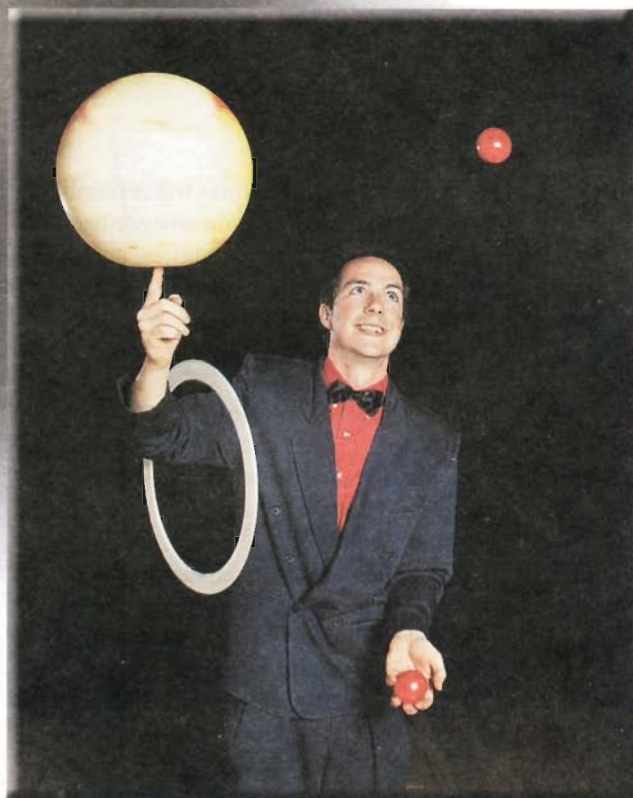


CAPÍTULO 14



Este malabarista demuestra dos tipos de equilibrio: dinámico y estático. El equilibrio químico es un ejemplo de equilibrio dinámico.

Introducción

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.

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 alteran el equilibrio químico

14.1 El concepto de equilibrio y la constante de equilibrio



Equilibrio químico

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 netas de reactivos y productos permanecen constantes*.

El equilibrio químico es un proceso dinámico. Se puede comparar al 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 sube a la cima y la que descende 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 H₂O que dejan la fase líquida y vuelven a ella es el mismo:



Agua líquida en equilibrio con su vapor a temperatura ambiente.



(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 (véase 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 (NO₂) y el tetróxido de dinitrógeno (N₂O₄) (figura 14.1). El avance de esta reacción

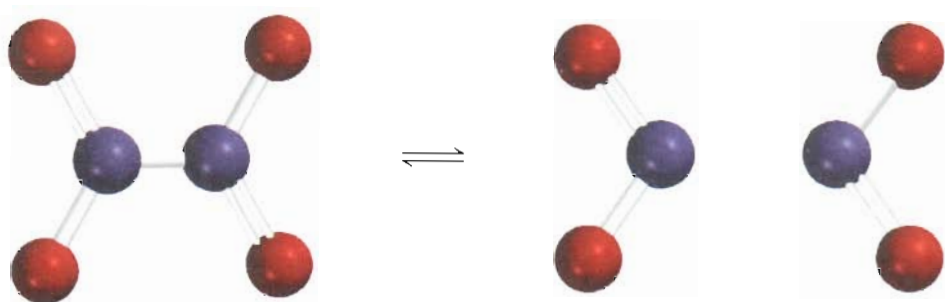


NO₂ y N₂O₄ gaseosos en el equilibrio.



puede seguirse con facilidad ya que el N₂O₄ es un gas incoloro, mientras que el NO₂ tiene un color café oscuro que a veces es visible en el aire contaminado. Suponga que se inyecta N₂O₄ en un matraz al vacío. El color café que aparece de inmediato indica que se han formado moléculas de NO₂. El color se vuelve más intenso a medida que se disocia el N₂O₄ hasta que se logra el equilibrio. Más allá de este punto no hay cambios evidentes de color porque las concentraciones de N₂O₄ y NO₂ permanecen constantes. También es posible alcanzar el estado de equilibrio partiendo de NO₂ puro. Cuando algunas moléculas de NO₂ se combinan para formar N₂O₄, el color se desvanece. Otra forma de crear un estado de equilibrio es comenzar con una mezcla de NO₂ y N₂O₄ y

FIGURA 14.1 Reacción reversible entre moléculas de N₂O₄ y NO₂.



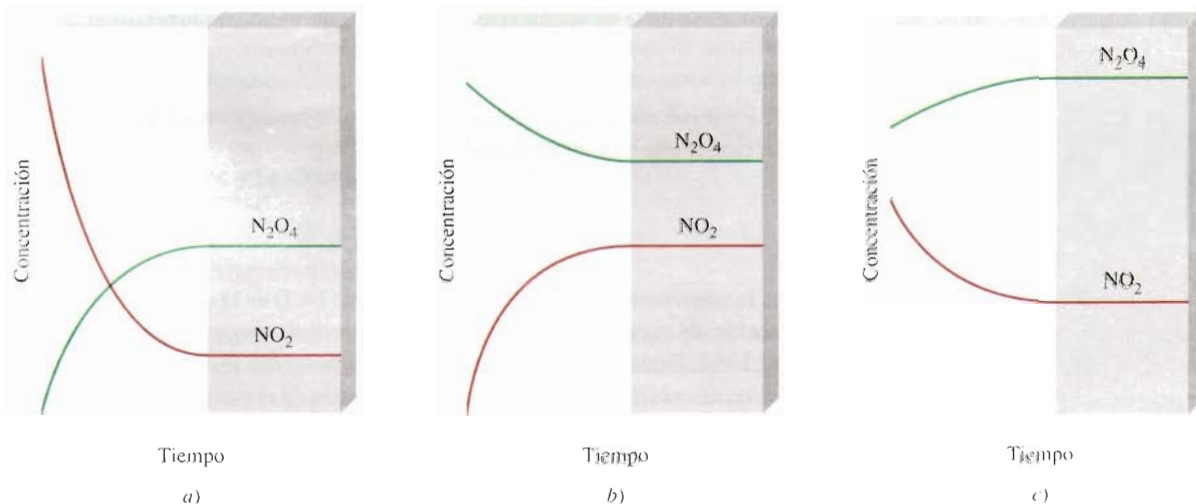


FIGURA 14.2 Cambios en las concentraciones de NO_2 y N_2O_4 con el tiempo, en tres situaciones. a) Al principio, sólo el NO_2 está presente. b) Al inicio, sólo el N_2O_4 está presente. c) Al principio hay una mezcla de NO_2 y N_2O_4 . Observe que aunque el equilibrio se logra en todos los casos, las concentraciones en el equilibrio de NO_2 y N_2O_4 no son iguales.

seguir el curso de la reacción hasta que el color ya no cambie. Estos estudios demuestran que la reacción anterior sí es reversible, ya que un componente puro (NO_2 o N_2O_4) 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 $\text{NO}_2\text{-N}_2\text{O}_4$ 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} :

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

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.

Tabla 14.1 El sistema $\text{NO}_2\text{-N}_2\text{O}_4$ a 25°C

| Concentraciones iniciales (M) | | Concentraciones en el equilibrio (M) | | Relación de concentraciones en el 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} |

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:

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

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 por 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 (esto es, $K \gg 1$), el equilibrio se desplazará hacia la derecha y favorecerá a los productos. Por el 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. 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.

A pesar de que 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.

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 hasta 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

¹ Cato Maximilian Guldberg (1836-1902). Químico y matemático noruego. Su campo de investigación principal fue la termodinámica.

² Peter Waage (1833-1900). Químico noruego. Al igual que su colaborador Guldberg, el principal tema de investigación de Waage fue la termodinámica.

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 N₂O₄ es un ejemplo de equilibrio homogéneo en fase gaseosa. La constante de equilibrio, como se presenta en la ecuación (14.1), es

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

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 (5.7) 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; esto es, $P = (n/V)RT$. Así, la constante para el proceso en equilibrio,

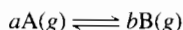


se expresa como

$$K_p = \frac{P_{\text{NO}_2}^2}{P_{\text{N}_2\text{O}_4}} \tag{14.3}$$

donde P_{NO_2} y $P_{\text{N}_2\text{O}_4}$ son las presiones parciales de equilibrio (en atm) de NO₂ y N₂O₄, 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

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

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

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

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

donde

$$\Delta n = b - a$$

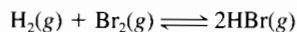
= moles de productos gaseosos – moles de reactivos gaseosos

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

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

Para usar esta ecuación, las presiones en K_p deben estar 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:



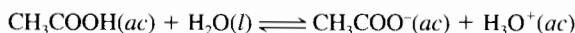
En este caso, la ecuación (14.5) se escribe como

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

$$= K_c$$

Cualquier número elevado a la potencia cero 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

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

Es frecuente que en la expresión de la constante de equilibrio no se incluyan unidades. En termodinámica, K se define sin unidades porque cada término de concentración (molaridad) o de presión (atm) en realidad hace referencia a un valor estándar: 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 siguientes ejemplos muestran el procedimiento para escribir expresiones de constante de equilibrio y para calcular su valor y las concentraciones en el equilibrio.

Ejemplo 14.1 Escriba las expresiones para K_c y K_p , según sea el caso, para las siguientes reacciones reversibles en equilibrio:

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

Razonamiento y solución 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.

a) Como en esta reacción no hay gases presentes, K_p no se aplica y sólo se tiene a 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 tanto, la expresión de la constante de equilibrio se reduce a

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

b)
$$K_c = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{NO}]^2[\text{O}_2]} \quad \text{y} \quad K = \frac{P_{\text{NO}_2}^2}{P_{\text{NO}}^2 P_{\text{O}_2}}$$

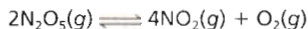
c) La constante de equilibrio K'_c está dada por:

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

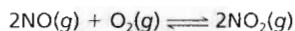
Como el agua formada en la reacción es despreciable comparada con el agua presente como disolvente, su concentración no cambia, y la nueva constante de equilibrio se expresa como

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

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



Ejemplo 14.2 Se ha estudiado el siguiente proceso en equilibrio a 230°C:



En un experimento se encontró que las concentraciones en 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.

Razonamiento y solución La constante de equilibrio está dada por

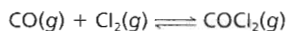
$$K_c = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{NO}]^2[\text{O}_2]}$$

Si se sustituyen los valores de concentración, se encuentra que

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

Comentario 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 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).

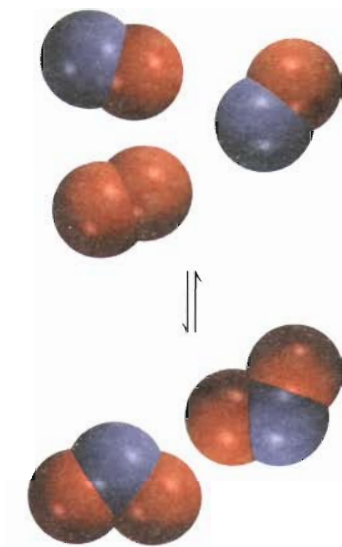
Ejemplo 14.3 La constante de equilibrio K_p obtenida para la descomposición del pentacloruro de fósforo en tricloruro de fósforo y cloro molecular



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 en el equilibrio del Cl_2 a esta temperatura?

Razonamiento y solución Primero, se expresa K_p en términos de las presiones parciales de las especies reactivas.

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



Problema similar: 14.14.

Problema similar: 14.17.

Se sustituyen las presiones parciales conocidas y se tiene

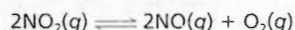
$$1.05 = \frac{(0.463)(P_{\text{Cl}_2})}{(0.875)}$$

o

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

Comentario Observe que P_{Cl_2} tiene unidades de atm.

Ejercicio 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.

