

EQUILIBRIO QUÍMICO

CONTENIDOS MÍNIMOS

Introducción al equilibrio químico. Tipos de equilibrio. Cálculo de la constante de equilibrio y cociente de reacción. La respuesta del equilibrio químico a las condiciones del sistema: efecto de cambios de la concentración, la presión total y la temperatura. Cálculo de concentraciones en equilibrio. Equilibrio químico y Energía Libre de Gibbs.

Bibliografía recomendada:

R. Chang: Química (2021), Ed. McGraw Hill. Capítulo 14

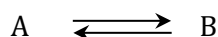
Atkins. Química Física (2008). Ed. Médica Panamericana. Capítulo 7.

GUÍA DE ESTUDIO

PREGUNTAS DE AUTOEVALUACIÓN

1) Defina el concepto de equilibrio dinámico. Plantee la expresión de la constante de equilibrio para sistemas y heterogéneos.

2) Suponga que, en una reacción química, un reactivo A se convierte en producto B, lo cual se representa mediante la ecuación:



a) Grafique en ordenadas la variación de la concentración de reactivos en función del tiempo, en un sistema donde inicialmente sólo tengo A, y nada de B. Defina la ecuación de velocidad directa.

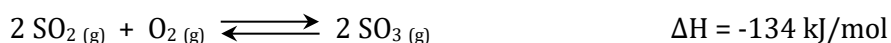
b) ¿Qué sucede cuando aparece B? Grafique cómo varía la concentración de B, en función del tiempo y defina la ecuación de velocidad inversa.

c) Grafique esas velocidades (directa e inversa) en función del tiempo, e identifique el momento en el cual el sistema llega al equilibrio.

d) Deduzca y defina la expresión de la constante de equilibrio (K), conociendo las velocidades directa e inversa de una reacción en equilibrio.

e) Grafique las curvas de [A] en función del tiempo y [B] en función del tiempo, para una reacción cuyo valor de K es igual, mayor o menor que 1.

3) La reacción:



posee una K de 160 a 500 K.

a) Una mezcla de los tres gases en equilibrio tiene $5 \times 10^{-3} \text{ M}$ de O_2 y $3,4 \times 10^{-3} \text{ M}$ de SO_3 .

¿Cuál es la concentración de SO_2 en dicha mezcla?

b) En las mismas condiciones de temperatura, indique:

i) ¿Cuál es el valor de K para la reacción $2 \text{SO}_3 (\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{SO}_2 (\text{g}) + \text{O}_2 (\text{g})$?

ii) ¿Cuál es el valor de K para la reacción $\text{SO}_2 (\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons \text{SO}_3 (\text{g})$?

c) ¿Cómo afectará cada uno de los siguientes cambios a una mezcla de equilibrio de los tres gases si: i) se adiciona al sistema $\text{O}_2 (\text{g})$; ii) la mezcla de la reacción se calienta; iii) se duplica el volumen del recipiente de reacción; iv) aumenta la presión total del sistema mediante la adición de un gas noble; v) se elimina el SO_3 del sistema?

Rta: a) $3,8 \times 10^{-3} \text{ M}$; b-i) $6,25 \times 10^{-3}$; b-ii) 12,65.

4) Defina cociente de reacción (Q). Establezca la diferencia entre Q y K.

¿Qué indica: a) $Q = K$; b) $Q > K$ y c) $Q < K$?

- 5) ¿Cómo se relaciona K con K_p? Deduzca la expresión $K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$.
- 6) Deduzca la expresión de la ecuación que relaciona la constante de equilibrio con la variación de la energía libre de Gibbs en condiciones estándar (ΔG°). Indique qué valor tendrá la constante de equilibrio si ΔG° tiene un valor negativo ¿Qué indican ambos valores?
- 7) Indique en un diagrama de energía libre estándar de reactivos y productos en función del avance de la reacción, la ubicación del equilibrio: i) si prevalecen los productos por sobre los reactivos ii) si prevalecen los reactivos por sobre los productos. Explique el significado de ambos diagramas.
- 8) La dependencia de la constante de equilibrio respecto de la temperatura está dada por la ecuación:

$$\ln K = \frac{-\Delta H^\circ}{R} \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^\circ}{R}$$

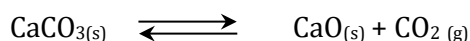
- i) Deduzca esta expresión a partir de las ecuaciones correspondientes.
 ii) Haga un gráfico, basado en esta reacción, para una reacción endotérmica y para una exotérmica.

EJERCICIOS OBLIGATORIOS

- 1) Una mezcla que consiste en 4,8 mM de hidrógeno gaseoso, 2,4 mM de yodo gaseoso y 2,4 mM de yoduro de hidrógeno gaseoso a 460 °C tiene una K de 49.
- a) Calcule el cociente de reacción a partir de los datos, y decida si la mezcla tiene tendencia a formar reactivos o productos.
- b) Ídem para concentraciones iguales de los tres gases indicados en el apartado a).

