

LEY DE ACCIÓN DE MASAS O DEL EQUILIBRIO QUÍMICO

Con este resumen sólo pretendemos hacer hincapié en las fórmulas fundamentales y como utilizarlas para resolver los ejemplos que se enunciarán después. Es por ello necesario estudiar con más profundidad la teoría y los ejemplos sobre lo que vamos a hablar en un buen libro de texto

Hasta que no se diga lo contrario, los primeros ejemplos se refieren sólo a gases (se llaman equilibrios homogéneos, las sustancias están en la misma fase) encerrados en un volumen fijo (aunque veremos también en los ejemplos como afecta el cambio de volumen donde están encerrados) y donde las cantidades de cada gas permanecen fijas (aunque también veremos cómo afecta al equilibrio la adición o extracción de alguno de ellos).

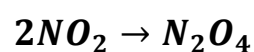
LEY DEL EQUILIBRIO PARA UN SISTEMA CERRADO

Constante de las concentraciones molares

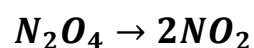
Los sistemas de los que vamos a hablar no intercambian ni materia ni energía con el exterior.

Supongamos que encerramos en un volumen V distintos gases en distintas cantidades a cierta temperatura. Para ilustrar la idea vamos a elegir dos gases nada más, NO_2 y N_2O_4 en un cierto volumen

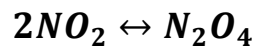
Se sabe y se observa que al principio y durante un tiempo indeterminado las concentraciones de los gases cambian. Es porque tienen lugar entre ellos las reacciones:



Y la contraria



Que podemos resumir con una doble fecha:

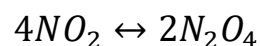


Llega un momento en que las concentraciones molares de cada gas permanecen ya constantes. En ese momento, y a partir de él, la velocidad de reacción en un sentido es la misma que en el sentido contrario y, pese a que sigue habiendo reacciones, las concentraciones molares de los gases permanecen constantes porque se ha llegado a un equilibrio (equilibrio dinámico) entre las velocidades. Además, la ley que rige las concentraciones en el equilibrio es, en nuestro caso:

$$K_c = \frac{[N_2O_4]^1}{[NO_2]^2}$$

Donde las potencias coinciden con los coeficientes estequimétricos.

El valor numérico de la constante depende de los coeficientes estequimétricos, por eso, cuando se da su valor va acompañada de la reacción y sus coeficientes. Si, en el ejemplo anterior, hubiéramos igualado de la siguiente manera multiplicando por dos la ecuación:



La constante hubiera sido en valor numérico el cuadrado de la anterior:

$$K'_c = \frac{[N_2O_4]^2}{[NO_2]^4} = K_c^2$$

Donde observamos que su valor es igual a la de la constante de la reacción anterior elevada al cuadrado, por estar igualada con factores dobles.

También, por convenio, en el numerador se ponen las concentraciones de la derecha y en el denominador las concentraciones de la izquierda.

Estas diferencias en el valor de K_c son sólo convencionales (igualar de cierta manera y poner en el numerador las concentraciones de

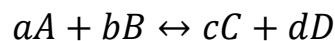
la derecha es convencional). Sólo hay que tenerlo en cuenta para que en los resultados no haya contradicciones.

Pero la constante K_c **Sí depende físicamente de la temperatura** y cambia con ella de valor. Por eso en los problemas se especifica la temperatura, aunque a veces no se utilice en los cálculos.

