

Equilibrio Químico (I) Kc. Cociente de reacción

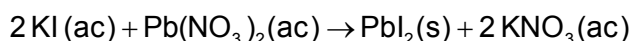
IES La Magdalena.
Avilés. Asturias

Cuando se lleva a cabo una reacción química podemos encontrarnos con las siguientes situaciones:

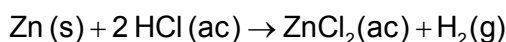
- **Las concentraciones iniciales de los reactivos van disminuyendo con el tiempo hasta que (si las cantidades son las estequiométricas) se agotan por completo y obtenemos, exclusivamente, los productos de la reacción.**

Esto sucede cuando los productos son mucho más estables que los reactivos en las condiciones en las que se lleva a cabo la reacción, o cuando uno de los productos es retirado del medio de reacción (formación de un precipitado altamente insoluble, desprendimiento en forma de gas... etc).

Ejemplos:



Si hacemos reaccionar una disolución de yoduro de potasio con otra de nitrato de plomo(II) (ambas son, a bajas concentraciones, prácticamente incoloras) se forma un precipitado altamente insoluble de diyoduro de plomo (amarillo intenso), quedando en disolución el nitrato de potasio formado. Como prácticamente la totalidad de los iones I^- y Pb^{2+} desaparecen de la disolución (ya que forman el PbI_2 insoluble) la reacción progresa hasta que los reactivos se transforman íntegramente en los productos.



Cuando un trozo de zinc se introduce en ácido clorhídrico se observa el desprendimiento de hidrógeno gas que escapa de la disolución. En este caso la reacción transcurre hasta que los reactivos se agotan por completo.

- **Las concentraciones iniciales de los reactivos disminuyen con el tiempo (reacción directa), pero los productos formados reaccionan entre sí para volver a dar los reactivos (reacción inversa).**

Como las velocidades de reacción dependen de las concentraciones de las sustancias que reaccionan, la velocidad de la reacción directa es muy alta al principio y va disminuyendo a medida que desaparecen los reactivos. Análogamente la velocidad de la reacción inversa es lenta al principio (la concentración de los productos es pequeña), pero aumenta con el tiempo a medida que se van formando los productos.

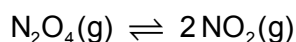
Llegará un momento en que las velocidades de la reacción directa e inversa se igualan. A partir de ese momento observaremos que **las concentraciones de reactivos y productos permanecen constantes**.

Cuando llegamos a esta situación podemos tener la impresión de que la reacción se ha detenido, lo cual no es cierto. Lo que sucede es que las sustancias se forman a la misma velocidad que se descomponen. Por decirlo gráficamente, tenemos siempre la misma cantidad de moléculas de una determinada sustancia, pero no son las mismas moléculas, ya que se forman y se descomponen continuamente.

El principio de reversibilidad microscópica establece que en cualquier sistema en equilibrio cualquier proceso molecular y el inverso se producen, en promedio, a la misma velocidad.

Cuando la reacción llega a este estado se dice que se ha alcanzado el equilibrio, o que el sistema está en equilibrio (equilibrio dinámico, ya que la reacción no se para).

Ejemplo:



El tetróxido de dinitrógeno gaseoso se descompone en dióxido de nitrógeno que a su vez vuelve a dar el óxido original. Con el fin de indicar que la reacción transcurre en ambas direcciones **se escribe una doble flecha**.

