de equilibrio se muestra en el ejemplo 14.11.

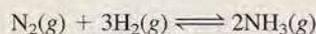


El ácido oxálico algunas veces se emplea para eliminar de las bañeras las manchas que están compuestas por óxido, o Fe_2O_3 .

El principio de Le Châtelier simplemente resume el comportamiento observado de los sistemas en equilibrio; por lo tanto, no es correcto decir que en un equilibrio determinado el desplazamiento ocurre "debido al" principio de Le Châtelier.

Ejemplo 14.11

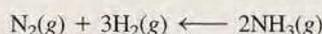
A 720°C , la constante de equilibrio K_c para la reacción



es 2.37×10^{-3} . En cierto experimento, las concentraciones de equilibrio son: $[\text{N}_2] = 0.683 \text{ M}$, $[\text{H}_2] = 8.80 \text{ M}$ y $[\text{NH}_3] = 1.05 \text{ M}$. Suponga que se añade cierta cantidad de NH_3 a la mezcla de modo que su concentración aumenta a 3.65 M . a) Utilice el principio de Le Châtelier para predecir en qué dirección se desplazará la reacción neta para alcanzar un nuevo equilibrio. b) Confirme su predicción calculando el cociente de reacción Q_c y comparando su valor con el de K_c .

Estrategia a) ¿Cuál es la tensión aplicada al sistema? ¿Cómo se ajusta el sistema para compensar la tensión? b) En el instante en que se añade un poco de NH_3 , el sistema deja de estar en equilibrio. ¿Cómo se calcula Q_c para la reacción en este punto? ¿De qué manera la comparación entre Q_c y K_c aporta datos acerca de la dirección de la reacción neta para alcanzar el equilibrio?

Solución a) La tensión aplicada al sistema es la adición de NH_3 . Para contrarrestar este efecto, una parte de NH_3 reacciona para producir N_2 y H_2 hasta que se establece un nuevo equilibrio. Por lo tanto, la reacción neta se desplaza de derecha a izquierda, es decir,



(continúa)

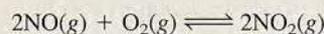
b) Al instante de que se añade un poco de NH_3 , el sistema deja de estar en equilibrio. El cociente de reacción está dado por

$$Q_c = \frac{[\text{NH}_3]_0^2}{[\text{N}_2]_0[\text{H}_2]_0^3} = \frac{(3.65)^2}{(0.683)(8.80)^3} = 2.86 \times 10^{-2}$$

Como este valor es mayor que 2.37×10^{-3} , la reacción neta se desplaza de derecha a izquierda hasta que Q_c es igual a K_c .

En la figura 14.8 se muestran los cambios cualitativos en las concentraciones de las especies reactivas.

Ejercicio de práctica A 430°C , la constante de equilibrio (K_p) para la reacción



es 1.5×10^5 . En un experimento, las presiones iniciales de NO , O_2 y NO_2 son 2.1×10^{-3} atm, 1.1×10^{-2} atm y 0.14 atm, respectivamente. Calcule Q_p y prediga en qué dirección se desplazará la reacción neta para alcanzar el equilibrio.

Problema similar: 14.46.

Cambios en el volumen y la presión

Los cambios de presión normalmente no alteran las concentraciones de las especies reactivas en fase condensada (por ejemplo, en disolución acuosa), ya que los líquidos y los sólidos son prácticamente incompresibles. En cambio, las concentraciones de los gases son muy susceptibles a los cambios de presión. Al examinar de nuevo la ecuación (5.8):

$$PV = nRT$$

$$P = \left(\frac{n}{V}\right)RT$$

se nota que P y V se relacionan en forma inversa: a mayor presión menor volumen, y viceversa. Observe también que el término (n/V) es la concentración del gas en mol/L, y varía directamente con la presión.