Antes de pasar a resolver ejemplos, pongamos la ley en forma general y definamos otra constante, la constante referida a las presiones y no a las concentraciones, K_p

Constante de las presiones parciales

Sea la siguiente reacción de cuatro gases genéricos metidos en una campana de volumen constante:



La ley que rige las concentraciones molares en el equilibrio es:

$$K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad (1)$$

Pero sabemos que hay una relación entre la concentración molar $[A]$ y la presión parcial del gas **A**. **Recordando que la presión parcial de un gas cuando está mezclado con otros viene definida como la presión que ejercería ese gas si estuviera solo en ese volumen**, tenemos también:

$$P_A V = n_A RT \rightarrow \frac{P_A}{RT} = \frac{n_A}{V} = [A] \rightarrow$$
$$[A] = \frac{P_A}{RT} \quad (2)$$

Sustituyendo esta expresión en (1)

$$K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} = \frac{\left[\frac{P_C}{RT}\right]^c \left[\frac{P_D}{RT}\right]^d}{\left[\frac{P_A}{RT}\right]^a \left[\frac{P_B}{RT}\right]^b} = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} (RT)^{a+b-(c+d)}$$

En donde a la fracción de las presiones se denomina K_p de las presiones parciales

$$K_p = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} \quad (3)$$

Siendo la relación entre ellas:

$$K_c = K_p (RT)^{a+b-(c+d)}$$

O también:

$$K_p = K_c (RT)^{c+d-(a+b)} \quad (4)$$

Siendo esta última expresión la que utilizaremos para relacionar a las dos constantes definidas.

Por último y antes de pasar a los ejemplos recordar una ley que utilizaremos referente a las presiones parciales:

$$P_A = \chi_A \cdot P_{total}$$

Donde χ_A es la fracción molar del gas **A**.

Ley de Le Châtelier

Esta ley, muy importante, nos dice que **si tenemos un sistema en equilibrio y lo modificamos cambiando alguna de sus características (cambiamos la presión o el volumen, aumentamos o disminuimos la temperatura, añadimos un producto o un reactivo) el sistema evoluciona para contrarrestar el cambio introducido**. Veámoslo con un ejemplo:

Ejemplo 1

Dada la reacción de formación del amoníaco



Se sabe que $K_c = 0.33$ a la temperatura de 300 K. En un recipiente de 10 litros se introducen 2 moles de gas nitrógeno y 4 moles de gas hidrógeno. Calcular:

a) Moles en el equilibrio de todas las sustancias en el equilibrio

Aplicando la ley de Le Châtelier, calcular hacia donde se desplazará el equilibrio si:

b) Reducimos el volumen a la mitad

c) Disminuimos la presión

d) Aumentamos la temperatura

e) Añadimos 3 moles de amoníaco

Reflejamos lo que ocurre en la ecuación:

	$N_{2(g)}$	$+ 3H_{2(g)}$	\leftrightarrow	$2NH_{3(g)}$
Moles iniciales	2	4		0
C. Iniciales	2/10	4/10		0
Moles finales	1/5 - x	2/5 - 3x		2x
C. finales	$\frac{0.2 - x}{10}$	$\frac{0.4 - 3x}{10}$		$\frac{2x}{10}$

Fijarse muy claramente en los coeficientes marcados en rojo. Para llegar al equilibrio, evidentemente han reaccionado ciertas cantidades de hidrógeno y nitrógeno para formar amoníaco. Como no las conocemos, hemos llamada **x** a la cantidad de moles de nitrógeno que reaccionan. Como

vemos en la ecuación, un mol de nitrógeno reacciona con tres de hidrógeno. Por lo tanto, si han reaccionado x moles de nitrógeno, lo habrán hecho con $3x$ de hidrógeno.

El mismo razonamiento nos lleva a deducir que se han formado $2x$ de amoníaco, porque un mol de nitrógeno produce 2 moles de amoníaco. Ya hemos reflejado las cantidades y las concentraciones que ha de haber en el equilibrio. Como sabemos, han de cumplir:

$$K_c = \frac{[NH_3]^2}{[N_2] \cdot [H_2]^3} \rightarrow 0.3 = \frac{\left(\frac{x}{5}\right)^2}{\left(\frac{0.2 - x}{10}\right) \cdot \left(\frac{0.4 - 3x}{10}\right)^3} \rightarrow$$

Se resolvería la ecuación, pero es una ecuación de cuarto grado que no merece la pena resolverla aquí (ni en casa cada cuál). Lo que sabemos es como llegar a conocer los moles y las concentraciones en el equilibrio. Sabíamos que nos iba a salir esa ecuación, pero hemos preferido elegir este ejemplo porque deja muy claras las reglas a seguir, sobre todo en cuanto a los moles que reaccionan para llegar al equilibrio se refiere. Sabiendo que hay cierta cantidad de moles en el equilibrio, pasamos a contestar las demás preguntas.