En la tabla que se facilita a continuación se observa la variación con el tiempo de las concentraciones de los compuestos implicados:

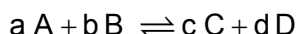
t (s)	0	20	40	60	80
[N ₂ O ₄](mol/l)	0,100	0,070	0,050	0,040	0,040
[NO ₂](mol/l)	0,000	0,060	0,100	0,120	0,120

En la tabla se puede observar:

- ✓ **Que la concentración de N₂O₄ disminuye con el tiempo** (cada vez más lentamente)
- ✓ **Que la concentración de NO₂ aumenta con el tiempo** (cada vez más lentamente)
- ✓ **Que a partir de determinado instante las concentraciones de ambos compuestos permanecen inalteradas (aunque no son iguales).**

Constante de equilibrio en función de las concentraciones molares (K_c)

La discusión anterior nos permite establecer las condiciones de equilibrio, ya que **se puede demostrar que para una reacción general que se encuentre en estado de equilibrio:**



el cociente $\frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$ permanece constante (ley de acción de masas).
Donde, por ejemplo, $[A]$ representa la concentración de A en moles/L

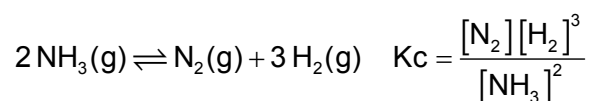
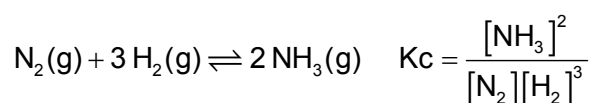
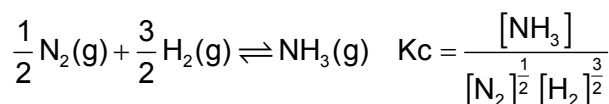
El cociente mencionado (donde las concentraciones de reactivos y productos están expresadas en mol/litro) recibe el nombre de constante de equilibrio en función de las concentraciones molares, K_c.

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

Sobre la constante de equilibrio podemos hacer las siguientes consideraciones:

- **El valor de la constante de equilibrio varía con la temperatura (de ahí que siempre nos den el dato de la temperatura a la que se verifica la reacción)**
- **Su expresión (y por tanto su valor numérico) depende de la forma en la que esté ajustada la ecuación correspondiente.**

Ejemplos:



- **Si en la reacción intervienen sólidos o líquidos puros, dado que su concentración es constante, se considera incluida en el valor de la constante de equilibrio.**

Ejemplo: $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$

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

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

$$K_c = [\text{CO}_2]$$

- **Si se invierte una reacción química, la constante de equilibrio de la reacción es la inversa de la reacción directa.**

Ejemplo: $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3(\text{g}) \quad K_{c1} = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3}$

$$2 \text{NH}_3(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \quad K_{c2} = \frac{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3}{[\text{NH}_3]^2}$$

$$K_{c2} = \frac{1}{K_{c1}}$$

- **Si multiplicamos una ecuación química por un número, n, la constante de equilibrio de la nueva reacción es igual a la de la antigua elevada a la n-esima potencia.**

Ejemplo: $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3(\text{g}) \quad K_{c1} = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3}$

$$\frac{1}{2} \text{N}_2(\text{g}) + \frac{3}{2} \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{g}) \quad K_{c2} = \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{N}_2]^{\frac{1}{2}} [\text{H}_2]^{\frac{3}{2}}}$$

$$K_{c2} = (K_{c1})^{\frac{1}{2}}$$

- **Si se suman dos ecuaciones para dar una tercera, la constante de equilibrio de esta es el producto de las dos primeras.**

Ejemplo: $\text{C}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}); \quad K_{c1} = \frac{[\text{CO}_2]}{[\text{O}_2]}$

$$\text{H}_2(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{CO}(\text{g}); \quad K_{c2} = \frac{[\text{H}_2\text{O}][\text{CO}]}{[\text{CO}_2][\text{H}_2]}$$

$$\text{C}(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{CO}(\text{g}); \quad K_c = K_{c1} \cdot K_{c2} = \frac{[\text{H}_2\text{O}][\text{CO}]}{[\text{H}_2][\text{O}_2]}$$

- **Kc puede tener unidades o no, dependerá de la ecuación considerada ⁽¹⁾**

Ejemplos:

$$\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{HI}(\text{g}); \quad K_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]}; \quad K_c \text{ no tiene unidades}$$

