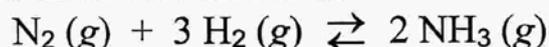


QUÍMICA de 2º de BACHILLERATO

EL EQUILIBRIO QUÍMICO

Para la reacción de síntesis del amoníaco:



se conocen los valores, a temperatura ambiente, de las siguientes magnitudes: ΔH_r° (valor negativo), ΔG_r° (valor negativo), K_p (valor muy alto) y E_a (valor muy alto). Conteste a las siguientes preguntas, indicando cuál o cuáles de dichas magnitudes están directamente relacionadas con los conceptos que se enumeran a continuación:

- Intercambio de calor: ¿cuál es el sentido del intercambio de calor para esta reacción?
- Espontaneidad: ¿en qué sentido es espontánea la reacción?
- Velocidad de reacción: ¿es rápida o lenta la reacción?
- Efecto de la presión: ¿qué efecto tiene para esta reacción un aumento de presión?

(Pruebas de acceso a la Universidad – Madrid, modelo 2005)

SOLUCIÓN:-

- a) Para la síntesis del amoníaco tenemos: $\Delta H_r^\circ < 0$, luego al ser negativa esa variación de entalpía la reacción es **exotérmica**: se desprende energía - calor.
- b) Para este proceso también tenemos: $\Delta G_r^\circ < 0$, por lo que, al ser negativa esa variación de energía libre de Gibbs, la reacción de síntesis del amoníaco - hacia la derecha - es **espontánea**.

RESULTADO

c) La **energía de activación**: E_a para la síntesis del amoníaco es **muy alta**. Eso implica que la **velocidad de reacción** es pequeña: **reacción lenta**. Recordamos que la velocidad de reacción es directamente proporcional a la constante de velocidad y que, a su vez, esta última es tanto menor cuanto mayor es la energía de activación, de acuerdo a la ley de Arrhenius: $k = A e^{-E_a/RT}$.

d) Finalmente, según el **Principio de Le Châtelier**, los sistemas en equilibrio responden oponiéndose a toda perturbación externa ejercida sobre ellos. Así, si **aumenta la presión** el sistema tenderá a producir menos moles gaseosas - **se desplazará hacia la derecha**, aumentando la producción de amoníaco. Así, mantendremos el valor de la **constante K_p** :

$$K_p = \frac{P^2[\text{NH}_3(\text{g})]}{P[\text{N}_2(\text{g})] \cdot P^3[\text{H}_2(\text{g})]}$$

RESULTADO

El amoníaco se obtiene industrialmente a partir de nitrógeno e hidrógeno, de acuerdo con la siguiente reacción:



- Explique las razones por las que en esta síntesis se utilizan presiones elevadas y temperatura lo más baja posible.
- Razone la necesidad de utilizar catalizadores. ¿Ejercen algún efecto sobre el equilibrio?
- Indique cuál es la expresión de la constante K_p para dicha reacción.
- A la salida de los reactores el amoníaco formado ha de separarse del nitrógeno e hidrógeno no reaccionados. ¿Sería posible dicha separación mediante un filtro?. Justifique la respuesta.

(Pruebas de acceso a la Universidad – Madrid, septiembre 1998)

SOLUCIÓN.-

Según el **Principio de Le Châtelier** cuando se modifica un equilibrio químico éste se desplaza en el sentido en que se opone a esa perturbación exterior. De ahí que:

- Una presión elevada desplaza el equilibrio hacia el miembro con menor número de moles gaseosos: aquí, el producto -amoníaco-. Con una presión de 900 atm el rendimiento alcanza el 40%.

Al bajar la temperatura el equilibrio se desplaza en el sentido que es exotérmico ($\Delta H < 0$): aquí, el producto -amoníaco-. Por eso no deben emplearse temperaturas superiores a 450-500°C.

- Trabajar con temperaturas no muy altas implica velocidades de reacción pequeñas; por eso hay que emplear catalizadores para acelerar el proceso. Se suele emplear hierro

mezclado con molibdeno y algo de óxido de aluminio. Los catalizadores no modifican el equilibrio, al incrementar por igual las velocidades de las reacciones directa e inversa.

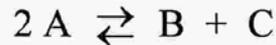
- c) La constante de equilibrio en función de las presiones parciales: K_p es el cociente entre el producto de las presiones parciales de los productos gaseosos -elevadas a sus respectivos coeficientes estequiométricos- y el producto de las presiones parciales de los reactivos gaseosos -elevadas a sus respectivos coeficientes estequiométricos-; en nuestro caso:

$$K_p = \frac{p^2(\text{NH}_3)}{p(\text{N}_2) \cdot p^3(\text{H}_2)}$$

- d) Evidentemente un filtro no sirve para separar el amoníaco formado y el nitrógeno y el hidrógeno no reaccionados, ya que el pequetísimo tamaño de las partículas -sus moléculas- de estos tres gases hace imposible que los poros del filtro pudieran retener cualquiera de ellas.

El amoníaco se separa del hidrógeno y del nitrógeno limándolo a presión, o por absorción en agua.

Un compuesto A se descompone según la reacción:

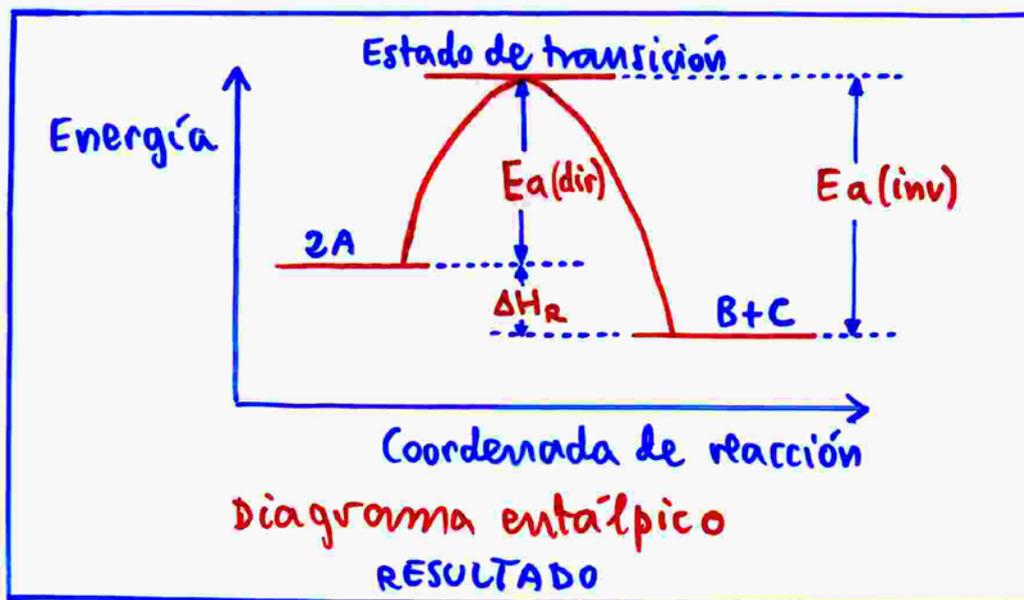


que es exotérmica, espontánea a temperatura ambiente y tiene una energía de activación alta.

- Indique, en un diagrama entálpico, entalpía de reacción y energía de activación.
- Justifique si la reacción de descomposición es rápida o lenta a temperatura ambiente.
- Justifique qué proceso es más rápido: el directo o el inverso.
- Justifique si un aumento de temperatura favorece la descomposición desde el punto de vista del equilibrio y de la cinética.

(Pruebas de acceso a la Universidad – Madrid, modelo 2008)

SOLUCIÓN.-



En este diagrama vemos que:

- la descomposición de A es **exotérmica**: $\Delta H_r < 0$
- ΔH_r : energía de los productos menos energía de los reactivos -.
- La **energía de activación** -para el proceso directo: $E_a(\text{dir})$ es la energía del estado de transición menos la energía de los reactivos.

- La **reacción de descomposición** es **lenta** a temperatura ambiente : **RESULTADO**

Ello se entiende si recordamos que, según la ley de Arrhenius:

$$k = A e^{-E_a/RT}$$

al ser la energía de activación grande la constante de velocidad **k** es pequeña, lo que implica que también la velocidad de reacción es reducida, al ser esta dos últimas directamente proporcionales.