Ejemplo 14.4 La constante de equilibrio (K_c) para la reacción



es de 4.63×10^{-3} a 25°C . ¿Cuál es el valor de K_p a esta temperatura?

Razonamiento y solución La relación entre K_c y K_p está dada por la ecuación (14.5).

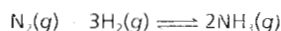
$$K_p = K_c(0.08217)^{\Delta n}$$

Dado que $T = 298$ K y $\Delta n = 2 - 1 = 1$, se tiene

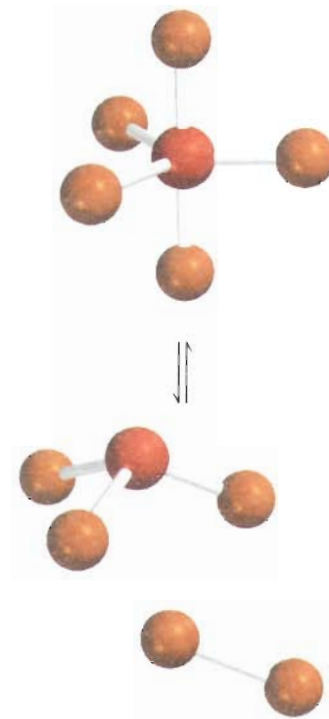
$$\begin{aligned} K_p &= (4.63 \times 10^{-3})(0.0821 \times 298) \\ &= 0.113 \end{aligned}$$

Comentario Observe que K_p es una cantidad adimensional. Este ejemplo muestra que para la misma reacción es posible obtener un valor diferente para la constante de equilibrio dependiendo de que las concentraciones se expresen en moles por litro o en atmósferas.

Ejercicio Para la reacción



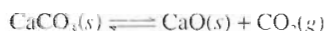
K_p es 4.3×10^{-4} a 375°C . Calcule K_c para esta reacción.



Problemas similares: 14.15, 14.19.

Equilibrios heterogéneos

Como es de esperarse, 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:



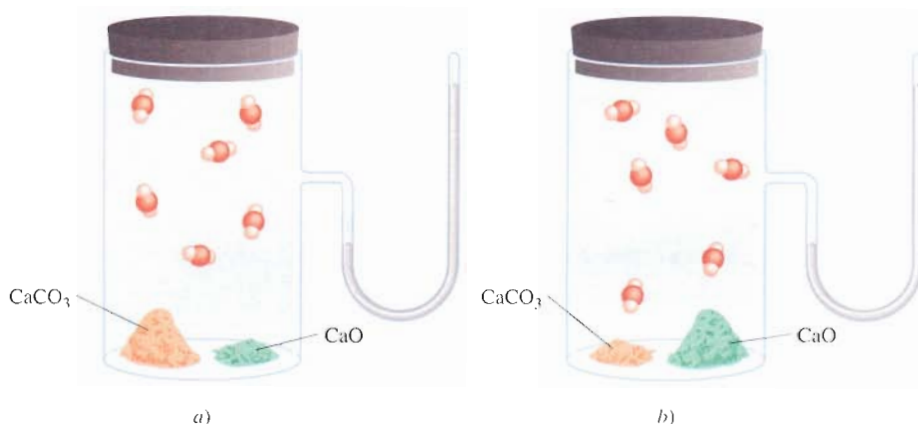
Los dos sólidos y el gas constituyen tres fases distintas. La constante de equilibrio se puede expresar como

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



El mineral calcita está formado de carbonato de calcio, como la greda y el mármol.

FIGURA 14.3 La presión de equilibrio de CO_2 es la misma en a) y b) a la misma temperatura, independientemente de las cantidades diferentes de CaCO_3 y CaO presentes.



(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, al 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 a

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

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 14.3).

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.

Lo que se mencionó acerca de los sólidos se aplica también a los líquidos. Así, si un líquido es un reactivo o un producto, su concentración se considera como constante y no se incluye en la expresión de la constante de equilibrio.

En los ejemplos siguientes se describen reacciones de equilibrios heterogéneos.

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:

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

Razonamiento y solución Observe que las concentraciones de sólidos y líquidos no aparecen en la expresión de la constante de equilibrio.

a) La constante de equilibrio está dada por

$$K'_c = \frac{[\text{NH}_3]^2[\text{H}_2\text{Se}]}{[(\text{NH}_4)_2\text{Se}]}$$

Sin embargo, debido a que la especie $(\text{NH}_4)_2\text{Se}$ es un sólido, la nueva constante de equilibrio se escribe como

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

donde $K_c = K'_c [(\text{NH}_4)_2\text{Se}]$. Otra forma de expresar la constante de equilibrio es en términos de K_p y utilizando las presiones parciales de NH_3 y H_2Se :

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

$$K'_c = \frac{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]}{[\text{AgCl}]}$$

b)

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

De nuevo, $[\text{AgCl}]$ se incluye en la expresión para K_c porque AgCl es un sólido.

c) La constante de equilibrio es

$$K'_c = \frac{[\text{PCl}_3]^4}{[\text{P}_4][\text{Cl}_2]^6}$$

Dado que los sólidos y los líquidos puros no aparecen en la expresión de la constante de equilibrio, se escribe

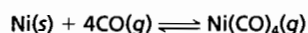
$$K_c = \frac{1}{[\text{Cl}_2]^6}$$

También es posible expresar la constante de equilibrio en términos de la presión de Cl_2 :

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

Problema similar: 14.8.

Ejercicio Escriba las expresiones de las constantes 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 CO₂ es de 0.236 atm a 800°C. Calcule a) K_p y b) K_c para la reacción a esta temperatura.

Razonamiento y solución a) Dado que la concentración del sólido (CaCO₃) no aparece en la expresión de la constante de equilibrio, se aplica la ecuación (14.8) y se escribe

$$K_p = P_{CO_2} = 0.236$$

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

$$K_p = K_c(0.08217)^{\Delta n}$$

En este caso, $T = 800 + 273 = 1\,073\text{ K}$ y $\Delta n = 1$, así que al sustituir estos valores en la ecuación se obtiene

$$0.236 = K_c(0.0821 \times 1\,073) \\ K_c = 2.68 \times 10^{-3}$$

Problema similar: 14.20.

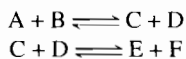
Ejercicio Considere el siguiente equilibrio a 295 K:



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 de producto de un equilibrio participan en un segundo proceso en equilibrio:



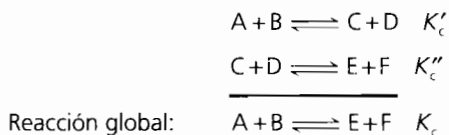
Los productos C y D, formados en la primera reacción, reaccionan a su vez para formar los productos E y F. En el equilibrio, es posible expresar por separado dos constantes de equilibrio:

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

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 es

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

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

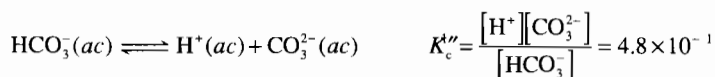
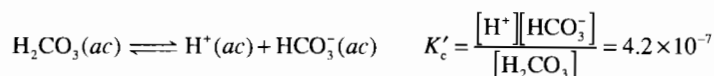
$$K'_c K''_c = \frac{[C][D]}{[A][B]} \times \frac{[E][F]}{[C][D]} = \frac{[E][F]}{[A][B]}$$

Por tanto,

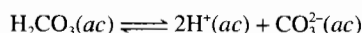
$$K_c = K'_c K''_c \tag{14.9}$$

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 de equilibrios múltiples. Para la disociación del ácido carbónico (H_2CO_3) a $25^\circ C$ se han determinado las siguientes constantes de equilibrio:



La reacción global es la suma de estas dos reacciones



y la constante de equilibrio correspondiente está dada por

$$K_c = \frac{[H^+]^2 [CO_3^{2-}]}{[H_2CO_3]}$$

Empleando la ecuación (14.9) se llega a

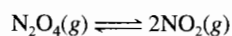
$$\begin{aligned} K_c &= K'_c K''_c \\ &= (4.2 \times 10^{-7})(4.8 \times 10^{-11}) \\ &= 2.0 \times 10^{-17} \end{aligned}$$

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:

- 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 $NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4$ se escribe como

El inverso de x es $1/x$.



entonces, a $25^\circ C$

$$K_c = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]} = 4.63 \times 10^{-3}$$

Sin embargo, también es correcto representar el equilibrio como

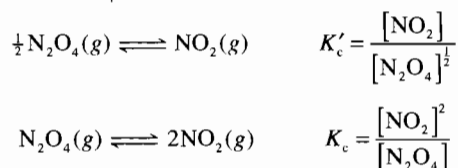


y la constante de equilibrio está dada ahora por

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

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.

- 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 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 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 siguiente ejemplo 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:

- $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$
- $\frac{1}{2}\text{N}_2(\text{g}) + \frac{3}{2}\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{g})$
- $\frac{1}{3}\text{N}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \frac{2}{3}\text{NH}_3(\text{g})$

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

- ¿Cómo se relacionan entre sí las constantes de equilibrio?

Razonamiento y solución 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.

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

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

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

$$K_a = K_b^2$$

$$K_a = K_c^3$$

d)
$$K_b^2 = K_c^3 \quad \text{o} \quad K_b = K_c^{\frac{3}{2}}$$

Problema similar: 14.18.

Ejercicio Escriba la expresión de la constante de equilibrio (K_c) para cada una de las reacciones siguientes y muestre cómo se relacionan entre sí: a) $3\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{O}_3(\text{g})$, b) $\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \frac{3}{2}\text{O}_3(\text{g})$.

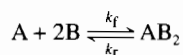
Resumen de las reglas para escribir las expresiones de las constantes de equilibrio

- 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 por medio de una ecuación simple [ecuación (14.5)].
- 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.
- La constante de equilibrio (K_c o K_p) es una cantidad adimensional.
- Al señalar un valor para la constante de equilibrio, es necesario especificar la ecuación balanceada y la temperatura.
- 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 (repase 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

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

y la velocidad de la reacción inversa está dada por

$$\text{velocidad}_r = k_r[\text{AB}_2]$$

Para una revisión de los mecanismos de reacción, véase la sección 13.5.

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

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

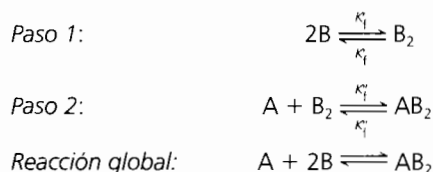
$$\begin{aligned} \text{o} \quad k_f[A][B]^2 &= k_r[AB_2] \\ \frac{k_f}{k_r} &= \frac{[AB_2]}{[A][B]^2} \end{aligned}$$

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 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 [véase la ecuación (13.8)], 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, 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 constante de equilibrio se puede expresar de acuerdo con la ley de acción de masas que se mostró en la ecuación (14.2):

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

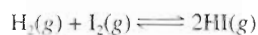
En resumen, desde el punto de vista de la cinética química, vemos que la constante de equilibrio de una reacción se expresa como una relación de las constantes de velocidad de las reacciones directa e inversa. Este análisis explica por qué la constante de equilibrio es una constante y por qué su valor 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 en el equilibrio conocidas. Cuando ya se conoce el valor de la constante de equilibrio, se usa la ecuación (14.2) para calcular las concentraciones en el 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. ¿Habrá una reacción neta en la que se forme más I_2 y H_2 o más HI? Al sustituir las concentraciones iniciales en la expresión de la constante de equilibrio, se obtiene

$$\frac{[\text{HI}]_0^2}{[\text{H}_2]_0[\text{I}_2]_0} = \frac{(1.98)^2}{(0.243)(0.146)} = 111$$

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 y 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 grande. Para alcanzar el equilibrio, los productos deben transformarse en reactivos, de modo que el sistema proceda de derecha a izquierda (los productos se consumen y se forman los reactivos).