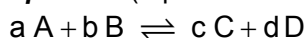
$$\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3(\text{g}); \quad K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3}; \quad \text{unidades de } K_c : \left(\frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)^{-2}$$

- **La expresión de la constante de equilibrio nos suministra una ecuación mediante la cual podemos realizar cálculos referentes a ese estado (equilibrio).**

⁽¹⁾ Existe controversia sobre si Kc y Kp tienen dimensiones o son adimensionales. En estos apuntes se considera que dichas constantes pueden tener dimensiones. Para una justificación de esta postura ver el artículo de J Quílez-Pardo y A. Quílez-Díaz publicado en Anales de Química (2013) <http://bit.ly/1Bpri90>

Como para una reacción en equilibrio, y a una determinada temperatura, K_c tiene un valor fijo, podemos usar esta circunstancia para determinar si, en determinadas condiciones, el sistema estará en equilibrio o no y predecir cómo evolucionará.

Si definimos el **cociente de reacción, Q** , como una expresión análoga a K_c pero en la que **las concentraciones (en mol/L) no son las de equilibrio** (representadas aquí con el subíndice "0"), tenemos:



$$Q = \frac{[C]_0^c [D]_0^d}{[A]_0^a [B]_0^b}$$

Si:

- **$Q = K_c$** el sistema está en equilibrio.
- **$Q < K_c$** el sistema no está en equilibrio. Evolucionará hacia el equilibrio aumentando las concentraciones de los productos (situadas en el numerador) y disminuyendo las de los reactivos (situadas en el denominador).

Esto es: **se consumen los reactivos para dar los productos hasta alcanzar el equilibrio.**

- **$Q > K_c$** el sistema no está en equilibrio. Evolucionará hacia el equilibrio disminuyendo las concentraciones de los productos (situadas en el numerador) y aumentando las de los reactivos (situadas en el denominador).

Esto es: **se consumen los productos para dar los reactivos hasta alcanzar el equilibrio.**

Ejemplo 1 (Oviedo. 2012-2013)

La reacción: $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2 HI(g)$ tiene una $K_c = 50,2$, a $445^\circ C$. En un recipiente de 3,5 L, en el que previamente se ha realizado el vacío, se introducen 0,30 g de $H_2(g)$, 38,07 g de $I_2(g)$ y 19,18 g de $HI(g)$ a $445^\circ C$. Calcule las concentraciones de $H_2(g)$, $I_2(g)$ y $HI(g)$ en el equilibrio.

DATOS: Masas atómicas: H= 1 u; I = 126,9 u

Solución:

Obtenemos los moles de las sustancias que intervienen en la reacción:

$$0,30 \text{ g } H_2 \cdot \frac{1 \text{ mol } H_2}{2,0 \text{ g } H_2} = 0,15 \text{ moles } H_2$$

$$38,07 \text{ g } I_2 \cdot \frac{1 \text{ mol } I_2}{253,8 \text{ g } I_2} = 0,15 \text{ moles } I_2$$

$$19,18 \text{ g } HI \cdot \frac{1 \text{ mol } HI}{127,9 \text{ g } HI} = 0,15 \text{ moles } HI$$

Calculamos el cociente de reacción:

$$Q = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} = \frac{\left(\frac{0,15 \text{ mol}}{3,5 \text{ L}}\right)^2}{\left(\frac{0,15 \text{ mol}}{3,5 \text{ L}}\right)\left(\frac{0,15 \text{ mol}}{3,5 \text{ L}}\right)} = 1$$

Como $Q < K_c$ el sistema no está en equilibrio. Evolucionará hacia el equilibrio desplazándose hacia la derecha (formación de HI) ya que así aumentará el numerador y disminuirá el denominador hasta que $Q = K_c$.

