

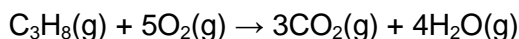
Unidade 4: Equilibrio químico

CONTIDOS

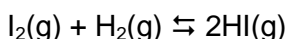
- 1.- Procesos reversibles e irreversibles
- 2.- Equilibrio químico.
- 3.- A constante de equilibrio K_C .
- 4.- Significado da constante de equilibrio.
- 5.- A constante de equilibrio K_P . Relación con K_C .
- 6.- Grao de disociación (α).
 - 6.1. Relación de K_P co grao de disociación.
- 7.- Modificacións do equilibrio.
 - 7.1. Cambio na concentración de reactivos ou produtos.
 - 7.2. Principio de Le Chatelier.
 - 7.3. Cambio na presión ou volume.
 - 7.4. Cambio na temperatura.
 - 7.5. Importancia en procesos industriais.
- 8.- Equilibrios heteroxéneos.

1.- Procesos reversibles e irreversibles

Moitas **reaccións transcorren nun sentido único**, rematando cando se esgota un dos reaccionantes -o reactivo limitante- e reciben o nome de **irreversibles**. P. ex., cando arde o propano:



Outras reaccións, unha vez comezan, **os produtos** que se forman **reaccionan** entre eles **para volver a dar os reaccionantes** e reciben o nome de **reversibles**, p. ex.:



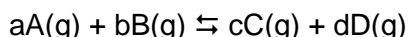
Estes procesos, como ves no exemplo, represéntanse mediante unha dobre frecha e, realmente, non finalizan nunca, aínda que se considera que rematan cando se alcanza o equilibrio.

2.- Equilibrio químico

O **equilibrio químico**, nunha reacción reversible, **alcánzase cando a velocidade con que os reactivos se transforman en produtos é igual á velocidade con que os produtos se transforman en reactivos**, polo tanto, a **concentración de cada unha das substancias que interveñen na reacción permanece constante**. É dicir, trátase dun equilibrio dinámico, non estático.

3.- A constante de equilibrio K_C

Como nunha reacción reversible calquera, entre gases,



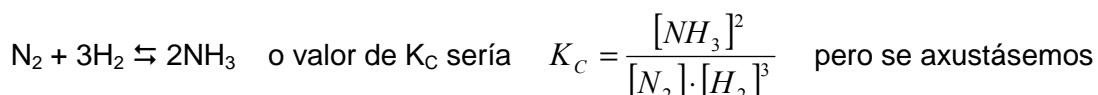
unha vez alcanzado o equilibrio, as concentracións permanecen constantes, defínese a **constante de equilibrio K_C** como:

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

onde os corchetes representan as **concentracións, en mol/L, medidas no equilibrio** das substancias correspondentes (non confundir coas concentracións iniciais de reactivos e produtos).

Denomínase constante de equilibrio, porque se observa que o seu valor é constante a unha temperatura dada, sen importar cales eran as concentracións iniciais de reactivos ou produtos. Se a temperatura cambia, a constante de equilibrio tamén.

ATENCIÓN!: É importante ter en conta que o valor de K_C , dada a súa expresión, depende de como se axuste a reacción. P. ex., para a reacción



$1/2\text{N}_2 + 3/2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{NH}_3$ a constante valería a raíz cadrada da anterior. Por iso teñen que darnos a reacción axustada ou temos que fixarnos nas unidades de K_C .

ATENCIÓN!: Na expresión de K_C só se inclúen as especies gasosas (aínda que tamén serve para substancias en disolución diluída, como verás, p. ex., nos

equilibrios ácido-base). As especies en estado sólido ou líquido teñen concentración constante, e polo tanto, intégranse na constante de equilibrio. Pensa que no caso dun sólido, a concentración representa unha densidade dividida pola masa molecular da substancia: $\left(\frac{n(\text{mol})}{V(\text{L})} = \frac{m(\text{g})/Mm}{V(\text{L})} = \frac{m(\text{g})/V(\text{L})}{Mm} = \frac{\rho}{Mm}\right)$ e tanto a densidade, a unha temperatura dada, como a masa molecular son constantes, polo que podemos integrar esas constantes en K_C . O mesmo podemos razoar con líquidos puros.

