EQUILIBRIOS HOMOGÉNEOS ENTRE GASES

En este capítulo vamos a practicar las leyes de las que se hablado en los capítulos de teoría cuando una mezcla de gases se encerraba en un recipiente. Como sabemos, se producen reacciones hasta llegar al equilibrio, donde las concentraciones molares permanecen constantes. Se trata, por lo tanto, de equilibrios homogéneos, pues todas las sustancias están en la misma fase, gas.

Ejemplo 1

La constante de las concentraciones molares para la reacción

$$\boldsymbol{Cl_{2(gas)} + CO_{(gas)} \leftrightarrow COCl_{2(gas)}}$$

Es $\boldsymbol{K_c = 5\ M^{-1}}$

En un recipiente se introducen los tres gases en concentraciones:

$$\boldsymbol{[Cl_2] = 2\ M\ \ [CO] = 3\ M\ \ [COCl_2] = 15\ M}$$

Deduce si el sistema está en equilibrio o no. En caso de que no lo esté, calcular las concentraciones en el equilibrio.

Una vez establecido el equilibrio, deducir hacia donde se desplazará y las concentraciones finales en el equilibrio si:

a) Se añade 1 mol/l de gas cloro
b) Se duplica el volumen
c) Se duplica la presión

Lo primero que vamos a hacer, además de que nos lo preguntan, es deducir si la mezcla inicial está o no en equilibrio. Para ello vamos a **aplicar la ley de la constante con las concentraciones iniciales.**

$$\boldsymbol{Q_c} = \frac{[COCl_2]_0}{[Cl_2]_0 \cdot [CO]_0} = \frac{15}{2 \cdot 3} = \boldsymbol{2.5}$$

Nótese que se ha llamado Q_c y no K_c, pues esta última se refiere a ese mismo cociente, **pero con las concentraciones en el equilibrio**. De hecho, ya vemos que los resultados no son los mismos. Tenemos:

$$\boldsymbol{Q_c = 2.5}$$
$$\boldsymbol{K_c = 5}$$

De dichos valores y de su diferencia podemos sacar conclusiones acerca del desplazamiento de la reacción para llegar al equilibrio. El valor de Q_c tiene que crecer para llegar a tomar el valor de K_c y alcanzar el equilibrio. Dado de que se trata del quebrado

$$\boldsymbol{Q_c} = \frac{[COCl_2]_0}{[Cl_2]_0 \cdot [CO]_0}$$

Para que crezca de 2.5 hasta 5, deberá aumentar el numerador y decrecer el denominador, o lo que es lo mismo, hacia la formación de $COCl_2$ y desplazándose, por ello, hacia la derecha.

Sabiendo esto, ya podemos calcular las concentraciones en el equilibrio:

	$Cl_{2(gas)}$ +	$CO_{(gas)}$ ↔	$COCl_{2(gas)}$
C. Iniciales	***2***	***3***	***15***
C. Equilibrio	***2 – x***	***3 – x***	***15 + x***

Y, aplicando la ley:

$$K_c = \frac{[COCl_2]_e}{[Cl_2]_e \cdot [CO]_e} \rightarrow \boldsymbol{5 = \frac{15 + x}{(2 - x)(3 - x)}}$$

Resolviendo la ecuación remarcada salen dos soluciones para ***x, 4.54 y 0.66.***

Dado que todas las concentraciones en el equilibrio han de ser positivas, el valor de ***4.54*** **no sirve.** Por lo tanto, las concentraciones en el equilibrio son:

$$[\boldsymbol{Cl_2}] = 2 - 0.66 = \boldsymbol{1.34}$$
$$[\boldsymbol{CO}] = 3 - 0.66 = \boldsymbol{2.34}$$
$$[\boldsymbol{COCl_2}] = 15 + 0.66 = \boldsymbol{15.66}$$

Pasamos a las preguntas a) b) y c):

a) Se añade 1 mol/l de gas cloro

Las concentraciones iniciales son las del equilibrio anterior, modificando la concentración de cloro, que una unidad más alta

$$Cl_{2(gas)} \; + \; CO_{(gas)} \; \leftrightarrow \; COCl_{2(gas)}$$

C. Iniciales	***1.34+1***	***2.34***	***15.66***

Aplicando la ley de ***Chatelier***, el equilibrio se desplaza para contrarrestar el efecto que el desequilibrio introducido ha producido. Se desplaza entonces para que desaparezca el cloro añadido, a la derecha. En el equilibrio, las concentraciones nuevas serán:

C. Equilibrio	***2.34 – x***	***2.34 – x***	***15.66 + x***

Y, aplicando la ley del equilibrio, tenemos:

$$\mathbf{5 = \frac{(15.66 + x)}{(2.34 - x)(2.34 - x)}}$$

De donde despejamos la incógnita y, con ella conocida, contestamos al valor de las concentraciones en el equilibrio. Hacerlo aquí nos parece innecesario, simplemente recordar que, de los dos valores que salgan como solución, uno de ellos hará que alguna concentración sea negativa, cosa que no puede ser.

b) Se duplica el volumen

Para contestar a esta pregunta tenemos varias maneras de razonar. La que más "nos gusta" es la siguiente.