Supongamos ahora que reaccionan x moles de H_2 , podríamos poner:

Moles	H_2	I_2	HI
Iniciales	0,15	0,15	0,15
Reaccionan/se forman	x	x	$2x$
Equilibrio	$0,15 - x$	$0,15 - x$	$0,15 + 2x$

Para el equilibrio:

$$[\text{HI}] = \frac{0,15 + 2x}{3,5} \frac{\text{mol}}{\text{L}}; \quad [\text{H}_2] = [\text{I}_2] = \frac{0,15 - x}{3,5} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$K_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} = \frac{\left(\frac{0,15 + 2x}{3,5}\right)^2 \left(\frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)^2}{\left(\frac{0,15 - x}{3,5}\right)^2 \left(\frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)^2}; \quad \frac{(0,15 + 2x)^2}{(0,15 - x)^2} = 50,2; \quad \frac{0,15 + 2x}{0,15 - x} = \sqrt{50,2} = 7,1$$

$$x = 0,10 \text{ moles}$$

Por tanto las concentraciones en el equilibrio serán:

$$[\text{HI}] = \frac{0,15 + 2x}{3,5} \frac{\text{mol}}{\text{L}} = \frac{0,15 + 2 \cdot 0,10}{3,5} \frac{\text{mol}}{\text{L}} = 0,100 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$[\text{H}_2] = [\text{I}_2] = \frac{0,15 - x}{3,5} \frac{\text{mol}}{\text{L}} = \frac{0,15 - 0,10}{3,5} \frac{\text{mol}}{\text{L}} = 0,014 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

Ejemplo 2 (Oviedo. 2010-2011)

A 873 K la constante de equilibrio para la reacción $\text{COCl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$ tiene el valor $K_c = 3,8 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$

En un recipiente de 2,0 L, en el que inicialmente se ha realizado el vacío, se introducen 0,033 moles de $\text{COCl}_2(\text{g})$, 0,066 moles de $\text{CO}(\text{g})$ y 0,066 moles de $\text{Cl}_2(\text{g})$. La mezcla se calienta hasta 873 K.

- Justifique si la mezcla se encuentra inicialmente en equilibrio.
- Calcule la concentración de cada gas en la mezcla una vez alcanzado el equilibrio.

Solución:

- Calculamos el cociente de reacción para las concentraciones dadas y comparamos el valor obtenido con el de K_c para la temperatura indicada:

$$\left. \begin{array}{l} [\text{COCl}_2] = \frac{0,033 \text{ mol}}{2,0 \text{ L}} \\ [\text{CO}] = [\text{Cl}_2] = \frac{0,066 \text{ mol}}{2,0 \text{ L}} \end{array} \right\} Q = \frac{[\text{CO}][\text{Cl}_2]}{[\text{COCl}_2]} = \frac{\left(\frac{0,066 \text{ mol}}{2,0 \text{ L}}\right)^2}{\frac{0,033 \text{ mol}}{2,0 \text{ L}}} = \frac{0,066^2}{2 \cdot 0,033} \frac{\text{mol}}{\text{L}} = 6,610^{-2} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

Como $Q > K_c$ el sistema no está en equilibrio. Evolucionará hacia el equilibrio desplazándose hacia la izquierda (formación de COCl_2) ya que así aumentará el denominador y disminuirá el numerador hasta que $Q = K_c$

- Supongamos que reaccionan x moles de CO , podríamos poner:

Moles	COCl_2	CO	Cl_2
Iniciales	0,033	0,066	0,066
Reaccionan/se forman	x	x	x
Equilibrio	$0,033 + x$	$0,066 - x$	$0,066 - x$

Concentraciones en el equilibrio:

$$\left. \begin{array}{l} [\text{COCl}_2] = \frac{0,033 + x}{2,0} \\ [\text{CO}] = [\text{Cl}_2] = \frac{0,066 - x}{2,0} \end{array} \right\} K_c = \frac{[\text{CO}][\text{Cl}_2]}{[\text{COCl}_2]} = \frac{\left(\frac{0,066 - x}{2,0}\right)^2}{\frac{0,033 + x}{2,0}} = \frac{(0,066 - x)^2}{2(0,033 + x)}$$

