

# Transformaciones químicas

Andrés Cedillo, AT-250

[cedillo@xanum.uam.mx](mailto:cedillo@xanum.uam.mx)

[www.fqt.izt.uam.mx/cedillo](http://www.fqt.izt.uam.mx/cedillo)

## 8. Equilibrio químico en reacciones gaseosas

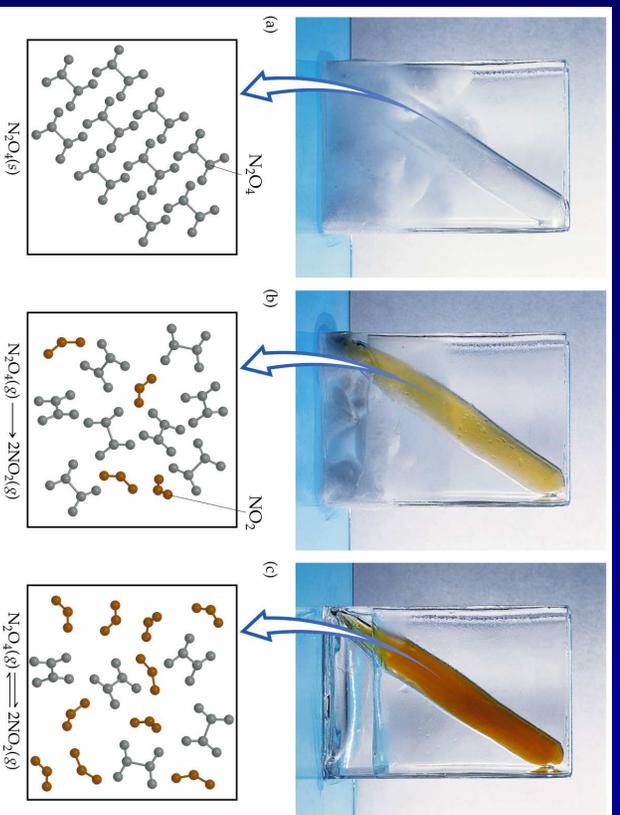
- 8.1. Antecedentes
- 8.2. Constante de equilibrio
- 8.3. Condiciones de equilibrio
- 8.4. Cociente de reacción
- 8.5. Efectos de los cambios en el equilibrio

## 8.1. Antecedentes

En la reacción  $\text{N}_2\text{O}_4 (\text{g}) \rightarrow 2 \text{NO}_2 (\text{g})$ , el reactivo,  $\text{N}_2\text{O}_4$ , es un gas incoloro, mientras que el producto,  $\text{NO}_2$ , es un gas de color rojo.

El color del sistema de reacción depende de la temperatura, a temperaturas bajas es claro y oscuro a temperaturas altas.

## 8.1. Antecedentes ...2



## 8.1. Antecedentes ...3

En este caso, la proporción de producto y reactivo es distinta es cada situación, por lo que en algunos casos habrá más reactivo, y, en otros, más producto.

Bajo ciertas condiciones, también ocurre la reacción inversa,



## 8.1. Antecedentes ...4

A nivel microscópico, las moléculas siempre están en movimiento y ocurren muchas colisiones, por lo que pueden darse tanto la reacción directa, como la inversa.

En cierto momento, se alcanza un estado en que la composición del sistema de reacción ya no cambia más. A este estado se le llama **estado de equilibrio**.

## 8.1. Antecedentes ...5

Por ejemplo, a 100 °C y volumen fijo,

$P_{\text{N}_2\text{O}_4}^{(\text{ini})} / \text{atm}$	$P_{\text{NO}_2}^{(\text{ini})} / \text{atm}$	$P_{\text{N}_2\text{O}_4}^{(\text{fin})} / \text{atm}$	$P_{\text{NO}_2}^{(\text{fin})} / \text{atm}$
1.00 atm	0.00 atm	0.22 atm	1.56 atm
0.00 atm	1.00 atm	0.07 atm	0.86 atm
1.00 atm	1.00 atm	0.42 atm	2.16 atm

Al final, siempre hay más producto.

Empíricamente se encuentra que el cociente

$$K = \frac{P_{\text{NO}_2}^{(\text{eq})^2}}{P_{\text{N}_2\text{O}_4}^{(\text{eq})}} \quad 1.1$$

es una constante, pero su valor **depende de la temperatura**.

## 8.1. Antecedentes ...6

La velocidad de una reacción depende de

- la concentración de las especies,
- el contacto entre las especies,
- la temperatura,
- la presencia de catalizadores, etc.

Sin embargo, la constante de equilibrio sólo depende de la temperatura.

## 8.2. Constante de equilibrio

Para la reacción



la constante de equilibrio tiene la forma

$$K = \frac{P_R^r P_S^s \dots}{P_A^a P_B^b \dots} ,$$

en donde  $P_i$  es la presión parcial de equilibrio del compuesto I, en atmósferas ( $P_i / P^\circ$ , con  $P^\circ = 1 \text{ atm}$ ).