Suponga que el sistema en equilibrio



está dentro de un cilindro acoplado a un émbolo móvil. ¿Qué pasaría si se aumenta la presión de los gases empujando el émbolo a temperatura constante? Como el volumen disminuye, la concentración (n/V) de NO_2 y de N_2O_4 aumenta. Dado que la concentración de NO_2 está elevada al cuadrado en la expresión de la constante de equilibrio, el incremento de la presión aumenta el numerador más que el denominador. El sistema ya no está en equilibrio, así que

$$Q_c = \frac{[\text{NO}_2]_0^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]_0}$$

Por consiguiente, $Q_c > K_c$, y la reacción neta se desplazará hacia la izquierda hasta que $Q_c = K_c$ (figura 14.9). Por lo contrario, una disminución en la presión (aumento de volumen) ha-

<http://librosolucionarios.net>

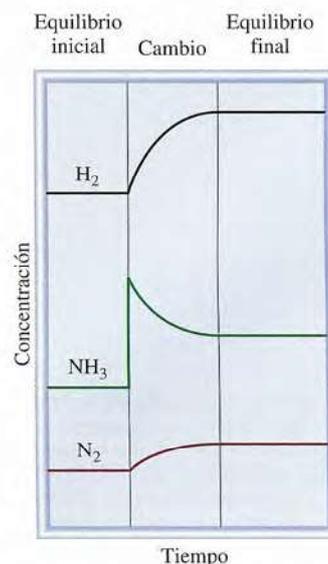


Figura 14.8 Cambios en la concentración del H_2 , N_2 y NH_3 después de la adición de NH_3 a la mezcla de equilibrio. Cuando se establece el nuevo equilibrio, todas las concentraciones cambian pero K_c permanece igual debido a que la temperatura permanece constante.

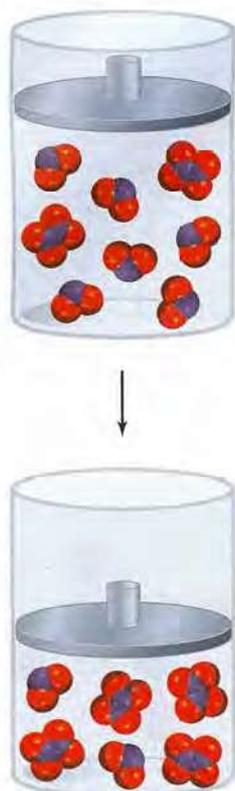


Figura 14.9 El efecto de un incremento en la presión en el equilibrio de $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$.

rá que $Q_c < K_c$, y la reacción neta se desplazará hacia la derecha hasta que $Q_c = K_c$. (Esta conclusión también se puede predecir mediante el principio de Le Châtelier.)

En general, un aumento en la presión (disminución de volumen) favorece la reacción neta que reduce el número total de moles de gases (en este caso, la reacción inversa), y una disminución en la presión (aumento de volumen) favorece la reacción neta que aumenta el número total de moles de gases (aquí, la reacción directa). Para las reacciones en las que no cambia el número de moles de gases, el cambio de presión (o de volumen) no modifica la posición de equilibrio.

Es posible modificar la presión de un sistema sin cambiar su volumen. Suponga que el sistema $\text{NO}_2\text{--N}_2\text{O}_4$ está contenido en un recipiente de acero inoxidable de volumen constante. Se aumenta la presión total en el recipiente añadiendo un gas inerte (por ejemplo, helio) al sistema en equilibrio. La adición de helio a volumen constante aumenta la presión total del gas y disminuyen las fracciones molares de NO_2 y de N_2O_4 ; pero la presión parcial de cada gas, dada por el producto de su fracción molar y la presión total, no cambia (vea la sección 5.6). Por consiguiente, en tales casos la presencia de un gas inerte no altera el equilibrio.

El ejemplo 14.12 muestra el efecto del cambio de presión sobre la posición de equilibrio.