- Para el proceso inverso la energía de activación - energía del complejo activado (estado de transición) menos energía de los productos - es aún mayor que para el proceso directo, por lo que el mismo razonamiento del punto anterior nos lleva a que:

el proceso directo es más rápido que el inverso.
RESULTADO

Desde el punto de vista de la **cinética**, al aumentar la temperatura aumenta la constante de velocidad para el proceso directo, según la ley de Arrhenius expuesta anteriormente, por lo que **la descomposición de A se hace más rápida - se favorece -**.

Sin embargo, y de acuerdo al Principio de Le Châtelier, desde el punto de vista del equilibrio la descomposición de A no se favorece, se va en contra de ella al **aumentar la temperatura**, pues el equilibrio se desplaza en el sentido **endotérmico**: **hacia la izquierda**, para oponerse a dicho incremento de la temperatura.
RESULTADO

En las siguientes comparaciones entre magnitudes termodinámicas y cinéticas indique qué parte de la afirmación es falsa y qué parte es cierta:

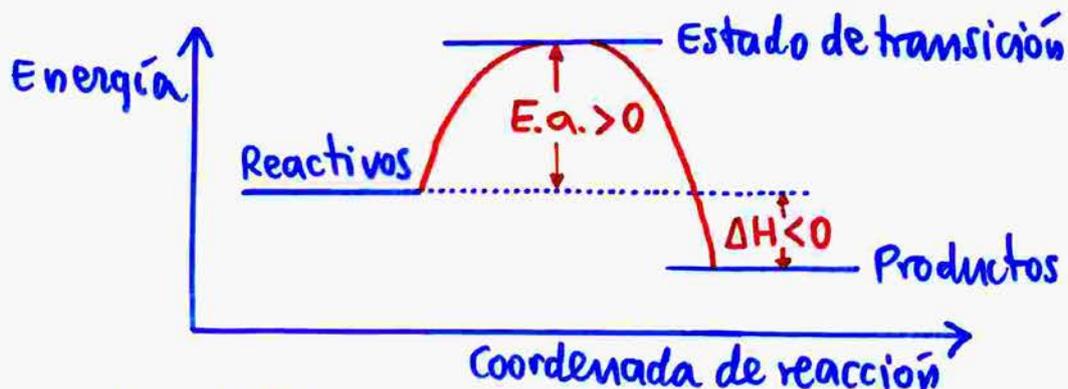
- En una reacción exotérmica tanto la entalpía de reacción como la energía de activación son negativas.
- Las constantes de velocidad y de equilibrio son adimensionales.
- Un aumento de la temperatura siempre aumenta los valores de las constantes de velocidad y de equilibrio.
- La presencia de catalizadores aumenta tanto la velocidad de reacción como la constante de equilibrio.

(Pruebas de acceso a la Universidad – Madrid, septiembre 2009)

SOLUCIÓN.-

a) En una reacción exotérmica la entalpía de reacción es negativa, pero la energía de activación es positiva : RESULTADO

En efecto: según el diagrama energía-coordenada de reacción para una reacción exotérmica:



veamos que la entalpía de reacción (energía de los productos menos energía de los reactivos - a presión constante) es negativa, pero la energía de activación (energía del estado de transición menos energía de los reactivos) es positiva.

b)

Las constantes de equilibrio se consideran adimensionales, pero la constante de velocidad no.

RESULTADO

Las constantes de equilibrio: K_c y K_p para un determinado proceso pueden ser o no adimensionales, según que la suma de los coeficientes estequiométricos de las sustancias que aparecen en sus expresiones - gases o sustancias disueltas para K_c y solo gases para K_p - sea coincidente o no en productos y reactivos. Por otra parte, para un mismo proceso las constantes de equilibrio cambian si se modifica el ajuste estequiométrico. Por eso se las considera siempre adimensionales.

La constante de velocidad no es adimensional, y sus unidades varían de una reacción a otra. Por ejemplo: para el proceso:



cuya ecuación de velocidad, en fase gaseosa, es:

$$v = k [\text{NO}_2]^2$$

la constante de velocidad: k se expresa en:

$$\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$$

c)

Un aumento de la temperatura siempre aumenta la constante de velocidad, pero solo aumenta la constante de equilibrio en procesos endotérmicos; si el proceso es exotérmico al aumentar la temperatura disminuye la constante de equilibrio.

RESULTADO

En efecto: la relación entre la constante de velocidad: k y la temperatura: T viene dada por la ley de Arrhenius:

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad ;$$

al ser siempre positiva la energía de activación un aumento de la temperatura incrementa la constante de velocidad.

La relación entre la constante de equilibrio: K_c y la temperatura: T está dada por la ley de Van't Hoff:

$$K_c = C e^{-\frac{\Delta H}{RT}}$$

Para procesos endotérmicos: ΔH es positivo, y un aumento de la temperatura hace subir la constante de equilibrio, con lo que éste se desplaza hacia los productos (Principio de Le Châtelier); pero si el proceso es exotérmico entonces: $\Delta H < 0$ y un aumento de la temperatura hace que la constante de equilibrio disminuya, desplazándose el equilibrio hacia los reactivos.

d) La presencia de catalizadores -positivos- aumenta la velocidad de reacción, pero deja inalterada la constante de equilibrio.
RESULTADO

En efecto: la presencia de un catalizador -supuesto positivo- rebaja la energía del complejo activado, disminuyendo así las energías de activación de las reacciones directa e inversa, con el consiguiente aumento de sus constantes de velocidad:

$$k = A e^{-\frac{E.a.}{RT}} \quad (\text{Arrhenius})$$

Así, en definitiva, de sus velocidades de reacción. Pero dado que este incremento de velocidad se da en los dos sentidos la presencia de un catalizador no modifica la constante de equilibrio.

Si el catalizador fuera negativo -inhibidor- aumentaría las energías de activación directa e inversa, disminuyendo las velocidades de reacción, pero manteniendo invariable la constante de equilibrio.

Justifique si son verdaderas o falsas cada una de las siguientes afirmaciones:

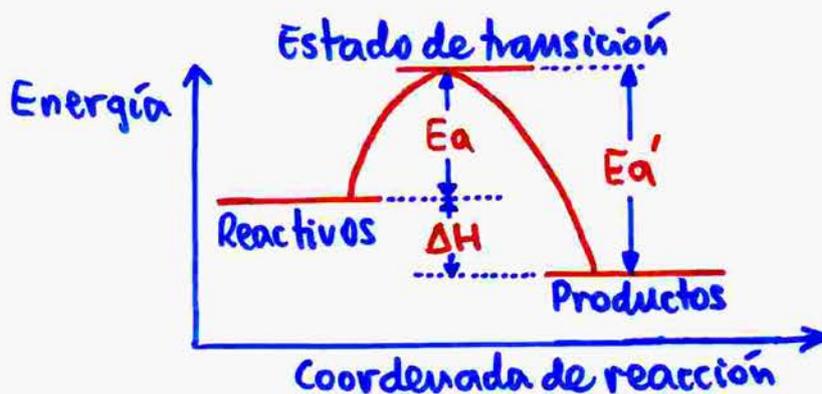
- La presencia de un catalizador afecta a la energía de activación de una reacción química, pero no a la constante de equilibrio.
- En una reacción con $\Delta H < 0$ la energía de activación del proceso directo (E_a) es siempre menor que la del proceso inverso (E_a').
- Una vez alcanzado el equilibrio en la reacción del apartado anterior, un aumento de temperatura desplaza el equilibrio hacia los reactivos.
- Alcanzado el equilibrio, las constantes cinéticas de los procesos directo e inverso son siempre iguales.

(Pruebas de acceso a la Universidad – Madrid, junio 2009)

SOLUCIÓN:-

En efecto, la presencia de un catalizador -si es positivo- disminuye la energía de activación- lo que, de acuerdo a la Ley de Arrhenius, incrementa la constante cinética y, con ella, la velocidad de reacción. Sin embargo, el catalizador no modifica el equilibrio, ya que varía tanto la energía de activación -y la velocidad- de la reacción directa como la energía de activación -y la velocidad- de la reacción inversa. Además, el único factor que influye sobre el valor de la constante de equilibrio es la temperatura.

La energía de activación es la diferencia entre la energía del estado de transición -complejo activado- y la energía de los reactivos. Para un proceso exotérmico: $\Delta H < 0$ tenemos el siguiente diagrama:



Vemos que, efectivamente: $E_a \text{ directo} < E_a' \text{ inverso}$.