## 8.2. Constante de equilibrio ...2

Para la reacción (a)  $N_2O_4 (g) \rightleftharpoons 2 NO_2 (g)$ ,

$$K_{(a)} = \frac{P_{NO_2}^2}{P_{N_2O_4}} .$$

La **reacción inversa** (b)  $2 NO_2 (g) \rightleftharpoons N_2O_4 (g)$ , tiene

$$K_{(b)} = \frac{P_{N_2O_4}}{P_{NO_2}^2} = \frac{1}{K_{(a)}} .$$

Además, para un **múltiplo**, (c)  $1/2 N_2O_4 (g) \rightleftharpoons NO_2 (g)$ ,

$$K_{(c)} = \frac{P_{NO_2}}{P_{N_2O_4}^{1/2}} = K_{(a)}^{1/2} .$$

## 8.2. Constante de equilibrio ...3

Si se **combinan** dos reacciones para formar otra,



$$K_{(f)} = \frac{P_{\text{SO}_3} P_{\text{NO}}}{P_{\text{SO}_2} P_{\text{NO}_2}} = K_{(d)} K_{(e)}$$

## 8.2. Constante de equilibrio ...4

Ejercicio. Dadas las reacciones



calcule la constante de equilibrio de



## 8.2. Constante de equilibrio ...5

Un sistema heterogéneo es aquel que tiene más de una fase presente. Cuando hay sólidos o líquidos, éstos aparecen en la constante de equilibrio con su fracción molar.

Ejemplo. Para las reacciones,



Ejercicio. Escriba la constante de equilibrio para

- La reducción de óxido de cobre (II) con hidrógeno gaseoso para formar cobre metálico y vapor de agua.
- La reacción de carbón al rojo con vapor de agua para formar monóxido de carbono e hidrógeno gaseoso.

## 8.2. Constante de equilibrio ...6

Para un gas ideal,  $P_i = n_i RT / V = C_i RT$ , así, la constante equilibrio también puede escribirse en la forma

$$K = \frac{P_R^r P_S^s \dots}{P_A^a P_B^b \dots} = \frac{C_R^r C_S^s \dots}{C_A^a C_B^b \dots} (RT)^{r+s+\dots-a-b-\dots} = K_c (RT)^{\Delta n_g}$$

$$K_c = \frac{C_R^r C_S^s \dots}{C_A^a C_B^b \dots}$$

$$\Delta n_g = r+s+\dots-a-b-\dots$$

## 8.3. Condiciones de equilibrio

El valor de la constante de equilibrio se puede calcular a partir de las **condiciones del estado de equilibrio**.

Ejercicio. Para la reacción  $\text{NH}_4\text{Cl (s)} \rightleftharpoons \text{NH}_3 \text{ (g)} + \text{HCl (g)}$ , a  $400\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $22.6\text{ g}$  de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  están equilibrio con  $\text{NH}_3$  y  $\text{HCl}$ , con presiones parciales de  $2.5$  y  $4.8\text{ atm}$ , respectivamente. Calcule la constante de equilibrio.

Ejercicio. Considere la reacción  $2\text{ HI (g)} \rightleftharpoons \text{H}_2 \text{ (g)} + \text{I}_2 \text{ (g)}$ . Originalmente se parte de  $\text{HI}$  con una presión de  $1.00\text{ atm}$ , a  $520\text{ }^\circ\text{C}$ . Cuando se alcanza el equilibrio, la presión parcial del hidrógeno es  $0.10\text{ atm}$ . Calcule la presión parcial de cada componente en la mezcla y la constante de equilibrio a esta temperatura.

## 8.4. Cociente de reacción

Para una reacción química, el **cociente de reacción** se define como

$$Q = \frac{P_R^r P_S^s \dots}{P_A^a P_B^b \dots}$$

en donde  $P_i$  representa la presión parcial de  $i$  en cualquier estado de la reacción, no necesariamente en el estado de equilibrio.

Cuando:

$Q = K$ ,	se tiene el estado de <b>equilibrio</b> ;
$Q > K$ ,	$Q$ debe disminuir, $P \rightarrow R$ ;
$Q < K$ ,	$Q$ debe aumentar, $R \rightarrow P$ .

## 8.4. Cociente de reacción ...2

Ejercicio. A 100 °C, la reacción  $\text{N}_2\text{O}_4 (\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2 (\text{g})$  tiene una constante de equilibrio  $K = 11$ . En un recipiente de 2.0 L se colocan 0.10 mol de  $\text{N}_2\text{O}_4$  y 0.20 mol de  $\text{NO}_2$ . Indique en que dirección se llevará a cabo la reacción.