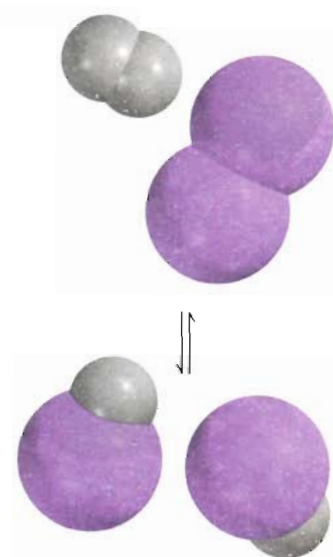


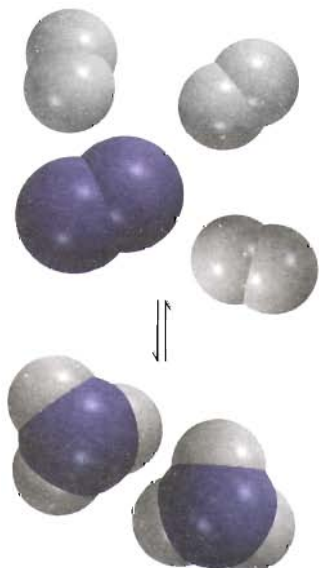
FIGURA 14.4 La dirección de una reacción reversible para lograr el equilibrio depende de las magnitudes relativas de Q_c y K_c .



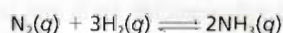
- $Q_c = K_c$ Las concentraciones iniciales son concentraciones de equilibrio. El sistema está en equilibrio.
- $Q_c < K_c$ La relación entre las concentraciones iniciales de productos y de reactivos es muy pequeña. Para alcanzar el equilibrio, los reactivos deben convertirse en productos, y el sistema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

En la figura 14.4 se comparan K_c y Q_c .

El siguiente ejemplo 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 $375^\circ C$. 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.

Razonamiento y solución Las concentraciones iniciales permiten calcular Q_c , que se compara con K_c para determinar la dirección de la reacción neta para alcanzar el equilibrio.

Las concentraciones iniciales de las especies reactivas son

$$[N_2]_0 = \frac{0.249 \text{ mol}}{3.50 \text{ L}} = 0.0711 \text{ M}$$

$$[H_2]_0 = \frac{3.21 \times 10^{-2} \text{ mol}}{3.50 \text{ L}} = 9.17 \times 10^{-3} \text{ M}$$

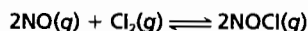
$$[NH_3]_0 = \frac{6.42 \times 10^{-4} \text{ mol}}{3.50 \text{ L}} = 1.83 \times 10^{-4} \text{ M}$$

Enseguida se escribe

$$\frac{[NH_3]_0^2}{[N_2]_0 [H_2]_0^3} = \frac{(1.83 \times 10^{-4})^2}{(0.0711)(9.17 \times 10^{-3})^3} = 0.611 = Q_c$$

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.

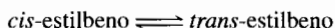
Ejercicio La constante de equilibrio (K_c) para la formación de cloruro de nitosilo, un compuesto de color amarillo naranja, a partir de óxido nítrico y cloro molecular



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?

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 14.5):



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 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:

| | | |
|-----------------|--|----|
| | $\textit{cis}\text{-estilbena} \rightleftharpoons \textit{trans}\text{-estilbena}$ | |
| Inicial (M): | 0.850 | 0 |
| Cambio (M): | -x | +x |
| Equilibrio (M): | $(0.850 - x)$ | x |

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

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

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

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

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

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

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

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:

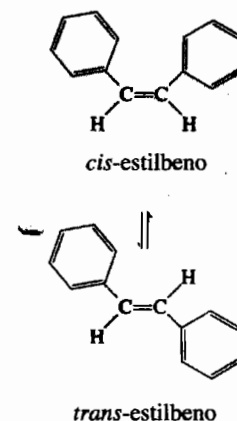


FIGURA 14.5 Equilibrio entre *cis*-estilbena y *trans*-estilbena. Observe que ambas moléculas tienen la misma fórmula molecular ($\text{C}_{14}\text{H}_{12}$) y también el mismo tipo de enlaces. Sin embargo, en el *cis*-estilbena, los anillos de benceno se encuentran en un lado del enlace $\text{C}=\text{C}$ y los átomos de H en el otro lado, mientras que en el *trans*-estilbena, los anillos de benceno y los átomos de H se encuentran en lados opuestos del enlace $\text{C}=\text{C}$. Estos compuestos tienen diferentes puntos de ebullición y momentos dipolares.



1. Exprese las concentraciones en el 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 en el 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 siguientes ejemplos 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 $430^\circ C$. La constante de equilibrio K_c para la reacción $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$ es 54.3 a esta temperatura. Calcule las concentraciones de H_2 , I_2 y HI en el equilibrio.

El mecanismo de esta reacción se estudió en la sección 13.5. Para simplificar, se ignora aquí la formación de un intermediario de yodo en los cálculos de las concentraciones de equilibrio.

Razonamiento y solución Se aplica el siguiente procedimiento 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 y I_2 en el equilibrio. De ahí que la concentración de HI en el equilibrio debe ser $2x$. Los cambios en las concentraciones se resumen en la siguiente tabla:

| | | | | | |
|-----------------|---------------|---|---------------|----------------------|-------|
| | 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

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

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 en el equilibrio son

$$[H_2] = (0.500 - 0.393) \text{ M} = 0.107 \text{ M}$$

$$[I_2] = (0.500 - 0.393) \text{ M} = 0.107 \text{ M}$$

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

Comentario Conviene verificar las respuestas calculando K_c con estas concentraciones de equilibrio.

Ejercicio Considere la reacción del ejemplo 14.9. Empezando con una concentración de 0.040 M para HI, calcule las concentraciones de HI, H₂ y I₂ en el equilibrio.

Ejemplo 14.10 Suponga que las concentraciones iniciales de H₂, I₂ 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.

Razonamiento y solución Siguiendo el procedimiento del ejemplo 14.8, se comienza por demostrar que las concentraciones iniciales *no* corresponden a las concentraciones en el equilibrio. A continuación se procede del siguiente modo:

Paso 1: Sea *x* la disminución de la concentración (en mol/L) de H₂ y I₂ en el equilibrio. De la estequiometría de la reacción se deduce que el aumento en la concentración de HI debe ser 2*x*. Estos cambios se resumen a continuación

| | | | | | |
|-----------------|-----------------------|---|-----------------------|---|------------------------|
| | H ₂ | + | I ₂ | ⇌ | 2HI |
| Inicial (M): | 0.00623 | | 0.00414 | | 0.0224 |
| Cambio (M): | - <i>x</i> | | - <i>x</i> | | +2 <i>x</i> |
| Equilibrio (M): | (0.00623 - <i>x</i>) | | (0.00414 - <i>x</i>) | | (0.0224 + 2 <i>x</i>) |

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 [H₂] y [I₂] no son iguales. Por 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 (véase 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 × 10⁻⁴, por 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 H₂ y I₂ 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

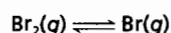
$$[H_2] = (0.00623 - 0.00156) M = 0.00467 M$$

$$[I_2] = (0.00414 - 0.00156) M = 0.00258 M$$

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

Problema similar: 14.86.

Ejercicio La constante de equilibrio (K_c) para la reacción



es 1.1×10^{-3} a 1 280°C. Si las concentraciones iniciales son $[Br_2] = 6.3 \times 10^{-2} M$ y $[Br] = 1.2 \times 10^{-2} M$, calcule las concentraciones de estas especies en el equilibrio.

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 de una reacción. Por ejemplo, si la reacción entre H₂ y I₂ para formar HI fuera completa, el número de moles de HI formado en el ejemplo 14.9 sería 2×0.500 o 1.00 mol. Sin embargo, como el proceso está en equilibrio, la cantidad real de HI formado no sería mayor de 2×0.393 o 0.786 moles, un rendimiento de 78.6%.

14.5 Factores que alteran 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 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



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 *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 alcanzando una nueva posición de equilibrio*. El término “tensión” significa aquí un cambio de concentración, presión, volumen o tem-

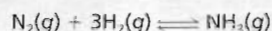
³Henri Louis Le Châtelier (1850-1936). Químico francés. Le Châtelier trabajó en procesos relacionados con la metalurgia, cemento, vidrio, combustibles y explosivos. También destacó por su capacidad para administrar la industria.

Debido a que el principio de Le Châtelier simplemente resume el comportamiento que se observa en los sistemas en equilibrio, es incorrecto decir que el desplazamiento de un equilibrio determinado "se debe" al principio de Le Châtelier.

concentración del producto Fe^{3+} , el equilibrio se desplaza hacia la derecha. Estos cambios son los que predice el principio de Le Châtelier.

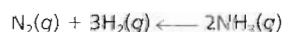
El efecto del cambio en la concentración en la posición de equilibrio se muestra en el ejemplo siguiente.

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 en el 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 desplaza 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 .

Razonamiento y 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 tanto, la reacción neta se desplaza de derecha a izquierda, es decir,



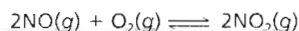
b) Al instante de que se añade algo de NH_3 , el sistema ya no está en equilibrio. El cociente de reacción está dado por

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

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 14.7 se muestran los cambios cualitativos en las concentraciones de las especies reactivas.

Ejercicio 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 $2.1 \times 10^{-3} \text{ atm}$, $1.1 \times 10^{-2} \text{ atm}$ y 0.14 atm , respectivamente. Calcule Q_p y prediga en qué dirección se desplazará la reacción neta para alcanzar el equilibrio.

Problema similar: 14.44.

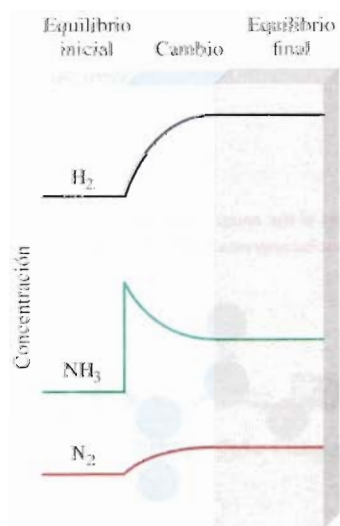


FIGURA 14.7 Cambios en la concentración de H_2 , N_2 y NH_3 tras la adición de NH_3 a la mezcla en equilibrio.

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

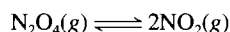
los sólidos son prácticamente incompresibles. En cambio, las concentraciones de los gases son muy susceptibles a los cambios de presión. Al examinar de nuevo la ecuación (5.7):

$$PV = nRT$$

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

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 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 $Q_c = K_c$. Por el contrario, una disminución en la presión (aumento de volumen) hará que $Q_c < K_c$, y la reacción neta se desplazará hacia la derecha hasta que $Q_c = K_c$.

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 (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 N_2O_4 ; pero la presión parcial de cada gas, dada por el producto de su fracción molar y la presión total, no cambia (véase la sección 5.6). Por consiguiente, la presencia de un gas inerte no altera el equilibrio.

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

También es posible predecir el desplazamiento en el equilibrio utilizando el principio de Le Châtelier.

Ejemplo 14.12 Para cada uno de los siguientes sistemas en equilibrio:

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

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

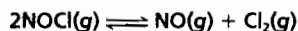
Razonamiento y solución El cambio en la presión sólo perturba los componentes gaseosos de la mezcla de reacción en equilibrio.

- a) Si sólo se consideran las moléculas gaseosas, en la ecuación balanceada hay 3 moles de reactivos gaseosos y 2 moles de productos gaseosos. Por tanto, la reacción neta se desplazará hacia los productos (hacia la derecha) cuando aumenta la presión.
- b) El número de moles de productos es 2 y el de los reactivos es 1; por 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.