Según el Principio de Le Châtelier si, una vez alcanzado el equilibrio, aumentamos la temperatura el sistema responderá desplazando el equilibrio hacia la izquierda - los reactivos - para, de este modo, desplazándose en el sentido en el que la reacción - inversa - es endotérmica absorber energía - calor - y, así, oponerse a aquella subida de la temperatura.

Alcanzado el equilibrio las velocidades - no las constantes cinéticas - de los procesos directo e inverso son iguales.

Si suponemos un proceso elemental, tendríamos, por ejemplo:



$$v_{\text{directa}} = k_{\text{directa}} [A]^a [B]^b = k_{\text{inversa}} [C]^c [D]^d = v_{\text{inversa}}$$

y la constante de equilibrio K_c vale:

$$K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} = \frac{k_{\text{directa}}}{k_{\text{inversa}}};$$

luego, en general: $k_{\text{directa}} \neq k_{\text{inversa}}$.

Resumiendo:

La única afirmación falsa es la d): RESULTADO

Justifique si las siguientes afirmaciones son ciertas o falsas:

- Un valor negativo de una constante de equilibrio significa que la reacción inversa es espontánea.
- Para una reacción exotérmica, se produce un desplazamiento hacia la formación de productos al aumentar la temperatura.
- Para una reacción a temperatura constante con igual número de moles gaseosos de reactivos y productos no se produce desplazamiento del equilibrio si se modifica la presión.
- Para una reacción a temperatura constante donde únicamente son gases los productos el valor de la constante de equilibrio disminuye cuando disminuimos el volumen del recipiente.

(Pruebas de acceso a la Universidad – Madrid, junio 2003)

SOLUCIÓN-

La constante de equilibrio es el cociente entre el producto de las concentraciones de los productos -elevadas a sus respectivos coeficientes estequiométricos- y el producto de las concentraciones de los reactivos -elevadas a sus respectivos coeficientes estequiométricos- (para la constante K_c ; para la constante K_p hemos de sustituir concentraciones por presiones parciales). Por consiguiente, es imposible que una constante de equilibrio sea negativa.

Según el Principio de Le Châtelier, un incremento de la temperatura provoca que el equilibrio se desplace en el sentido en que la reacción es endotérmica para que, absorbiendo calor, contrarreste esa perturbación exterior -el aumento de la temperatura-. Entonces, si el proceso hacia la derecha es exotérmico, al incrementarse la temperatura la reacción se desplazará hacia la izquierda -los reactivos-.

También según el Principio de Le Châtelier, un incremento de presión - equivalente a una disminución de volumen - a temperatura constante provocaría que el equilibrio se desplazase hacia donde hay menor número de moles gaseosas; pero si hay el mismo número de moles gaseosas en los reactivos y en los productos una variación de presión - equivalente a una variación inversa de volumen - no altera el equilibrio.

La constante de equilibrio, para una reacción dada, únicamente varía al cambiar la temperatura. Otra cosa **distinta** es que si tenemos una reacción donde únicamente los productos son gases, al disminuir el volumen del reactor el equilibrio se desplaza hacia la izquierda, en este caso los reactivos no gaseosos, pero dado que la temperatura no cambia la constante de equilibrio tampoco se modifica.

En definitiva:

La única afirmación cierta es la c).

RESULTADO

QUÍMICA de 2º de BACHILLERATO

EL EQUILIBRIO QUÍMICO

Para la reacción:



el coeficiente estequiométrico a podría tener los valores 1, 2 ó 3. Indique de manera razonada el valor de a , los signos de las magnitudes termodinámicas ΔH^0 , ΔS^0 y ΔG^0 y el intervalo de temperatura en el que la reacción sería espontánea, para cada uno de los siguientes casos particulares:

- Caso A: la concentración de A en el equilibrio disminuye si aumenta la temperatura o la presión.
- Caso B: la concentración de A en el equilibrio aumenta si aumenta la temperatura o la presión.

(Pruebas de acceso a la Universidad – Madrid, junio 2009)

SOLUCIÓN.-

Según el Principio de Le Châtelier, un aumento de la presión desplaza el equilibrio hacia el miembro donde hay menor número total de moles gaseosos para, de este modo, tratar de contrarrestar esa perturbación sobre el sistema.

En el caso A al aumentar la presión disminuye la concentración del reactivo A, luego el equilibrio se desplaza hacia la derecha y, según lo anterior, en el miembro de la derecha - los productos - debe haber menos moles gaseosas que en el de la izquierda, lo que nos hace concluir que el coeficiente estequiométrico a vale 3.

Siendo en el caso A también el equilibrio se desplaza hacia la derecha al aumentar la temperatura lo que, según el mismo Principio de Le Châtelier, nos hace concluir que de izquierda

a derecha el proceso es **endotérmico**: $\Delta H^\circ > 0$, pues así el sistema, absorbiendo energía -calor- se opone a ese incremento de la temperatura.

Si, continuando en el caso **A**, tenemos:



veamos que disminuye el número total de moles gaseosos, lo que implica disminución del grado de desorden en el sistema, es decir: **disminución de entropía**: $\Delta S^\circ < 0$.

Supuesto el proceso a presión y temperatura constantes -situación habitual-, la **variación de energía libre de Gibbs** vale:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T^\circ \Delta S^\circ \quad (T^\circ = 298 \text{ K}).$$

Con los signos anteriores para ΔH° y ΔS° vemos que: $\Delta G^\circ > 0$ a cualquier temperatura, lo que supone que el proceso **no es espontáneo**.

Resumiendo:

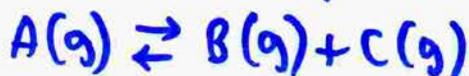
Caso A: "a" = 3; $\Delta H^\circ > 0$; $\Delta S^\circ < 0$; $\Delta G^\circ > 0$
No espontáneo a temperatura alguna.

RESULTADO

En el caso **B** al aumentar la presión se incrementa la concentración del reactivo A, luego el equilibrio se desplaza **hacia la izquierda**, que es donde debe haber menor número de moles gaseosos total, lo que conduce a que ahora el coeficiente estequiométrico **a vale 1**.

Si ahora el equilibrio se desplaza hacia la izquierda al **aumentar la temperatura** es porque de derecha a izquierda el proceso es endotérmico, luego de izquierda a derecha el proceso es exotérmico: $\Delta H^\circ < 0$.

En este caso B tenemos, pues:



comprobando que de izquierda a derecha aumenta el número total de moles gaseosos, lo que implica aumento del grado de desorden en el sistema, es decir: **aumento de entropía: $\Delta S^\circ > 0$** .

Con estas ΔH° y ΔS° la **variación de energía libre de Gibbs** es:

$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ < 0$ siempre, luego el proceso es espontáneo a cualquier temperatura.

En resumen:

Caso B: " a " = 1; $\Delta H^\circ < 0$; $\Delta S^\circ > 0$; $\Delta G^\circ < 0$
Proceso espontáneo a cualquier temperatura.

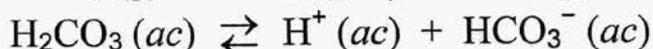
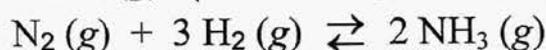
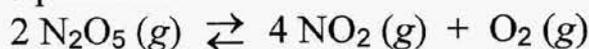
RESULTADO

Si el coeficiente estequiométrico **a** hubiese valido **2** habría habido el mismo número total de moles gaseosos en los dos miembros, por lo que una variación de la presión no habría afectado al equilibrio.

QUÍMICA de 2º de BACHILLERATO

EL EQUILIBRIO QUÍMICO

Para los siguientes equilibrios:



- a) Escriba las expresiones de K_c y K_p .
 b) Razone qué sucederá en los equilibrios primero y segundo si se aumenta la presión a temperatura constante.

(Pruebas de acceso a la Universidad – Madrid, junio 2001)

SOLUCIÓN.-

La constante de equilibrio en función de las concentraciones: K_c es el cociente entre el producto de las concentraciones de los productos -elevadas a sus respectivos coeficientes estequiométricos- y el producto de las concentraciones de los reactivos -elevadas a sus respectivos coeficientes estequiométricos-. En su expresión tan solo hemos de considerar las sustancias en fase gaseosa (g) o disueltas (ac), pero no los sólidos o líquidos puros, ya que sus concentraciones se engloban en la propia constante de equilibrio.

