



# TÉCNICO EN ANÁLISIS DE MUESTRAS QUÍMICAS

# EQUILIBRIO QUÍMICO

SERVICIO NACIONAL
DE APRENDIZAJE

# 2. Equilibrio químico

El segundo aspecto importante por tratar dentro de la cinética es el equilibrio químico, el cual, como se mencionó antes, es un caso especial que se presenta en las reacciones. Situaciones de equilibrio son bastante frecuentes en la naturaleza, por lo que el estudio de este tipo de estados es de suma importancia para el hombre.

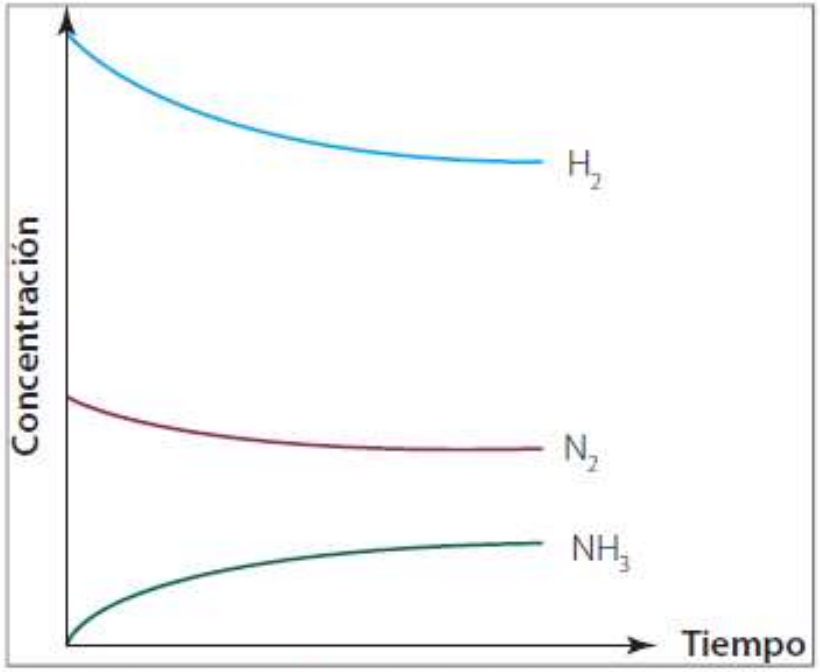



**Figura 10.** La gráfica muestra el cambio de las concentraciones de reactivos y productos a través del tiempo. Observa que partimos de una cierta cantidad de reactivos ($H_2$ y $N_2$), para al final tener una mezcla de éstos con el producto ($NH_3$).

## 2.1 Reacciones reversibles

En la vida diaria observamos que hay transformaciones químicas irreversibles como, por ejemplo, la combustión de un fósforo o la cocción de algún alimento. En estos casos no es posible volver atrás, para obtener los elementos que intervinieron inicialmente en la reacción. Existen, no obstante, otras reacciones en las que los productos pueden reaccionar entre sí para originar nuevamente los reactivos iniciales. En estos casos, se habla de **reacciones reversibles**.

En general, podemos decir que todas las reacciones son reversibles. Lo que ocurre es que las condiciones externas, presentes en el momento de la reacción, determinan que la energía de activación para uno de los dos sentidos, sea mucho más baja que para el opuesto, con lo cual, la velocidad de reacción de una de las dos vías se ve favorecida (figura 10).

# 2.2 Estados de equilibrio dinámico

Veamos el siguiente ejemplo de reacción reversible:

$$2HgO_{(s)} \rightleftharpoons 2Hg_{(l)} + O2_{(g)}$$

El óxido de mercurio (HgO), por acción del calor, se descompone en mercurio y oxígeno. La reversibilidad del proceso se hace evidente gracias a los cambios de color de reactivos y productos, pues, el HgO es un sólido de color naranja, que al descomponerse se torna, inicialmente rojo y luego gris plateado, color característico del mercurio elemental. Cuando el HgO se agota, se favorece la reacción inversa, con lo cual los productos reaccionan, beneficiando a su vez la reacción directa que los volverá a originar. Se llega a un estado de equilibrio cuando la velocidad de formación de reactivos y productos se iguala. A este equilibrio se le llama **equilibrio dinámico** pues, no implica quietud o estancamiento, sino, por el contrario, movimiento continuo en ambos sentidos de la ecuación. Las condiciones que se deben cumplir para alcanzar el equilibrio dependen de cada reacción.