Pregunta b). Reducimos el volumen a la mitad

Al reducir el volumen, creemos que se entiende fácilmente que aumenta la presión. Para contrarrestar este efecto, para disminuir la presión, la reacción se desplazará hacia el lado en que menos moles de gas haya. Dado que a la izquierda tenemos uno de nitrógeno y tres de hidrógeno moles de gas y a la derecha sólo dos de amoníaco, la reacción se desplazará hacia la derecha, que es donde menos moles de gas hay.

Pregunta c) Disminuimos la presión

Es justamente el efecto contrario al anterior. La reacción se desplazará hacia donde más moles de gas haya, para que la presión aumente y contrarreste el cambio producido por el exterior. Entonces se

desplaza hacia la derecha, donde hay 4 moles de gas frente a sólo dos en la derecha.

Pregunta d) Aumentamos la temperatura

Para responder a esta pregunta debemos de fijarnos en la entalpía de la reacción. El hecho de que esté a la derecha significa que cuando se produce amoniaco se desprenden al exterior **46.2 KJ/mol**. Para entendernos, podemos decir que la parte de la derecha, del amoniaco, es la parte caliente de la reacción y la parte de la izquierda la parte fría. Entonces, si aumentamos la temperatura, se desplazará hacia la parte fría para contrarrestar el efecto del cambio, o sea, hacia la izquierda, se disocia amoniaco en nitrógeno e hidrógeno.

Pregunta e) Añadimos tres moles de amoniaco

En este caso, la reacción se desplazará para que desaparezca el amoniaco añadido, o sea, hacia la izquierda también.

Ejemplo 2

Se introducen 0,85 moles de H₂ y 0,85 moles de CO₂ en un recipiente de 5 litros y se calienta la mezcla hasta 1600 grados centígrados. Se establece el equilibrio



Observándose que hay 0,55 moles de CO

Determinar K_c y K_p. Calcular después cuáles serían las concentraciones finales si se añaden al equilibrio anterior 0,4 moles de CO

Nos hacemos el siguiente esquema, partimos del estado inicial siempre y ponemos nombre a las incógnitas fundamentales que son, en

este caso, las cantidades desaparecidas de hidrógeno y dióxido de carbono y las cantidades formadas de agua y monóxido de carbono:

$$H_{2\text{gas}} + CO_{2\text{gas}} \leftrightarrow H_2O_{\text{gas}} + CO_{\text{gas}}$$

Moles iniciales	0.85	0.85	0	0
Moles que reaccionan	x	x		
Moles finales	0.85-x	0.85-x	x	x

(Equilibrio)

Donde se tiene fundamentalmente en cuenta los coeficientes estequiométricos de cada reactivo que al ser en este caso **1,1,1** y **1** nos permiten decir que **si han reaccionado “x” moles de hidrógeno lo han hecho con la misma cantidad de moles de dióxido de carbono para formar los mismos moles de agua y de monóxido.**

En este caso hemos llegado ya a poder imponer un dato del problema, los **0,55 moles de CO**. Tenemos entonces:

Moles de CO en el equilibrio x = 0.55

Y sustituyendo este valor de “x” en el equilibrio nos queda:

$$H_{2\text{gas}} + CO_{2\text{gas}} \leftrightarrow H_2O_{\text{gas}} + CO_{\text{gas}}$$

Moles equilibrio	0.85-0.55	0.85-0.55	0.55	0.55
------------------	------------------	------------------	-------------	-------------

Como en la ley de la constante intervienen las concentraciones molares (moles por volumen) las calculamos

$$[H_2] = \frac{0,85 - 0,55}{5} = \frac{0,3}{5} = 0,06 = [CO_2]$$

$$[H_2O] = \frac{0,55}{5} = 0,11 = [CO]$$

Con estos datos calculamos ya la constante

$$K_c = \frac{[H_2O]^1[CO]^1}{[H_2]^1[CO_2]^1} = \frac{0,11^2}{0,06^2} = \mathbf{3,36}$$

Adimensional porque se han simplificado las unidades del numerador con las del denominador.