Solo para sustancias gaseosas, podemos sustituir las concentraciones por las respectivas presiones parciales, y entonces nos aparece la constante de equilibrio K_p .

Con estas nociones, tenemos:

Proceso	Constantes de equilibrio	
$2\text{N}_2\text{O}_5(\text{g}) \rightleftharpoons 4\text{NO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$	$K_c = \frac{[\text{NO}_2]^4 \cdot [\text{O}_2]}{[\text{N}_2\text{O}_5]^2}$	$K_p = \frac{p^4(\text{NO}_2) \cdot p(\text{O}_2)}{p^2(\text{N}_2\text{O}_5)}$
$\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$	$K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2] \cdot [\text{H}_2]^3}$	$K_p = \frac{p^2(\text{NH}_3)}{p(\text{N}_2) \cdot p^3(\text{H}_2)}$
$\text{H}_2\text{CO}_3(\text{ac}) \rightleftharpoons \text{H}^+(\text{ac}) + \text{HCO}_3^-(\text{ac})$	$K_c = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}$	No existe K_p , al no haber especies gaseosas
$\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$	$K_c = [\text{CO}_2]$	$K_p = p(\text{CO}_2)$
RESULTADO		

Según el Principio de Le Châtelier si, manteniendo constante la temperatura, se aumenta la presión -equivalente a una disminución de volumen- el sistema tiende a contrarrestar esa perturbación exterior, desplazándose el equilibrio hacia el miembro de la reacción con menor número de moles gaseosos; por ello, si se aumenta la presión, a temperatura constante:

- El primer equilibrio se desplaza hacia la izquierda - N_2O_5
- El segundo equilibrio se desplaza hacia la derecha - NH_3

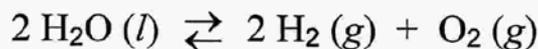
RESULTADO

- El cuarto equilibrio se desplaza hacia la izquierda - CaCO_3

QUÍMICA de 2º de BACHILLERATO

EL EQUILIBRIO QUÍMICO

La reacción:



no es espontánea a 25 °C. Justifique si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas:

- La variación de entropía es positiva porque aumenta el número de moles gaseosos.
- Se cumple que: $\frac{K_p}{K_c} = RT$.
- Si se duplica la presión de H_2 a temperatura constante el valor de K_p aumenta.
- La reacción es endotérmica a 25 °C.

(Pruebas de acceso a la Universidad – Madrid, septiembre 2007)

SOLUCIÓN:-

Una variación de entropía positiva supone incremento de desorden en el sistema lo cual, efectivamente, se da en este caso ya que el número de moles en estado gaseoso se incrementa:

$$\Delta n(g) = (2 + 1) - 0 = 3 \text{ moles}$$

Como la fase gaseosa es la más desordenada, si $\Delta n(g) > 0$ ello implicará que: $\Delta S > 0$.

A partir de la ecuación de los gases ideales:

$$p = \frac{n}{V} RT = cRT$$

encontramos que la relación entre las constantes de equilibrio: K_c y K_p está dada por:

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n-g}$$

donde, otra vez, Δn es la variación de moles gaseosos en el proceso; aquí: $\Delta n = 3$ moles.

Tenemos entonces:

$$K_p = K_c(RT)^3; \quad \frac{K_p}{K_c} = (RT)^3 \neq RT$$

Los valores de las constantes de equilibrio K_c y K_p únicamente cambian si varía la temperatura, por lo que si esta última permanece constante dichas constantes de equilibrio tampoco se modificarán.

Si el proceso transcurre a presión y temperatura constantes -situación habitual-, el hecho de que la **descomposición del agua líquida no sea espontánea** a 25°C supone que la variación de energía libre de Gibbs es positiva: $\Delta G_R > 0$. Recordando que:

$$\Delta G = \Delta H - \underbrace{T\Delta S}_{++} > 0$$

para que pueda cumplirse esta desigualdad es necesario que: $\Delta H > 0$ -y, además: $\Delta H > T\Delta S$ -, por lo que, en efecto, a 25°C la reacción es endotérmica.

En definitiva:

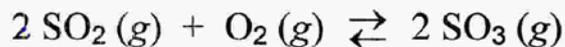
- Las afirmaciones a) y d) son verdaderas.
- Las afirmaciones b) y c) son falsas.

RESULTADO

QUÍMICA de 2º de BACHILLERATO

EL EQUILIBRIO QUÍMICO

Considerando la reacción:



razone si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas:

- Un aumento de la presión conduce a una mayor producción de SO_3 .
- Una vez alcanzado el equilibrio dejan de reaccionar las moléculas de SO_2 y O_2 entre sí.
- El valor de K_p es superior al de K_c a temperatura ambiente.
- La expresión de la constante de equilibrio en función de las presiones

parciales es:
$$K_p = \frac{p^2(\text{SO}_2) \cdot p(\text{O}_2)}{p^2(\text{SO}_3)}$$

Dato: $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.*(Pruebas de acceso a la Universidad – Madrid, junio 2008)*

SOLUCIÓN:-

Según el **Principio de Le Châtelier**, un aumento de presión provoca que el equilibrio se desplace hacia el miembro donde hay menor número de moles en fase gaseosa - en este caso, hacia la derecha, incrementando la producción de SO_3 ; para así oponerse a esa perturbación exterior.

Una de las características básicas del equilibrio químico es que se trata de un proceso **dinámico**, lo que significa que en todo momento se están produciendo las reacciones directa e inversa, eso sí, con la misma velocidad las dos.

A partir de la ecuación de los gases ideales:

$$p = \frac{n}{V} RT = c RT$$

encontramos que la relación entre las **constantas de equilibrio**: K_c y K_p está dada por:

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

donde Δn es la variación de moles **gaseosos** en el proceso. En nuestro caso:

$$K_p = K_c (RT)^{[2 - (2+1)]} = K_c (RT)^{-1} = \frac{K_c}{RT}; \text{ luego: } K_p < K_c.$$

Recordamos que: $RT = 0,082 \cdot 298 = 24,44 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} > 1$.
 $T = 25^\circ\text{C} = (25 + 273)\text{K} = 298 \text{ K}$.

La **constante de equilibrio en función de las presiones parciales**: K_p es el cociente entre el producto de las presiones parciales de los productos gaseosos - elevadas a sus respectivos coeficientes estequiométricos - y el producto de las presiones parciales de los reactivos - elevadas a sus respectivos coeficientes estequiométricos - (también aquí consideramos solo los reactivos gaseosos).

En nuestro caso:

$$K_p = \frac{p^2(\text{SO}_3)}{p^2(\text{SO}_2) \cdot p(\text{O}_2)}$$

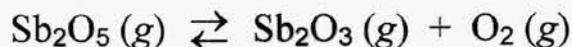
En definitiva:

La única afirmación verdadera es la a).
RESULTADO

QUÍMICA de 2º de BACHILLERATO

EL EQUILIBRIO QUÍMICO

Para la reacción:

se cumple que: $\Delta H > 0$.

Explique qué le sucede al equilibrio si:

- Disminuye la presión a temperatura constante.
- Se añade Sb_2O_3 a volumen y temperatura constantes.

Explique qué le sucede a la constante de equilibrio si:

- Se añade un catalizador a presión y temperatura constantes.
- Aumenta la temperatura.

(Pruebas de acceso a la Universidad – Madrid, junio 2002)

SOLUCIÓN:

Según el Principio de Le Châtelier, una disminución de presión provocará que el sistema responda, tratando de oponerse a esa perturbación exterior, desplazándose el equilibrio hacia el miembro de la reacción donde hay mayor número de moles gaseosas, por lo que en este caso:

el equilibrio se desplaza hacia la derecha, favoreciendo la descomposición del Sb_2O_5 .
 RESULTADO - a T: constante -

Si ahora, a volumen y temperatura constante, se añade Sb_2O_3 , de acuerdo al mismo Principio de Le Châtelier el sistema responderá tratando de oponerse a este exceso de Sb_2O_3 y, por tanto:

Si, a volumen y temperatura constantes, se añade $\text{Sb}_2\text{O}_3(\text{g})$ el equilibrio se desplaza hacia la izquierda, favoreciéndose la formación de $\text{Sb}_2\text{O}_5(\text{g})$.