Si se duplica el volumen, en general si se aumenta el volumen, la presión disminuye y, para aplacar esa perdida de presión, el sistema evoluciona hacia donde más gas haya, para que la presión vuelva a subir. Si el volumen disminuye, obviamente ocurre lo contrario, y el sistema se desplaza hacia donde menos gas hay.

En nuestro caso, para formar más gas se desplazará hacia la izquierda, donde hay dos moles de gas, frente a uno a la derecha, como se aprecia en la reacción igualada.

Partiendo de las mismas concentraciones, las del equilibrio primero:

$$Cl_{2(gas)} + CO_{(gas)} \leftrightarrow COCl_{2(gas)}$$

C. Iniciales	***1.34***	***2.34***	***15.66***
C. Equilibrio	***1.34 + x***	***2.34 + x***	***15.66 – x***

Al igual que en los casos anteriores, la ley nos permite conocer ***x***

$$\mathbf{5 = \frac{(15.66 - x)}{(1.34 + x)(2.34 + x)}}$$

c) Se duplica la presión

Creemos que ya está contestada la pregunta. Al aumentar la presión se desplazará hacia donde menos moles de gas haya, para que el efecto exterior disminuya, en nuestro caso a la derecha. La ecuación por resolver es exactamente la misma que la anterior, pero ***cambiando los signos + por signo -.***

Ejemplo 2

El cloruro de nitrosilo, ClNO, se descompone monóxido de nitrógeno y cloro, todos en fase gaseosa. En un recipiente, cuya presión total es 5 at, se observa que se ha disociado el 6 % del cloruro introducido. Calcular las constantes de las concentraciones y de las presiones parciales.

La reacción es

$$ClNO \leftrightarrow NO + Cl_2$$

Donde vamos a aplicar las mismas ideas, por supuesto. Lo que pasa es que no conocemos los moles iniciales y, aparentemente, hay pocos datos. Veamos que no es así. Que no conozcamos los moles iniciales de cloruro no quita para que nos olvidemos de ello, le ponemos nombre, ***n por ejemplo,*** y aplicamos las leyes que conocemos.

$$ClNO \ \leftrightarrow \ NO + Cl_2$$

Moles Iniciales	n	0	0
Moles Equilibrio			

$$n-\frac{6}{100}n \qquad \frac{6}{100}n \qquad \frac{6}{100}n$$

Vamos a trabajar con las presiones parciales, ya que el dato es la presión total. Para calcularlas nos hace conocer las fracciones molares:

$$n_{totales} = n - 0.06n + 0.06n + 0.06n = 1.06n \rightarrow$$

$$\boldsymbol{\chi_{ClNO}} = \frac{n_{ClNO}}{n_{totales}} = \frac{n-0.06n}{1.06n} = \frac{n(1-0.06)}{1.06n} = \frac{0.94}{1.06} = \mathbf{0.887}$$

$$\boldsymbol{\chi_{NO}} = \frac{n_{NO}}{n_{totales}} = \frac{0.06n}{1.06n} = \frac{0.06}{1.06} = \mathbf{0.057}$$

$$\boldsymbol{\chi_{ClNO}} = \frac{n_{Cl_2}}{n_{totales}} = \frac{0.06n}{1.06n} = \mathbf{0.057}$$

Y ya podemos calcular las presiones parciales y, con ellas, las dos constantes.

$$\boldsymbol{P_{ClNO}} = \boldsymbol{\chi_{ClNO}} \cdot \boldsymbol{P_T} = 0.887 \cdot 5 = \mathbf{4.435}$$

$$\boldsymbol{P_{NO}} = \boldsymbol{\chi_{NO}} \cdot \boldsymbol{P_T} = 0.057 \cdot 5 = \mathbf{0.285}$$

$$\boldsymbol{P_{ClNO}} = \boldsymbol{\chi_{ClNO}} \cdot \boldsymbol{P_T} = 0.887 \cdot 5 = \mathbf{0.285}$$

Siendo las constantes:

$$\boldsymbol{K_P} = \frac{P_{ClNO}}{P_{NO} \cdot P_{Cl_2}} = \frac{4.435}{0.285^2} = \mathbf{54.6}$$

$$K_P = K_c(RT)^{\Delta n} \rightarrow \mathbf{54.6} = \boldsymbol{K_c}(\boldsymbol{R} \cdot \mathbf{200})^{\mathbf{2-1}}$$

En donde, en la última ecuación remarcada, despejamos K_c.