Problema similar: 14.54.

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

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

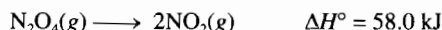


prediga en qué dirección se desplaza la reacción neta como consecuencia de una disminución en la presión (incremento de volumen) del sistema a temperatura constante.

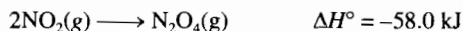
Cambios en la temperatura

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.

La formación de NO_2 a partir de N_2O_4 es un proceso endotérmico:



y la reacción inversa es exotérmica:



En el equilibrio, el efecto térmico neto es cero porque no hay una reacción neta. ¿Qué sucede cuando el siguiente sistema en equilibrio

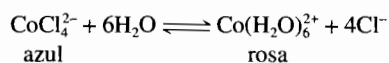


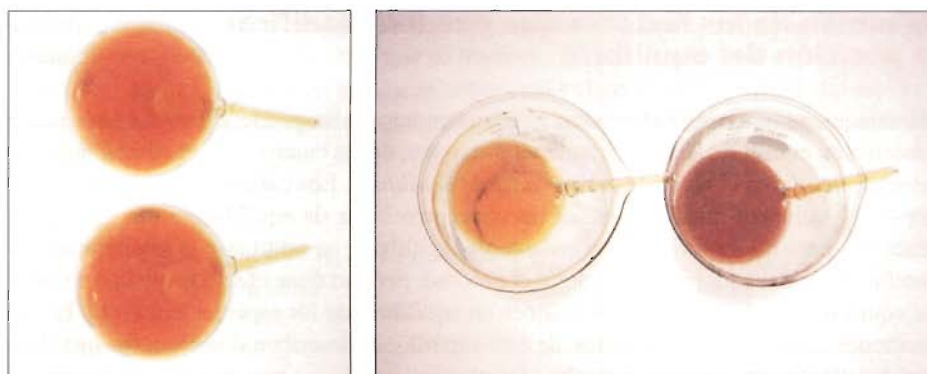
se calienta a volumen constante? Ya que un proceso endotérmico absorbe calor de los alrededores, el calentamiento favorece la disociación de N_2O_4 en moléculas de NO_2 . Por consiguiente, la constante de equilibrio, dada por

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

aumenta con la temperatura (figura 14.8).

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





a)

b)

FIGURA 14.8 a) Dos bulbos que contienen una mezcla en equilibrio de NO_2 y N_2O_4 gaseosos. b) Cuando un bulbo se sumerge en agua helada (izquierda), se aclara su color, lo cual indica que se formó el gas incoloro N_2O_4 . Cuando el otro bulbo se sumerge en agua caliente su color se oscurece, lo que indica un aumento en el gas NO_2 .

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 14.9).

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 13.9). 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 13.20. 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.

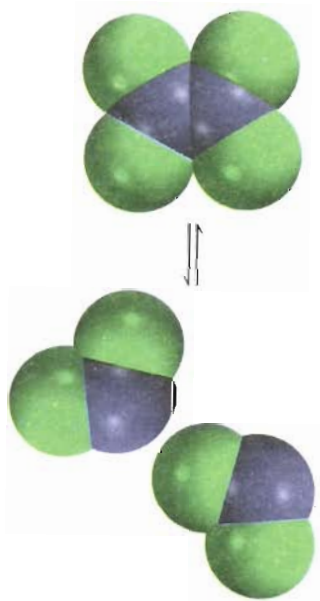


FIGURA 14.9 (izquierda) el calentamiento favorece la reacción que forma el ion CoCl_4^{2-} . (Derecha) el enfriamiento favorece la reacción que forma el ion $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ de color rosa.

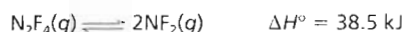
Resumen de los factores que pueden modificar la posición del equilibrio

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 el cambio de 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 de este capítulo, 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 siguiente ejemplo.



Ejemplo 14.13 Considere el siguiente proceso en equilibrio entre el tetrafluoruro de dinitrógeno (N_2F_4) y el difluoruro de nitrógeno (NF_2):



Prediga los cambios en el equilibrio si a) la mezcla de reacción se calienta a volumen constante; b) el gas NF_2 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) un gas inerte, como el helio, se agrega a la mezcla de reacción a volumen y temperatura constantes.

Razonamiento y solución a) Debido a que la reacción directa es endotérmica, un aumento en la temperatura favorece la formación de NF_2 . Por tanto, la constante de equilibrio

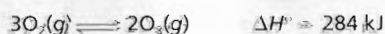
$$K_c = \frac{[\text{NF}_2]^2}{[\text{N}_2\text{F}_4]}$$

aumentará con el incremento de la temperatura.

- b) La tensión aquí es la remoción del gas NF_2 . Para contrarrestarla, se descompone más N_2F_4 para formar NF_2 . Sin embargo, la constante de equilibrio K_c permanece inalterada.
- c) Una disminución de la presión (que se acompaña de un incremento en el volumen del gas) favorece que se formen más moléculas de gas, esto es, la reacción directa. En consecuencia, se formará más gas NF_2 y la constante de equilibrio permanecerá igual.
- d) Agregar helio a la mezcla en equilibrio a volumen constante no desplazará el equilibrio.

Problemas similares: 14.55, 14.56.

Ejercicio Considere el equilibrio entre el oxígeno molecular y el ozono:



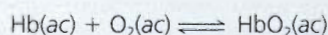
¿Qué efecto tendría a) aumentar la presión del sistema disminuyendo el volumen, b) aumentar la presión agregando O_2 al sistema, c) disminuir la temperatura y d) añadir un catalizador?

La química en acción

La vida en las grandes altitudes y la producción de hemoglobina

En el cuerpo humano, es necesario mantener innumerables equilibrios químicos para asegurar su bienestar fisiológico. Si las condiciones ambientales cambian, el cuerpo se debe adaptar para mantener un funcionamiento adecuado. Las consecuencias de un cambio repentino de altitud ejemplifican este hecho. Volar desde San Francisco, que está al nivel del mar, a la ciudad de México, donde la elevación es de 2.3 km (1.4 millas), o escalar una montaña de 3 km en dos días puede provocar dolor de cabeza, náusea, fatiga extrema y otras molestias. Todos estos efectos son síntomas de hipoxia, es decir, una deficiencia en la cantidad de oxígeno que llega a los tejidos corporales. En casos severos, la víctima puede caer en estado de coma e incluso morir si no se le trata en forma adecuada. Sin embargo, una persona que vive a gran altura durante semanas o meses, se recupera en forma gradual de la enfermedad de las alturas y se adapta al bajo contenido de oxígeno en la atmósfera, de tal manera que puede funcionar normalmente.

La combinación de oxígeno con la molécula de hemoglobina (Hb), que transporta el oxígeno a través de la sangre, es una reacción compleja, pero para los fines de este ensayo se puede representar mediante una ecuación simplificada:



donde HbO_2 es la oxihemoglobina, el complejo de hemoglobina y oxígeno que es el que en realidad lleva el oxígeno a los tejidos. La constante de equilibrio es

$$K_c = \frac{[\text{HbO}_2]}{[\text{Hb}][\text{O}_2]}$$

A una altitud de 3 km, la presión parcial del oxígeno es de sólo 0.14 atm, comparada con 0.2 atm al nivel del mar. De acuerdo con el principio de Le Châtelier, una disminución en la concentración de oxígeno desplaza-

rá el equilibrio de la ecuación anterior hacia la izquierda. Este cambio reduce el aporte de oxihemoglobina a los tejidos y provoca hipoxia. Si se le da el tiempo suficiente, el organismo supera este problema formando más moléculas de hemoglobina y el equilibrio volverá a desplazarse gradualmente a favor de la formación de oxihemoglobina. El aumento en la producción de hemoglobina que satisfaga las necesidades fundamentales del organismo tarda de dos a tres semanas, y es probable que se requiera de varios años para regresar a la capacidad plena. Se ha demostrado que los residentes de las zonas de gran altura tienen niveles altos de hemoglobina en la sangre; ¡a veces hasta 50% más que las personas que viven a nivel del mar!



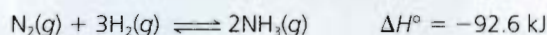
Los escaladores de montañas necesitan varias semanas o incluso meses para aclimatarse antes de escalar la cima de una montaña como el Everest.

La química en acción

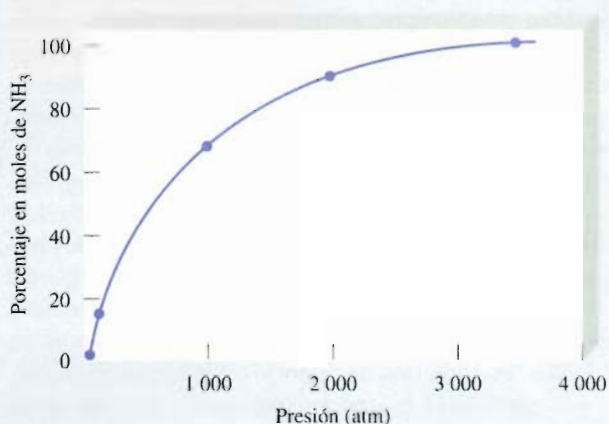
El proceso Haber

Conocer los factores que alteran el equilibrio químico tiene un gran valor práctico en los procesos industriales, como el de la síntesis de amoníaco. El proceso Haber para sintetizar este compuesto, a partir de hidrógeno y nitrógeno moleculares, utiliza un catalizador heterogéneo para acelerar la reacción (véase la página 544). A continuación se analiza la reacción en equilibrio para la síntesis de amoníaco con el fin de determinar qué factores se pudieran manipular para aumentar el rendimiento.

Suponga que, como un destacado químico industrial a principios del siglo XXI, se le pide que diseñe un procedimiento eficiente para sintetizar amoníaco a partir de hidrógeno y nitrógeno. Su objetivo principal es obtener un alto rendimiento de producto a un bajo costo de producción. El primer paso es examinar con cuidado la ecuación balanceada para la producción de amoníaco:



Se le ocurren dos ideas: en *primer* lugar, dado que 1 mol de N_2 reacciona con 3 moles de H_2 para producir 2 moles de NH_3 en el equilibrio, el rendimiento de NH_3 será mayor si la reacción se lleva a cabo en condiciones de presiones elevadas. Efectivamente, éste es el caso, como se muestra en el gráfico de porcentaje de moles de NH_3 en función de la presión total del sistema de reacción. En *segundo* lugar, la naturaleza exotérmica de la reacción directa indica que la constante de equilibrio de la reacción disminuirá con el aumento en la



Porcentaje en moles de NH_3 en función de la presión total de los gases a 425°C .

temperatura. Por tanto, para obtener el máximo rendimiento de NH_3 , la reacción deberá efectuarse a la temperatura más baja posible. El gráfico de la página 591 muestra que el rendimiento de amoníaco es mayor con la disminución de la temperatura. Una operación a baja temperatura (por ejemplo 220 K o -53°C) también es deseable por otras razones. El punto de ebullición del NH_3 es de -33.5°C , de manera que en cuanto se forme rápidamente se condensará a la forma líquida, y como tal, es más fácil separarlo del sistema de

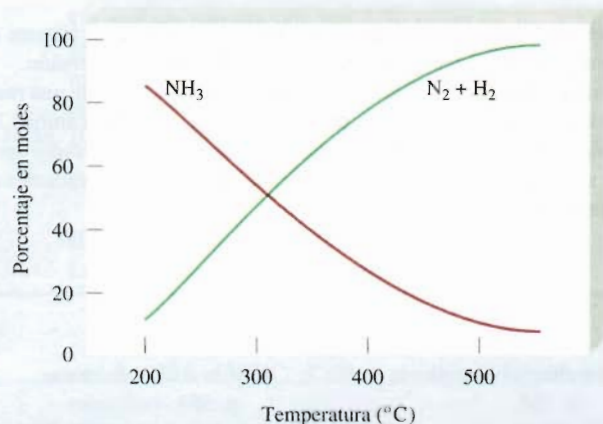
Ecuaciones clave

- $K = \frac{[\text{C}]^c \prod_i \Phi_i^{d_i}}{[\text{A}]^a \prod_j \Phi_j^{b_j}}$ (14.2) Ley de acción de masas. Expresión general de la constante de equilibrio.
- $K_p = K_c(0.0821T)^{\Delta n}$ (14.5) Relación entre K_p y K_c .
- $K_c = K'_c K''_c$ (14.9) La constante de equilibrio de la reacción global está dada por el producto de las constantes de equilibrio de las reacciones individuales.