Exemplo 1: Escribir as expresións de K_C para os seguintes equilibrios químicos:

- a) $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2(\text{g})$;
- b) $2 \text{NO}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NOCl}(\text{g})$;
- c) $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$;
- d) $2 \text{NaHCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$.

Solución:

$$a) K_C = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]}; b) K_C = \frac{[\text{NOCl}]^2}{[\text{NO}]^2 \cdot [\text{Cl}_2]}; c) K_C = [\text{CO}_2]; d) K_C = [\text{H}_2\text{O}] \cdot [\text{CO}_2]$$

Imos a ver como se aplica a expresión de K_C , recordando que na mesma debemos utilizar as concentracións de cada especie no equilibrio.

Exemplo 2: Nun recipiente de 10 litros introdúcese unha mestura de 4 moles de $\text{N}_2(\text{g})$ e 12 moles de $\text{H}_2(\text{g})$; a) escribir a reacción de equilibrio; b) se establecido este se observa que hai 0,92 moles de $\text{NH}_3(\text{g})$, determinar as concentracións de N_2 e H_2 no equilibrio e a constante K_C .

Solución: a) Equilibrio: $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3(\text{g})$

b) Para contestar este apartado, clave para calcular K_C , imos a utilizar a seguinte táboa:

Nela, os primeiros datos que se introducen son os que proporciona o problema

	N_2	H_2	NH_3
[Inicial]	4/10	12/10	0
[Reacciona]	0,46/10	1,38/10	0,92/10
[Final]	3,54/10	10,62/10	0,92/10

(están en vermello), e van expresados como concentración molar (moles/volume), é dicir, as concentracións

iniciais de N_2 , H_2 e NH_3 e a final de NH_3 . A partir deses datos razoamos que cantidade reaccionou de cada especie e para iso comezamos polo NH_3 , porque é de quen coñecemos as concentracións inicial e final; se non había nada e ao final hai 0,92/10 mol/L, tiveron que formarse 0,92/10 mol/L (en azul). A partir deste dato, calculamos as cantidades que tiveron que desaparecer de N_2 e H_2 (en verde), segundo a relación estequiométrica: para formar 2 moles de NH_3 debo consumir un de N_2 (a metade), polo tanto para formar 0,92/10 mol/L, debo gastar a metade 0,46/10 mol/L de N_2 ; cada vez que gasto 1 mol de N_2 , consumo

tres de H_2 (o triple), logo consumir $0,46/10$ mol/L de N_2 , levan a gastar $3 \cdot 0,46/10 = 1,38/10$ mol/L de H_2 .

Agora xa se poden calcular as concentracións finais, ou no equilibrio, de N_2 e H_2 (en negro), pois serán iguais ás concentracións iniciais menos as que se

$$K_C = \frac{[PCl_3] \cdot [Cl_2]}{[PCl_5]} \Rightarrow 0,48 = \frac{X \cdot X}{(0,16 - X)} \Rightarrow 0,0768 - 0,48X = X^2 \Rightarrow X^2 + 0,48X - 0,0768 = 0$$

gastaron: $(4/10) - (0,46/10)$ e $(12/10) - (1,38/10)$, respectivamente.

c) Agora podemos calcular a constante de equilibrio:

$$K_C = \frac{[NH_3]^2}{[N_2] \cdot [H_2]^3} \Rightarrow K_C = \frac{(0,092)^2}{(0,354) \cdot (1,062)^3} \Rightarrow K_C = 0,020(\text{mol/L})^{-2}$$

ATENCIÓN! Aínda que acabo de poñerlle unidades a K_C , o habitual é que non se lle poñan, dado que a concentración sempre se expresa en mol/L, pero entón deben indicarnos como está axustada a reacción.

Exemplo 3: Nun recipiente de 250 ml introdúcese 8,34 g de PCl_5 , establecéndose o equilibrio: $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$. Sabendo que a K_C á temperatura do experimento é 0,48, determinar a composición molar do equilibrio.