RESULTADO

Así, se consumirá este exceso de Sb_2O_3 .

La constante de equilibrio está gobernada por la temperatura exclusivamente, según la Ley de Van't Hoff:

$$K = C e^{-\Delta H/RT} \quad (C: \text{constante}).$$

De esto deducimos que:

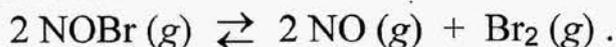
- La adición de un catalizador a presión y temperatura constantes no modifica el valor de la constante de equilibrio.
- Al tratarse de un proceso endotérmico $-\Delta H > 0$ - un aumento de la temperatura modifica, incrementándola, la constante de equilibrio.

RESULTADO

QUÍMICA de 2º de BACHILLERATO

EL EQUILIBRIO QUÍMICO

Considere el equilibrio:

Razone cómo variará el número de moles de Br_2 en el recipiente si:

- se añade NOBr ;
- se aumenta el volumen del recipiente;
- se añade NO ;
- se pone un catalizador.

(Pruebas de acceso a la Universidad – Madrid, septiembre 2001)

SOLUCIÓN:-

El Principio de Le Châtelier establece que cuando sobre un equilibrio químico se ejerce una perturbación exterior el sistema responde, desplazando el equilibrio hacia los reactivos o productos, a fin de oponerse a aquella perturbación.

Así, entendemos que:

- La adición de NOBr desplaza el equilibrio hacia la derecha, incrementando el número de moles de Br_2 formados, para, así, consumir ese exceso de NOBr .
- El aumento de volumen del recipiente - que equivale a una disminución de la presión - desplaza el equilibrio hacia el miembro con mayor número de moles gaseosos, en nuestro caso lo desplaza hacia la derecha y, al igual que antes, incrementa el número de moles de Br_2 formados.

RESULTADO

c) La adición de NO desplaza el equilibrio hacia la izquierda, disminuyendo el número de moles de Br_2 formados y consumiendo el exceso de NO .

RESULTADO

Cosa distinta supone la adición de un catalizador. Éste -si es positivo- incrementa tanto las velocidades de las reacciones directa e inversa, rebajando sus respectivas energías de activación, pero:

el uso de un catalizador no modifica el estado de equilibrio: no afecta al número de moles de Br_2 que se producen.

RESULTADO

QUÍMICA de 2º de BACHILLERATO

EL EQUILIBRIO QUÍMICO

Dado el equilibrio:



Conteste razonadamente a las cuestiones siguientes:

- ¿Es estable la molécula de A_2 ?
- ¿Cómo hay que variar la temperatura para favorecer un desplazamiento del equilibrio hacia la derecha?
- ¿Cómo influiría un aumento de presión en el valor de K_p ?
- ¿Cómo afectaría un aumento de presión en la disociación de A_2 ?

(Pruebas de acceso a la Universidad – Madrid, septiembre 2000)

SOLUCIÓN.-

Este proceso -disociación del A_2 - es **endotérmico**: $\Delta H > 0$.
 Por otra parte, al producirse la disociación aumenta el número de moles gaseosos, lo que implica un aumento del desorden y un **aumento de entropía**: $\Delta S > 0$.
 En estas condiciones, y supuesto que la disociación se produce a presión y temperatura constantes -lo habitual-, la **variación de energía libre de Gibbs**:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

es **positiva** para **temperaturas bajas** $-T < \frac{\Delta H}{\Delta S}$ - ,

lo que implica que:

a **temperaturas bajas** la molécula de A_2 es **estable**, ya que su **disociación no es espontánea**.

RESULTADO

Según el **Principio de Le Châtelier**, que establece que cuando sobre un equilibrio químico se ejerce una perturbación exterior el sistema responde, desplazando el equilibrio hacia los productos o los reactivos, a fin de oponerse a aquella perturbación, tenemos:

- Si queremos desplazar el equilibrio hacia la derecha -favorecer la disociación de A_2 - hemos de incrementar la temperatura, ya que el sistema responderá absorbiendo energía-calor- para contrarrestar esa subida de la temperatura.
- Si aumentamos la presión el equilibrio se desplaza hacia el miembro con menor número de moles gaseosos, es decir: hacia la izquierda, yendo en contra de la disociación de A_2 .

RESULTADO

El factor que determina el valor de la constante de equilibrio en función de las presiones parciales:

$$K_p = \frac{P^2(A)}{P(A_2)}$$

es la temperatura; por consiguiente:

un aumento de la presión no modifica el valor de la constante de equilibrio K_p .

RESULTADO

Tampoco modifica el valor de K_c .

QUÍMICA de 2º de BACHILLERATO

EL EQUILIBRIO QUÍMICO

Considerando el equilibrio existente entre el oxígeno molecular y el ozono, de acuerdo a la reacción: $3 \text{O}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{O}_3 (\text{g})$, cuya entalpía de reacción es: $\Delta H_r = 284 \text{ kJ}$, justifique:

- El efecto que tendría sobre el equilibrio un aumento de la presión del sistema.
- El efecto que tendría sobre la cantidad de ozono en el equilibrio una disminución de la temperatura.
- El efecto que tendría sobre el equilibrio la adición de un catalizador.
- El efecto que tendría sobre la constante de equilibrio K_p añadir más ozono al sistema.

(Pruebas de acceso a la Universidad – Madrid, junio 2010 -Fase General-)

SOLUCIÓN.-



Cuando se modifica un equilibrio químico el sistema responde desplazando el equilibrio en el sentido en el que contrarresta aquella variación: Principio de Le Châtelier.

Según esto:

- Cuando aumenta la presión el equilibrio se desplaza hacia la derecha, favoreciéndose la producción de O_3 . De este modo, al desplazarse hacia donde hay menos moles gaseosas el sistema se opone a aquel incremento de la presión.

RESULTADO

• Si disminuye la temperatura, a fin de oponerse a esa bajada el sistema desplaza el equilibrio en el sentido en que es exotérmico - desprende calor -; en este caso el equilibrio se desplaza hacia la izquierda, disminuyendo la cantidad de ozono.

• Si, una vez alcanzado el equilibrio, se añade un catalizador se aceleran por igual las reacciones directa e inversa, pero la composición del sistema en equilibrio no se modifica.

• La constante de equilibrio K_p - en función de las presiones parciales - cambia si se modifica la temperatura. Por tanto:

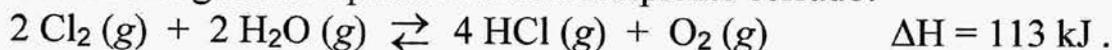
Si la temperatura permanece constante, la adición de ozono no cambia el valor de K_p .

RESULTADO

QUÍMICA de 2º de BACHILLERATO

EL EQUILIBRIO QUÍMICO

Se establece el siguiente equilibrio en un recipiente cerrado:

Razone como afectaría a la concentración de O_2 :

- la adición de Cl_2 ;
- el aumento del volumen del recipiente;
- el aumento de la temperatura;
- la utilización de un catalizador.

(Pruebas de acceso a la Universidad – Madrid, modelo 2003)

SOLUCIÓN.-

Según el Principio de Le Châtelier, cuando sobre un equilibrio se ejerce una perturbación exterior el sistema responde, desplazando el equilibrio hacia el miembro de la reacción adecuado a fin de oponerse a esa perturbación externa. Por ello:

- Si se añade Cl_2 el equilibrio se desplaza hacia la derecha, aumentando la cantidad -y concentración- de O_2 y consumiendo el exceso de Cl_2 .
- Si se aumenta el volumen del recipiente también el equilibrio se desplaza hacia la derecha -donde el número de moles gaseosos es mayor-, aumentando la cantidad -y concentración- de O_2 .

RESULTADO

c) Si se aumenta la temperatura otra vez el equilibrio se desplaza hacia la derecha, ya que en este sentido el proceso es endotérmico $-\Delta H > 0$, consume energía (calor) - y así trata de contrarrestar el incremento de temperatura. De nuevo se favorece el aumento de la cantidad - y concentración - de O_2 .

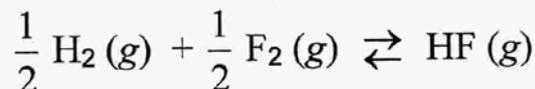
RESULTADO

Cosa distinta supone la adición de un catalizador. Éste -si es positivo- incrementa tanto las velocidades de las reacciones directa e inversa, rebajando sus respectivas energías de activación, pero:

el uso de un catalizador no modifica el estado de equilibrio: no afecta a la concentración de O_2 .