Resumen de hechos y de conceptos

1. El equilibrio dinámico entre fases se denomina equilibrio físico. El equilibrio químico es un proceso reversible en el que las velocidades de las reacciones directa e inversa son iguales, y las concentraciones de los reactivos y productos no cambian con el tiempo.
2. Para la reacción química general





Composición (en porcentaje de moles) de $H_2 + N_2$ y NH_3 en equilibrio (para cierta mezcla inicial) en función de la temperatura.



Diagrama esquemático del proceso Haber para la síntesis de amoníaco. El calor generado en la reacción se utiliza para calentar los gases de entrada.

reacción (a esta temperatura el H_2 y el N_2 siguen siendo gases). Por consiguiente, la reacción neta se desplazaría a la derecha, tal como se desea.

Por tanto, esto es lo que se podría concluir en teoría. A continuación, se comparan sus recomendaciones con las condiciones presentes en una planta industrial. Las presiones de operación típicas son de 500 a 1 000 atm, de modo que usted está en lo correcto al sugerir presiones elevadas. Además, en el proceso industrial, el NH_3 nunca alcanza su valor de equilibrio porque constantemente es removido de la mezcla de reacción en un proceso de operación continuo. Este diseño tiene

sentido, tal como usted lo anticipó. La única discrepancia es que la operación por lo general se lleva a cabo a $500^\circ C$. La operación a esta temperatura tan alta es costosa y el rendimiento de NH_3 es bajo. Sin embargo, lo que justifica esta elección es que la *velocidad* de producción de NH_3 aumenta con el incremento de temperatura. Es preferible una producción comercial más rápida de NH_3 , aunque ello signifique menor rendimiento y un mayor costo de operación. Por esta razón, la combinación de condiciones de presión y temperatura elevadas, junto con un catalizador adecuado, es la forma más eficiente de producir amoníaco a gran escala.

- las concentraciones de reactivos y productos en el equilibrio (en moles por litro) se relacionan por medio de la expresión de la constante de equilibrio [ecuación (14.2)].
3. La constante de equilibrio para los gases, K_p , expresa la relación de las presiones parciales de equilibrio (en atm).
 4. Un proceso de equilibrio químico es homogéneo cuando todos los reactivos y productos están en la misma fase. Si estas especies no están en la misma fase, el equilibrio es heterogéneo. Las concentraciones de los sólidos puros, líquidos puros y disolventes son constantes y no aparecen en la expresión de la constante de equilibrio de una reacción.
 5. Si una reacción se puede expresar como la suma de dos o más reacciones, la constante de equilibrio de la reacción global está dada por el producto de las constantes de equilibrio de las reacciones individuales.
 6. El valor de K depende de la forma en que está balanceada la ecuación química, y la constante de equilibrio para la reacción inversa de una reacción particular es el inverso de la constante de equilibrio de dicha reacción.
 7. La constante de equilibrio es la relación entre las constantes de velocidad de las reacciones directa e inversa.

8. El cociente de reacción Q tiene la misma forma que la constante de equilibrio, pero se aplica a una reacción que puede no estar en equilibrio. Si $Q > K$, la reacción procederá de derecha a izquierda para alcanzar el equilibrio. Si $Q < K$, la reacción procederá de izquierda a derecha para lograr el equilibrio.
9. El principio de Le Châtelier establece que si se aplica una tensión externa a un sistema en equilibrio químico, el sistema se ajustará para contrarrestar parcialmente dicha tensión.
10. Sólo el cambio en la temperatura modifica el valor de la constante de equilibrio de una reacción en particular. Los cambios en la concentración, presión o volumen pueden cambiar las concentraciones de equilibrio de los reactivos y productos. La adición de un catalizador apresura el momento en el que se alcanza el equilibrio pero no modifica las concentraciones de los reactivos y de los productos en el equilibrio.

Palabras clave

| | | | |
|---|--|---|---|
| Cociente de reacción (Q), p. 577 | Equilibrio físico, p. 562 Equilibrio heterogéneo, p. 569 | Equilibrio homogéneo, p. 565 Equilibrio químico, p. 562 | Ley de acción de masas, p. 564 Principio de Le Châtelier, p. 582 |
|---|--|---|---|

Preguntas y problemas

El concepto de equilibrio y la constante de equilibrio

Preguntas de repaso

- 14.1 Defina el equilibrio. Proporcione dos ejemplos de un equilibrio dinámico.
- 14.2 Explique la diferencia entre equilibrio físico y equilibrio químico. Proporcione dos ejemplos de cada uno.
- 14.3 ¿Cuál es la ley de acción de masas?
- 14.4 Describa brevemente la importancia del equilibrio en el estudio de las reacciones químicas.

Expresiones de la constante de equilibrio

Preguntas de repaso

- 14.5 Defina el equilibrio homogéneo y el equilibrio heterogéneo. Proporcione dos ejemplos de cada uno.
- 14.6 ¿Qué representan los símbolos K_c y K_p ?
- 14.7 Escriba las expresiones para las constantes de equilibrio K_p de las siguientes reacciones de descomposición térmica:
 - a) $2\text{NaHCO}_3(s) \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{CO}_3(s) + \text{CO}_2(g) + \text{H}_2\text{O}(g)$
 - b) $2\text{CaSO}_4(s) \rightleftharpoons 2\text{CaO}(s) + 2\text{SO}_2(g) + \text{O}_2(g)$
- 14.8 Escriba las expresiones de las constantes de equilibrio para K_c (y K_p , si es el caso), en cada uno de los siguientes procesos.
 - a) $2\text{CO}_2(g) \rightleftharpoons 2\text{CO}(g) + \text{O}_2(g)$
 - b) $3\text{O}_2(g) \rightleftharpoons 2\text{O}_3(g)$

- c) $\text{CO}(g) + \text{Cl}_2(g) \rightleftharpoons \text{COCl}_2(g)$
- d) $\text{H}_2\text{SO}(g) + \text{C}(s) \rightleftharpoons \text{CO}(g) + \text{H}_2(g)$
- e) $\text{HCOOH}(ac) \rightleftharpoons \text{H}^+(ac) + \text{HCOO}^-(s)$
- f) $2\text{HgO}(s) \rightleftharpoons 2\text{Hg}(l) + \text{O}_2(g)$

14.9 Anote las expresiones de las constantes de equilibrio para K_c (y K_p , si es el caso), para las siguientes reacciones:

- a) $2\text{NO}_2(g) + 7\text{H}_2(g) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(g) + 4\text{H}_2\text{O}(l)$
- b) $2\text{ZnS}(s) + 3\text{O}_2(g) \rightleftharpoons 2\text{ZnO}(s) + 2\text{SO}_2(g)$
- c) $\text{C}(s) + \text{CO}_2(g) \rightleftharpoons 2\text{CO}(g)$
- d) $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}(ac) \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-(ac) + \text{H}^+(ac)$

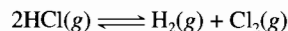
14.10 Escriba la ecuación que relaciona a K_c y K_p y defina todos los términos.

14.11 ¿Cuál es la regla para escribir la constante de equilibrio para la reacción global en la que participan dos o más reacciones?

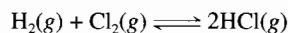
14.12 Proporcione un ejemplo de una reacción de equilibrios múltiples.

Problemas

14.13 La constante de equilibrio (K_c) para la reacción

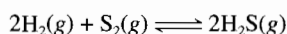


es 4.17×10^{-34} a 25°C . ¿Cuál es la constante de equilibrio para la reacción



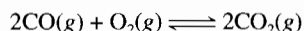
a la misma temperatura?

14.14 Considere los siguientes procesos en equilibrio a 700°C:



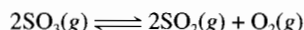
Un análisis muestra que hay 2.50 moles de H₂, 1.35 × 10⁻⁵ moles de S₂, y 8.70 moles de H₂S contenidos en un matraz de 12.0 L. Calcule la constante de equilibrio K_c de la reacción.

14.15 ¿Cuál es el valor de K_p a 1 273°C para la reacción



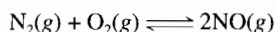
si K_c es 2.24 × 10²² a la misma temperatura?

14.16 La constante de equilibrio K_p para la reacción



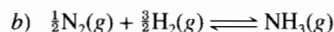
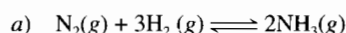
es 1.8 × 10⁻⁵ a 350°C. ¿Cuál es el valor de K_c para esta reacción?

14.17 Considere la siguiente reacción



Si las presiones parciales de equilibrio de N₂, O₂ y NO son 0.15 atm, 0.33 atm y 0.050 atm, respectivamente, a 2 200°C, ¿cuál es el valor de K_p?

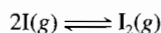
14.18 Un matraz de reacción contiene NH₃, N₂ e H₂ en equilibrio a cierta temperatura. Las concentraciones en el equilibrio son [NH₃] = 0.25 M, [N₂] = 0.11 M y [H₂] = 1.91 M. Calcule la constante de equilibrio, K_c, para la síntesis de amoníaco si la reacción se representa como



14.19 La constante de equilibrio K_c para la reacción

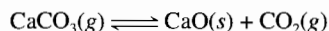


es 3.8 × 10⁻⁵ a 727°C. Encuentre K_c y K_p para el equilibrio



a la misma temperatura.

14.20 En el equilibrio, la presión de la mezcla de reacción



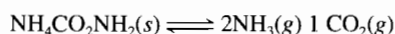
es 0.105 atm a 350°C. Calcule K_p y K_c para esta reacción.

14.21 La constante de equilibrio K_p para la reacción



es 1.05 a 250°C. La reacción se inicia con una mezcla de PCl₅, PCl₃ y Cl₂ a presiones de 0.177 atm, 0.223 atm y 0.111 atm, respectivamente, a 250°C. Cuando la mezcla llegue al equilibrio a esa temperatura, ¿cuáles presiones habrán disminuido y cuáles habrán aumentado? Explique su respuesta.

14.22 El carbamato de amonio, NH₄CO₂NH₂, se descompone según la reacción:



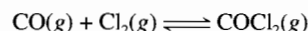
Comenzando únicamente con el sólido, se encuentra que a 40°C la presión total del gas (NH₃ y CO₂) es 0.363 atm. Calcule la constante de equilibrio K_p.

14.23 Considere la siguiente reacción a 1 600°C:

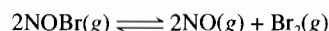


Cuando 1.05 moles de Br₂ se colocan en un matraz de 0.980 L, se disocia 1.20% de Br₂. Determine la constante de equilibrio K_c de la reacción.

14.24 Se colocan 3.00 × 10⁻² moles de gas fosgeno puro (COCl₂) en un recipiente de 1.50 L; éste se calienta a 800 K y se encuentra que la presión de CO en equilibrio es de 0.497 atm. Calcule la constante de equilibrio K_p de la reacción

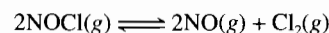


14.25 Considere el equilibrio



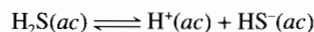
Si el bromuro de nitrosilo, NOBr, se disocia en 34% a 25°C y la presión total es 0.25 atm, determine K_p y K_c para la disociación a esta temperatura.