Ejemplo 14.12

Para cada uno de los siguientes sistemas en equilibrio, considerar:

- $2\text{PbS}(\text{s}) + 3\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{PbO}(\text{s}) + 2\text{SO}_2(\text{g})$
- $\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$
- $\text{H}_2(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{CO}(\text{g})$

Pronostique la dirección de la reacción neta en cada caso al aumentar la presión (disminución del volumen) del sistema a temperatura constante.

Estrategia Un cambio en la presión puede afectar sólo el volumen de un gas, pero no el de un sólido debido a que éstos (y los líquidos) son más difíciles de comprimir. La tensión aplicada es un incremento en la presión. De acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se ajustará para compensar parcialmente esta tensión. En otras palabras, el sistema se ajustará para disminuir la presión. Esto se puede lograr al desplazarse hacia el lado de la ecuación que tiene menos moles de gas. Recuerde que la presión es directamente proporcional a los moles del gas: $PV = nRT$ de manera que $P \propto n$.

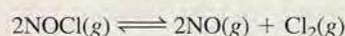
Solución a) Considere sólo las moléculas gaseosas. En la ecuación balanceada hay 3 moles de reactivos gaseosos y 2 moles de productos gaseosos. Por lo tanto, la reacción neta se desplazará hacia los productos (hacia la derecha) cuando aumente la presión.

b) El número de moles de productos es 2 y el de los reactivos es 1; por lo tanto, la reacción neta se desplazará hacia la izquierda, es decir, hacia los reactivos.

c) El número de moles de productos es igual al número de moles de reactivos, de manera que el cambio de presión no tiene efecto sobre el equilibrio.

Verificación En cada caso, la predicción es congruente con el principio de Le Châtelier.

Ejercicio de práctica Para la reacción de equilibrio donde participan cloruro de nitrosilo, óxido nítrico y cloro molecular



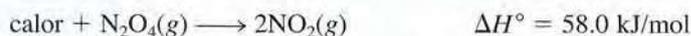
Prediga en qué dirección se desplazará la reacción neta como consecuencia de una disminución en la presión (incremento de volumen) del sistema a temperatura constante.

Cambios en la temperatura

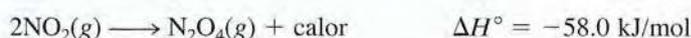
Los cambios de concentración, presión o volumen pueden alterar la posición de equilibrio, pero no modifican el valor de la constante de equilibrio. Ésta sólo se altera con los cambios en la temperatura. Para ver por qué, considere la reacción



La reacción directa es endotérmica (absorbe calor, $\Delta H^\circ > 0$):



y la reacción inversa es exotérmica (libera calor, $\Delta H^\circ < 0$):

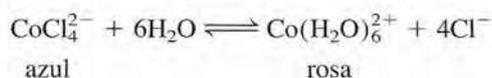


En el equilibrio a una temperatura determinada, el efecto térmico neto es cero porque no hay una reacción neta. Si se trata el calor como si fuera un reactivo químico, entonces una elevación en la temperatura “agrega” calor al sistema y una caída en la temperatura “retira” calor del sistema. Como en un cambio de cualquier otro parámetro (concentración, presión, o volumen), el sistema se desplaza para reducir el efecto del cambio. Por lo tanto, un incremento en la temperatura favorece la dirección endotérmica (de izquierda a derecha de la ecuación de equilibrio) y la disminución en la temperatura favorece la dirección exotérmica (de derecha a izquierda de la ecuación de equilibrio). En consecuencia, la constante de equilibrio dada por

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

aumenta cuando el sistema se calienta y disminuye cuando el sistema se enfría (figura 14.10).

Como otro ejemplo, considere el equilibrio entre los siguientes iones:



La formación de CoCl_4^{2-} es un proceso endotérmico. Con el calentamiento, el equilibrio se desplaza hacia la izquierda y la disolución se vuelve azul. El enfriamiento favorece la reacción exotérmica [la formación de $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$] y la disolución se torna rosa (figura 14.11).