# 2.3 Ley de acción de masas

La experiencia ha demostrado que cada reacción en particular presenta su propio estado de equilibrio, caracterizado por una relación específica entre las concentraciones de las diversas sustancias que intervienen en el proceso.

Estas observaciones fueron la base para la formulación de la **ley de acción de masas**, la cual se enuncia en los siguientes términos: *la velocidad de una reacción química es proporcional al producto de las masas activas de las sustancias reaccionantes.* La expresión **masas activas** hace referencia a las concentraciones de las sustancias que participan en la reacción. Recordemos que esta ley es la base para la formulación de la ecuación de velocidad. Cuando se presenta un estado de equilibrio, la ley de acción de masas relaciona las velocidades en los sentidos, directo (reactivos a productos) e inverso (productos a reactivos), como se verá a continuación.



# 2.4 La constante de equilibrio

Examinemos la reacción:

$$H_{2(g)} + I_{2(g)} \rightleftharpoons 2HI_{(g)}$$

Las expresiones de velocidad para cada dirección son:

$$v_1 = K_1 \cdot [H_2][I_2] \qquad v_2 = K_2 \cdot [HI]^2$$

Según lo expuesto hasta ahora, en el equilibrio, las dos velocidades son iguales. Es decir:

$$v_1 = v_2$$

De donde obtenemos la igualdad: $K_1 \cdot [H_2] \cdot [I_2] = K_2 \cdot [HI]^2$

Al relacionar las dos constantes de velocidad, se obtiene una nueva constante: **la constante de equilibrio $K_e$.**

$$Ke = \frac{K_1}{K_2} = \frac{[HI]^2}{[H_2] \cdot [I_2]}$$

La constante de equilibrio $K_e$ es característica de cada reacción, bajo condiciones de temperatura y presión específicas y constantes.

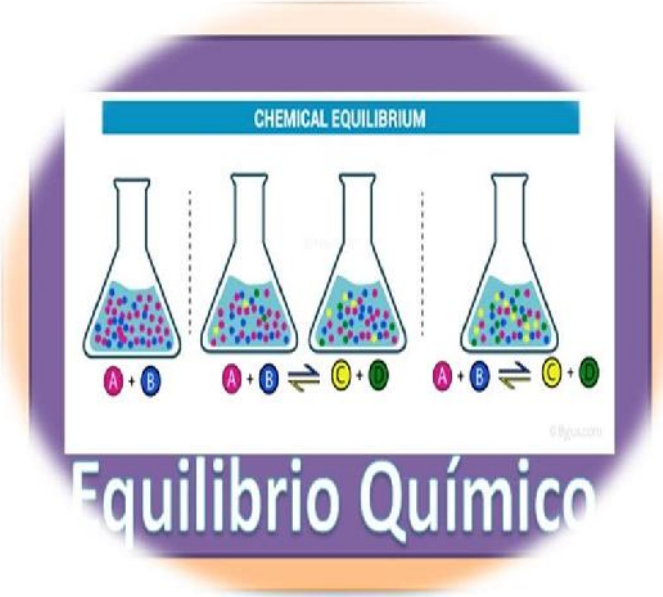
En forma general podemos afirmar que para una reacción cualquiera:

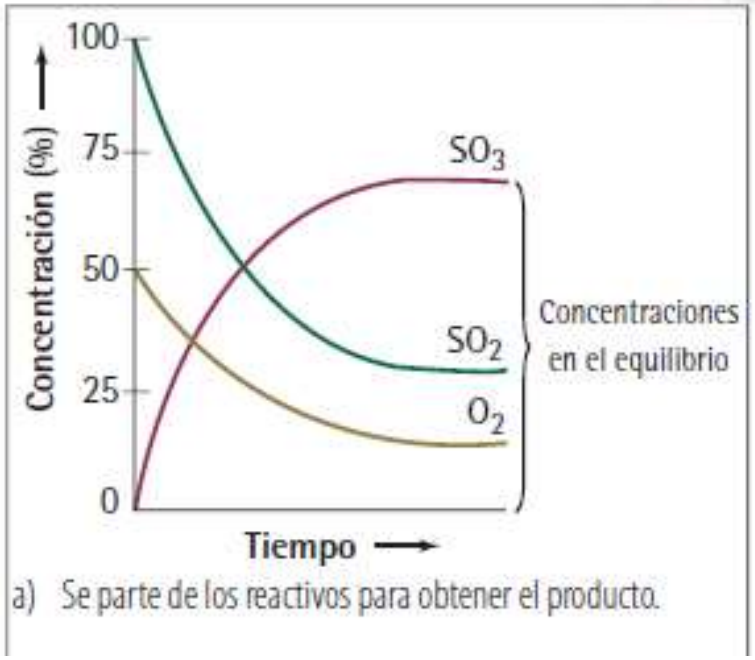
$$aA_{(g)} + bB_{(g)} \rightleftharpoons cC_{(g)} + dD_{(g)}$$

La constante de equilibrio está dada por la ecuación:

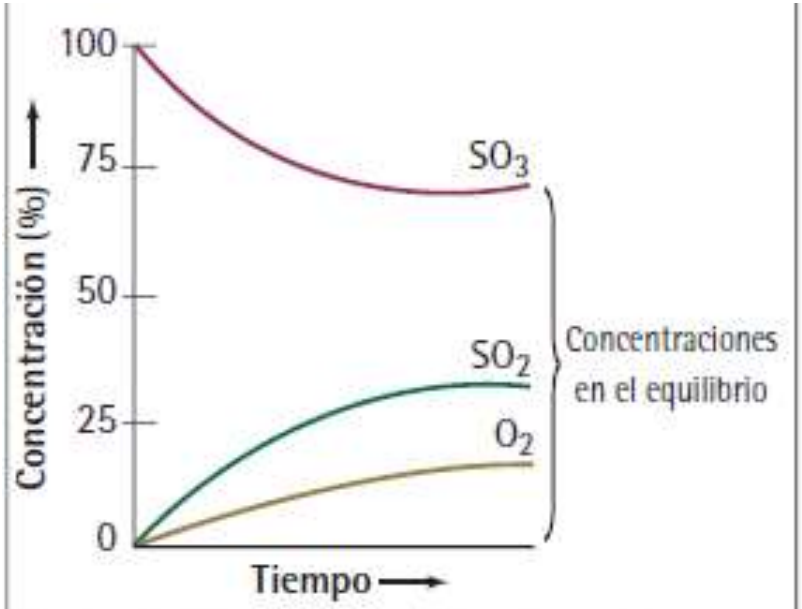
$$K_e = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

En otras palabras, esto significa que el producto de las concentraciones






a) Se parte de los reactivos para obtener el producto.




b) Se parte del producto para obtener los reactivos.

**Figura 11.** La constante de equilibrio relaciona las concentraciones de reactivos ($SO_2$ y $O_2$) y productos ($SO_3$) en el equilibrio, sin importar desde dónde se parte al inicio de la reacción.

## 2.4.1 Significado de la constante de equilibrio

Veamos ahora qué significado tiene el valor de la constante de equilibrio. En un sistema en equilibrio se puede presentar alguna de las siguientes situaciones:

- $K_e > 1$: la concentración de los productos es mayor que la concentración de los reactivos, de manera que el cociente [productos] / [reactivos] es mayor a la unidad. Esto significa que la reacción es favorable en el sentido de formación de los productos. Industrialmente se busca que se presente esta situación, con el fin de optimizar la producción de algún compuesto deseado, como el ácido sulfúrico ($H_2SO_4$) o el amoniaco ($NH_3$) (figura 12a).

- $K_e < 1$: la concentración de los productos es menor que la de los reactivos. En este caso, se presenta una situación desfavorable en la formación de productos, pues predomina la formación de reactivos (figura 12b).
- $K_e = 1$: el valor de la constante de equilibrio oscila alrededor de uno. Significa que la proporción de reactivos y productos es similar, sin que se favorezca la formación de ninguno de los dos (figura 12c).