14.26 En un reactor de 1.50 L a 400°C inicialmente había 2.50 moles de NOCl. Una vez que se alcanza el equilibrio, se encuentra que se disocia el 28.0% de NOCl:



Calcule la constante de equilibrio K_c de la reacción.

14.27 Se determinaron las siguientes constantes de equilibrio para el ácido sulfhídrico a 25°C:

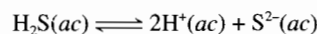


$$K'_c = 9.5 \times 10^{-8}$$

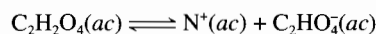


$$K''_c = 1.0 \times 10^{-19}$$

Calcule la constante de equilibrio para la siguiente reacción a la misma temperatura:



14.28 Se determinaron las siguientes constantes de equilibrio para el ácido oxálico a 25°C:

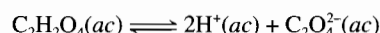


$$K'_c = 6.5 \times 10^{-2}$$

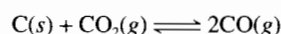


$$K''_c = 6.1 \times 10^{-5}$$

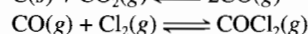
Calcule la constante de equilibrio de la siguiente reacción a la misma temperatura:



14.29 Se determinaron las siguientes constantes de equilibrio a 1 123 K:

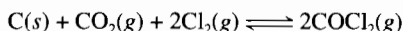


$$K'_p = 1.3 \times 10^{14}$$

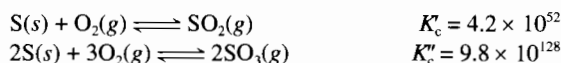


$$K''_p = 6.0 \times 10^{-3}$$

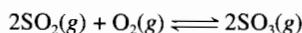
Escriba las expresiones de la constante de equilibrio K_p y calcule la constante de equilibrio a 1 123 K para



14.30 A cierta temperatura se tienen las siguientes reacciones con sus constantes respectivas:



Calcule la constante de equilibrio K_c para la siguiente reacción a la misma temperatura:



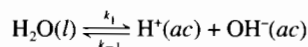
Relación entre la cinética química y el equilibrio químico

Preguntas de repaso

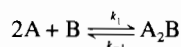
- 14.31** Explique a qué se debe que la constante de equilibrio dependa de la temperatura, tomando como base la constante de velocidad de reacción.
- 14.32** Explique por qué las reacciones que tienen valores grandes de constante de equilibrio, como la que origina el herrumbre (Fe_2O_3), pueden ser muy lentas.

Problemas

14.33 El agua es un electrólito muy débil que experimenta la siguiente ionización (llamada autoionización):



- a) Si $k_1 = 2.4 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ y $k_{-1} = 1.3 \times 10^{11} / M \cdot \text{s}$, calcule la constante de equilibrio K , donde $K = [\text{H}^+][\text{OH}^-] / [\text{H}_2\text{O}]$. b) Encuentre los productos $[\text{H}^+][\text{OH}^-]$, $[\text{H}^+]$ y $[\text{OH}^-]$.
- 14.34** Considere la siguiente reacción que se lleva a cabo en un solo paso elemental:



Si la constante de equilibrio K_c es 12.6 a cierta temperatura y si $k_f = 5.1 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, calcule el valor de k_r .

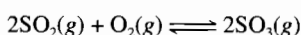
¿Qué información proporciona la constante de equilibrio?

Preguntas de repaso

- 14.35** Defina el cociente de reacción. ¿En qué se distingue de la constante de equilibrio?
- 14.36** Describa las etapas del cálculo de concentraciones de las especies reactivas en una reacción en equilibrio.

Problemas

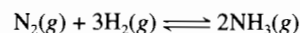
14.37 La constante de equilibrio K_p de la reacción



es 5.60×10^4 a 350°C . Las presiones iniciales de SO_2 y O_2 en una mezcla a esta temperatura son 0.350 atm y 0.762

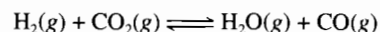
atm, respectivamente. Cuando la mezcla se equilibra, ¿la presión total es menor o mayor que la suma de las presiones iniciales (1.112 atm)?

14.38 Para la síntesis de amoníaco



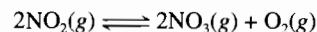
la constante de equilibrio K_c a 375°C es 1.2. Empezando con $[\text{H}_2]_0 = 0.76 \text{ M}$, $[\text{N}_2]_0 = 0.60 \text{ M}$ y $[\text{NH}_3]_0 = 0.48 \text{ M}$, ¿para cuáles gases habrá aumentado la concentración y en cuáles habrá disminuido cuando la mezcla alcanza el equilibrio?

14.39 Para la reacción



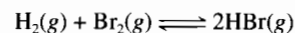
a 700°C , $K_c = 0.534$. Calcule el número de moles de H_2 que están presentes en el equilibrio si se calienta una mezcla de 0.300 moles de CO y 0.300 moles de H_2O a 700°C , en un recipiente de 10.0 L.

14.40 Una muestra de gas NO_2 puro se descompone a 1 000 K:



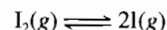
La constante de equilibrio K_p es 158. Un análisis muestra que la presión parcial de O_2 es 0.25 atm en el equilibrio. Determine la presión de NO y NO_2 en la mezcla.

14.41 La constante de equilibrio K_c para la reacción



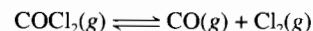
es 2.18×10^6 a 730°C . Comenzando con 3.20 moles de HBr en un recipiente de reacción de 12.0 L, calcule las concentraciones de H_2 , Br_2 y HBr en el equilibrio.

14.42 La disociación del yodo molecular en átomos de yodo se representa como



A 1 000 K, la constante de equilibrio K_c para la reacción es 3.80×10^{-5} . Suponga que se inicia con 0.0456 moles de I_2 en un matraz de 2.30 L a 1 000 K. ¿Cuáles son las concentraciones de los gases en el equilibrio?

14.43 La constante de equilibrio K_c para la descomposición de fosgeno, COCl_2 , es 4.63×10^{-3} a 527°C :



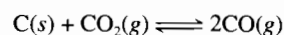
Calcule la presión parcial en el equilibrio de todos los componentes, comenzando con fosgeno puro a 0.760 atm.

14.44 Considere el siguiente proceso en equilibrio a 686°C :



Las concentraciones en el equilibrio de las especies reactivas son: $[\text{CO}] = 0.050 \text{ M}$, $[\text{H}_2] = 0.045 \text{ M}$, $[\text{CO}_2] = 0.086 \text{ M}$, y $[\text{H}_2\text{O}] = 0.040 \text{ M}$. a) Calcule K_c para la reacción a 686°C . b) Si se añadiera CO_2 para aumentar su concentración a 0.50 mol/L, ¿cuáles serían las concentraciones de todos los gases una vez que se hubiera restablecido el equilibrio?

14.45 Considere el siguiente proceso de equilibrio heterogéneo:



A 700°C, la presión total del sistema es de 4.50 atm. Si la constante de equilibrio K_p es 1.52, calcule las presiones parciales de CO_2 y CO en el equilibrio.

14.46 La constante de equilibrio K_c para la reacción



es 4.2 a 1 650°C. Inicialmente se inyectan 0.80 moles de H_2 y 0.80 moles de CO_2 en un matraz de 5.0 L. Determine la concentración de cada especie en el equilibrio.

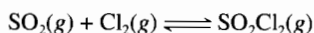
Factores que alteran el equilibrio

Preguntas de repaso

- 14.47 Explique el principio de Le Châtelier. ¿De qué manera ayuda este principio para obtener el máximo rendimiento de las reacciones?
- 14.48 Utilice el principio de Le Châtelier para explicar por qué aumenta la presión de vapor de equilibrio de un líquido al aumentar la temperatura.
- 14.49 Enumere cuatro factores que pueden cambiar la posición de equilibrio. Sólo uno de estos factores es capaz de modificar el valor de la constante de equilibrio. ¿Cuál es?
- 14.50 ¿La adición de un catalizador tiene algún efecto en la posición de un equilibrio?

Problemas

14.51 Considere el siguiente sistema en equilibrio en el que participan SO_2 , Cl_2 y SO_2Cl_2 (dicloruro de sulfuro):



Haga una predicción acerca de cómo cambiaría la posición de equilibrio si *a*) se añadiera gas Cl_2 al sistema; *b*) se retirara SO_2Cl_2 del sistema; *c*) se eliminara SO_2 del sistema. Suponga que la temperatura permanece constante.

14.52 Al calentar bicarbonato de sodio sólido en un recipiente cerrado se establece el siguiente equilibrio:



¿Qué le pasaría a la posición de equilibrio si *a*) algo de CO_2 se retirara del sistema; *b*) algo de Na_2CO_3 sólido se agregara al sistema; *c*) algo de NaHCO_3 sólido se retirara del sistema? La temperatura permanece constante.

14.53 Considere los siguientes sistemas en equilibrio

- a) $\text{A} \rightleftharpoons 2\text{B}$ $\Delta H^\circ = 20.0 \text{ kJ}$
- b) $\text{A} + \text{B} \rightleftharpoons \text{C}$ $\Delta H^\circ = -5.4 \text{ kJ}$
- c) $\text{A} \rightleftharpoons \text{B}$ $\Delta H^\circ = 0.0 \text{ kJ}$

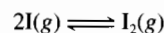
Pronostique los cambios que experimentarían las constantes de equilibrio K_c para cada caso si se elevara la temperatura del sistema de reacción.

14.54 ¿Qué efecto tiene el aumento de presión en cada uno de los siguientes sistemas en equilibrio? La temperatura se mantiene constante y, en cada caso, los reactivos están en un cilindro al que se le ajusta un émbolo móvil.

- a) $\text{A}(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{B}(\text{s})$
- b) $2\text{A}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{B}(\text{l})$

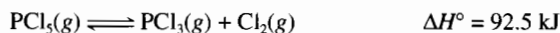
- c) $\text{A}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{B}(\text{g})$
- d) $\text{A}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{B}(\text{g})$
- e) $\text{A}(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{B}(\text{g})$

14.55 Considere el equilibrio



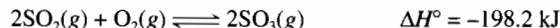
¿Qué efecto tendría en la posición de equilibrio *a*) un incremento de la presión total del sistema mediante la disminución de su volumen; *b*) la adición de I_2 a la mezcla de reacción; y *c*) una disminución en la temperatura?

14.56 Considere el siguiente proceso de equilibrio:



Pronostique la dirección en que se desplaza el equilibrio cuando *a*) la temperatura se eleva; *b*) se agrega más cloro gaseoso a la mezcla de reacción; *c*) se retira algo de PCl_3 de la mezcla; *d*) la presión del gas se incrementa; *e*) se agrega un catalizador a la mezcla de reacción.

14.57 Considere la reacción



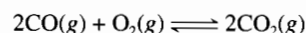
Señale los cambios que habría en las concentraciones de SO_2 , O_2 y SO_3 en el equilibrio si *a*) se aumentara la temperatura; *b*) se aumentara la presión; *c*) se aumentara el SO_2 ; *d*) se agregara un catalizador; *e*) se añadiera helio a volumen constante.

14.58 En la reacción no catalizada



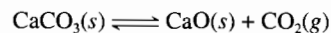
las presiones de los gases en el equilibrio son $P_{\text{N}_2\text{O}_4} = 0.377 \text{ atm}$ y $P_{\text{NO}_2} = 1.56 \text{ atm}$ a 100°C. ¿Qué le pasaría a estas presiones si se agregara un catalizador a la mezcla?