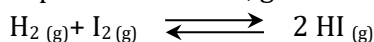
Rta: a) $Q = 0,5$; b) $Q = 1$.

- 2) Considere la siguiente reacción en equilibrio en un recipiente cerrado:



¿Qué sucede si: a) se aumenta el volumen; b) se agrega algo de CaO a la mezcla; c) se elimina parte del $\text{CaCO}_3(\text{s})$ en la reacción; d) se agrega a la mezcla algo de CO_2 ?

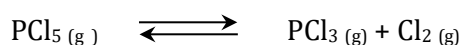
- 3) Una mezcla de 0,5 moles de H_2 gaseoso y 0,5 moles de I_2 gaseoso se coloca en un recipiente de acero inoxidable de 1 L de capacidad a 430 °C, generándose HI gaseoso.



La constante de equilibrio K para la reacción es 54,3 a esta temperatura. Calcule las concentraciones de H_2 , I_2 y HI en el equilibrio.

Rta: $[\text{H}_2] = 0,107 \text{ M}$; $[\text{I}_2] = 0,107 \text{ M}$; $[\text{HI}] = 0,786 \text{ M}$.

- 4) La constante de equilibrio K_p a 250 °C obtenida en la siguiente reacción es 1,05.



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 de Cl_2 a esta temperatura? Calcule el valor de K.

Rta: a) $P_{\text{Cl}_2} = 1,98 \text{ atm}$; b) $K = 0,0254$

- 5) La constante del siguiente equilibrio: $3 \text{H}_2(\text{g}) + \text{N}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3(\text{g})$ a 150°C y 200 atm es 0,55: ¿Cuál es la concentración de NH_3 cuando las concentraciones de N_2 e H_2 en el equilibrio son 0,20 M y 0,10 M respectivamente.

Rta: $[\text{NH}_3] = 0,01 \text{ M}$

- 6) A 350 K la K para la siguiente reacción $\text{POCl}_3(\text{g}) \rightleftharpoons \text{POCl}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$ es 0,45. Calcular las concentraciones en el equilibrio de POCl_3 , POCl y Cl_2 si se colocan 0,2 moles de POCl_3 en un recipiente cerrado de 2 L.

Rta: $[\text{POCl}_3] = 0,016 \text{ M}$, $[\text{POCl}] = 0,084 \text{ M}$, $[\text{Cl}_2] = 0,084 \text{ M}$

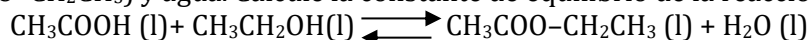
- 7) Calcule los valores de K y Kp a 250°C en la reacción:



sabiendo que el volumen del recipiente de reacción es de 10 L y que inicialmente se agregan 2 moles de I_2 y 4 moles de H_2 , y al alcanzarse el equilibrio se forman 3 moles de HI.

Rta: $K = 7,2$ y $K_p = 7,2$.

- 8) Se mezclan 60 g de ácido acético (CH_3COOH) y 46 g de etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) a 100°C en un recipiente de 1L. Al alcanzarse el equilibrio, se verifica la formación de 53,7 g de acetato de etilo ($\text{CH}_3\text{COO}-\text{CH}_2\text{CH}_3$) y agua. Calcule la constante de equilibrio de la reacción:

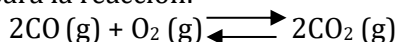


Rta: $K = 4,01$.

- 9) En un recipiente metálico de 2 L se mezclan 28 g de N_2 y 3,23 g de H_2 . Se cierra y se calienta a 350°C . Una vez alcanzado el equilibrio, se encuentran 5,11 g de NH_3 . Calcular los valores de K y Kp de la reacción a dicha temperatura.

Rta: $K = 0,257$, $K_p = 9,85 \cdot 10^{-5}$.

- 10) La constante de equilibrio para la reacción:



es $5,62 \times 10^{35}$ a 25°C . Calcule ΔG° para CO_2 a 25°C . Considerando que el ΔH° de la reacción es -566 kJ/mol , calcule el valor de ΔS° y compare los términos entálpicos y entrópicos.

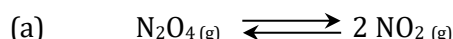
Rta: $\Delta G^\circ = -204 \text{ kJ/mol}$, $\Delta S^\circ = -1215 \text{ J/K.mol}$

EJERCICIOS ADICIONALES

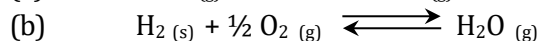
- 1) Suponga que las concentraciones iniciales de H_2 , I_2 y HI son 6,23 mM, 4,14 mM y 22,4 mM respectivamente, para la misma reacción y temperatura descritas en el ejercicio 3). Calcule las concentraciones de H_2 , I_2 y HI en el equilibrio.