Solución: Para coñecer as concentracións no equilibrio, volveremos a utilizar unha táboa semellante á do exercicio anterior, aínda que a liña grosa vertical, que separa aos reactivos dos produtos, hai que desprazala. O trazo desta liña axuda a recordar que á esquerda dela, para calcular as concentracións no equilibrio, debemos restarlle ás concentracións iniciais as que reaccionan, porque os reaccionantes consúmense; mentres que á dereita desa liña, para calcular as concentracións no equilibrio, debemos sumarlle ás concentracións iniciais as que reaccionan, porque os produtos fórmanse.

O único dato que temos é que inicialmente hai 8,34 g de PCl_5 en 250 ml o

	PCl_5	PCl_3	Cl_2	que significa que [PCl ₅] = n (mol) / V(L) = (m(g)/Mm) / V(L) = (8,34 / 208,5)/0,250 = 0,16 mol/L
[Inicial]	0,16	0	0	
[Reacciona]	X	X	X	
[Final]	0,16-X	X	X	

Non sabemos canto hai no equilibrio, nin canto reaccionou de cada substancia, polo que suporemos que reaccionan X mol/L de una calquera delas¹, p. ex. do PCl_5 . A partir desa cantidade, deducimos canto reaccionará das outras, tendo en conta a relación estequiométrica; neste caso como 1 mol de PCl_5 transfórmase en 1 mol de PCl_3 e 1 mol de Cl_2 , X mol/L darán X mol/L de cada un dos produtos. Polo tanto, no equilibrio, de PCl_5 haberá a cantidade inicial menos a que reaccionou, e dos produtos a cantidade inicial máis a que reaccionou.

Substituíndo na ecuación da constante de equilibrio:

¹ **Consello:** Escolle X mol/L da substancia que teña como coeficiente estequiométrico 1, sen importar se é reactivo ou produto, así as cantidades das demais substancias serán un múltiplo seu.

$X = 0,127 \text{ mol/L}$ (a outra solución, $-0,607 \text{ mol/L}$, non é correcta, pois non pode haber concentracións negativas).

Así pois, no equilibrio, hai $0,127 \text{ mol/L}$ de PCl_3 e de Cl_2 e $0,16 - 0,127 = 0,033 \text{ mol/L}$ de PCl_5 .

4.- Significado da constante de equilibrio

Na táboa adxunta aparece o valor da constante de equilibrio para tres procesos diferentes. Como podes valer a variación é moi grande.

Reacción	K_C a 500 K
$\text{H}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HCl}(\text{g})$	$4,0 \cdot 10^{18}$
$\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$	59
$\text{F}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{F}(\text{g})$	$7,3 \cdot 10^{-13}$

Dado que a constante de equilibrio é o **cociente entre o produto das concentracións dos produtos** (elevadas aos coeficientes correspondentes) e o produto das **concentracións dos reaccionantes**

(tamén elevadas aos coeficientes propios), un valor moi grande significa que as concentracións dos produtos son moito maiores cás dos reaccionantes, polo tanto que o equilibrio está moi desprazado á dereita. Ao revés, un valor moi pequeno, significa que as concentracións dos produtos son moito menores cás dos reaccionantes, polo tanto o equilibrio está moi desprazado á esquerda.

Nos exemplos da táboa, vemos que a 1ª reacción ten unha constante moi alta, o que significa que practicamente o H_2 e o Cl_2 desaparecen para converterse en HCl . Pola contra, na 3ª reacción, de constante moi pequena, o fluor practicamente non se disocia estando a maior parte como F_2 sendo insignificante a cantidade de átomos independentes. O valor da 2ª reacción indica que aínda que hai máis amoníaco que N_2 ou H_2 , a cantidade destes gases aínda é apreciable.

5.- A constante de equilibrio (K_P). Relación con K_C .