14.59 Considere la reacción en fase gaseosa



Pronostique el desplazamiento en la posición de equilibrio cuando se agrega gas helio a la mezcla de equilibrio *a*) a presión constante, y *b*) a volumen constante.

14.60 Considere la siguiente reacción en equilibrio en un recipiente cerrado:



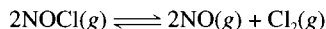
¿Qué pasaría si en la mezcla *a*) se aumentara el volumen; *b*) se agregara algo de CaO ; *c*) se quitara algo de CaCO_3 ; *d*) se agregara algo de CO_2 ; *e*) se añadieran unas gotas de disolución de NaOH ; *f*) se añadieran unas gotas de una disolución de HCl (ignore la reacción entre el CO_2 y el agua); *g*) se aumentara la temperatura?

Problemas complementarios

14.61 Considere el enunciado: “La constante de equilibrio de una mezcla de reacción de NH_4Cl sólido y NH_3 y HCl gaseosos es 0.316”. Mencione tres datos importantes que faltan en este enunciado.

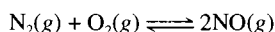
14.62 Una muestra de gas cloruro de nitrosilo (NOCl) puro se calienta a 240°C en un recipiente de 1.00 L. La presión

total en el equilibrio es de 1.00 atm, y la presión del NOCl es de 0.64 atm.



a) Encuentre las presiones parciales de NO y Cl₂ en el sistema. b) Calcule la constante de equilibrio K_p.

- 14.63** La constante de equilibrio (K_p) para la reacción que forma el contaminante del aire óxido nítrico, (NO), en un motor de automóvil es de 2.9 × 10⁻¹¹ a 530°C:



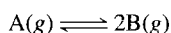
a) Determine la presión parcial de NO en estas condiciones si las presiones parciales de nitrógeno y oxígeno son 3.0 atm y 0.012 atm, respectivamente. b) Repita el cálculo para las condiciones atmosféricas, donde las presiones parciales de nitrógeno y oxígeno son 0.78 atm y 0.21 atm y la temperatura es de 25°C. (La K_p de la reacción es 4.0 × 10⁻³¹ a esta temperatura.) c) ¿La formación de NO es endotérmica o exotérmica? d) ¿Qué fenómeno natural promueve la formación de NO? ¿Por qué?

- 14.64** El bicarbonato de sodio (polvo de hornear) experimenta la siguiente descomposición térmica:



¿Se obtendría más CO₂ y H₂O al agregar más bicarbonato de sodio a la mezcla de reacción en a) un recipiente cerrado o b) en uno abierto?

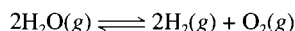
- 14.65** Considere la siguiente reacción en equilibrio:



Con los siguientes datos, calcule la constante de equilibrio (tanto K_p como K_c) para cada temperatura. ¿La reacción es endotérmica o exotérmica?

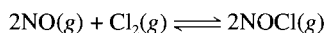
| Temperatura (°C) | [A] | [B] |
|------------------|--------|-------|
| 200 | 0.0125 | 0.843 |
| 300 | 0.171 | 0.764 |
| 400 | 0.250 | 0.724 |

- 14.66** La constante de equilibrio K_p de la reacción



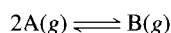
es 2 × 10⁻⁴² a 25°C. a) ¿Cuál es el valor de K_c para la reacción a la misma temperatura? b) El pequeño valor de K_p (y de K_c) indica que la reacción más favorable es la que forma moléculas de agua. Explique por qué, a pesar de esto, es posible tener inalterada una mezcla de hidrógeno y oxígeno gaseosos a temperatura ambiente.

- 14.67** Considere el siguiente sistema de reacción



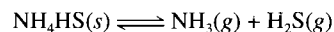
¿Qué combinación de presión y temperatura daría el máximo rendimiento de cloruro de nitrosilo (NOCl)? [Sugerencia: ΔH_f^o (NOCl) = 51.7 kJ/mol. También se necesita consultar el apéndice 3.]

- 14.68** A una temperatura determinada y una presión total de 1.2 atm, las presiones parciales de una mezcla en equilibrio



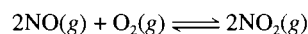
son P_A = 0.60 atm y P_B = 0.60 atm. a) Calcule K_p para la reacción a esta temperatura. b) Si la presión total aumentara a 1.5 atm, ¿cuáles serían las presiones parciales de A y B en equilibrio?

- 14.69** La descomposición de sulfuro de hidrógeno y amonio



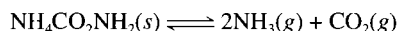
es un proceso endotérmico. Una muestra de 6.1589 g del sólido se coloca en un recipiente al vacío de 4.000 L a exactamente 24°C. Después de que el equilibrio se ha establecido, la presión total en el interior es 0.709 atm, y queda algo de NH₄HS sólido en el recipiente. a) ¿Cuál es la magnitud de K_p para la reacción? b) ¿Qué porcentaje del sólido se ha descompuesto? c) Si el volumen del recipiente fuera el doble a temperatura constante, ¿qué pasaría con la cantidad de sólido del recipiente?

- 14.70** Considere la reacción



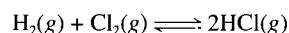
A 430°C, una mezcla en equilibrio contiene 0.020 moles O₂, 0.040 moles de NO y 0.96 moles de NO₂. Calcule la K_p de la reacción si la presión total es 0.20 atm.

- 14.71** Cuando se calienta, el carbamato de amonio se descompone del siguiente modo:



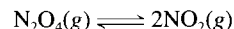
A determinada temperatura, la presión del sistema en equilibrio es 0.318 atm. Calcule la K_p de la reacción.

- 14.72** Una mezcla de 0.47 moles de H₂ y 3.59 moles de HCl se calienta a 2 800°C. Calcule las presiones parciales en equilibrio de H₂, Cl₂ y HCl si la presión total es 2.00 atm. La magnitud de K_p para la reacción



es de 193 a 2 800°C.

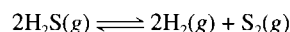
- 14.73** Considere la reacción entre NO₂ y N₂O₄ en un recipiente cerrado:



Al comienzo de la reacción existe 1 mol de N₂O₄. En el equilibrio, α moles de N₂O₄ se han dissociado en NO₂. a) Desarrolle una expresión para K_p en términos de α y P, la presión total. b) ¿En qué forma ayuda la expresión formulada en el inciso a) para predecir el desplazamiento en el equilibrio por el incremento de P? ¿Esta predicción es congruente con el principio de Le Châtelier?

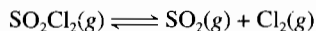
- 14.74** Un mol de N₂ y tres moles de H₂ se colocan en un matraz a 375°C. Calcule la presión total del sistema en el equilibrio si la fracción molar de NH₃ es 0.21. La K_p de la reacción es 4.31 × 10⁻⁴.

- 14.75** La constante de equilibrio (K_c) de la reacción

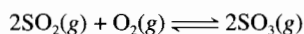


es 2.25 × 10⁻⁴ a 1 130°C. Si [H₂S] = 4.84 × 10⁻³ M y [H₂] = 1.50 × 10⁻³ M, calcule [S₂].

- 14.76** En un matraz de 2.00 L se depositaron 6.75 g de SO_2Cl_2 . A una temperatura de 648 K se encuentran presentes 0.0345 moles de SO_2 . Calcule la magnitud de K_c para la reacción



- 14.77** El proceso que forma SO_3 a partir de SO_2 y O_2 es un paso intermedio en la producción industrial de ácido sulfúrico, y también es responsable del fenómeno de la lluvia ácida. La constante de equilibrio K_p de la reacción



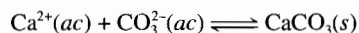
es 0.13 a 830°C. Al inicio de un experimento se tenían 2.00 moles de SO_2 y 2.00 moles de O_2 en un matraz. ¿Cuál debe ser la presión total de equilibrio con el fin de tener un rendimiento de SO_3 del 80%?

- 14.78** Considere la disociación del yodo:



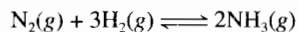
Una muestra de 1.00 g de I_2 se calienta a 1 200°C en un matraz de 500 mL. La presión total en el equilibrio es 1.51 atm. Determine la K_p de la reacción. [*Sugerencia:* utilice el resultado obtenido en el problema 14.73 a). El grado de disociación α se puede obtener de la relación de la presión observada sobre la calculada, suponiendo que no existe disociación.]

- 14.79** Los cascarones de huevo están constituidos principalmente de carbonato de calcio (CaCO_3) formado por la reacción



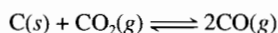
Los iones carbonato los aporta el dióxido de carbono producido en el metabolismo. Explique por qué los cascarones de huevo son más delgados en el verano, cuando la velocidad de respiración de los pollos es mayor. Sugiera un remedio para esta situación.

- 14.80** La constante de equilibrio K_p de la siguiente reacción es 4.31×10^{-4} a 375°C:



En un experimento, un estudiante comienza con 0.862 atm de N_2 y 0.373 atm de H_2 en un recipiente de volumen constante a 375°C. Calcule las presiones parciales de todas las especies cuando se haya alcanzado el equilibrio.

- 14.81** Una cantidad de 0.20 moles de dióxido de carbono se calentó a cierta temperatura con un exceso de grafito en un recipiente cerrado hasta que se alcanzó el siguiente equilibrio:



En estas condiciones, la masa molar promedio de los gases fue 35 g/mol. a) Calcule las fracciones molares de CO y CO_2 . b) ¿Cuál es la magnitud de K_p si la presión total es 11 atm? (*Sugerencia:* la masa molar promedio es la suma del producto de la fracción molar de cada gas por su masa molar.)

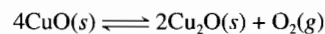
- 14.82** Cuando la glucosa (azúcar de maíz) y la fructosa (azúcar de la fruta) se disuelven en agua, se establece el siguiente equilibrio



Un químico preparó una disolución 0.244 M de fructosa a 25°C y descubrió que en el equilibrio la concentración había disminuido a 0.113 M. a) Determine la constante de equilibrio de la reacción. b) ¿Qué porcentaje de fructosa se transformó en glucosa en el equilibrio?

- 14.83** A temperatura ambiente, el yodo sólido está en equilibrio con su vapor a través de los procesos de sublimación y deposición (véase la página 452). Describa cómo usaría el yodo radiactivo, ya sea en forma sólida o de vapor, para demostrar que entre estas dos fases existe un equilibrio dinámico.

- 14.84** A 1 024°C, la presión del gas oxígeno originado por la descomposición del óxido de cobre(II), CuO , es 0.49 atm:



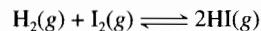
a) ¿Cuál es la magnitud de K_p de la reacción? b) Calcule la fracción de CuO que se descompone cuando se depositan 0.16 moles de este compuesto en un matraz de 2.0 L a 1 024°C. c) ¿Cuál sería la fracción si se utilizara una muestra de 1.0 moles de CuO ? d) ¿Cuál es la cantidad mínima de CuO (en moles) necesaria para que se alcance el equilibrio?

- 14.85** Una mezcla que contenía 3.9 moles de NO y 0.88 moles de CO_2 se hizo reaccionar en un matraz a determinada temperatura de acuerdo con la ecuación



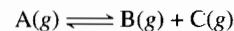
Se encontró que en el equilibrio estaban presentes 0.11 moles de CO_2 . Encuentre la constante de equilibrio K_c de esta reacción.

- 14.86** La constante de equilibrio K_c de la reacción



es 54.3 a 430°C. Al comienzo de la reacción existen 0.714 moles de H_2 , 0.984 moles de I_2 y 0.886 moles de HI en un reactor de 2.40 L. Calcule las concentraciones de los gases en el equilibrio.

