

QUÍMICA GENERAL

PROBLEMAS RESUELTOS

Dr. D. Pedro A. Cordero Guerrero

EL EQUILIBRIO QUÍMICO

2015

Este archivo es navegable. Pinchando sobre el enunciado de cada problema, se sitúa sobre su solución

EL EQUILIBRIO QUÍMICO. CONCEPTOS TEÓRICOS BÁSICOS

LEY DE ACCIÓN DE MASAS. COCIENTE DE REACCIÓN (ó K_c)

Para la reacción: $a.A + b.B \rightleftharpoons c.C + d.D$ es: $K_c = \frac{[A]^a \cdot [B]^b}{[C]^c \cdot [D]^d}$, siendo [A], [B], [C] y [D] las molaridades respectivas. Esta constante de equilibrio podemos expresarla también de las formas siguientes:

$$K_p = \frac{P_A^a \cdot P_B^b}{P_C^c \cdot P_D^d}, \text{ siendo } P_A, P_B, P_C \text{ y } P_D \text{ las correspondientes presiones parciales}$$

$$K_x = \frac{X_A^a \cdot X_B^b}{X_C^c \cdot X_D^d}, \text{ siendo } X_A, X_B, X_C \text{ y } X_D \text{ las correspondientes fracciones molares.}$$

Las constantes K_c y K_p dependen exclusivamente de la temperatura, por lo que su valor no se modifica aunque cambien la presión o las concentraciones de productos o reactivos, mientras que K_x depende también de las condiciones de equilibrio, por lo que no es aconsejable su uso indiscriminado.

RELACIÓN ENTRE LAS TRES CONSTANTES DE EQUILIBRIO

$K_p = K_c \cdot (R.T)^{\Delta n}$; $K_p = K_x \cdot P^{\Delta n}$, siendo $\Delta n = c+d-a-b$ (Variación del nº de moles en la reacción o proceso).

CONDICIÓN TERMODINÁMICA DE EQUILIBRIO: $\Delta G^\circ = -R.T.LnK_p$

EQUILIBRIOS HETEROGÉNEOS En las correspondientes expresiones de las constantes de equilibrio no se tienen en cuenta las presiones parciales y/o concentraciones de las sustancias sólidas.

EQUILIBRIOS EN DISOLUCIÓN Se admite que los líquidos se comportan como ideales, por lo que les son aplicables las condiciones de equilibrio, aunque en este caso para K_c en lugar de K_p.

INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA SOBRE LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO. ECUACIÓN DE VAN'T HOFF

$$Ln \frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} = -\frac{\Delta H}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \text{ siendo } \Delta H \text{ la entalpía de reacción y } R \text{ la constante de los gases}$$

FACTORES QUE AFECTAN AL EQUILIBRIO. PRINCIPIO o LEY DE LE CHATELIER

“Si se modifican las condiciones de un sistema en equilibrio, éste se desplaza de forma que se contrarreste la modificación introducida”.

- Los aumentos de la temperatura favorecen el proceso endotérmico
- Los aumentos de presión (o disminuciones del volumen) desplazan el equilibrio hacia el miembro donde haya menor número de moles de gases.
- Si se añade algún componente (reactivo o producto) el equilibrio se desplazará en el sentido que disminuya éste (hacia los productos o reactivos, respectivamente).

GRADO DE DISOCIACIÓN: El grado de disociación (α) es la fracción de moles que se disocia (o reacciona) por cada mol de reactivo. Puede expresarse también en %.

AGRUPACIÓN DE LOS PROBLEMAS RESUELTOS

Algunos de ellos podrían estar en varios grupos

Grupo A: EQUILIBRIOS HOMOGÉNEOS: CALCULO DIRECTO DE CONSTANTES

Grupo B: EQUILIBRIOS HOMOGÉNEOS: CALCULO DE CONSTANTES DE EQUILIBRIO

Grupo C: EQUILIBRIOS HETEROGÉNEOS:

Grupo D: APLICACIÓN DEL PRINCIPIO O LEY DE LE CHATELIER

Grupo E: RELACIÓN ENTRE LAS CONSTANTES DE EQUILIBRIO Y CON LAS VARIABLES TERMODINÁMICAS

Grupo F: RELACIÓN ENTRE CONSTANTES DE EQUILIBRIO A DIFERENTES TEMPERATURAS

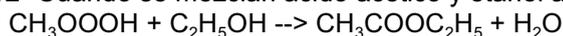
ENUNCIADOS DE PROBLEMAS RESUELTOS SOBRE EQUILIBRIOS QUÍMICOS

Grupo A: Equilibrios homogéneos: Cálculo directo de constantes

- A-01 - Un recipiente de 2 litros de capacidad está a 600°C y contiene dióxido de azufre, oxígeno y trióxido de azufre en equilibrio. Sabiendo que el número de moles de dióxido de azufre, en dicho recipiente, es de 0,0064, que la presión parcial del trióxido de azufre es de 0,7585 atm y que la presión total en el mismo es de 1,102 atm, se pide:
- Establecer la reacción ajustada en el equilibrio.
 - Calcular el valor de la constante K_p para la reacción a 600°C.
 - Calcular el peso de oxígeno contenido en el recipiente.
- A-02 - La constante de equilibrio para la reacción $\text{H}_{2(g)} + \text{CO}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_{(g)} + \text{CO}_{(g)}$ es, a 750°C, igual a 0,711. Sabiendo que inicialmente se introducen 0,02 moles de H₂ y 0,02 moles de CO₂ en un recipiente cerrado de 2 litros de capacidad, a 750°C, se pide:
- Calcular cuántos moles de H₂O y de CO existirán una vez alcanzado el equilibrio.
 - Si no variamos la temperatura, pero aumentamos la presión, ¿en qué sentido se desplaza el equilibrio? ¿Por qué?
 - Si en lugar de ese recipiente, hubiéramos empleado otro de 1 litro, ¿las concentraciones en el equilibrio serían las mismas? ¿y el número de moles? ¿Por qué?
 - Si introducimos un catalizador apropiado, ¿qué efecto produce sobre este equilibrio?
 - Calcular la K_p de ese equilibrio, a 750°C.
- A-03 - Al calentar trióxido de azufre a 600°C se obtiene una mezcla en equilibrio que contiene 0,0106 moles/L de SO, 0,0033 moles/L de SO₂ y 0,0016 moles/L de O₂. Calcular: a) La constante de equilibrio K_c b) La constante de equilibrio K_p e) Qué efecto producirá sobre este equilibrio un aumento de la presión total? ¿Por qué? ¿Y la adición de un catalizador? ¿Por qué?
- A-04 - En un matraz cerrado de 5 litros de capacidad y a la presión de 1 atmósfera, se calienta una muestra de dióxido de nitrógeno hasta la temperatura constante de 327 °C, con lo que se disocia, según la reacción: $2\text{NO}_2 \rightarrow 2\text{NO} + \text{O}_2$. Una vez alcanzado el equilibrio, se enfría el matraz (con lo que se paraliza la reacción) y se analiza la mezcla, encontrando que contiene: 3,45 g de NO₂, 0,60 g de NO y 0,30 g de O₂. Calcular el valor de la constante de equilibrio K_c de la reacción de disociación del NO₂, a dicha temperatura. (Datos: P.A.: O = 16, N=14.)
- A-05 - El oxígeno y el ozono forman una mezcla en equilibrio según la siguiente reacción: $3\text{O}_{2(g)} \rightleftharpoons 2\text{O}_{3(g)}$. En el equilibrio, la presión parcial del O₃ es 0,44 atm y la presión total es 1,60 atm. Calcule K_p
- A-06 - Considérese el equilibrio, en un recipiente de 4,0 litros, contiene 1,60 mol de NH₃, 0,80 mol de N₂ y 1,20 mol de H₂. ¿Cual es el valor de K_c? (IQ-Acceso-jun06)
- A-07 -Escribese la expresión de la constante de equilibrio para cada una de las siguientes reacciones en equilibrio:
a) $\text{Cl}_2 + 2\text{HBr} \rightleftharpoons \text{Br}_2 + 2\text{HCl}$; b) $\text{N}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO}$; c) $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$
- A-08 - En un matraz cerrado de 5 litros de capacidad y a la presión de 1 atmósfera, se calienta una muestra de dióxido de nitrógeno hasta la temperatura constante de 327°C, con lo que se disocia según la reacción: $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO} + \text{O}_2$. Una vez alcanzado el equilibrio, se enfría el matraz (con lo que se paraliza la reacción) y se analiza la mezcla, encontrando que contiene: 3,45 g de NO₂, 0,60 g de NO y 0,30 g de O₂. Calcular el valor de la constante de equilibrio K_c de la reacción de disociación del NO₂ a dicha temperatura. (Datos: Pesos atómicos: O = 16, N = 14)
- A-09 - La K_c del equilibrio $\text{NH}_3 \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{N}_2 + \frac{3}{2}\text{H}_2$, es 0,4 a 600°K. ¿Cuál es el valor de la K_c para la reacción: $2\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{N}_2 + 3\text{H}_2$ a la misma temperatura?
- A-10 -Una mezcla gaseosa de hidrógeno, yodo y yoduro de hidrógeno en equilibrio, contiene a 670°K, 0,003 mol de hidrógeno, 0,003 mol de yodo y 0,024 mol de yoduro de hidrógeno, por litro. Calcular el valor de la constante de equilibrio K_c.
- A-11 - La reacción de equilibrio $2\text{NOCl}_{(g)} \rightleftharpoons 2\text{NO}_{(g)} + \text{Cl}_{2(g)}$ se ha estudiado a 462 °C y a un volumen

constante de 1,00 litro. Inicialmente se pusieron 2,0 mol de NOCl en el recipiente y, cuando se estableció el equilibrio, se observó que se había disociado el 33% del NOCl. Calcular la constante de equilibrio.