Nas reaccións en que interveñen gases é mais sinxelo medir presións que concentracións, polo que, en equilibrios con gases, sóese empregar unha constante de equilibrio en función das presións parciais, chamada K_P . Así nunha reacción tipo:



Imos a relacionar K_P e K_C . Para iso temos que recordar que, nunha mestura de gases, a presión parcial dun gas é a presión que exercería se fose o único gas que enchese o recipiente no que está contida a mestura: $P_A \cdot V = n_A \cdot R \cdot T \Rightarrow P_A = (n_A/V) \cdot R \cdot T$

O cociente (n_A/V) é a concentración do gas "A" na mestura, pois mide os moles que hai de "A" por litro. Polo tanto: $P_A = [A] \cdot R \cdot T$.

Se substituímos esta expresión na de K_P , e facemos o mesmo cos outros

gases:
$$K_P = \frac{[C]^c \cdot (RT)^c \cdot [D]^d \cdot (RT)^d}{[A]^a \cdot (RT)^a \cdot [B]^b \cdot (RT)^b} \Rightarrow K_P = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} \cdot (RT)^{c+d-a-b} \quad \text{co que}$$

obtemos: $K_P = K_C \cdot (R \cdot T)^{\Delta n}$ onde $\Delta n = (c+d) - (a+b)$ representa a resta dos coeficientes estequiométricos dos produtos e os dos reactivos.

Exemplo 4: Calcular a constante K_p a 1000 K na reacción de formación do amoníaco, se a esa temperatura $K_c = 1,996 \cdot 10^{-2} \text{ M}^{-2}$

Solución: A reacción axustada é: $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$

Polo tanto $\Delta n = n_{\text{produtos}} - n_{\text{reactivos}} = 2 - (1 + 3) = -2$

$$K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta n} = 1,996 \cdot 10^{-2} \cdot (0,082 \cdot 1000)^{-2} = 2,97 \cdot 10^{-6} \text{ atm}^{-2}$$

6.- Grao de disociación (α).

Utilízase nas reaccións nas que un único reactivo se disocia en dous ou máis produtos. Defínese como o **número de moles de reaccionante que se disocian por cada mol inicial**: $\alpha = n \text{ moles disociados} / n_0 \text{ moles iniciais}$.

Habitualmente exprésase en porcentaxe, é dicir, o resultado anterior multiplícase por cen. Así cando nunha reacción o grao de disociación é do 10%, significa que por cada 100 moles iniciais se disocian 10 para dar produtos, ou por cada mol inicial se disocian 0,1 moles.

Se utilizamos concentracións en vez de moles, o grao de disociación será $\alpha = X/C_0$, onde X é a concentración que desaparece (reacciona) e C_0 a concentración inicial de reaccionante.

Exemplo 5: Nun matraz de 5 litros introdúcense 2 moles de $\text{PCl}_5(\text{g})$ e 1 mol de $\text{PCl}_3(\text{g})$ e establecece o seguinte equilibrio: $\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$. Sabendo que $K_c (250^\circ \text{C}) = 0,042$; a) cales son as concentracións de cada substancia no equilibrio?; b) cal é o grao de disociación?

Solución: a) Comezaremos por encher a táboa habitual:

	PCl_5	PCl_3	Cl_2
[Inicial]	2/5= 0,4	1/5= 0,2	0
[Reacciona]	X	X	X
[Final]	0,4 - X	0,2 + X	X

Como ves faise igual que nos exemplos anteriores, coidando de restarlle á concentración inicial a que reacciona nos reactivos, e de sumalas nos produtos.

Substituíndo na expresión de K_c : $0,042 = (0,2+X) \cdot X / (0,4-X) \Rightarrow 0,042(0,4-X) = 0,2X + X^2 \Rightarrow 0,0168 - 0,042X = 0,2X + X^2 \Rightarrow X^2 + 0,242X - 0,0168 = 0$

Resolvendo a ecuación de segundo grao, dedúcese que $X = 0,056 \text{ mol/L}$ (a solución negativa non é válida).

Polo tanto, no equilibrio hai 0,056 mol/L de Cl_2 , 0,26 (0,2 + 0,056) mol/L de PCl_3 e 0,34 (0,4 - 0,056) mol/L de PCl_5 .

b) Aplicando a definición: $\alpha = n/n_0 = X/C_0 = 0,056/0,4 = 0,14 \Rightarrow \alpha = 14\%$.