A partir de lo anterior, podemos inferir que una simple mirada al valor de la constante de equilibrio aporta información cualitativa acerca de las condiciones en las que se alcanza el equilibrio y si en este estado hay predominio de la formación de productos o de reactivos.

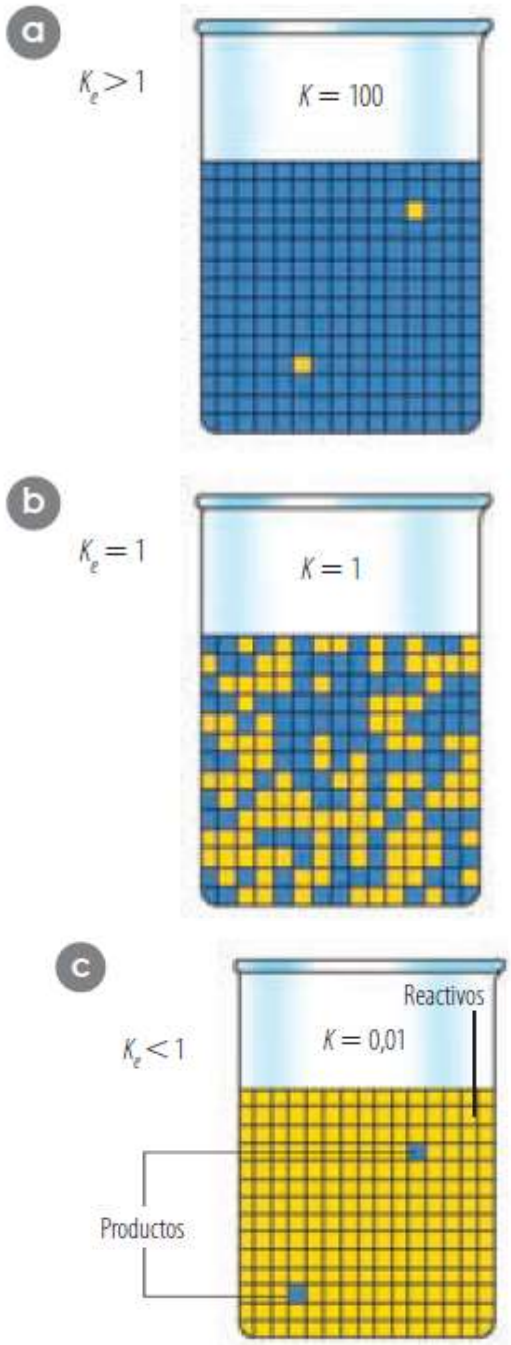



**Figura 12.** Tres diferentes situaciones de acuerdo con el valor de $K_e$.

## 2.4.2 Cálculo de la constante de equilibrio

La constante de equilibrio $K_e$ al igual que las constantes de velocidad de reacción, se determina experimentalmente y es característica para una reacción dada, a una cierta temperatura. Veamos el siguiente ejemplo.

$$H_{2(g)} + I_{2(g)} \rightleftharpoons 2HI_{(g)}, \text{ a } 454\ ^\circ C$$

Para este sistema se realizaron cuatro experimentos, variando las concentraciones de cada una de las especies presentes:

| Experimento | Concentraciones iniciales (mol/L) | | Concentraciones en el equilibrio (mol/L) | | | $K_e$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $[H_2]$ | $[I_2]$ | $[H_2]$ | $[I_2]$ | $[HI]$ | |
| 1 | 1,35 | 0,493 | 0,885 | 0,020 | 0,945 | 50,4 |
| 2 | 1,33 | 0,888 | 0,535 | 0,092 | 1,590 | 51,4 |
| 3 | 1,35 | 1,554 | 0,224 | 0,426 | 2,257 | 53,4 |
| 4 | 1,36 | 2,413 | 0,111 | 1,170 | 2,502 | 48,2 |
| | | | | | $K_e$ promedio = 50,8 | |

A partir de la expresión: $K_e = \dfrac{[HI]^2}{[H_2] \cdot [I_2]}$

Se calculó la constante, $K_e$, para cada uno de los experimentos realizados, como se observa en la última columna de la tabla anterior. Como podrás notar, el valor de $K_e$ es diferente para cada caso, aún cuando los resultados se ubican dentro de un estrecho rango, por lo que es válido calcular un valor de $K_e$ promedio.