Rta: $[\text{H}_2] = 4,67 \text{ mM}$; $[\text{I}_2] = 2,58 \text{ mM}$; $[\text{HI}] = 25,5 \text{ mM}$.

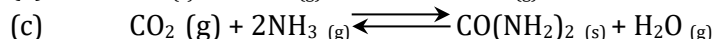
- 2) Predecir si los siguientes equilibrios se desplazarán hacia la formación de productos o de reactivos cuando se incrementa la temperatura:



$\Delta H^\circ = +57 \text{ kJ}$

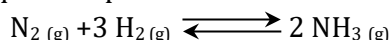


$\Delta H^\circ = -286 \text{ kJ}$



$\Delta H^\circ = -90 \text{ kJ}$

- 3) A 720°C , la constante de equilibrio para la reacción:



es $2,37 \times 10^{-3}$. En un experimento determinado las concentraciones en el equilibrio son: $[\text{N}_2] =$

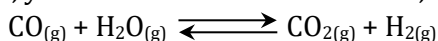
0,683 M; $[H_2] = 8,80 \text{ M}$ y $[NH_3] = 1,05 \text{ M}$. Suponga que se añade cierta cantidad de amoníaco a la mezcla de modo que su concentración se incrementa a 3,65 M. Calcule el valor de Q y determine hacia dónde se desplaza la reacción.

Rta: $Q = 2,86 \times 10^{-2}$

4) La constante de equilibrio de la reacción $N_{2(g)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons 2 NO_{(g)}$ a 1473 K es $1,0 \times 10^{-5}$. Calcular las concentraciones molares en equilibrio de NO, N_2 y O_2 en un reactor de 1,0 L que inicialmente contenía 0,114 moles de N_2 y 0,114 moles de O_2 .

Rta: $[N_2] = 0,114 \text{ M}$; $[O_2] = 0,114 \text{ M}$; $[NO] = 0,360 \text{ mM}$.

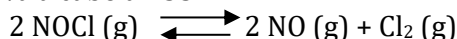
5) Una mezcla que consiste en 1 mol de $H_2O_{(g)}$ y 1 mol de $CO_{(g)}$ se coloca en un reactor químico de 1 L a 800 K. En el equilibrio, y como resultado de la reacción,



se halla que en el recipiente hay 0,665 mol de CO_2 . (a) ¿Cuáles son las concentraciones en equilibrio de todas las sustancias? (b) ¿Cuál es el valor de K?

Rta: a) $[H_2O] = [CO] = 0,335 \text{ M}$; $[CO_2] = [H_2] = 0,665 \text{ M}$; b) $K = 3,94$.

6) Para la reacción que se lleva a cabo a 735 K:



Inicialmente se agregan en un recipiente de 1 L 2 moles de NOCl. Una vez establecido el equilibrio se comprobó que la concentración de NOCl era 1,33M. Calcule K.

Rta: $K = 0,68$.

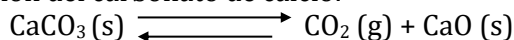
7) Para la reacción $SbCl_{5(g)} \rightleftharpoons SbCl_{3(g)} + Cl_{2(g)}$, a 182 °C, K es igual a $9,32 \times 10^{-2}$. En un recipiente de 0,40 L se agregan 0,2 moles de $SbCl_5$ hasta que se establece el equilibrio anterior. Calcule la concentración de las especies presentes en el equilibrio.

Rta: $[SbCl_5] = 0,233 \text{ M}$, $[SbCl_3] = [Cl_2] = 0,267 \text{ M}$.

8) En un recipiente de 3 L se colocan inicialmente 0,45 moles de Br_2 y 0,45 moles de F_2 sabiendo que la reacción que se lleva a cabo da lugar a la formación de un único producto BrF . Si K a 290 K es 47,5, calcule las concentraciones de todas las especies en el equilibrio. Indique cómo se modifica el valor de K si agrega 0,5 moles de F_2 a la mezcla en el equilibrio.

Rta: $[Br_2] = [F_2] = 3,37 \times 10^{-2} \text{ M}$, $[FBr_3] = 0,233 \text{ M}$.

9) Considere la descomposición del carbonato de calcio:



Calcule la concentración molar de dióxido de carbono en el proceso en equilibrio a 25 °C considerando $\Delta H^\circ = +178 \text{ kJ/mol}$ y $\Delta S^\circ = +548 \text{ J/K mol}$.

Rta: $[CO_2] = 2,68 \times 10^{-3} \text{ M}$

10) ¿Cuál de las siguientes afirmaciones es falsa para una reacción con un valor negativo de ΔG° ? i) La constante de equilibrio K es mayor que uno; ii) la reacción es espontánea cuando todos los reactivos y productos se encuentran en sus estados estándar, y iii) la reacción es siempre exotérmica.