RESULTADO

En un recipiente cerrado tiene lugar la reacción:



con un ΔH^0 de $-270,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Justifique qué le ocurrirá al equilibrio si se efectúan las modificaciones siguientes:

- Se añade un mol de F_2 , permaneciendo constantes la temperatura y el volumen del recipiente.
- Se disminuye el volumen del recipiente.
- Se introduce un mol de helio sin variar la temperatura ni el volumen del recipiente.
- Se eleva la temperatura, manteniendo la presión constante.

(Pruebas de acceso a la Universidad – Madrid, modelo 2002)

SOLUCIÓN:-

Según el Principio de Le Châtelier, cuando sobre un equilibrio químico se ejerce una perturbación exterior el sistema responde desplazando el equilibrio hacia el miembro de la reacción adecuado a fin de oponerse a esa perturbación externa.

Por ello:

- Si, a temperatura y volumen constantes, se añade F_2 el equilibrio se desplaza hacia la derecha, tratando de consumir ese exceso de F_2 y produciendo más HF .
- Si se disminuye el volumen del recipiente el equilibrio no se modifica, al haber el mismo número -1- de moles gaseosos en los dos miembros de la reacción. Igual ocurriría con un aumento del volumen y, también, con una variación de la presión.

RESULTADO

c) Si, a temperatura y volumen constantes, se introduce en el recipiente un mol de helio de nuevo el equilibrio permanece inalterado. Ello se justifica:

* si se recuerda que, al ser el helio un gas noble, no reacciona con H_2 , F_2 ni HF , por lo que las cantidades de estos tres permanecen invariables;

* la introducción del gas helio supone, desde luego, un aumento de la presión, pero ya hemos visto en el punto b) que en este caso, dado que el número de moles gaseosos totales es el mismo en los dos miembros de la reacción, ello no influye en el equilibrio.

d) Finalmente, si, manteniendo la presión constante, se eleva la temperatura el equilibrio se desplaza hacia la izquierda, en el sentido en que el proceso es endotérmico $-\Delta H > 0$, consumiendo energía (calor), oponiéndose así a ese incremento de la temperatura. Se favorece, pues, la descomposición del fluoruro de hidrógeno.

RESULTADO

El dióxido de nitrógeno es un gas que se presenta en la forma monómera a 100 °C. Cuando se disminuye la temperatura del reactor hasta 0 °C se dimeriza para dar tetróxido de dinitrógeno gaseoso.

- Formule el equilibrio químico correspondiente a la reacción de dimerización.
- ¿Es exotérmica o endotérmica la reacción de dimerización?
- Explique el efecto que produce sobre el equilibrio una disminución del volumen del reactor a temperatura constante.
- Explique cómo se verá afectado el equilibrio si disminuye la presión total, a temperatura constante.

(Pruebas de acceso a la Universidad – Madrid, junio 2005)

SOLUCIÓN:-

La ecuación ajustada que representa el proceso es:



Según el Principio de Le Châtelier, cuando sobre un equilibrio químico se ejerce una perturbación exterior el sistema responde desplazando el equilibrio hacia el miembro de la reacción además a fin de oponerse a esa perturbación externa.

Según esto, si la reacción está desplazada hacia la derecha -dimerización- al descender la temperatura es porque, para oponerse a este descenso, en la dimerización se desprende energía -calor-, luego:

la reacción de dimerización del NO_2 es exotérmica $-\Delta H < 0-$.
RESULTADO

Si, a temperatura constante, disminuye el volumen del reactor el equilibrio se desplaza hacia la derecha - se favorece la dimerización del NO_2 -.

RESULTADO

De este modo, desplazándose el equilibrio hacia el miembro con menor número de moles gaseosas, el sistema se opone a aquella disminución de volumen.

Lo contrario sucede, por el mismo motivo, si disminuye la presión total, a temperatura constante - lo que equivale a un aumento del volumen: el equilibrio se desplaza hacia la izquierda - produciéndose más NO_2 -.

RESULTADO

Así, desplazándose ahora el equilibrio hacia el miembro con mayor número de moles gaseosas el sistema se enfrenta, oponiéndose, a aquella disminución de presión.

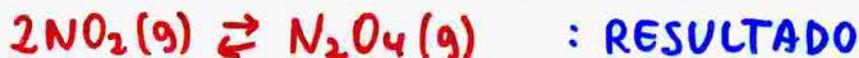
El dióxido de nitrógeno, de color pardo rojizo, reacciona consigo mismo (se dimeriza) para dar tetraóxido de dinitrógeno, gas incoloro. Una mezcla en equilibrio a 0 °C es casi incolora y a 100 °C tiene un color pardo rojizo.

- Escriba el equilibrio químico correspondiente a la reacción de dimerización.
- ¿Es exotérmica o endotérmica la reacción de dimerización?
- ¿Qué ocurrirá si a 100 °C se aumenta la presión del sistema?
- Escriba la expresión de la constante de equilibrio K_p en función del grado de disociación y de la presión total.

(Pruebas de acceso a la Universidad – Madrid, modelo 1999)

SOLUCIÓN:-

La ecuación ajustada que representa la dimerización del dióxido de nitrógeno es:



Según el Principio de Le Châtelier, al disminuir la temperatura el sistema responde, desplazando el equilibrio en el sentido en el que el proceso es exotérmico para así, desprendiendo energía-calor, oponerse a esa bajada de la temperatura. Por consiguiente, dado que al bajar la temperatura el equilibrio está desplazado hacia la derecha - formación de N_2O_4 incoloro -, concluimos que:

La dimerización del NO_2 es exotérmica : $\Delta H < 0$
RESULTADO

A 100°C el equilibrio está desplazado hacia la izquierda - NO_2 -. Si, en estas condiciones, **aumenta la presión** del sistema, el ya citado Principio de Le Châtelier indica que el equilibrio se desplaza **hacia la derecha**, donde hay **menor número de moles gaseosos**, ya que de esta manera el sistema se opone a ese incremento de la presión; es decir:

Un aumento de la presión favorece la dimerización del NO_2 .

RESULTADO

La constante de equilibrio en función de las presiones parciales: K_p es el cociente entre el producto de las presiones parciales de los productos gaseosos -elevadas a sus respectivos coeficientes estequiométricos- y el producto de las presiones parciales de los reactivos gaseosos -elevadas a sus respectivos coeficientes estequiométricos-. Aquí:

$$K_p = \frac{p(\text{N}_2\text{O}_4)}{p^2(\text{NO}_2)}$$

Recordando que:

- la **presión parcial** es el producto de la fracción molar respectiva por la presión total;
- el **grado de disociación**: α es el tanto por uno de moles disociados o, en otras palabras:

$$\alpha = \frac{x}{n_0} = \frac{\text{moles disociados}}{\text{moles iniciales}}$$

Disociación del N_2O_4 :

Proceso:	$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$	
Moles iniciales:	n_0	–
Cambio en moles:	$-x$	$2x$
	$-n_0\alpha$	$2n_0\alpha$
Moles en equilibrio:	$n_0(1-\alpha)$	$2n_0\alpha$

Moles totales en el equilibrio:

$$n_{tot} = n_0(1-\alpha) + 2n_0\alpha = n_0(1+\alpha)$$

Fracción molar de N_2O_4 :

$$X(N_2O_4) = \frac{n_0(1-\alpha)}{n_0(1+\alpha)} = \frac{1-\alpha}{1+\alpha}$$

Fracción molar de NO_2 :

$$X(NO_2) = \frac{2n_0\alpha}{n_0(1+\alpha)} = \frac{2\alpha}{1+\alpha}$$

Constante de equilibrio K_p para la disociación del N_2O_4 :

$$K_p(\text{disociación}) = \frac{P^2(NO_2)}{P(N_2O_4)} = \frac{\left(\frac{2\alpha}{1+\alpha} P_{tot}\right)^2}{\frac{1-\alpha}{1+\alpha} P_{tot}} = \frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2} P_{tot}$$

Luego la constante K_p de dimerización del NO_2 , que es inversa de la de disociación del N_2O_4 , vale:

$$K_p(\text{dimerización}) = \frac{1}{K_p(\text{disociación})} = \frac{1}{\frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2} P_{tot}} = \frac{1-\alpha^2}{4\alpha^2 P_{tot}}$$

 α : grado de disociación del $N_2O_4(g)$

RESULTADO

QUÍMICA de 2º de BACHILLERATO

EL EQUILIBRIO QUÍMICO

El dióxido de nitrógeno es un gas de color rojizo que reacciona consigo mismo (se dimeriza) para dar lugar al tetraóxido de dinitrógeno, que es un gas incoloro. Se ha comprobado que una mezcla a 0 °C es prácticamente incolora, mientras que a 100 °C tiene color rojizo. Teniendo esto en cuenta:

- Escriba la reacción que tiene lugar.
- Justifique si la reacción es exotérmica o endotérmica.
- ¿Qué cambio de color se apreciará a 100 °C si se aumenta la presión del sistema?
- Justifique si se modificará el color de la mezcla si, una vez alcanzado el equilibrio, se añade un catalizador.