Con todos los datos que tenemos podemos calcular también K_p de varias maneras. **Aunque la más corta es la primera** que vamos a utilizar, las demás son también interesantes, incluso más, aunque más largas para este problema.

$$K_c = K_p(RT)^{a+b-(c+d)} \rightarrow$$

$$K_c = \mathbf{3,36} = K_p(RT)^{1+1-(1+1)} = K_p = \mathbf{3,36}$$

La segunda forma es, como no, aplicar la definición de K_p y para ello calcular las presiones parciales.

Como sabemos los moles en equilibrio de cada gas y el volumen y temperatura total podemos hacerlo de varias maneras, la primera aplicando la definición de presión parcial:

$$V = 5 \text{ l}; T = 1600 + 273 = 1873^\circ K$$

$$P_{H_2} \cdot V = n_{H_2} \cdot RT \rightarrow P_{H_2} \cdot 5 = 0,3 \cdot 0,082 \cdot 1873 \rightarrow P_{H_2} = 9,21 \text{ atm}$$

$$P_{CO_2} = P_{H_2} = \mathbf{9,21 \text{ atm}}$$

Pues el número de moles de ambos gases en el equilibrio es el mismo.

$$P_{H_2O} \cdot V = n_{H_2O} \cdot RT \rightarrow P_{H_2O} \cdot 5 = 0,55 \cdot 0,082 \cdot 1873 \rightarrow P_{H_2O} = 16,9 \text{ atm}$$

$$P_{H_2O} = \mathbf{16,9 \text{ atm}} = P_{CO}$$

$$K_p = \frac{(P_{H_2O})^1(P_{CO})^1}{(P_{H_2})^1(P_{CO_2})^1} = \frac{16,9^2}{9,21^2} = \mathbf{3,36}$$

Y el problema está solucionado.

Como última forma, también habíamos podido calcular las presiones parciales sabiendo la presión total y la fracción molar

$$P_{total} \cdot V = n_{totales}RT$$

Moles totales en el equilibrio:

$$n_{totales} = 0,3 + 0,3 + 0,55 + 0,55 = 1,7 \rightarrow$$

$$P_{total} \cdot 5 = 1,7 \cdot 0,082 \cdot 1873 \rightarrow P_t = 52,21$$

Y las presiones parciales:

$$P_{H_2} = \chi_{H_2} \cdot P_{total} \rightarrow P_{H_2} = \frac{0,3}{1,7} \cdot 52,21 = 9,2 \text{ atm}$$

$$P_{CO_2} = P_{H_2} = 9,2 \text{ atm}$$

$$P_{H_2O} = \chi_{H_2O} \cdot P_{total} \rightarrow P_{H_2O} = \frac{0,55}{1,7} \cdot 52,21 = 16,9 \text{ atm}$$

$$P_{CO} = P_{H_2O} = 16,9 \text{ atm}$$

Coincidiendo con los resultados del método anterior y dándonos, por lo tanto, el mismo valor para K_p , como no podía ser de otra manera.

Pregunta 2

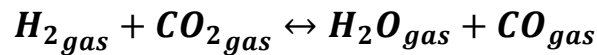
Si a los gases en el equilibrio se añade 0,4 moles de CO, calcular las concentraciones cuando se alcance de nuevo el equilibrio.