- 14.87** Cuando un compuesto gaseoso A se calienta, se disocia según la reacción



En un experimento, se calentó el compuesto A a cierta temperatura hasta que su presión de equilibrio alcanzó 0.14P, donde P es la presión total. Calcule la constante de equilibrio K_p de esta reacción.

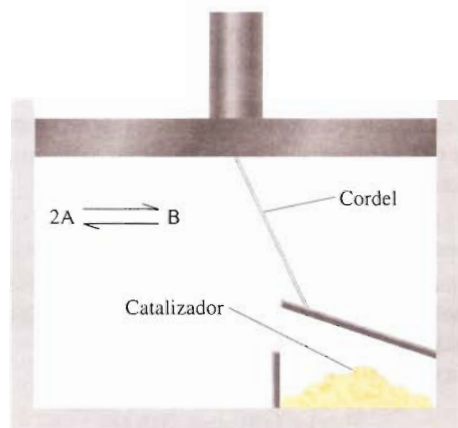
- 14.88** Cuando un gas se calentó bajo condiciones atmosféricas, su color se hizo más intenso. Al calentar el gas por arriba de 150°C el color se hizo más tenue, y a 550°C, prácticamente no se detectó color. Sin embargo, a 550°C, el color se restableció parcialmente al aumentar la presión del sistema. ¿Cuál de las especies siguientes se ajusta mejor a la descripción anterior? Justifique su respuesta. a) Una mez-

cla de hidrógeno y bromo, *b*) bromo puro, *c*) una mezcla de dióxido de nitrógeno y tetróxido de dinitrógeno. (*Sugerencia:* el bromo tiene un color rojizo y el dióxido de nitrógeno es un gas café. Los demás gases son incoloros.)

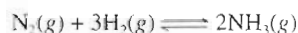
- 14.89** En este capítulo se mencionó que un catalizador no modifica la posición de equilibrio porque acelera la velocidad de las reacciones directa e inversa en la misma magnitud. Para probar este principio, considere una situación en la que se establece un equilibrio del tipo



dentro de un cilindro que tiene acoplado un émbolo sin peso. El émbolo está unido, por medio de un cordel, a la cubierta de una caja que contiene un catalizador. Cuando el émbolo sube (expandiendo el contenido contra la presión atmosférica), la cubierta se levanta y el catalizador queda expuesto a los gases. Cuando el émbolo desciende, la caja se cierra. Suponga que el catalizador acelera la reacción directa ($2A \rightarrow B$) pero no modifica el proceso inverso ($B \rightarrow 2A$). Describa qué pasaría si el catalizador se expusiera repentinamente al sistema en equilibrio que se muestra en seguida. ¿Este experimento “ideal” lo convence de que no puede existir este tipo de catalizador?



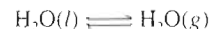
- 14.90** La constante de equilibrio K_c para la siguiente reacción es 1.2 a 375°C .



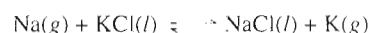
- ¿Cuál es la magnitud de K_p para esta reacción?
- ¿Cuál es la magnitud de la constante de equilibrio K_c para $2\text{NH}_3(g) \rightleftharpoons \text{N}_2(g) + 3\text{H}_2(g)$?
- ¿Cuál es la magnitud de K_c para $\frac{1}{2}\text{N}_2(g) + \frac{3}{2}\text{H}_2(g) \rightleftharpoons \text{NH}_3(g)$?
- ¿Cuáles son las magnitudes de K_p para las reacciones descritas en *b*) y *c*)?

- 14.91** Una ampollita de vidrio sellada contiene una mezcla de gases NO_2 y N_2O_4 . Describa qué pasaría con las siguientes propiedades de los gases cuando la ampollita se calienta desde 20°C hasta 40°C : *a*) color, *b*) presión, *c*) masa molar promedio, *d*) grado de disociación (de N_2O_4 a NO_2), *e*) densidad. Suponga que el volumen permanece inalterado. (*Sugerencia:* el NO_2 es un gas café; el N_2O_4 es incoloro.)

- 14.92** A 20°C , la presión de vapor del agua es 0.0231 atm. Determine K_p y K_c para el proceso



- 14.93** El sodio metálico se obtiene en la industria por electrólisis de cloruro de sodio fundido. La reacción en el cátodo es $\text{Na}^+ + e^- \rightarrow \text{Na}$. Se podría esperar que el potasio metálico pudiera prepararse por electrólisis de cloruro de potasio fundido. Sin embargo, el potasio metálico es soluble en el cloruro de potasio fundido y, por tanto, no es fácil recuperarlo. Además, el potasio se evapora fácilmente a la temperatura de operación, lo cual crea condiciones riesgosas. Por esta razón, el potasio se prepara por destilación de cloruro de potasio fundido en presencia de vapor de sodio a 892°C :



En vista de que el potasio es un agente reductor más fuerte que el sodio, explique por qué funciona este método. (Los puntos de ebullición del sodio y del potasio son 892°C y 770°C , respectivamente.)

- 14.94** En la fase gaseosa, el dióxido de nitrógeno es en realidad una mezcla de dióxido de nitrógeno (NO) y tetróxido de dinitrógeno (N_2O_4). Si la densidad de dicha mezcla es 2.3 g/L a 74°C y 1.3 atm, calcule las presiones parciales de los gases y la K_p de la disociación del N_2O_4 .
- 14.95** Alrededor del 75% del hidrógeno para uso industrial es producido por un proceso de *vapor reformado*. Este proceso se lleva a cabo en dos etapas denominadas reformado primario y secundario. En la primera, se calienta una mezcla de vapor de agua y metano a 800°C y unas 30 atm sobre un catalizador de níquel para generar hidrógeno y monóxido de carbono:



$$\Delta H^\circ = 206 \text{ kJ}$$

La etapa secundaria se lleva a cabo a unos 1000°C , en presencia de aire, para convertir el metano sobrante en hidrógeno:



$$\Delta H^\circ = 35.7 \text{ kJ}$$

a) ¿Qué condiciones de temperatura y presión podrían favorecer la formación de los productos en las etapas primaria y secundaria? *b*) La constante de equilibrio K_c para la etapa primaria es 18 a 800°C . i) Calcule la K_p de la reacción. ii) Si al principio, la presión parcial del metano y del vapor de agua fuera de 15 atm, ¿cuáles serían las presiones de todos los gases en el equilibrio?

- 14.96** La fotosíntesis se puede representar por la reacción

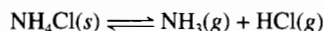


$$\Delta H^\circ = 2801 \text{ kJ}$$

Explique cómo alterarían el equilibrio los siguientes cambios: *a*) la presión parcial de CO_2 se aumenta, *b*) el O_2 se elimina de la mezcla, *c*) la $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (glucosa) se elimina

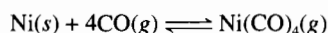
de la mezcla, *d*) se agrega más agua, *e*) se agrega un catalizador, *f*) se reduce la temperatura.

- 14.97** Considere la descomposición del cloruro de amonio a una determinada temperatura:



Calcule la constante de equilibrio K_p si la presión total es 2.2 atm a esa temperatura.

- 14.98** A 25°C, las presiones parciales de equilibrio de NO_2 y N_2O_4 son 0.15 y 0.20 atm, respectivamente. Si el volumen se duplica a temperatura constante, calcule las presiones parciales de los gases cuando se establece un nuevo equilibrio.
- 14.99** En 1899, el químico alemán Ludwig Mond desarrolló un proceso para purificar níquel convirtiéndolo al compuesto volátil tetracarbonilníquel(0) $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ (p.e. = 42.2°C):



a) Describa cómo se podría separar el níquel de sus impurezas sólidas. *b*) ¿Cómo recuperaría el níquel? [el ΔH_f° para el $\text{Ni}(\text{CO})_4$ es -602.9 kJ/mol.]

- 14.100** Considere la reacción en equilibrio descrita en el problema 14.21. En un matraz al vacío de 0.500 L se depositan 2.50 g de PCl_5 y se calienta a 250°C. *a*) Determine la presión del PCl_5 , suponiendo que no se disocia. *b*) Calcule la presión parcial de PCl_5 en el equilibrio. *c*) ¿Cuál es la presión total en el equilibrio? *d*) ¿Cuál es el grado de disociación del PCl_5 ? (El grado de disociación está dado por la fracción de PCl_5 que se disocia.)
- 14.101** Considere el sistema en equilibrio $3\text{A} \rightleftharpoons \text{B}$. Describa los cambios en las concentraciones de A y B en el tiempo para las siguientes situaciones: *a*) al principio sólo está presente A; *b*) al principio sólo está presente B, *c*) al principio sólo están presentes A y B (A en mayor concentración). En cada caso, suponga que la concentración de B es mayor que la de A en el equilibrio.
- 14.102** La presión de vapor del mercurio es 0.0020 mmHg a 26°C. *a*) Determine K_c y K_p para el proceso $\text{Hg}(l) \rightleftharpoons \text{Hg}(g)$.

b) Un químico rompe un termómetro y derrama el mercurio en el piso de un laboratorio que mide 6.1 m de longitud, 5.3 m de ancho y 3.1 m de alto. Calcule la masa de mercurio (en gramos) que se evapora en el equilibrio, así como la concentración de vapor de mercurio en mg/m^3 . ¿Esta concentración excede el límite de seguridad de 0.05 mg/m^3 ? (Ignore el volumen del mobiliario y de los demás objetos del laboratorio.)

- 14.103** A 25°C, una mezcla de los gases NO_2 y N_2O_4 está en equilibrio en un cilindro con un émbolo móvil. Las concentraciones son $[\text{NO}_2] = 0.0475$ M y $[\text{N}_2\text{O}_4] = 0.487$ M. El volumen de la mezcla gaseosa se reduce a la mitad empujando hacia abajo el émbolo a una temperatura constante. Calcule las concentraciones de los gases cuando el equilibrio es restablecido. ¿El color se volverá más oscuro o más claro después del cambio? [Sugerencia: K_c para la disociación de N_2O_4 es 4.63×10^{-3} . El $\text{N}_2\text{O}_4(g)$ es incoloro y el $\text{NO}_2(g)$ es de color café.]

Respuestas a los ejercicios

14.1 $K_c = \frac{[\text{NO}_2]^4[\text{O}_2]}{[\text{N}_2\text{O}_5]^2}$; $K_p = \frac{P_{\text{NO}_2}^4 P_{\text{O}_2}}{P_{\text{N}_2\text{O}_5}^2}$ **14.2** 2.2×10^2

14.3 347 atm **14.4** 1.2

14.5 $K_c = \frac{[\text{Ni}(\text{CO})_4]}{[\text{CO}]^4}$; $K_p = \frac{P_{\text{Ni}(\text{CO})_4}}{P_{\text{CO}}^4}$

14.6 $K_p = 0.0702$; $K_c = 1.20 \times 10^{-4}$

14.7 *a*) $K_a = \frac{[\text{O}_3]^2}{[\text{O}_2]^3}$ *b*) $K_b = \frac{[\text{O}_3]^2}{[\text{O}_2]^3}$; $K_a = K_b^3$

- 14.8** De derecha a izquierda. **14.9** $[\text{HI}] = 0.031$ M, $[\text{H}_2] = 4.3 \times 10^{-3}$ M, $[\text{I}_2] = 4.3 \times 10^{-3}$ M **14.10** $[\text{Br}_2] = 0.065$ M, $[\text{Br}] = 8.4 \times 10^{-3}$ M **14.11** $Q_p = 4.0 \times 10^5$; la reacción neta se desplazará de derecha a izquierda. **14.12** De izquierda a derecha. **14.13** El equilibrio se desplazará de *a*) izquierda a derecha, *b*) de izquierda a derecha y *c*) de derecha a izquierda. *d*) Un catalizador no tiene efecto sobre el equilibrio.