(Pruebas de acceso a la Universidad – Madrid, junio 2010 -Fase Específica-)

SOLUCIÓN.-

La ecuación ajustada que representa este equilibrio es:



Cuando se modifica un equilibrio químico el sistema responde desplazando el equilibrio en el sentido en el que contrarresta aquella variación: **Principio de Le Châtelier.**

Según esto:

- Cuando se eleva la temperatura el equilibrio se desplaza en el sentido en que es **endotérmico** -absorbe calor, oponiéndose al incremento de la temperatura-.

Puesto que al subir la temperatura aumenta la concentración de NO_2 (rojizo), hacia la izquierda el proceso es endotérmico, por lo que:

$2\text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ es un proceso exotérmico ($\Delta H < 0$)
RESULTADO

Si a 100°C -color rojizo: alta concentración de NO_2 - se incrementa la presión el sistema desplaza el equilibrio hacia la derecha, donde hay menor número de moles gaseosas, oponiéndose de esta manera a ese incremento de la presión; es decir:

Si, a 100°C , se aumenta la presión el color cambia a incoloro -aumenta la concentración de N_2O_4 .
RESULTADO

Por último, si, una vez alcanzado el equilibrio, se añade un catalizador se aceleran por igual las reacciones directa e inversa, pero la composición del sistema en equilibrio no cambia:

La adición de un catalizador al sistema en equilibrio no provoca cambio de color.
RESULTADO

QUÍMICA de 2º de BACHILLERATO

EL EQUILIBRIO QUÍMICO

Al calentar el dióxido de nitrógeno se disocia en fase gaseosa en monóxido de nitrógeno y oxígeno.

- Formule la reacción química que tiene lugar.
- Escriba K_p para esta reacción.
- Explique el efecto que produce un aumento de presión total sobre el equilibrio.
- Explique cómo se verá afectada la constante de equilibrio al aumentar la temperatura.

(Pruebas de acceso a la Universidad – Madrid, modelo 2006)

SOLUCIÓN:

La ecuación ajustada que representa este proceso es:



La constante de equilibrio en función de las presiones parciales: K_p es el cociente entre el producto de las presiones parciales de los productos -elevadas a sus respectivos coeficientes estequiométricos- y el producto de las presiones parciales de los reactivos -elevadas a sus respectivos coeficientes estequiométricos- (todo ello referido exclusivamente a sustancias gaseosas). En este caso:

$$K_p = \frac{p^2(\text{NO}) \cdot p(\text{O}_2)}{p^2(\text{NO}_2)} \quad : \text{ RESULTADO}$$

Según el Principio de Le Châtelier, si se aumenta la presión total, a volumen y temperatura constantes, el equilibrio se desplaza hacia el miembro donde hay menor número de moles gaseosas, en este caso: hacia la izquierda - favoreciendo la formación de NO_2 - . De este modo el sistema trata de contrarrestar la perturbación exterior.

RESULTADO

Al variar la temperatura se modifica la constante de equilibrio, de acuerdo a la Ley de Van't Hoff:

$$K = C e^{-\Delta H/RT} \quad (C: \text{constante}).$$

La disociación del $\text{NO}_2(\text{g})$ se produce calentando: es endotérmica - $\Delta H > 0$ -, por lo que:

un incremento de la temperatura provoca un aumento de la constante de equilibrio.

RESULTADO

QUÍMICA de 2º de BACHILLERATO

EL EQUILIBRIO QUÍMICO

El amoníaco reacciona a 298 K con oxígeno molecular y se oxida a monóxido de nitrógeno y agua, siendo su entalpía de reacción negativa.

- Formule la reacción química correspondiente con coeficientes estequiométricos enteros.
- Escriba la expresión de la constante de equilibrio K_c .
- Razone cómo se modificará el equilibrio al aumentar la presión total a 298 K si son todos los compuestos gaseosos a excepción del H_2O , que se encuentra en estado líquido.
- Explique razonadamente cómo se podría aumentar el valor de la constante de equilibrio.

(Pruebas de acceso a la Universidad – Madrid, septiembre 2006)

SOLUCIÓN:-

La ecuación química ajustada que representa este proceso, de acuerdo a los estados en que se encuentran las sustancias que intervienen en él, a 298K -25°C es la siguiente:



La constante de equilibrio en función de las concentraciones: K_c es el cociente entre el producto de las concentraciones de los productos gaseosos o disueltos - elevadas a sus respectivos coeficientes estequiométricos - y el producto de las concentraciones de los reactivos gaseosos o disueltos - elevadas a sus respectivos coeficientes estequiométricos -. Las concentraciones de los reactivos y productos sólidos y líquidos puros son constantes y se engloban en la propia constante de equilibrio. En este caso:

$$K_c = \frac{[NO]^4}{[NH_3]^4 \cdot [O_2]^5} : \text{RESULTADO}$$

Según el Principio de Le Châtelier, si se aumenta la presión total, a volumen y temperatura constantes, el equilibrio se desplaza hacia el miembro donde hay menor número de moles gaseosas, en este caso: hacia la derecha - favoreciendo la oxidación del NH_3 -. De este modo el sistema trata de contrarrestar la perturbación exterior.

RESULTADO

El único factor que influye sobre la constante de equilibrio es la temperatura. Al variar ésta se modifica la constante de equilibrio, de acuerdo a la Ley de Van't Hoff:

$$K = C e^{-\frac{\Delta H}{RT}} \quad (C: \text{constante}).$$

La oxidación del amoníaco es un proceso exotérmico - $\Delta H < 0$ -, por lo que:

para aumentar el valor de la constante de equilibrio debemos disminuir la temperatura.

RESULTADO

A partir de la reacción:



- Escriba las expresiones de las constantes K_c y K_p de la reacción.
- Establezca la relación entre los valores de K_c y K_p en esta reacción.
- Razone cómo influiría en el equilibrio un aumento de la presión.
- Si se aumentase la concentración de O_2 explique en qué sentido se desplazaría el equilibrio. ¿Se modificaría la constante de equilibrio?

(Pruebas de acceso a la Universidad – Madrid, junio 1999)

SOLUCIÓN.-

Las constantes de equilibrio: K_c y K_p son el cociente entre los productos de las concentraciones o presiones parciales de los productos gaseosos -y disueltos, en la K_c -, elevadas a sus respectivos coeficientes estequiométricos, y los productos de las concentraciones o presiones parciales de los reactivos gaseosos -y disueltos, en la K_c -, elevadas a sus respectivos coeficientes estequiométricos, respectivamente.

Dado que aquí todas las sustancias están en fase gaseosa, tenemos:

$$K_c = \frac{[\text{NO}]^4 \cdot [\text{H}_2\text{O}]^6}{[\text{NH}_3]^4 \cdot [\text{O}_2]^5} \quad ; \quad K_p = \frac{P^4(\text{NO}) \cdot P^6(\text{H}_2\text{O})}{P^4(\text{NH}_3) \cdot P^5(\text{O}_2)} \quad \text{RESULTADO}$$

De la ecuación de los gases ideales:

$$P = \frac{n}{V} RT = CRT$$

obtenemos la relación entre K_p y K_c : $K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$ siendo Δn la diferencia entre el número total de moles gaseosos de los productos y el número total de moles gaseosos de los reactivos.