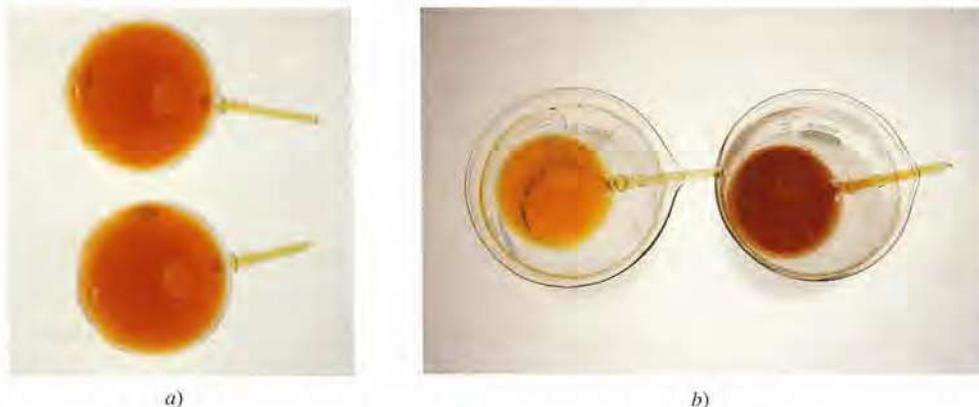


Figura 14.10 a) Dos bombillas que contienen una mezcla de gases de NO_2 y N_2O_4 en equilibrio. b) Cuando se sumerge una bombilla en agua helada (izquierda) el color se aclara, lo que indica la formación del gas N_2O_4 incoloro. Cuando se sumerge la otra bombilla en agua caliente, su color se oscurece, lo que indica un incremento en NO_2 .

Figura 14.11 (Izquierda) el calentamiento favorece la formación del ion azul CoCl_4^{2-} . (Derecha) el enfriamiento favorece la formación del ion rosa $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$.



En resumen, *un aumento en la temperatura favorece una reacción endotérmica y una disminución de temperatura favorece una reacción exotérmica.*

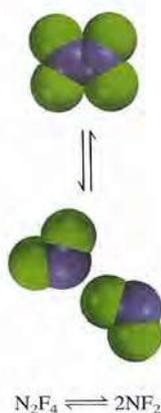
Efecto de un catalizador

Se sabe que un catalizador aumenta la velocidad de una reacción al reducir la energía de activación de la reacción (sección 13.6). Sin embargo, un catalizador disminuye la energía de activación de la reacción directa y de la reacción inversa en la misma magnitud, como se muestra en la figura 13.21. Se puede concluir que la presencia de un catalizador no modifica la constante de equilibrio, y tampoco desplaza la posición de un sistema en equilibrio. Si un catalizador se añade a una mezcla de reacción que no está en equilibrio, sólo provocará que la mezcla alcance más rápido el equilibrio. La misma mezcla en equilibrio se obtendría sin el catalizador, pero habría que esperar más tiempo.

Resumen de los factores que pueden modificar la posición del equilibrio

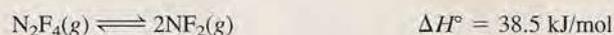
Hasta aquí se han analizado cuatro maneras en las que se puede alterar un sistema de reacción en equilibrio. Es importante recordar que, de las cuatro, *sólo un cambio en la temperatura modifica el valor de la constante de equilibrio*. Los cambios en concentración, presión y volumen pueden cambiar las concentraciones de equilibrio en la mezcla de reacción, pero no modifican la constante de equilibrio, en tanto que la temperatura no cambie. Un catalizador puede acelerar el proceso, pero no tiene efecto sobre la constante de equilibrio o sobre las concentraciones en equilibrio de las especies reactivas. En las secciones de La química en acción en las páginas 630 y 631, se describen dos procesos que ilustran los efectos producidos al cambiar las condiciones de los procesos en equilibrio.

Los efectos de los cambios en la temperatura, concentración y presión, así como la adición de un gas inerte a un sistema en equilibrio se tratan en el ejemplo 14.3.