A-12 -Cuando se mezclan ácido acético y etanol a 25 °C tiene lugar la reacción:



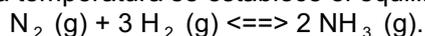
Al alcanzar el equilibrio, cada 10 litros de mezcla contienen 0,2 mol de éster, agua y etanol y 0,05 mol de ácido acético. Calcular la constante de equilibrio de la reacción de esterificación.

A-13 - Una mezcla que contiene 10 moles de dióxido de azufre y 90 moles de oxígeno se pone en contacto con un catalizador produciéndose la reacción $2 \text{SO}_{2(g)} + \text{O}_{2(g)} \rightarrow 2 \text{SO}_{3(g)}$. El 90% del dióxido de azufre se transforma en trióxido de azufre a 575 °C Calcule la constante de equilibrio, K_p , de la reacción si la presión total es de 1 atm.

A-14 - Se introducen 0,2 moles de $\text{Br}_2(\text{g})$ en un recipiente de 0,5 litros a 600 °C, siendo el grado de disociación en esas condiciones 0,8. Calcule las constantes K_p y K_c para el equilibrio: $\text{Br}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{Br}(\text{g})$

A-15 En un matraz de 4 litros se introducen 4 moles de N_2 y 12 moles de H_2 , calentándose la mezcla hasta 371 °C.

A esta temperatura se establece el equilibrio:



Si la reacción tiene lugar en un 60 %, calcule:

- La concentración de cada especie en el equilibrio.
- Las constantes K_c y K_p para ese equilibrio.
- ¿Cómo afecta al equilibrio un aumento de la presión? Justifique la respuesta.

A-16 En un recipiente de 1,41 litros de capacidad a la temperatura de 600 K, se introduce 1 gramo de cada una de las siguientes especies en estado gaseoso: CO, H_2O y H_2 . Calcule una vez alcanzado el equilibrio y para todas las especies presentes:

- Los gramos presentes de cada uno de los componentes en la mezcla, al alcanzarse el equilibrio.
- La presión total del sistema.

A-17 Una mezcla gaseosa de 1 litro, constituida inicialmente por 7,94 mol de hidrógeno y 5,30 mol de yodo, se calienta a 445°C, con lo que se forman en el equilibrio 9,52 mol de HI. A) Ajustar la reacción, b) Calcular el valor de la constante de equilibrio a dicha temperatura, c) Si hubiésemos partido de 4 mol de Hidrógeno gas y 2 mol de yodo gas, ¿cuántos mol de yoduro de hidrógeno habría en el equilibrio? Razone las respuestas

Grupo B: Equilibrios homogéneos: Calculo de constantes de equilibrio

- B-01 - Se llena un matraz de 1 litro de N_2O_4 en condiciones normales. Cuando se calienta a $25^\circ C$ la presión aumenta hasta 1,65 atm debido a la disociación del gas en NO_2 . Calcular el grado de disociación así como la constante de equilibrio
- B-02 - La constante de equilibrio K_p para la reacción: $CO_{(g)} + H_2O_{(g)} \rightarrow CO_{2(g)} + H_{2(g)}$ tiene un valor de 0,63 a $986^\circ C$. A dicha temperatura se introducen, en un recipiente cerrado y vacío, un mol de vapor de agua y tres moles de monóxido de carbono, siendo la presión resultante, nada más añadir estos moles, de 2 atm. Se desea conocer: a) El volumen del recipiente. b) La presión total en el recipiente cuando se alcanza el equilibrio. c) El número de moles de hidrógeno que existirán en las condiciones del apartado b)
- B-03 - Se introducen, en un recipiente de 2L, tres moles del compuesto A y un mol del compuesto B. Cuando se calienta a $200^\circ C$ se establece el siguiente equilibrio: $A(g) + 3B(g) \rightleftharpoons 2C(g)$. Sabiendo que cuando se alcanza el equilibrio los moles de B son los mismos que los de C, calcular: - K_p , K_c y la presión parcial del compuesto B
- B-04 - En un matraz de 10 litros se introducen 62,55 g de pentacloruro de fósforo. Se hace el vacío en el recipiente y se calienta a $249^\circ C$, con lo que el pentacloruro de fósforo pasa primero a estado de vapor y después parte de él se disocia dando cloro y tricloruro de fósforo. La presión es entonces de 2,14 atm. Calcular: a) El valor de la constante K_c y el número de moles de cada compuesto cuando se alcanza el equilibrio.
- B-05 - Una mezcla gaseosa está constituida inicialmente por 7,9 moles de hidrógeno y 5,3 moles de yodo en estado de vapor. Se calienta hasta $450^\circ C$ y se llega al equilibrio habiéndose formado 9,52 moles de HI. En un segundo proceso, a la citada temperatura y en un volumen de 2 litros, se introducen 0,02 moles de hidrógeno y 0,02 moles de yodo. A) Calcule la constante de equilibrio a $450^\circ C$ de la reacción: $H_{2(g)} + I_{2(g)} \rightleftharpoons 2HI_{(g)}$
B) ¿Cual será el grado de disociación en el segundo proceso?
- B-06 - Un volumen de 1 litro de una mezcla de dióxido de azufre y oxígeno con una relación molar de 3:1 alcanza, en presencia de un catalizador, el siguiente equilibrio: $2SO_{2(g)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons 2SO_{3(g)}$; Calcular:
a) El valor de la constante de equilibrio K_p si a la presión de 4 atm se ha transformado el 30% del SO_2 en SO_3
B) Manteniendo las mismas condiciones de presión y temperatura y con una relación molar inicial de SO_2 y O_2 de 1:1, justificar si el porcentaje de SO_2 transformado es mayor, menor o igual que en caso del apartado a)
- B-07 - En un recipiente cerrado de 0,5 litros, en el cual se ha hecho el vacío, se introducen 2,3 g de tetraóxido de dinitrógeno. A la temperatura de $35^\circ C$, se alcanza el equilibrio: $N_2O_{4(g)} \rightleftharpoons 2NO_{2(g)}$; Sabiendo que el valor de la constante de equilibrio K_c a $35^\circ C$ es 0,01, calcular:
a) El valor de K_p para este equilibrio a $35^\circ C$
b) El grado de disociación del tetraóxido de dinitrógeno
c) La presión total en el equilibrio
- B-08 - La constante de equilibrio K_c para la reacción $H_{2(g)} + I_{2(g)} \rightleftharpoons 2HI_{(g)}$ es 55,3 a $700^\circ K$. Se pide: a) Explicar lo que ocurrirá al mezclar esas tres sustancias en un recipiente cerrado, a esa temperatura, teniendo en cuenta que sus presiones parciales iniciales son: p del $IH = 0,70$ atm; p del $H_2 = 0,02$ atm; p del $I_2 = 0,02$ atm.
b) Calcular las respectivas presiones parciales en el equilibrio. Datos: R (constante universal de los gases) = $0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
- B-09 - En un recipiente de 10 litros y a cierta temperatura, el PCl_5 se disocia en PCl_3 y Cl_2 comprobando que las concentraciones en el equilibrio son, en Mol/L :0,81, 0,2 y 0,2 respectivamente. Determina: a) El valor de la constante de equilibrio K_c a esa temperatura; b) Si una vez que se ha alcanzado el equilibrio en las condiciones iniciales, se añaden 2 moles de PCl_5 , calcule las nuevas concentraciones en el equilibrio (de PCl_5 , PCl_3 y Cl_2), expresadas en mol/L; c) Determine las nuevas concentraciones en el equilibrio (de PCl_5 , PCl_3 y Cl_2), expresadas en mol/L si una vez que éste se ha alcanzado en las condiciones iniciales, se añaden 2 moles de Cl_2 , d) Calcule las nuevas concentraciones en el equilibrio cuando el volumen se reduce a 5 litros.
- B-10 - Una molécula de $N_2O_{4(g)}$ se disocia espontáneamente en dos moléculas de $NO_{2(g)}$. Las masas atómicas

del N y O son respectivamente 14 y 16 y $K_p = 111$ a 150°C . Con estos datos, calcule: a) - El grado de disociación del $\text{N}_2\text{O}_{4(g)}$ a la presión de 3 atmósferas y la misma temperatura. b) Las presiones parciales, en atmósferas, del $\text{N}_2\text{O}_{4(g)}$ y del $\text{NO}_{2(g)}$.