En nuestro caso:

$$\Delta n = n(\text{NO}) + n(\text{H}_2\text{O}) - n(\text{NH}_3) - n(\text{O}_2) = 4 + 6 - 4 - 5 = 1.$$

Luego:

$$K_p = K_c(RT)^{\Delta n} = K_c RT \quad : \quad \text{RESULTADO}$$

Según el Principio de Le Châtelier cuando sobre un equilibrio químico se ejerce una perturbación exterior el sistema responde, desplazando el equilibrio hacia los reactivos o los productos a fin de oponerse a aquella perturbación.

Así, un aumento de la presión desplazará el equilibrio hacia el miembro con menor número de moles gaseosas, en nuestro caso: hacia la izquierda - los reactivos -.

Por otra parte, si se aumenta la concentración de O_2 el equilibrio se desplazará hacia la derecha - los productos -, a fin de consumir ese exceso de O_2 .

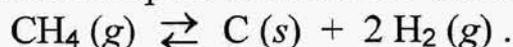
RESULTADO

El factor que determina el valor de la constante de equilibrio es la temperatura; por consiguiente:

Un aumento de la concentración de O_2 , realizado a temperatura constante, no modifica el valor de la constante de equilibrio.

RESULTADO

Dada la reacción endotérmica para la obtención de hidrógeno:



- Escriba la expresión de la constante de equilibrio K_p .
- Justifique cómo afecta un aumento de presión al valor de K_p .
- Justifique cómo afecta una disminución de volumen a la cantidad de H_2 obtenida.
- Justifique cómo afecta un aumento de temperatura a la cantidad de H_2 obtenida.

(Pruebas de acceso a la Universidad – Madrid, modelo 2009)

SOLUCIÓN-

La constante de equilibrio en función de las presiones parciales: K_p es el cociente entre el producto de las presiones parciales de los productos gaseosos -elevadas a sus respectivos coeficientes estequiométricos- y el producto de las presiones parciales de los reactivos gaseosos -elevadas a sus respectivos coeficientes estequiométricos-. En este caso:

$$K_p = \frac{p^2(\text{H}_2)}{p(\text{CH}_4)} \quad : \text{ RESULTADO}$$

El único factor que influye sobre la constante de equilibrio es la temperatura. Por eso:

Si aumenta la presión, pero la temperatura permanece constante, la constante de equilibrio K_p no varía.

RESULTADO

Según el Principio de Le Châtelier, una disminución del volumen del recipiente, desplaza el equilibrio hacia el miembro de la reacción donde hay menor número de moles gaseosas tratando, así, de contrarrestar esa perturbación exterior; por tanto:

Una disminución del volumen desplaza el equilibrio hacia la izquierda, disminuyendo la cantidad de H_2 obtenida.

RESULTADO

De acuerdo al mismo Principio, un aumento de la temperatura desplaza el equilibrio en el sentido en que el proceso es endotérmico, absorbiendo energía-calor- y oponiéndose así a ese incremento de la temperatura. Tenemos, pues, que:

El aumento de la temperatura desplaza el equilibrio hacia la derecha, incrementando la cantidad de H_2 obtenida.

QUÍMICA de 2º de BACHILLERATO

EL EQUILIBRIO QUÍMICO

Dado el equilibrio:



justifique si son verdaderas o falsas las siguientes afirmaciones:

- a) La expresión de la constante de equilibrio K_p es: $K_p = \frac{p(\text{CO}) \cdot p(\text{H}_2)}{p(\text{C}) \cdot p(\text{H}_2\text{O})}$
- b) Al añadir más carbono el equilibrio se desplaza hacia la derecha.
- c) En esta reacción el agua actúa como oxidante.
- d) El equilibrio se desplaza hacia la izquierda cuando aumenta la presión total del sistema.

(Pruebas de acceso a la Universidad – Madrid, modelo 2010)

SOLUCIÓN:-

La constante de equilibrio en función de las presiones parciales: K_p es el cociente entre el producto de las presiones parciales de los productos gaseosos -elevadas a sus respectivos coeficientes estequiométricos- y el producto de las presiones parciales de los reactivos gaseosos -elevadas a sus respectivos coeficientes estequiométricos-. Por tanto, la constante K_p vale:

$$K_p = \frac{p(\text{CO}) \cdot p(\text{H}_2)}{p(\text{H}_2\text{O})} \quad ; \quad y$$

La afirmación a) es falsa : RESULTADO

Según el Principio de Le Châtelier, cuando sobre un equilibrio químico se ejerce una perturbación exterior el sistema responde, desplazando el equilibrio hacia los productos o los reactivos, a fin de oponerse a aquella perturbación.

Tenemos, entonces:

- Al añadir más carbono -sólido- el equilibrio **no se modifica**, ya que dicho elemento no se halla en fase gaseosa o disuelta -su "concentración" no interviene en la expresión de K_c -.

La afirmación b) es falsa : RESULTADO

- Al **aumentar la presión total** el equilibrio se desplaza hacia el miembro donde hay **menor número de moles gaseosas**, en nuestro caso: **hacia la izquierda**, para así contrarrestar ese incremento de presión.

La afirmación d) es verdadera : RESULTADO

En efecto, este proceso es una reacción de oxidación-reducción. Los estados de oxidación de los diferentes elementos son:



- **Oxidación** -aumento del estado de oxidación-:



El carbono se oxida, y actúa como **reductor**.

- **Reducción** -disminución del estado de oxidación-:



El hidrógeno del agua se reduce, y:

el agua actúa como oxidante
la afirmación c) es verdadera.

RESULTADO

El cloruro de plata (I) es una sal muy insoluble en agua.

- Formule el equilibrio heterogéneo de disociación.
- Escriba la expresión de la constante de equilibrio de solubilidad (K_s) y su relación con la solubilidad molar (s).
- Dado que la solubilidad aumenta con la temperatura, justifique si el proceso de disolución es endotérmico o exotérmico.
- Razone si el cloruro de plata (I) se disuelve más o menos en agua cuando hay cloruro de sodio en disolución.

(Pruebas de acceso a la Universidad – Madrid, modelo 2007)

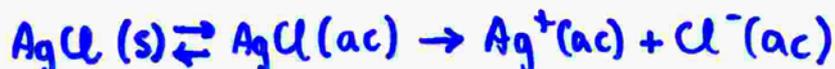
SOLUCIÓN.-

La ecuación ajustada que representa este proceso es:



La **solubilidad** molar es la mayor concentración -expresada en molaridad: $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ - posible de soluto en la disolución, correspondiendo, por tanto, a una disolución **saturada** -para una determinada temperatura-.

Para esa situación -disolución **saturada**- las concentraciones son, por tanto:



Concentraciones: s s s

s: solubilidad

Como cualquier constante de equilibrio, la **constante de equilibrio de solubilidad** o **producto de solubilidad**: K_s sería el cociente entre el producto de las concentraciones de los "productos"

- en fase disuelta - (elevadas a sus respectivos coeficientes estequiométricos) y el producto de las concentraciones de los "reactivos" - en fase disuelta - (elevadas a sus respectivos coeficientes estequiométricos). Aquí, evidentemente, esto último no ha lugar, por lo que únicamente aparece el producto citado en primer término; en nuestro caso:

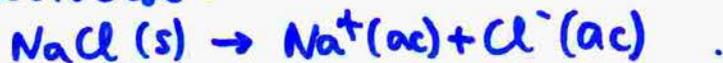
$$K_s = [Ag^+] \cdot [Cl^-] = s^2 \quad : \text{ RESULTADO}$$

Según el Principio de Le Châtelier todo aumento de la temperatura desplaza el equilibrio en el sentido en el que el proceso es endotérmico para que así, absorbiendo energía-calor- se oponga a esa perturbación exterior. Por consiguiente:

Si la solubilidad en agua del $AgCl(s)$ aumenta con la temperatura - equilibrio desplazado hacia la derecha - es porque este proceso de disolución es endotérmico.

RESULTADO

El cloruro de sodio - muy soluble en agua - se disocia totalmente al disolverse:



Aumenta, por tanto, la concentración de iones cloruro: $[Cl^-]$ y, por efecto del ión común, basado también en el Principio de Le Châtelier, el equilibrio de disolución del $AgCl$ se desplazará hacia la izquierda, para oponerse a ese incremento de iones Cl^- comunes; ello hace que:

si hay $NaCl$ en la disolución la solubilidad del $AgCl$ disminuye.

RESULTADO