## EJEMPLOS

1. **En el sistema en equilibrio representado por la ecuación:**

$$2C_{(s)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons 2CO_{(g)}$$

una vez establecido el equilibrio se encontró que el valor de $K_e = 1{,}7 \cdot 10^2$. Es decir, $K_e > 1$, indicando que en el estado de equilibrio hay predominio de productos, es decir, la reacción es favorable para obtener $CO_{(g)}$.

2. **Se tiene un sistema en equilibrio a 500 °C representado por la siguiente ecuación:**

$$2HI_{(g)} \rightleftharpoons H_{2(g)} + I_{2(g)}$$

La expresión para la constante de equilibrio es:

$$K_e = \frac{[H_2] \cdot [I_2]}{[HI]^2}$$

Una vez alcanzado el equilibrio se encontró que el valor de $K_e = 2 \cdot 10^{-3}$, es decir, $K_e < 1$. De ahí se deduce que en el equilibrio hay mayor concentración de HI y por lo tanto la reacción no es favorable para la obtención de los productos $H_2$ e $I_2$.

## EJEMPLOS

**Se colocan en un recipiente de vidrio, de 1 L, 0,02 mol de $PCl_{5(g)}$ y se llevan a una temperatura de 200 °C, con lo cual el $PCl_5$ se descompone de acuerdo con la ecuación:**

$$PCl_{5(g)} \rightleftharpoons PCl_{3(g)} + Cl_{2(g)}$$

Al medir las concentraciones en el equilibrio, se encontraron los siguientes valores:

$[PCl_5] = 0{,}0107\,6$ mol/L

$[PCl_3] = 0{,}00924$ mol/L

$[Cl_2] = 0{,}00924$ mol/L

Con esta información, calcula la constante de equilibrio $K_e$.

La expresión para la condición de equilibrio es:

$$K_e = \frac{[PCl_3] \cdot [Cl_2]}{[PCl_5]}$$

Remplazando los valores de la concentración tenemos:

$$K_e = \frac{[0{,}00924] \cdot [0{,}00924]}{[0{,}01076]} = 7{,}93 \cdot 10^{-3}$$

## 2.4.3 Cálculo de las concentraciones en el equilibrio

Una vez hemos determinado la constante de equilibrio de una reacción, podemos establecer las concentraciones de los reactantes o productos en estado de equilibrio, para una temperatura dada (figura 13). Veamos.

Supongamos que tenemos en un balón de 2 L, 2 mol de $H_{2(g)}$ y 2 mol de $I_{2(g)}$, a una temperatura de 454 °C y deseamos calcular las concentraciones de todas las especies cuando se haya alcanzado el equilibrio, a esta temperatura, partiendo de un valor conocido de $K_e = 50{,}8$.

Para facilitar la comprensión del procedimiento, es conveniente elaborar un cuadro como el de la figura 14. Las concentraciones iniciales en mol/L se hallan, a partir del volumen del recipiente (2 L) y del número de moles de reactivo (2), con lo cual, la concentración es de 1 mol/L.

Ahora bien, sabemos que la ecuación de equilibrio para la reacción es:

$$H_{2(g)} + I_{2(g)} \rightleftharpoons 2HI_{(g)}$$

De donde deducimos que la constante de equilibrio es:

$$K_e = \frac{[HI]^2}{[H_2] \cdot [I_2]}$$

Remplazando con los datos que tenemos, obtenemos (figura 5):

| Concentraciones iniciales (moles/L) | Cambio de concentración por reacción | Concentraciones en el equilibrio (moles/L) |
|---|---|---|
| $[H_2] = 1$ | $-X$ | $1 - X$ |
| $[I_2] = 1$ | $-X$ | $1 - X$ |
| $[HI] = 0$ | $+2X$ | $2X$ |

**Figura 14.** Calculo de las concentracciones en el equilibrio.

$$50{,}8 = \frac{[2X]^2}{[1 - X] \cdot [1 - X]} \qquad 50{,}8 = \frac{4X^2}{[1 - X]^2}$$

Aplicando raíz cuadrada a ambos lados tenemos:

$$\sqrt{50{,}8} = \sqrt{\frac{4X^2}{(1 - X)^2}} \text{ Es decir, } 7{,}12 = \frac{2X}{(1 - X)},$$

de donde hallamos que $X = 0{,}78$ mol/L.