B-11 - Se introducen 0,60 moles de tetraóxido de dinitrógeno en un recipiente de 10 litros a 348°K . Una vez alcanzado el equilibrio de la reacción $2 \text{N}_2\text{O}_{4(g)} \rightarrow 2 \text{NO}_{2(g)}$ y con una presión de 2 atm. Calcule. A) Grado de disociación; b) Moles de cada gas presentes en el equilibrio; c) Las constantes K_c y K_p para este equilibrio.

B-12(*) - En un reactor adecuado se ponen a reaccionar 280,0 g de nitrógeno con 64,0 g de hidrógeno a 515°C y 30,6 Mpa. Cuando se alcanza el equilibrio, se determina por análisis químico el número de moles totales, que resulta ser de 38,0. Se pide:

- Los moles de nitrógeno, de amoníaco y de hidrógeno cuando se alcanza el equilibrio
- Cual es el reactivo limitante y cual es el que está en exceso
- Cual es la cantidad precisa del reactivo en exceso y cual es su % en exceso
- Cual es el porcentaje de conversión del hidrógeno a amoníaco
- Cual es el valor de la constante de equilibrio suponiendo que la temperatura y el volumen del reactor no varían.

DATOS: Masas atómicas del H y del N: 1,0 y 14,0 g/mol. 1 atm = 101400 Pa

B-13 - La constante de equilibrio para la reacción $\text{H}_2(g) + \text{CO}_2(g) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(g) + \text{CO}(g)$ es, a 750°C , igual a 0,711. Sabiendo que inicialmente se introducen 0,02 moles de H_2 y 0,02 moles de CO_2 en un recipiente cerrado de 2 litros de capacidad, a 750°C , se pide:

- Calcular cuántos moles de H_2O y de CO existirán una vez alcanzado el equilibrio.
- Si no variamos la temperatura, pero aumentamos la presión, ¿en qué sentido se desplaza el equilibrio? ¿Por qué?
- Si en lugar de ese recipiente, hubiéramos empleado otro de 1 litro, ¿las concentraciones en el equilibrio serían las mismas? ¿y el número de moles? ¿Por qué?
- Si introducimos un catalizador apropiado, ¿qué efecto produce sobre este equilibrio?
- Calcular la K_p de ese equilibrio, a 750°C .

B-14 - (*) La constante K_p para la formación del gas de gasógeno $\text{C}_{(s)} + \text{CO}_2(g) \rightleftharpoons 2 \text{CO}(g)$ a 727°C es igual a 1,65 atm. Calcular la composición del gas que sale de un gasógeno al hacer pasar a la presión de 1 atm. a través de carbón al rojo calentado a esta temperatura: a) dióxido de carbono; y b), aire (21 % O_2 y 79% N_2 en volumen). Suponer en este caso que el oxígeno se transforma primeramente en dióxido de carbono.

B-15 - Una muestra de 0,10 moles de BrF_5 se introduce en un recipiente de 10 litros que, una vez cerrado se calienta a 1500°C estableciéndose el siguiente equilibrio: $\text{BrF}_{5(g)} \rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{Br}_{2(g)} + \frac{5}{2} \text{F}_{2(g)}$. Cuando se alcanza el equilibrio la presión total es de 2,46 atm. Calcule:

- El grado de disociación del BrF_5
- El valor de la constante de equilibrio K

B-16 - En un matraz de volumen 1 L, en el que se ha hecho el vacío, se introducen 0,0724 mol de $\text{N}_2\text{O}_{4(g)}$ y se alcanza la temperatura de 35°C . Parte del compuesto se disocia $\text{NO}_{2(g)}$. Cuando se alcanza el equilibrio químico la presión total es de 2,1718 atm. Calcula el grado de disociación del $\text{N}_2\text{O}_{4(g)}$ y la presión parcial del $\text{NO}_{2(g)}$.

B-17 - (**) - Calcule la constante de equilibrio para la disociación: $\text{N}_2\text{O}_{4(g)} \rightleftharpoons 2 \text{NO}_{2(g)}$ Sabiendo que si partimos de 0,1 moles de N_2O_4 puro, en el equilibrio, a 25°C y 2 atm, se encuentran 0,024 moles de $\text{NO}_{2(g)}$

B-18 - En un matraz de 1 litro de capacidad se introducen 0,387 moles de Nitrógeno gaseoso y 0,642 moles de Hidrogeno gaseoso, se calienta a 800°K y se establece el equilibrio:



encontrándose que se han formado 0,060 moles de amoníaco.

Calcule: A) La composición de la mezcla gaseosa en equilibrio

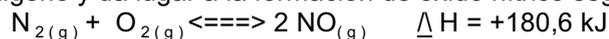
B) K_p y K_c a la citada temperatura

C) Indique cómo influirían en el equilibrio los aumentos de la presión y de la temperatura.

B-19 - Para el equilibrio: $\text{CO}(g) + \text{Cl}_2(g) \rightleftharpoons \text{COCl}_2(g)$. Las concentraciones molares en el equilibrio, a una temperatura dada, son 2; 2 y 18 para el CO , $\text{Cl}_2(g)$ y $\text{COCl}_2(g)$ respectivamente. Determine:

- La composición en el equilibrio cuando se duplica la concentración de cloro si el volumen del recipiente es de 1 litro.
- La composición en el equilibrio cuando el volumen del reactor se duplica manteniendo constante la temperatura.

B-20 - En procesos de combustión de aire (79% N₂ y 21% O₂) a 2225 °C el nitrógeno atmosférico reacciona con el oxígeno y da lugar a la formación de óxido nítrico según la siguiente reacción:



Se pide:

- Comentar el efecto que provoca un aumento de temperatura sobre la producción de NO en el equilibrio.
- Indicar si el sistema se encuentra en equilibrio cuando el resultado de un cierto análisis proporciona concentraciones iguales de N₂ y O₂, 0,30 M y 0,0040 M para NO. Si no está en equilibrio ¿en que sentido evoluciona la reacción?
- Calcular el porcentaje de moles de NO cuando se alcanza el equilibrio

Datos: $K_p = 2,18 \times 10^{-3}$

B-21 - Una mezcla gaseosa, constituida inicialmente por 7,94 mol de hidrógeno y 5,30 mol de vapor de yodo, se calienta a 450 °C con lo que se forman en el equilibrio 9,52 mol de HI. Se pide: (a) Formular la reacción reversible correspondiente a este proceso, señalando como se modificará el estado de equilibrio al aumentar la temperatura y la presión. (b) Calcular la constante de equilibrio. (Datos: $\Delta H = -2,6 \text{ kcal}$)

B-22 - A 371°C, la acetona y el yodo reaccionan formando el compuesto yodoacetona, según la siguiente reacción:
 $\text{CH}_3\text{-COCH}_{3(g)} + \text{I}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{-COCH}_2\text{I}_{(g)} + \text{HI}_{(g)}$. Una mezcla de acetona y yodo, inicialmente a unas presiones parciales de 276,50 mm Hg y 4,52 mm Hg y se llevaron al equilibrio. Una vez alcanzado éste, las presiones parciales de ambos compuestos fueron de 275,90 y 3,92 mm Hg respectivamente. Calcular el valor de K_p para esta reacción.

B-23 -El SO₃ se obtiene por reacción de SO₂ y O₂. Una mezcla de 0,80 moles de SO₂ y 0,80 moles de O₂, se introducen en un recipiente vacío de 4 L a la temperatura de 727 °C. Una vez alcanzado el equilibrio un análisis de la mezcla indica que la concentración de SO₃ es 0,17 M. Calcular K_c y K_p a la temperatura de 727 °C.

B-24 El pentacloruro de fósforo (gas) se disocia en tricloruro de fósforo (gas) y cloro (gas). Sabiendo que la constante de disociación K, a 225°C es igual a 0,24 y que la presión total es de 1 atmósfera, calcular: a) El grado de disociación del pentacloruro de fósforo b) La presión parcial de cada una de las especies en el equilibrio y c) La concentración de las especies que intervienen en el equilibrio.