Ejemplo 14.13

Considere el siguiente proceso en equilibrio entre el tetrafluoruro de dinitrógeno (N_2F_4) y el difluoruro de nitrógeno (NF_2):

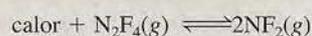


(continúa)

Prediga los cambios en el equilibrio si *a*) la mezcla de reacción se calienta a volumen constante; *b*) el gas N_2F_4 se retira de la mezcla de reacción a temperatura y volumen constantes; *c*) se disminuye la presión de la mezcla de reacción a temperatura constante, y *d*) se agrega un catalizador a la mezcla reactiva.

Estrategia *a*) ¿Qué indica el signo ΔH° acerca del cambio calorífico (endotérmico o exotérmico) para la reacción directa? *b*) ¿Retirar una parte de N_2F_4 incrementa o disminuye el Q_c de la reacción? *c*) ¿La disminución en la presión cambiará el volumen del sistema? *d*) ¿Cuál es la función de un catalizador?, ¿cómo afecta a un sistema reactivo que no se encuentra en equilibrio?, ¿y a uno que se encuentra en equilibrio?

Solución *a*) La tensión aplicada es el calor agregado al sistema. Observe que la reacción $N_2F_4 \longrightarrow 2NF_2$ es un proceso endotérmico ($\Delta H^\circ > 0$), el cual absorbe calor de los alrededores. Por lo tanto, se puede pensar en el calor como un reactivo



El sistema se ajustará al retirar una parte del calor agregado al experimentar una reacción de descomposición (de izquierda a derecha). En consecuencia, la constante de equilibrio

$$K_c = \frac{[NF_2]^2}{[N_2F_4]}$$

aumentará con temperatura creciente debido a que la concentración de NF_2 se ha incrementado y la de N_2F_4 ha disminuido. Recuerde que la constante de equilibrio es una constante sólo a una temperatura particular. Si la temperatura cambia, entonces la constante de equilibrio también cambiará.

b) La tensión aquí es la remoción del gas N_2F_4 . El sistema cambiará para reponer parte del N_2F_4 removido. Por lo tanto, el sistema cambia de derecha a izquierda hasta que se alcance el equilibrio. Como resultado, algo de NF_2 se combina para formar N_2F_4 .

Comentario En este caso, la constante de equilibrio permanece sin cambio dado que la temperatura permanece constante. Pareciera que el K_c podría cambiarse porque el NF_2 se combina para producir N_2F_4 . Sin embargo, recuérdese que al principio se removió cierta cantidad de N_2F_4 . El sistema se ajusta para reponer sólo una parte de éste, de tal manera que la cantidad global de N_2F_4 ha disminuido. De hecho, al momento que se restablece el equilibrio, han disminuido las cantidades de NF_2 y de N_2F_4 . Al observar la expresión de la constante de equilibrio, se nota que al dividir un numerador más pequeño entre un denominador más pequeño se obtiene el mismo valor de K_c .

c) La tensión aplicada es una disminución de la presión (que se acompaña de un incremento en el volumen del gas). El sistema cambiará para compensar la tensión mediante el incremento de la presión. Recuerde que la presión es directamente proporcional al número de moles del gas. En la ecuación balanceada se observa que la formación de NF_2 a partir de N_2F_4 incrementa el número total de moles de gases y por lo tanto la presión. Así, el sistema cambia de izquierda a derecha para restablecer el equilibrio. La constante de equilibrio no cambia puesto que la temperatura se mantiene constante.

d) La función de un catalizador es incrementar la velocidad de una reacción. Si se agrega un catalizador al sistema reactivo que no está en equilibrio, el sistema alcanzará el equilibrio con mayor rapidez que si no se le agregara nada. Si un sistema ya está en equilibrio, como en este caso, la adición de un catalizador no afectará las concentraciones de NF_2 y N_2F_4 o la constante de equilibrio.

Problemas similares: 14.57, 14.58.

(continúa)