Fíxate que o grao de disociación sempre será o cociente entre as cantidades do reaccionante postas na fila de "Reacciona" e na fila "Inicial".

6.1. Relación de K_p co grao de disociación

O grao de disociación facilita moito o cálculo en exercicios nos que se ten como datos K_p e a presión total. Neste caso deberemos seguir os seguintes pasos:

- 1.- Poñer o valor das concentracións en equilibrio en función de α e C_0 .
- 2.- Calcular o número de moles totais en equilibrio (por litro).
- 3.- Calcular a fracción molar de cada gas (X_i) e a presión parcial de cada gas aplicando $P_i = P_T \cdot X_i$.
- 4.- Substituíndo estas presións parciais na expresión de K_p , obtense unha ecuación cunha incógnita, que nos permite resolver o problema.

Exemplo 6: A 27° C e 1 atm, K_p para o equilibrio $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$ vale 0,17 atm. Achar o grao de disociación nesas condicións.

Solución: Comezaremos cubrindo a táboa de costume, pero tendo en conta que se $\alpha = n/n_0$, $n = \alpha \cdot n_0$.

	N_2O_4	NO_2
[Inicial]	n_0	0
[Reacciona]	$n = \alpha \cdot n_0$	$2n = 2\alpha \cdot n_0$
[Final]	$n_0 - \alpha \cdot n_0 = n_0(1 - \alpha)$	$2\alpha \cdot n_0$

O número de moles totais no equilibrio será: $n_T = n_0(1 - \alpha) + 2\alpha \cdot n_0 = n_0(1 - \alpha + 2\alpha) = n_0(1 + \alpha)$.

Polo tanto as fraccións molares de cada gas serán ($X_i = n_i/n_T$):

$$X_{N_2O_4} = n_0(1 - \alpha) / n_0(1 + \alpha) = (1 - \alpha) / (1 + \alpha)$$

$$X_{NO_2} = 2\alpha \cdot n_0 / n_0(1 + \alpha) = 2\alpha / (1 + \alpha)$$

E as presións parciais ($P_i = P_T \cdot X_i$):

$$P_{N_2O_4} = 1 \text{ atm} \cdot (1 - \alpha) / (1 + \alpha) = (1 - \alpha) / (1 + \alpha)$$

$$P_{NO_2} = 1 \text{ atm} \cdot 2\alpha / (1 + \alpha) = 2\alpha / (1 + \alpha)$$

Substituíndo en K_p : $K_p = P_{NO_2}^2 / P_{N_2O_4}$ obtemos:

$$0,17 = \frac{(2\alpha / (1 + \alpha))^2}{(1 - \alpha) / (1 + \alpha)} \Rightarrow 0,17 = \frac{4\alpha^2(1 + \alpha)}{(1 - \alpha)(1 + \alpha)^2} \Rightarrow 0,17 = \frac{4\alpha^2}{(1 - \alpha)(1 + \alpha)} \Rightarrow 0,17(1 - \alpha^2) = 4\alpha^2$$

$$0,17 = 4,17\alpha^2 \Rightarrow \alpha = \sqrt{0,17 / 4,17} = 0,20 \Rightarrow \alpha = 20\%$$

7.- Modificacións do equilibrio. Principio de Le Chatelier.

7.1. Cambio na concentración de reactivos ou produtos

Se unha vez establecido un equilibrio se variase a concentración dalgún reactivo ou produto, o equilibrio desfariase e iríase cara a un novo equilibrio. Loxicamente a constante do novo equilibrio, se non cambia a temperatura, sería a mesma, polo que se, p. ex., **aumentase a concentración dalgún reactivo**, aumentaría o denominador, e para non variar K_c terían que aumentar as concentracións dos produtos o que significa que **o equilibrio se desprazaría cara á dereita, consumíndose reactivos**.

Se **diminuíse a concentración dalgún reactivo**, diminuíría o denominador en K_C , e para que non varíe K_C , terían que diminuír as concentracións dos produtos, o que obrigaría ao **equilibrio a desprazarse cara á esquerda, producindo reactivos**.