B-25 En un recipiente de 3,0 L a una temperatura de 450°C, se hacen reaccionar 1 mol de Hidrógeno (gas) y una cantidad desconocida de Yodo, también gas, produciéndose yoduro de hidrógeno. Sabiendo que para ese equilibrio, el valor de K_c a 450°C es 50,9:

- Calcular los moles de yodo necesarios para que a esa temperatura reaccione el 60% del hidrógeno presente
- Indicar, explicando, como se verá afectado el equilibrio, si el volumen del recipiente de reacción se hace doble
- Calcule el valor de K_p

B-26 (*) El Ozono (O₃) es un alótropo de oxígeno que se puede obtener en un reactor al someter el oxígeno molecular a una radiación UV de 240 nm. Si la presión inicial de O₂ es 101 kPa a 25°C y al finalizar el proceso la presión en el reactor ha descendido a 95 kPa a la misma temperatura ¿Cual es la composición en volumen del ozono en el reactor?.

B-27 (*)- En un recipiente cerrado a una temperatura de 250°C el pentacloruro de fósforo (g) se disocia en tricloruro de fósforo (g) y cloro (g). Si a la presión de 1 atm se ha disociado el 70% del pentacloruro de fósforo, calcular:

- El valor de K_c y de K_p
- El tanto por ciento disociado se la presión es de 3 atm
- Si una vez alcanzado el equilibrio a la presión de 3 atm se introduce 1 mol adicional de cloro, la cantidad de pentacloruro sin reaccionar ¿será mayor o menor?. ¿Necesitaría algún dato adicional para calcular dicha cantidad? Razone sus respuestas

B-28 La constante de equilibrio K_c para la reacción $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2 \text{HI}$, vale 55,3 a 700°K. Se mezclan en un recipiente cerrado a dicha temperatura, a las presiones iniciales siguientes: HI = 0,70 atm , H₂ = 0,02 atm y I₂ = 0,02 atm. Calcular la composición y las presiones parciales en el equilibrio

B-29 - Se introducen en un recipiente de 1 litro de capacidad 0,030 moles de tetraóxido de dinitrógeno. Se calienta a 45°C con lo que la presión total se eleva a 1,50 atm ya que se produce la disociación del tetraóxido de dinitrógeno en dióxido de nitrógeno.

Determinar los valores de las constantes de equilibrio K_p y K_c. así como el grado de disociación.

B-30 Al calentar 2,450 g de pentacloruro de fósforo, PCl₅ en un recipiente de 500 mL a 600 K se establece el siguiente equilibrio con K_p = 11,5: $\text{PCl}_{5(g)} \rightleftharpoons \text{PCl}_{3(g)} + \text{Cl}_{2(g)}$

Se pide:

- 1- La presión inicial de P_{Cl_5}
- 2- La presión parcial de P_{Cl_5} en el equilibrio
- 3- La presión total de la mezcla en equilibrio
- 4- El grado de disociación de P_{Cl_5} en el equilibrio

Datos: Masas atómicas de P y Cl, 30,97 y 35,45 g/mol respectivamente

- B-31 -a. La reacción $N_2O_{4(g)} \rightleftharpoons 2 NO_{2(g)}$ transcurre a $150^\circ C$ con una $K_c = 3,20$.
¿Cuál debe ser el volumen del reactor en la que se realiza la reacción para que estén en equilibrio 1 mol de $N_2O_{4(g)}$ con 2 moles de $NO_{2(g)}$?
- B. Responda, razonadamente, si la siguiente proposición es cierta o falsa: "Un cambio de presión en cualquier reacción química en equilibrio modifica siempre las concentraciones de los componentes"
- B-32 (*) En un reactor de una planta piloto se dispone de una mezcla de gases en equilibrio formada por 2 moles de pentacloruro de fósforo, 1 mol de tricloruro de fósforo y 1 mol de cloro a $10^\circ C$ y 5 atm. Calcular el volumen del reactor y la K_c y K_p en el equilibrio. Posteriormente se añade una cantidad desconocida de cloro, de tal forma que la temperatura y presión permanecen constantes, mientras que su volumen aumenta hasta el doble del inicial. Calcular los moles de cloro añadidos.
Datos: $R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L/mol}\cdot\text{K}$
- B-33 Un recipiente de volumen $V \text{ L}$, que está a $266^\circ C$ y a 3 atm de presión, contiene una mezcla de gases en equilibrio que se compone de 2 moles de pentacloruro de fósforo, 2 moles de tricloruro de fósforo y 2 moles de cloro. Posteriormente se introduce una cierta cantidad de cloro, manteniendo constantes la presión y la temperatura, hasta que el volumen de equilibrio es $2V \text{ L}$. Se desea saber:
- a) El volumen V del recipiente.
 - b) El valor de las constantes K_c y K_p en el equilibrio.
 - c) El número de moles de cloro añadidos.
- B-34 - En una experiencia para optimizar el proceso de oxidación del SO_2 a SO_3 en la obtención de ácido sulfúrico. Se colocan en un recipiente de 5 L de capacidad en el que previamente se hace el vacío, 1 mol de SO_2 y 1 mol de O_2 a la temperatura de $727^\circ C$ y se deja que se produzca la reacción hasta que el sistema alcance el equilibrio. En ese momento la concentración de SO_3 es 0,168M. Se pide: a) Escribir ajustada la reacción que se produce b) Calcular los valores de las constantes K_c y la K_p a $727^\circ C$, c) La presión final y las presiones parciales en el recipiente. DATOS: $R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L/K}\cdot\text{mol}$
-

Grupo C: Equilibrios heterogéneos

- C-01 - A 188,2°C la presión de disociación del Ag_2O es de 717 mm. Calcular la cantidad de óxido de plata que podrá descomponerse al calentarlo a dicha temperatura en un recipiente de 375 cm³ de capacidad, en el que se ha eliminado previamente el aire.
- C-02 - En un recipiente de 2 litros de capacidad que contiene amoníaco gas a una presión de 0,5 atm y una temperatura de 32°C se introducen 5,1 gramos de hidrogenosulfuro de amonio sólido. Determinar la composición en el equilibrio así como las presiones parciales de todos los gases, teniendo en cuenta que $K_p = 0,11$ para el equilibrio:
 $\text{HIDROGENOSULFURO DE AMONIO}_{(s)} \rightleftharpoons \text{AMONIACO}_{(gas)} + \text{SULFURO DE HIDROGENO}_{(gas)}$
- C-03 - A 25°C la constante de equilibrio de la reacción: $\text{NH}_4\text{HS}_{(s)} \rightleftharpoons \text{NH}_3_{(s)} + \text{H}_2\text{S}_{(g)}$ es $1,84 \cdot 10^{-4}$. Calcular las concentraciones de los compuestos gaseosos cuando se alcanza el equilibrio en un recipiente cerrado que contiene un exceso de NH_4HS .
- C-04 - Al pasar vapor de agua sobre hierro al rojo tiene lugar la siguiente reacción en equilibrio:
 $3 \text{Fe}_{(s)} + 4 \text{H}_2\text{O}_{(g)} \rightleftharpoons \text{Fe}_3\text{O}_4_{(s)} + 4 \text{H}_2_{(g)}$
A la temperatura de 200°C los componentes gaseosos del equilibrio poseen las siguientes presiones parciales: $P(\text{H}_2\text{O}) = 14,6 \text{ mmHg}$; $P(\text{H}_2) = 95,9 \text{ mmHg}$.
A) . Cuando la presión parcial del vapor de agua vale 9,3 mmHg, ¿Cuál será la del hidrogeno?
B) . Calcular las presiones parciales del hidrogeno y del vapor de agua cuando la presión total del sistema es de 760 mmHg.
- C-05 - Un vaso contiene dióxido de carbono a una presión de 0,824 atm. Introducimos grafito, que es una forma sólida del carbono, y la presión total aumenta hasta 1,366 atm. Si el proceso químico que ocurre está representado por la ecuación: $\text{CO}_{2(g)} + \text{C}_{(s)} \rightleftharpoons 2 \text{CO}_{(g)}$ calcula la K_p .
- C-06 - Cuando el óxido de mercurio(II) sólido se calienta en un recipiente cerrado en el que se ha hecho el vacío, se disocia reversiblemente en vapor de mercurio y oxígeno hasta alcanzar en el equilibrio una presión total de 710 mmHg a 380°C. Ajuste la reacción que tiene lugar, b) Determine las presiones parciales de las especies presentes en el equilibrio ; c) Calcule las concentraciones molares de dichas especies; d) Determine el valor de la constante de equilibrio, K_p
- C-07 Se introducen 20,0 g de carbonato de calcio en un recipiente de 10,0 L y se calienta a 800°C, produciéndose Óxido de calcio y dióxido de carbono. Calcular la cantidad de óxido de calcio que se obtiene así como el rendimiento de la reacción.
DATOS: $K_p = 1,16$, a 800°C.
- C-08 - Un vaso contiene dióxido de carbono a una presión de 0,824 atm y 41°C. Introducimos grafito, que es una forma sólida del carbono, y la presión total aumenta hasta 1,366 atm sin variar la temperatura. Si el proceso químico que ocurre está representado por la ecuación: $\text{CO}_{2(g)} + \text{C}_{(s)} \rightleftharpoons 2 \text{CO}_{(g)}$ calcula la K_p .
-