Resolviendo la ecuación de segundo grado planteada se obtiene $x = 0,0097$ moles

Por tanto:

$$[\text{COCl}_2] = \frac{0,033 + x}{2,0} = \frac{0,033 + 0,0097}{2,0} = 0,021 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$[\text{CO}] = [\text{Cl}_2] = \frac{0,066 - x}{2,0} = \frac{0,066 - 0,0097}{2,0} = 0,028 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

Ejemplo 3 (Oviedo. 2012-2013)

En un recipiente de 2 L, en el que inicialmente se ha realizado el vacío, se introducen 0,30 moles de H₂(g), 0,20 moles de NH₃(g) y 0,10 moles de N₂(g). La mezcla se calienta hasta 400 °C estableciéndose el equilibrio: N₂(g) + 3 H₂(g) ⇌ 2 NH₃(g). La presión total de la mezcla gaseosa en el equilibrio es de 20 atmósferas.

- a) Indique el sentido en que evoluciona el sistema inicial para alcanzar el estado de equilibrio. Justifique su respuesta.
- b) Calcule el valor de la constante Kc para el equilibrio a 400 °C
DATOS: R = 0,082 atm L mol⁻¹ K⁻¹

Solución:

- a) El número total de moles gaseosos es : 0,30+0,20+0,10 = 0,60 moles.

Si suponemos comportamiento ideal la presión total de la mezcla será:

$$PV = n_{\text{Tot}}RT ; P = \frac{n_{\text{Tot}}RT}{V} = \frac{0,60 \cancel{\text{ moles}} \cdot 0,082 \frac{\text{atm L}}{\text{K mol}} \cdot 673 \cancel{\text{ K}}}{2 \cancel{\text{ L}}} = 16,56 \text{ atm}$$

En el enunciado se indica que la presión total de la mezcla es de 20 atm. **El sistema no está, por tanto, en equilibrio. Evolucionará hacia él aumentando la presión, lo que se consigue aumentando el número de moles gaseosos, luego la reacción tenderá a consumir amoníaco y dar nitrógeno e hidrógeno.**

- b) Suponiendo que reaccionen 2x moles de NH₃

Moles	NH ₃	N ₂	H ₂
Iniciales	0,20	0,10	0,30
Reaccionan/se forman	2x	x	3x
Equilibrio	0,20 - 2x	0,10 + x	0,30 + 3x

Luego en el equilibrio tendremos un total de : (0,20 - 2 x) + (0,10 + x) + (0,30 + 3x) = 2 x + 0,60 moles

Sabiendo la presión total podemos calcular el número total de moles gaseosos en el equilibrio:

$$PV = n_{\text{Tot}}RT ; n_{\text{Tot}} = \frac{PV}{RT} = \frac{20 \cancel{\text{ atm}} \cdot 2 \cancel{\text{ L}}}{0,082 \frac{\text{atm L}}{\text{K mol}} \cdot 673 \cancel{\text{ K}}} = 0,723 \text{ moles}$$

Por tanto : 2 x + 0,60 = 0,723 ; x = 0,062 moles

Para el equilibrio:

$$\left. \begin{aligned} [\text{NH}_3] &= \frac{0,20 - 2(0,062)}{2,0} \\ [\text{N}_2] &= \frac{0,10 + 0,062}{2,0} \\ [\text{H}_2] &= \frac{0,30 + 3(0,062)}{2,0} \end{aligned} \right\} K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3} = \frac{(0,038)^2 \left(\frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)^2}{(0,081) \frac{\text{mol}}{\text{L}} (0,24)^3 \left(\frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)^3} = 1,29 \left(\frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)^{-2}$$