Ejercicio. Para la reacción  $\text{CO}_2 (\text{g}) + \text{H}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO} (\text{g}) + \text{H}_2\text{O} (\text{g})$ ,  $K = 0.64$ , a 900 K. Calcule las presiones parciales al equilibrio para las mezclas siguientes:

a)  $P_{\text{CO}_2} = P_{\text{H}_2} = 1.00 \text{ atm}$ ,  $P_{\text{CO}} = P_{\text{H}_2\text{O}} = 0$ .

b)  $P_{\text{CO}_2} = 2.00 \text{ atm}$ ,  $P_{\text{H}_2} = 1.00 \text{ atm}$ ,  $P_{\text{CO}} = P_{\text{H}_2\text{O}} = 0$ .

## 8.5. Efecto de los cambios en el equilibrio

El principio de Le Châtelier establece que “cuando un sistema en equilibrio es perturbado por un cambio en la concentración, la presión o la temperatura, el sistema se desplaza para contrarrestar el cambio”.

## 8.5. Efecto de los cambios en el equilibrio ...2

### Cambio en la composición (R → P)

Añadir R,	$Q < K$ ,	$Q$ aumenta,	-R;
Quitar R,	$Q > K$ ,	$Q$ disminuye,	+R;
Añadir P,	$Q > K$ ,	$Q$ disminuye,	-P;
Quitar P,	$Q < K$ ,	$Q$ aumenta,	+P.

Ejercicio. La reacción  $2 \text{HI} (\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2 (\text{g}) + \text{I}_2 (\text{g})$ , a  $520^\circ\text{C}$ , tiene  $K = 0.016$ . Cuando  $P_{\text{HI}} = 0.80 \text{ atm}$  y  $P_{\text{H}_2} = P_{\text{I}_2} = 0.10 \text{ atm}$ , el sistema está en equilibrio. Se añade HI hasta que su presión parcial es  $1.00 \text{ atm}$ . Calcule las nuevas presiones al equilibrio.

## 8.5. Efecto de los cambios en el equilibrio ...3

### Cambio en el volumen

$$K = \frac{\left(\frac{RT}{V}\right)^r \left(\frac{RT}{V}\right)^s \dots}{\left(\frac{RT}{V}\right)^a \left(\frac{RT}{V}\right)^b \dots}$$

$$Q = \frac{\left(\frac{RT}{V'}\right)^r \left(\frac{RT}{V'}\right)^s \dots}{\left(\frac{RT}{V'}\right)^a \left(\frac{RT}{V'}\right)^b \dots}$$

$$\frac{Q}{K} = \frac{\left(\frac{V}{V'}\right)^r \left(\frac{V}{V'}\right)^s \dots}{\left(\frac{V}{V'}\right)^a \left(\frac{V}{V'}\right)^b \dots} = \left(\frac{V}{V'}\right)^{\Delta n_g}$$

## 8.5. Efecto de los cambios en el equilibrio ...4

### Cambio en el volumen ( $V \rightarrow V'$ )

$$\Delta n_g > 0,$$

$$V' > V,$$

$$V' < V,$$

$$Q < K,$$

$$Q > K,$$

$Q$  aumenta,

$Q$  disminuye,

+P;

-P;

$$\Delta n_g < 0,$$

$$V' > V,$$

$$V' < V,$$

$$Q > K,$$

$$Q < K,$$

$Q$  disminuye,

$Q$  aumenta,

+R;

-R.

## 8.5. Efecto de los cambios en el equilibrio ...5

Ejercicio. A 100 °C, la reacción  $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2 NO_2(g)$  tiene una constante de equilibrio  $K = 11$ . Si la reacción ocurre en un recipiente de **presión constante**, calcule la fracción molar de las especies presentes al equilibrio cuando al inicio sólo hay reactivo y

a)  $P_{\text{total}} = 1.00 \text{ atm}$ ,

b)  $P_{\text{total}} = 2.00 \text{ atm}$ .

## 8.5. Efecto de los cambios en el equilibrio ...6

### Cambio en la temperatura

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H_r^\circ}{RT^2}$$

Reacción endotérmica,  $\Delta H_r > 0$ ,

$\Delta T > 0$ ,

$K$  aumenta,

+P;

$\Delta T < 0$ ,

$K$  disminuye,

-P;

Reacción exotérmica,  $\Delta H_r < 0$ ,

$\Delta T > 0$ ,

$K$  disminuye,

+R.

$\Delta T < 0$ ,

$K$  aumenta,

-R;

*K* sólo cambia al modificar la temperatura.

## 8.5. Efecto de los cambios en el equilibrio ...7

Ejercicio. Indique qué ocurre con el estado de equilibrio de las reacciones siguientes



$\Delta H = -566 \text{ kJ}$ ,



$\Delta H = 53 \text{ kJ}$ ,

cuando

a) se comprime el sistema de reacción a  $T$  constante;

b) se calienta el sistema de reacción a  $P$  constante.