Grupo D: Aplicación del Principio o Ley de Le Chatelier

D-01 - Para la reacción: $N_{2(g)} + 3 H_{2(g)} \rightleftharpoons 2 NH_{3(g)}$ $K_p = 4,3 \times 10^{-3}$ a $300^\circ C$. a) ¿Cuál es el valor de K_p para la reacción inversa? b) ¿Qué pasaría a las presiones en el equilibrio de N_2 , H_2 y NH_3 , si añadimos un catalizador? c) ¿Qué pasaría a la K_p , si aumentamos el volumen?

D-02 - Se tiene el siguiente equilibrio gaseoso: $2 CO + O_2 \rightleftharpoons 2 CO_2$; $\Delta H = -135 \text{ Kcal}$. Indique de un modo razonado cómo influye sobre el desplazamiento del equilibrio:

- Un aumento de la temperatura
- Una disminución de la presión
- Un aumento de la concentración de oxígeno

D-03 - En el proceso Haber-Bosch para la síntesis del amoníaco tiene lugar la reacción en fase gaseosa siguiente:



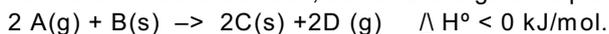
- Explique cómo deben variar la presión, el volumen y la temperatura para que el equilibrio se desplace hacia la formación del amoníaco.
- Comente las condiciones reales de obtención del compuesto en la industria.

D-04 - Tenemos el equilibrio $2 SO_{2(g)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons 2 SO_{3(g)}$; $\Delta H = -198,2 \text{ KJ}$

Indicar en qué sentido se desplazará si:

- Aumentamos la temperatura.
 - Aumentamos el volumen del recipiente.
 - Aumentamos la presión parcial de O_2
 - Añadimos un catalizador.
- Justificar en cada caso la respuesta.

D-05 - En un cilindro metálico cerrado, se tiene el siguiente proceso químico en equilibrio:



Justifique de un modo razonado el sentido hacia donde se desplazará el equilibrio si:

- Se duplica la presión en el sistema.
- Se reduce a la mitad la concentración de los reactivos B y C.
- Se incrementa la temperatura.

D-06 - Para el equilibrio: $2 H_2 S(g) + 3 O_2(g) \rightleftharpoons 2 H_2 O(g) + 2 SO_2(g)$; $\Delta H = -1036 \text{ kJ}$. Predecir hacia donde se desplazará el equilibrio si:

- Aumentamos el volumen del recipiente a temperatura constante.
- Extraemos $SO_2(g)$.
- Aumentamos la temperatura.
- Absorbemos el vapor de agua.
- Añadimos 10 moles de helio.

D-07 Responda razonadamente a las siguientes cuestiones:

- En la reacción exotérmica $2 A(g) \rightleftharpoons 2 B(g) + C(g)$, indique cuatro formas de aumentar la concentración de C en el equilibrio.

D-08 - ¿En qué sentido evoluciona la reacción: $2 COCl_{2(g)} \rightleftharpoons CO_{2(g)} + CCl_{4(g)}$ si se introducen simultáneamente en un recipiente de 5 L a $1000^\circ C$ las siguientes cantidades: 0,145 moles de $COCl_{2(g)}$, 0,262 moles de CO_2 y 0,074 moles de $CCl_{4(g)}$ sabiendo que el valor de K_c a esa temperatura es 2? ¿Cuáles serán las concentraciones de todas las especies presentes cuando se restablezca el equilibrio?

Grupo E: Relación entre las constantes de equilibrio y con las variables termodinámicas

E-01 - El $COCl_2$ gaseoso se disocia a $1000^\circ K$ según la reacción: $COCl_{2(g)} \rightleftharpoons CO_{(g)} + Cl_{2(g)}$.

- Calcule K_p cuando la presión de equilibrio es 1 atm y el porcentaje de disociación es del 49,2%
- Si la energía libre estándar (a $25^\circ C$ y 1 atm) del equilibrio de disociación es $\Delta G^\circ = +73,1 \text{ kJ}$, calcule las constantes K_p y K_c , para el equilibrio anterior a $25^\circ C$.

E-02 - El óxido nítrico, NO es el óxido de nitrógeno más importante desde el punto de vista biológico pero también es un conocido contaminante atmosférico que se forma en procesos de combustión a elevadas temperaturas según la siguiente reacción:



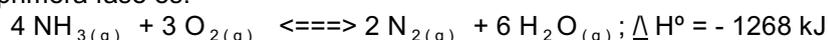
Se pide:

- a.- El calor de la reacción e indicar si la reacción es exotérmica o endotérmica ¿qué ocurre al aumentar la temperatura?
- b.- K_p de la reacción en condiciones estándar y a 1800°K ¿es espontánea la reacción en condiciones estándar
- c.- Calcular las presiones parciales de todos los gases en el equilibrio a 1800°K si se mezclan inicialmente N_2 y O_2 a presión de 1 atm cada uno.
- Datos: ΔH°_f y ΔG°_f para $NO_{(g)}$ 90,25 kJ/mol y 86,6 kJ/mol respectivamente.
El valor de R, constante de los gases es 8,31 J/mol K.

E-03 Un método industrial para la obtención del ácido nítrico se basa en la oxidación del amoníaco en fase gaseosa mediante oxígeno en presencia de un catalizador de platino a 1000°C. En una primera etapa se obtiene ácido nítrico y en la segunda el óxido nítrico se oxida con oxígeno para dar dióxido de nitrógeno, finalmente haciendo pasar agua en contracorriente, el dióxido de nitrógeno se transforma en ácido nítrico y óxido nítrico, el cual se recicla de nuevo.

Se pide:

- 1- La reacción global de oxidación del amoníaco y la entalpía de la reacción
- 2- Valor de la constante de equilibrio a 1000°C de la reacción de formación de NO en la primera etapa del proceso: $4 NH_{3(g)} + 5 O_{2(g)} \rightleftharpoons 4 NO_{(g)} + 6 H_2O_{(g)}$
- 3- En el supuesto que el proceso se realice sin catalizador la reacción termodinámicamente más favorable en la primera fase es:



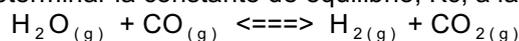
Justifique esta afirmación

DATOS: ΔH°_f (kJ/mol) para $NH_{3(g)}$, $NO_{3(ac)}$, $H_2O_{(l)}$, NO y $H_2O_{(g)}$ son respectivamente: - 45,9, - 206,6; - 285,8; + 90,3 y -241,8

ΔS° (J/mol) para $NH_{3(g)}$, $NO_{(g)}$, $O_{2(g)}$, $N_{2(g)}$ y $H_2O_{(g)}$ son respectivamente: 192,5 ; 210,6 ; 205 ; 191,5 y 188,7 .

R, constante de los gases = 8,31 j/mol°K

E-04 - La constante de equilibrio K_c de la reacción: $H_{2(g)} + CO_{2(g)} \rightleftharpoons H_2O_{(g)} + CO_{(g)}$ a 1650 °C es 4,2. Determinar la constante de equilibrio, K_c , a la misma temperatura, de la reacción:



Razone su respuesta, escribiendo la expresión de las constantes de equilibrio en cada caso.

E-05 - El proceso industrial Haber, de obtención de amoníaco a partir de sus elementos, se realiza en un reactor de acero inoxidable con temperaturas de 400 a 540 °C y presiones de 8000 a 35000 kPa., además de utilizar un catalizador. Con los datos disponibles calcular:

- 1º. El calor de reacción. La variación de entropía y el cambio en la energía libre de Gibbs, en condiciones estándar
- 2º. Determine la constante de equilibrio de la reacción en condiciones estándar.
- 3º. Determine la constante de equilibrio de la reacción si se incrementa la temperatura hasta 500°C.
- 4º. A la vista de los resultados justificar por qué las condiciones industriales de reacción son temperaturas de 400 a 540 °C y presiones de 8.000 a 35.000 kPa., además de utilizar un catalizador.