Analogamente, podería argumentarse que se aumentase a concentración dalgún produto, o equilibrio se desprazaría á esquerda, para consumilo, mentres que se diminuíse, se desprazaría cara á dereita, para produci-lo.

7.2. Principio de Le Chatelier

O que acabamos de ver é unha parte dun principio xeral que estudia como se modifica un equilibrio cando modificamos as condicións do mesmo, o **Principio de Le Chatelier: Un cambio en calquera das variables que determinan o estado de equilibrio químico, produce un desprazamento do equilibrio no sentido de contrarrestar o efecto causado pola perturbación**.

As perturbacións poden ser debidas a cambios nas concentracións dalgúns dos reactivos ou produtos, como vimos, cambios na presión (ou volume) ou cambios na temperatura. Nos apartados seguintes imos a razoar como se despraza o equilibrio ao modificar a presión ou a temperatura, baseándonos nas conclusións obtidas no apartado 7.1: cando aumentamos algo, o equilibrio contrarresta o efecto consumíndoo e cando diminuímos algo, contrarresta o efecto producíndoo.

7.3. Cambio na presión (ou volume)

Se o que cambia é a presión parcial dun gas, como esta é proporcional á súa concentración ($P_i = P_T \cdot X_i$), un aumento da presión parcial dunha substancia, equivalería a un aumento de concentración, polo que o equilibrio desprazaríase para consumir esa substancia; unha diminución da presión parcial, equivalería a unha diminución da concentración e o equilibrio desprazaríase para producir a substancia considerada.

Se o que modificamos é a presión total que soporta o sistema, deberemos ter en conta que os gases cumpren a Lei de Boyle-Mariotte que di que, a temperatura constante, o volume que ocupa un gas é inversamente proporcional á presión que soporta: $PV = \text{cte.}$ (cando comprimes un globo inchado, reduces o seu volume). Entón, cando nun sistema en equilibrio, **aumentemos a presión** que soporta, para contrarrestar a perturbación, o equilibrio desprazarase de xeito que diminúa o seu volume (como o globo), o que conseguirá consumindo substancias gasosas, é dicir, **irá cara onde haxa menos moles de gas**. Loxicamente, se a presión diminúe, o efecto é o contrario: o sistema desprazarase cara onde se formen máis gases para aumentar o volume.

ATENCIÓN! O cambio de presión apenas afecta a substancias líquidas (incluíndo disolucións) ou sólidas, xa que non son compresibles, polo que se nunha reacción non interveñen gases, estes cambios NON afectarán ao equilibrio.

Exemplo 7: Como afectará ao equilibrio $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$ un aumento da presión parcial de $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ e un aumento da presión total?

Solución: Un aumento da presión parcial do N_2O_4 equivale a un aumento da concentración do N_2O_4 , polo tanto, para contrarrestar o efecto, o equilibrio desprazarase de forma que consuma N_2O_4 , é dicir, cara a dereita.

Para contrarrestar un aumento da presión total o equilibrio debe desprazarse de forma que diminúa o volume, o que conseguirá desprazándose á esquerda, pois desta maneira desaparecen 2 moles de gas para dar só 1.

7.4. Cambio na temperatura.

Para razoar como afecta a variación da temperatura a un equilibrio, imos a considerar a enerxía como se fose un reaccionante ou un produto. Recorda que unha reacción exotérmica podemos expresala como $A + B \rightleftharpoons C \quad \Delta H < 0$ ou ben como $A + B \rightleftharpoons C + Q$ porque nela se desprende calor; unha reacción endotérmica podería expresarse como $M + N \rightleftharpoons R \quad \Delta H > 0$ ou ben como $M + N + Q \rightleftharpoons R$ porque hai que subministrar enerxía para que se produza a reacción.

Logo, se aumentamos a temperatura nun sistema en equilibrio, estaremos subministrándolle enerxía, e o equilibrio, para contrarrestar o efecto, desprazarase de xeito que consuma enerxía: cara á esquerda se o proceso é exotérmico (no noso exemplo consumiríase C e Q para dar A e B) e cara á dereita se é endotérmico (id. consumiríanse M, N e Q, para dar R).