Con esta información calculamos las concentraciones en el equilibrio de todas las especies, de la siguiente manera:

$[H_2] = 1 - 0{,}78 = 0{,}22$ mol/L

$[I_2] = 1 - 0{,}78 = 0{,}22$ mol/L

$[HI] = 2 \cdot 0{,}78 = 1{,}56$ mol/L

Para asegurarnos que hemos seguido el procedimiento correctamente, basta con remplazar los resultados obtenidos, en la expresión de la constante de equilibrio y comprobar que se obtiene un valor de 50,8 para $K_e$.

# 2.5 Clases de equilibrio químico

Cuando el equilibrio se establece de manera que todos los compuestos presentes se hallan en una sola fase, por ejemplo, una mezcla de

$$K_e = \frac{[CO(g)]^2}{[C(s)]^2 \cdot [O_2(g)]}$$

## EJEMPLOS

**Clasifica los siguientes sistemas en equilibrio y expresa $K_e$ para cada sistema en equilibrio:**

a) $H_{2(g)} + S_{(g)} \rightleftharpoons H_2S_{(g)}$, a 1.000 °C.

b) $H_{2(g)} + S_{(l)} \rightleftharpoons H_2S_{(g)}$, a 200 °C.

c) $H_{2(g)} + S_{(s)} \rightleftharpoons H_2S_{(g)}$, a 100 °C.

a) Se trata de un sistema homogéneo, puesto que todas las especies se encuentran en fase gaseosa. La constante de equilibrio se expresa como

$$K_e = \frac{[H_2S]}{[H_2] \cdot [S]}$$

b) Se trata de un sistema heterogéneo porque el azufre se encuentra en fase líquida mientras que las demás especies están en fase gaseosa, por lo tanto, la expresión de equilibrio será:

$$K_e = \frac{[H_2S]}{[H_2]}$$

c) Se trata de un sistema heterogéneo puesto que el azufre se encuentra en fase sólida; la expresión para $K_e$ es:

$$K_e = \frac{[H_2S]}{[H_2]}$$

$N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \rightleftharpoons 2NH_{3(g)}$ $NH_{3(g)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons NH^{4+}_{(ac)} + OH^-_{(ac)}$

$H_{2(g)} + Cl_{2(g)} \rightleftharpoons 2HCl_{(g)}$ $AgCl_{(s)} \rightleftharpoons Ag^+_{(ac)} + Cl^-_{(ac)}$

*Equilibrio molecular* *Equilibrio en solución*

# 2.6 Factores que afectan el equilibrio

De los factores que afectan la velocidad de una reacción, solamente alteran el punto de equilibrio de dicha reacción: la concentración de las sustancias involucradas en la reacción, la presión, cuando reactivos y productos son gases y la temperatura.

## 2.6.1 Principio de Le Châtelier

A finales del siglo XIX, el químico francés **Henry le Châtelier** (1850-1936) postuló que *cuando en un sistema en equilibrio se modifica cualquiera de los factores mencionados, se afecta la velocidad de la reacción y el punto de equilibrio se desplaza en la dirección que tienda a contrarrestar el efecto primario de dicha alteración.*

## 2.6.2 Efecto de la concentración

Según la ley de acción de masas, la velocidad de una reacción aumenta proporcionalmente con el aumento de la concentración de sus reactivos (figura 17). Así, para el sistema en equilibrio:

$$H_{2(g)} + I_{2(g)} \rightleftharpoons 2HI_{(g)}$$

La adición de más hidrógeno, promoverá la reacción directa con el fin de contrarrestar el exceso de $H_2$ presente. En otras palabras, el equilibrio se desplazará en la dirección de formación de los productos, para consumir el hidrógeno adicionado. El resultado final es un aumento en la concentración de HI, proporcional a una disminución en la concentración de $I_2$.

De igual manera, cuando se disminuye la concentración de uno de los reactivos, el sistema se reajustará reponiendo lo que se perdió, desplazando el equilibrio hacia la dirección que produzca la especie faltante.