Empezamos con las nuevas concentraciones iniciales, las del equilibrio modificando la del monóxido de carbono CO



Moles iniciales **0.3** **0.3** **0.55** **0.55+0.4**

Ahora ya el sistema no está en equilibrio. Como hemos añadido un gas a la derecha, el sistema evolucionará hacia la izquierda para mantener la constante K_c . La cantidad de moles que van a reaccionar de monóxido y agua lo denotamos por x . El número de moles en equilibrio será:



Moles equilibrio **$0.3+x$** **$0.3+x$** **$0.55-x$** **$0.95-x$**

Las concentraciones serán:

$$[H_2] = [CO_2] = \frac{0,3 + x}{5}$$

$$[H_2O] = \frac{0,55 - x}{5}$$

$$[CO] = \frac{0,95 - x}{5}$$

Y aplicando la ley, y dado que conocemos el valor de K_c , calculamos “ x ” y con ello las concentraciones pedidas

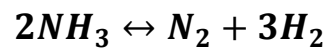
$$K_c = \frac{[H_2O]^1[CO]^1}{[H_2]^1[CO_2]^1} \rightarrow 3,36 = \frac{\frac{0,55 - x}{5} \cdot \frac{0,95 - x}{5}}{\frac{0,3 + x}{5} \cdot \frac{0,3 + x}{5}}$$

De donde despejamos “ x ”.

Ejemplo 3

A una temperatura de 500 grados centígrados y 5 atmósferas de presión, el amoniaco está disociado en un 15 por ciento. Calcular K_p

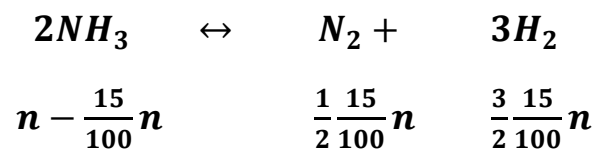
La reacción es:



Moles iniciales n

Moles que reaccionan $15\% n$

Moles equilibrio



Donde hemos tenido claramente en cuenta los coeficientes estequiométricos:

$$\begin{array}{l}
 N_2 \left\{ \begin{array}{l} 2 NH_3 \rightarrow 1N_2 \\ \frac{15}{100}n \rightarrow x \end{array} \right. \rightarrow x = \frac{1}{2} \frac{15}{100}n \\
 H_2 \left\{ \begin{array}{l} 2 NH_3 \rightarrow 3H_2 \\ \frac{15}{100}n \rightarrow y \end{array} \right. \rightarrow y = \frac{3}{2} \frac{15}{100}n
 \end{array}$$

En este caso, para calcular las presiones parciales utilizamos la fracción molar y la presión total (el volumen no lo conocemos y tampoco el número de moles totales)

$$n_{totales} = n - \frac{15}{100}n + \frac{1}{2} \frac{15}{100}n + \frac{3}{2} \frac{15}{100}n = 1,15n \rightarrow$$

$$\left\{ \begin{array}{l} P_{NH_3} = \chi_{NH_3} \cdot P_{total} = \frac{n - 0,15n}{1,15n} \cdot 5 = \frac{0,85}{1,15} \cdot 5 = \mathbf{3,7 \text{ atm}} \\ P_{N_2} = \chi_{N_2} \cdot P_{total} = \frac{\frac{1}{2} \frac{15}{100} n}{1,15n} \cdot 5 = \frac{0,075}{1,15} \cdot 5 = \mathbf{0,32 \text{ atm}} \\ P_{H_2} = \chi_{H_2} \cdot P_{total} = \frac{\frac{3}{2} \frac{15}{100} n}{1,15n} \cdot 5 = \frac{0,225}{1,15} \cdot 5 = \mathbf{0,98 \text{ atm}} \end{array} \right.$$

De donde

$$K_p = \frac{(P_{H_2})^3 (P_{N_2})^1}{(P_{NH_3})^2} = \frac{0,98^3 \cdot 0,32}{3,7^2} = 0,022 \text{ atm}^2$$

Siendo, insistimos, este método muy típico para calcular K_p cuando no se saben los moles iniciales ni el volumen.