Datos: ΔG° : NH_3 : -16,5 kJ mol⁻¹

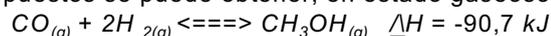
ΔH° : NH_3 : -46,1 kJ mol⁻¹ ;

ΔS°_f (JK⁻¹mol⁻¹) : H_2 : 130,6; N_2 : 191,5; NH_3 : 192,6

Grupo F: Relación entre constantes de equilibrio a diferentes temperaturas

F-01 - (*) A temperatura ambiente el azufre existe como un sólido formado por anillos S_8 pero a elevadas temperaturas se puede producir azufre vapor, S_2 que puede reaccionar con hidrógeno según la siguiente reacción: $H_{2(g)} + S_{2(g)} \rightarrow H_2S_{(g)}$ Si la constante de equilibrio de la reacción a 1023°K y 1473 K es 107 y 4,39 respectivamente, determinar el calor de reacción en este rango de temperatura. DATO: R, constante de los gases = 8,31 J/mol K.

F-02 - El metanol (CH_3OH) un compuesto orgánico de gran interés industrial por ser materia prima de numerosos compuestos se puede obtener, en estado gaseoso, a partir de gas de síntesis según la siguiente reacción:



Si el proceso se realiza a 250°C. Se pide:

- a) Determinar a 25 °C y 1 atm de presión la entropía de la reacción y la constante de equilibrio (K_p). Supuesto constante ΔH determinar también la constante de equilibrio a la temperatura del proceso.
- b) ¿Cómo afecta un aumento de temperatura al equilibrio? ¿y un aumento de presión? Justifique la respuesta.

C) A la temperatura del proceso determinar el valor de K_c

Datos: Constante de los gases, $0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}/\text{K}\cdot\text{mol}$ y $8,31 \text{ J}/\text{K}\cdot\text{mol}$.

$\Delta S^\circ \text{ (J / mol}\cdot\text{K)}$ para $\text{CH}_3\text{OH}_{(g)}$, $\text{CO}_{(g)}$ y $\text{H}_{2(g)}$ es respectivamente 238; 197,5 y 130,6.

Grupo A: EQUILIBRIOS HOMOGÉNEOS: CALCULO DIRECTO DE CONSTANTES

EQUILIBRIOS - A-01

Un recipiente de 2 litros de capacidad está a 600°C y contiene dióxido de azufre, oxígeno y trióxido de azufre en equilibrio. Sabiendo que el número de moles de dióxido de azufre, en dicho recipiente, es de 0,0064, que la presión parcial del trióxido de azufre es de 0,7585 atm y que la presión total en el mismo es de 1,102 atm, se pide:

- Establecer la reacción ajustada en el equilibrio.
- Calcular el valor de la constante K_p para la reacción a 600°C.
- Calcular el peso de oxígeno contenido en el recipiente.

RESOLUCIÓN:

Las cantidades que nos dan se refieren ya al estado de equilibrio, por lo que dado que disponemos de una presión parcial y de la presión total, vamos a calcular la presión parcial del dióxido de azufre en dicho recipiente de 2 litros a 600°C:

$P_{SO_2} \cdot 2 = 0,0064 \cdot 0,082.873 \Rightarrow P_{SO_2} = 0,229 \text{ atm}$ y dado que la presión total de la mezcla es 1,102 atm, podemos deducir la presión parcial del O_2 :

$$P_{TOTAL} = P_{SO_2} + P_{SO_3} + P_{O_2} ; 1,102 = 0,7585 + 0,229 + P_{O_2} ; P_{O_2} = 0,1145 \text{ atm}$$

y con estas tres presiones parciales podemos calcular ya la K_p para este equilibrio, cuya reacción, ajustada, es:



y para ella, la constante K_p viene dada por la expresión:

$$K_p = \frac{[SO_3]}{[SO_2] \cdot [O_2]^{1/2}} ; K_p = \frac{0,7585}{0,229 \cdot (0,1145)^{1/2}} = 9,79$$

Para calcular la cantidad de oxígeno en el recipiente, le aplicamos la ecuación general de los gases ya que conocemos su presión parcial (0,1145 atm), el volumen del recipiente (2 litros) y la temperatura (873°K)

$$0,1145 \cdot 2 = \frac{g_{O_2}}{32} \cdot 0,082.873 ; g_{O_2} = 0,102 \text{ gramos de Oxígeno}$$

EQUILIBRIO - A - 02

La constante de equilibrio para la reacción $H_{2(g)} + CO_{2(g)} \rightleftharpoons H_2O_{(g)} + CO_{(g)}$ es, a 750°C, igual a 0,711. Sabiendo que inicialmente se introducen 0,02 moles de H_2 y 0,02 moles de CO_2 en un recipiente cerrado de 2 litros de capacidad, a 750°C, se pide:

- Calcular cuántos moles de H_2O y de CO existirán una vez alcanzado el equilibrio.
- Si no variamos la temperatura, pero aumentamos la presión, ¿en qué sentido se desplaza el equilibrio? ¿Por qué?
- Si en lugar de ese recipiente, hubiéramos empleado otro de 1 litro, ¿las concentraciones en el equilibrio serían las mismas? ¿y el número de moles? ¿Por qué?
- Si introducimos un catalizador apropiado, ¿qué efecto produce sobre este equilibrio?
- Calcular la K_p de ese equilibrio, a 750°C.

RESOLUCIÓN

a)

	$H_{2(g)} +$	$CO_{2(g)} \rightarrow$	$H_2O_{(g)} +$	$CO_{(g)}$
Nº moles iniciales	0,02	0,02	---	---
Nº moles en equilibrio	0,02 - X	0,02 - X	X	X

$$K_c = \frac{[H_2O] \cdot [CO]}{[H_2] \cdot [CO]}$$

Sustituyendo en la expresión de Kc : $0,711 = \frac{\frac{X}{2} \cdot \frac{X}{2}}{\frac{0,02-X}{2} \cdot \frac{0,02-X}{2}} \implies \sqrt{0,711 = \frac{\frac{X}{2} \cdot \frac{X}{2}}{\frac{0,02-X}{2} \cdot \frac{0,02-X}{2}}}$ y así:

$$0,843 = \frac{X}{0,02-X} ; 0,843 \cdot (0,02-X) = X ; X = 9,15 \cdot 10^{-3}$$

por lo que la composición en el equilibrio es:

Moles de H₂ y de CO₂ = 0,02 - 9,15 · 10⁻³ = 0,0108 moles
Moles de H₂O y de CO = 9,15 · 10⁻³ moles

b) De acuerdo con el Principio de Le Chatelier, los aumentos de presión (o disminuciones del volumen) desplazarán el equilibrio hacia aquel miembro en el cual exista menor número de moles de gas. En este caso en ambos miembros existe el mismo número de moles de gas, por lo que las variaciones de presión o volumen no afectarán a este equilibrio

c) Las variaciones del volumen no afectarán al equilibrio, como ya hemos indicado, por lo que el número de moles

de cada especie en el equilibrio es siempre el mismo.
$$K_C = \frac{\frac{n_{H_2O}}{V} \cdot \frac{n_{CO}}{V}}{\frac{n_{H_2}}{V} \cdot \frac{n_{CO}}{V}} = \frac{n_{H_2O} \cdot n_{CO}}{n_{H_2} \cdot n_{CO}}$$

No obstante, si el volumen se disminuye a la mitad, las concentraciones de todas las especies presentes serán el doble de las correspondientes al recipiente de 2 litros, pues la concentración se obtiene al dividir el nº de moles, que es el mismo, entre el volumen del recipiente, que ahora es la mitad:

d) Los catalizadores son sustancias ajenas a la reacción que actúan sobre ella aumentando o disminuyendo su velocidad al hacer que la reacción evolucione siguiendo otro mecanismo de reacción con formación de complejos activados, etc, pero nunca van a modificar su estado de equilibrio.

La condición de equilibrio en cualquier sistema reaccionante es: $\Delta G = 0$ y dado que la energía libre G, es una función de estado sus variaciones dependerán exclusivamente de los estados inicial y final del sistema por lo que en el caso de la reacción dada esta variación de la energía libre es siempre la misma, independientemente del camino seguido y un catalizador lo único que hace en una reacción es modificar su mecanismo (camino seguido) pero los reactivos u productos son los mismos

e) La relación entre las constantes Kp y Kc es: $K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n}$ Donde $\Delta n = 1 + 1 - 1 - 1 = 0$ y así:

$$K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^0 = K_c = 0,711$$

EQUILIBRIO - A - 03

Al calentar trióxido de azufre a 600°C se obtiene una mezcla en equilibrio que contiene 0,0106 moles/L de SO₃, 0,0033 moles/L de SO₂ y 0,0016 moles/L de O₂. Calcular: a) La constante de equilibrio Kc b) La constante de equilibrio Kp e) Qué efecto producirá sobre este equilibrio un aumento de la presión total? ¿Por qué? ¿Y la adición de un catalizador? ¿Por qué?