Debe quedar claro que un cambio en las concentraciones de cualquiera de los compuestos presentes, afectan las concentraciones en el estado de equilibrio, más no la constante, $K_e$.

## 2.6.3 Efecto de la temperatura

Como se mencionó antes, la constante de equilibrio para una reacción se da para una determinada temperatura, de donde se deduce que un cambio en la misma tiene un efecto directo sobre $K_e$ de la reacción. Tomemos como ejemplo la siguiente reacción:

$$H_2 + O_2 \rightleftharpoons H_2O + 68{,}3 \text{ kcal}$$

Se trata de una reacción exotérmica en la dirección reactivos-productos, pero endotérmica en la dirección contraria, productos-reactivos.

Ahora bien, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, si suministramos energía al sistema, aumentando así la temperatura de éste, habrá un exceso de calor, que será compensado con un aumento de la velocidad en el sentido de formación de los reactivos, con lo cual el calor adicional es absorbido (figura 18). De igual manera, si se trata de una reacción endotérmica, el aumento en la temperatura tendrá como resultado un aumento en la velocidad de formación de productos.

En resumen, *cambios en la temperatura del sistema ocasionarán un aumento en la velocidad de reacción, en la dirección en la que se absorba calor, es decir, favoreciendo la reacción endotérmica.* Esto fue enunciado formalmente por **Van't Hoff**, en 1884.

## 2.6.4 Efecto de la presión

La variación de la presión en un sistema en equilibrio, sólo tiene efectos importantes cuando se trata de sustancias en estado gaseoso, puesto que al cambiar la presión, se cambia también el volumen. Un cambio en el volumen acarrea un cambio en la densidad de moléculas, lo cual se traduce en una modificación de las concentraciones (o de las presiones parciales) de las especies presentes.

Retomando el principio de Avogadro, recordemos que un mismo número de moles o de partículas ocupará un mismo volumen, bajo las mismas condiciones de presión y tem-peratura. En consecuencia, el volumen de un gas es proporcional al número de moléculas. Así, un aumento en la presión favorecerá la reacción que implique una disminución del volumen ocupado. En cambio, si se disminuye la presión, se favorecerá la reacción en la que se ocupe un mayor volumen, es decir, donde haya mayor número de partículas (figura 19a, b y c).

Por ejemplo, para la reacción:

$$PBr_{3(g)} + Br_{2(g)} \rightleftharpoons PBr_{5(g)}$$

¿Qué ocurre si se aumenta la presión del sistema?, ¿hacia dónde se desplaza el equilibrio? Se observa que dos volúmenes de reactivos, generan un volumen de producto. De manera que un aumento en la presión desplaza el equilibrio en la dirección de la formación de $PBr_5$, pues se favorece la reacción que implique una disminución de volumen.

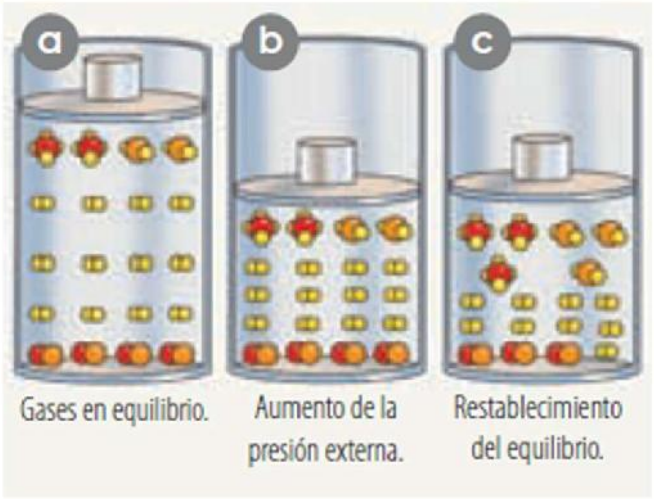



**Figura 19.** Efecto de la presión: en el sistema en equilibrio $CO + 3H_2 \rightleftharpoons CH_4 + H_2O$, los reactivos presentan mayor número de partículas (a), por tanto, al aumentar la presión, reduciendo el volumen a la mitad (b) el equilibrio se desplaza hacia la derecha, situación con menor número de partículas (c).




# GRACIAS