Se diminúe a temperatura o sistema desprázase cara a onde se desprenda calor (dereita nas exotérmicas e esquerda nas endotérmicas).

Exemplo 8: Cara a onde se desprazará o equilibrio $H_2O(g) + C(s) \rightleftharpoons CO(g) + H_2(g) \quad \Delta H > 0$: a) ao diminuír a presión? b) ao aumentar a temperatura?

Solución: a) Ao baixar a presión o equilibrio desprázase de forma que aumente o volume, por tanto irá cara á dereita (desaparece un mol de gas (H_2O) para dar dous: 1 de CO e 1 de H_2)

b) Ao aumentar a temperatura, o equilibrio desprazarase cara onde se consume enerxía, polo tanto, por ser a reacción endotérmica irá cara á dereita ($H_2O(g) + C(s) + Q \rightleftharpoons CO(g) + H_2(g)$).

7.5. Importancia en procesos industriais.

Saber que condicións favorecen o desprazamento dun equilibrio cara á formación dun produto é de suma importancia nos procesos industriais, para conseguir un maior rendemento nos mesmos.

Un exemplo típico é a síntese de Haber-Bosch na formación de amoníaco a partir da reacción $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$, exotérmica. A formación de amoníaco está favorecida por altas presións (menos moles gasosos de produtos que de reactivos) e por unha baixa temperatura. Por iso esta reacción lévase a cabo a alta presión e a unha temperatura relativamente baixa, aínda que non pode ser moi baixa para que a reacción non sexa moi lenta. Hai que manter un equilibrio entre rendemento e tempo de reacción.

8.- Equilibrios heteroxéneos.

Fálase de reacción homoxénea cando os reactivos e os produtos se encontran no mesmo estado físico. En cambio, se entre as substancias que interveñen na reacción se distinguen varias fases ou estados físicos, falaremos de reaccións heteroxéneas.

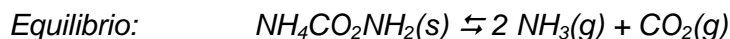
Por exemplo, a reacción $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ é un equilibrio heteroxéneo.

Como xa vimos na páxina 3, os sólidos e líquidos puros non se teñen en conta nas expresións das constantes de equilibrio, polo tanto nese proceso:

$$K_C = [\text{CO}_2] \quad K_P = P_{(\text{CO}_2)}$$

Exemplo: Nun recipiente introdúcese certa cantidade de carbamato amónico sólido, $\text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2$, que se disocia en amoníaco e dióxido de carbono cando se evapora a 25°C . Sabendo que a constante K_P para o equilibrio $\text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$, a esa temperatura vale $2,3 \cdot 10^{-4}$, calcular K_C e as presións parciais no equilibrio.

Solución: Se aplicaras a táboa de costume, obterías no equilibrio o que se indica:



$n(\text{mol})$ equil. $n_0 - x \quad 2x \quad x$

Logo $P_{(\text{NH}_3)} = 2 \cdot P_{(\text{CO}_2)}$ xa que a presión parcial é directamente proporcional ao número de moles.

$$K_P = 2,3 \cdot 10^{-4} = P_{(\text{NH}_3)}^2 \cdot P_{(\text{CO}_2)} = 4P_{(\text{CO}_2)}^3$$

Despexando obtense que: $P_{(\text{CO}_2)} = 0,039 \text{ atm}$ co que: $P_{(\text{NH}_3)} = 0,077 \text{ atm}$.

$$K_P = K_C \cdot (R \cdot T)^{\Delta n} \text{ e } \Delta n = 2 + 1 - 0 = 3 \text{ logo } K_C = 2,3 \cdot 10^{-4} / (0,082 \cdot 298)^3 = 1,58 \cdot 10^{-8}$$

Un tipo moi importante de equilibrios heteroxéneos son os equilibrios de solubilidade ou precipitación que verás nun tema próximo.