RESOLUCIÓN

La reacción en equilibrio es: $2 SO_3 \rightleftharpoons 2 SO_2 + O_2$

Y la expresión de la constante Kc para este equilibrio: $K_c = \frac{[SO_2]^2 \cdot [O_2]}{[SO_3]^2}$ y puesto que nos dan las

concentraciones de las tres especies presentes en el equilibrio, se sustituye directamente, y nos queda:

$$K_c = \frac{0,0033^2 \cdot 0,0016}{0,0106^2} ; K_c = 1,55 \cdot 10^{-4} \text{ Mol/L}$$

El valor de la constante Kplo obtenemos a partir de la relación entre las dos constantes de equilibrio Kp y Kc,

que es: $K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n}$; y así: $K_p = 1,55 \cdot 10^{-4} \cdot (0,082 \cdot 873)^1 ; K_p = 0,011 \text{ atm}$

- b) De acuerdo con el Principio de Le Chatelier, un aumento de la presión total en un sistema en equilibrio desplazará éste hacia el miembro donde existan menor número de moles gaseosas, en este caso lo desplazará hacia la izquierda, es decir, la disociación del SO_3 será menor si se aumenta la presión
- c) La adición de un catalizador a un sistema en equilibrio no producirá efecto alguno sobre él ya que los catalizadores solamente modifican la energía de activación de la reacción, haciendo que ésta modifique su velocidad, pero no afectan al equilibrio en sí

EQUILIBRIO - A-04

En un matraz cerrado de 5 litros de capacidad y a la presión de 1 atmósfera, se calienta una muestra de dióxido de nitrógeno hasta la temperatura constante de 327°C , con lo que se disocia, según la reacción: $2\text{NO}_2 \rightarrow 2\text{NO} + \text{O}_2$. Una vez alcanzado el equilibrio, se enfría el matraz (con lo que se paraliza la reacción) y se analiza la mezcla, encontrando que contiene: 3,45 g de NO_2 , 0,60 g de NO y 0,30 g de O_2 . Calcular el valor de la constante de equilibrio K_c de la reacción de disociación del NO_2 , a dicha temperatura. (Datos: P.A.: O = 16, N=14.)

RESOLUCIÓN:

El equilibrio que tiene lugar es: $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO} + \text{O}_2$, cuya constante K_c es: $K_c = \frac{[\text{NO}]^2 \cdot [\text{O}_2]}{[\text{NO}_2]^2}$

por tanto, dado que conocemos las cantidades de cada especie existentes en el equilibrio, tenemos:

$$[\text{NO}_2] = \frac{3,45}{46,5} = 0,015 \text{ Molar} \quad [\text{NO}] = \frac{0,60}{30,5} = 0,004 \text{ Molar} \quad [\text{O}_2] = \frac{0,30}{32,5} = 0,0019 \text{ Molar}$$

Y así: $K_c = \frac{[0,004]^2 \cdot [0,0019]}{[0,015]^2}$; $K_c = 1,33 \cdot 10^{-4}$

EQUILIBRIO- A-05

El oxígeno y el ozono forman una mezcla en equilibrio según la siguiente reacción: $3\text{O}_{2(g)} \rightleftharpoons 2\text{O}_{3(g)}$. En el equilibrio, la presión parcial del O_3 es 0,44 atm y la presión total es 1,60 atm. Calcule K_p

RESOLUCIÓN

Las presiones parciales en el equilibrio son: $\text{O}_3 = 0,44 \text{ atm}$
 $\text{O}_2 = 1,60 - 0,44 = 1,16 \text{ atm}$

La expresión de la constante K_p para este equilibrio: $3\text{O}_{2(g)} \rightleftharpoons 2\text{O}_{3(g)}$. Es

$$K_p = \frac{[P_{\text{O}_3}]^2}{[P_{\text{O}_2}]^3}$$
; por lo que será: $K_p = \frac{0,44^2}{1,16^3}$; $K_p = 0,124 \text{ atm}^{-1}$

EQUILIBRIO - A - 06

- Considérese el equilibrio, en un recipiente de 4,0 litros, contiene 1,60 mol de NH_3 , 0,80 mol de N_2 y 1,20 mol de H_2 . ¿Cual es el valor de K_c ?

RESOLUCIÓN

Dado que en este caso nos ofrecen directamente las cantidades existentes en el equilibrio, hemos de escribir la expresión de la constante de equilibrio K_c , y sustituir directamente en ella los datos que nos dan.

Así, la reacción que nos representa a este equilibrio es:

$N_2 + 3 H_2 \rightleftharpoons 2 NH_3$ Y la expresión de la constante K_c es: $K_c = \frac{[NH_3]^2}{[N_2] \cdot [H_2]^3}$, en la cual podemos

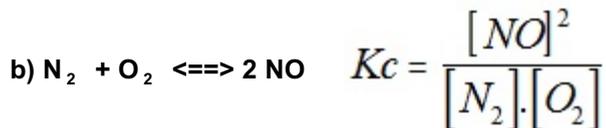
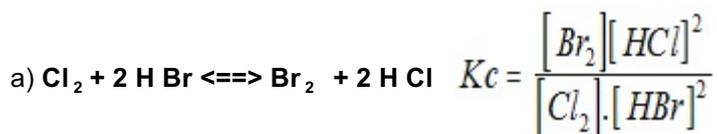
sustituir las concentraciones (Molaridades) de las tres especies ya que conocemos tanto el número de moles de cada una como el volumen del recipiente, por lo que nos quedará:

$$K_c = \frac{\left(\frac{1,60}{4,0}\right)^2}{\left(\frac{0,80}{4,0}\right) \cdot \left(\frac{1,20}{4,0}\right)^3}, \text{ y al resolver esta expresión; } \mathbf{K_c = 29,63}$$

EQUILIBRIO - A-07

Escríbase la expresión de la constante de equilibrio para cada una de las siguientes reacciones en equilibrio: a) $Cl_2 + 2 H Br \rightleftharpoons Br_2 + 2 H Cl$; b) $N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2 NO$; c) $N_2O_4 \rightleftharpoons 2 NO_2$

RESOLUCIÓN



EQUILIBRIO - A-08

En un matraz cerrado de 5 litros de capacidad y a la presión de 1 atmósfera, se calienta una muestra de dióxido de nitrógeno hasta la temperatura constante de 327°C, con lo que se disocia según la reacción:

$2 NO_2 \rightleftharpoons 2 NO + O_2$. Una vez alcanzado el equilibrio, se enfría el matraz (con lo que se paraliza la reacción) y se analiza la mezcla, encontrando que contiene: 3,45 g de NO_2 , 0,60 g de NO y 0,30 g de O_2 . Calcular el valor de la constante de equilibrio K_c de la reacción de disociación del NO_2 a dicha temperatura. (Datos: Pesos atómicos: O = 16, N = 14)

RESOLUCIÓN

El equilibrio de disociación que se establece es: $2 NO_2 \rightleftharpoons 2 NO + O_2$, por lo que la expresión que

nos da la constante K_c para el mismo es: $K_c = \frac{[NO]^2 \cdot [O_2]}{[NO_2]^2}$, donde conocemos las concentraciones de los tres

compuestos en el equilibrio ya que nos dan el número de gramos de cada uno y el volumen del recipiente, por lo que el valor de la constante lo determinamos sin más que sustituir los valores de las molaridades de cada uno en

la expresión de la constante, teniendo en cuenta que la Molaridad es: $M = \frac{\text{gramos}}{\text{Pm. Litro}}$, y así:

$$K_c = \frac{\left[\frac{0,60}{30,5}\right]^2 \cdot \left[\frac{0,30}{32,5}\right]}{\left[\frac{3,45}{46,5}\right]^2}; \mathbf{K_c = 1,33 \cdot 10^{-4}}$$

EQUILIBRIOS - A-09

La K_c del equilibrio $\text{NH}_3(g) \rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{N}_2(g) + \frac{3}{2} \text{H}_2(g)$, es 0,4 a 600°K. ¿Cuál es el valor de la K_c para la reacción: $2 \text{NH}_3(g) \rightleftharpoons \text{N}_2(g) + 3 \text{H}_2(g)$ a la misma temperatura?

RESOLUCIÓN

Las expresiones de las constantes de equilibrio para ambas reacciones son:



$$K_c = \frac{[\text{N}_2]^{\frac{1}{2}} \cdot [\text{H}_2]^{\frac{3}{2}}}{[\text{NH}_3]}$$

$$K'_c = \frac{[\text{N}_2] \cdot [\text{H}_2]^3}{[\text{NH}_3]^2}$$

Donde, si comparamos ambas expresiones, vemos que la de la segunda corresponde al cuadrado de la primera: $K'_c = K_c^2$, por lo que si conocíamos el valor de la primera de las constantes (0,4) podemos calcular el valor de la segunda, que será: $K'_c = K_c^2 = 0,4^2 = 0,16$

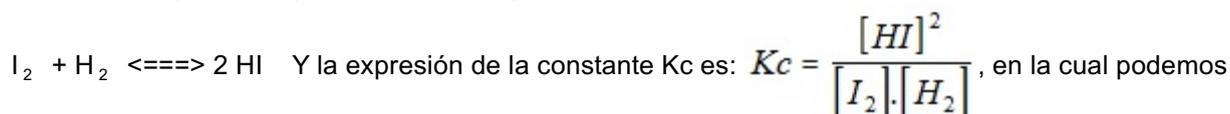
EQUILIBRIO - A-10

Una mezcla gaseosa de hidrógeno, yodo y yoduro de hidrógeno en equilibrio, contiene a 670°K, 0,003 mol de hidrógeno, 0,003 mol de yodo y 0,024 mol de yoduro de hidrógeno, por litro. Calcular el valor de la constante de equilibrio K_c .

RESOLUCIÓN

Dado que en este caso nos ofrecen directamente las cantidades existentes en el equilibrio, hemos de escribir la expresión de la constante de equilibrio K_c , y sustituir directamente en ella los datos que nos dan.

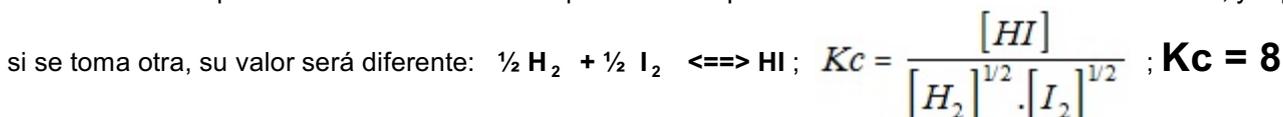
Así, la reacción que nos representa a este equilibrio es:



sustituir las concentraciones (Molaridades) de las tres especies ya que conocemos tanto el número de moles de cada una como el volumen del recipiente, por lo que nos quedará:

$$K_c = \frac{\left(\frac{0,024}{1,0}\right)^2}{\left(\frac{0,003}{1,0}\right) \cdot \left(\frac{0,003}{1,0}\right)}, \text{ y al resolver esta expresión; } K_c = 64 \quad (*)$$

(*) Obviamente la expresión de la constante de equilibrio K_c depende de la molaridad de la reacción, ya que



EQUILIBRIO A-11

La reacción de equilibrio $2\text{NOCl}(g) \rightleftharpoons 2\text{NO}(g) + \text{Cl}_2(g)$ se ha estudiado a 462 °C y a un volumen constante de 1,00 litro. Inicialmente se pusieron 2,0 mol de NOCl en el recipiente y, cuando se estableció el equilibrio, se observó que se había disociado el 33% del NOCl. Calcular la constante de equilibrio.

RESOLUCIÓN

Dado que inicialmente tenemos 2 moles de NOCl y se disocia el 33%, la cantidad disociada será:

$$X = 2 \cdot \frac{33}{100} = 0,66 \text{ moles de NOCl se disocian. Así, al observar la estequiometría del equilibrio, vemos que se}$$

formará el mismo nº de moles de NO (0,66) y la mitad de moles de Cl_2 . Por tanto, en el equilibrio se tienen:

	$2\text{NOCl}(g)$	\rightleftharpoons	$2\text{NO}(g)$	+	$\text{Cl}_2(g)$	$Y K_c = \frac{[\text{NO}]^2 \cdot [\text{Cl}_2]}{[\text{NOCl}]^2}$
INICIALES	2 moles		---		---	
En EQUILIBRIO	2-0,66 = 1,34		0,66		0,33	

por lo que al sustituir teniendo en cuenta que el volumen del recipiente es de 1 litro:

$$K_c = \frac{\left(\frac{0,66}{1}\right)^2 \cdot \left(\frac{0,33}{1}\right)}{\left(\frac{1,34}{1}\right)} \Rightarrow K_c = 0,080$$

EQUILIBRIO - A-12

Cuando se mezclan ácido acético y etanol a 25 °C tiene lugar la reacción:



Al alcanzar el equilibrio, cada 10 litros de mezcla contienen 0,2 mol de éster, agua y etanol y 0,05 mol de ácido acético. Calcular la constante de equilibrio de la reacción de esterificación.

RESOLUCIÓN

	CH_3COOH	+	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	\rightarrow	$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$	+	H_2O
Nº moles en equilibrio	0,05		0,2		0,2		0,2

La expresión de Kc es:
$$K_c = \frac{[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]} ; K_c = \frac{\left[\frac{0,2}{10}\right] \cdot \left[\frac{0,2}{10}\right]}{\left[\frac{0,05}{10}\right] \cdot \left[\frac{0,2}{10}\right]}$$

$$K_c = 4$$

EQUILIBRIO - A - 13

Una mezcla que contiene 10 moles de dióxido de azufre y 90 moles de oxígeno se pone en contacto con un catalizador produciéndose la reacción $2 \text{SO}_{2(g)} + \text{O}_{2(g)} \rightarrow 2 \text{SO}_{3(g)}$. El 90% del dióxido de azufre se transforma en trióxido de azufre a 575 °C Calcule la constante de equilibrio, Kp, de la reacción si la presión total es de 1 atm.

RESOLUCIÓN

Si se transforma el 90% del dióxido de azufre, la cantidad transformada será el 90% de 10 moles, es decir: x = 90% de 10 = 9 moles de SO_2 se transforman.

Por tanto el equilibrio que establece es:

	$2 \text{SO}_{2(g)} +$	$\text{O}_{2(g)} \rightleftharpoons$	$2 \text{SO}_{3(g)}$
Inicial	10	90	---
En equilibrio	$10 - x = 10 - 9 = 1 \text{ mol}$	$90 - x/2 = 90 - 4,5 = 85,5 \text{ moles}$	$x = 9 \text{ moles}$

Siendo X = Nº moles de SO_2 que reaccionan, que como hemos visto es 9.

La expresión de la constante Kp para este equilibrio es:

$$K_p = \frac{P_{\text{SO}_3}^2}{P_{\text{SO}_2}^2 \cdot P_{\text{O}_2}}$$

y la presión parcial de cada uno de los gases es: $P_i = X_i \cdot P_{\text{TOTAL}}$, donde X_i es la fracción

molar de cada uno

$$\text{SO}_2 \Rightarrow X_{\text{SO}_2} = \frac{1}{(1 + 85,5 + 9)} = 1,047 \cdot 10^{-2} ; P_{\text{SO}_2} = X_{\text{SO}_2} \cdot P_{\text{TOTAL}} = 1,047 \cdot 10^{-2} \cdot 1 = 1,047 \cdot 10^{-2} \text{ atm}$$

$$\text{O}_2 \Rightarrow X_{\text{O}_2} = \frac{85,5}{(1 + 85,5 + 9)} = 0,895 ; P_{\text{O}_2} = X_{\text{O}_2} \cdot P_{\text{TOTAL}} = 0,895 \cdot 1 = 0,895 \text{ atm}$$

$$\text{SO}_3 \Rightarrow X_{\text{SO}_3} = \frac{9}{(1 + 85,5 + 9)} = 9,424 \cdot 10^{-2} ; P_{\text{SO}_3} = X_{\text{SO}_3} \cdot P_{\text{TOTAL}} = 9,424 \cdot 10^{-2} \cdot 1 = 9,424 \cdot 10^{-2} \text{ atm}$$

Y así: $K_p = \frac{(9,424 \cdot 10^{-2})^2}{(1,047 \cdot 10^{-2})^2 \cdot 0,895}$; **$K_p = 90,524$**

EQUILIBRIO A-14

Se introducen 0,2 moles de $Br_2(g)$ en un recipiente de 0,5 litros a $600^\circ C$, siendo el grado de disociación en esas condiciones 0,8. Calcule las constantes K_p y K_c para el equilibrio: $Br_2(g) \rightleftharpoons 2 Br(g)$

RESOLUCIÓN

El equilibrio que se establece es el siguiente:

	Br_2	\rightleftharpoons	$2.Br$
Cantidad inicial	0,2 mol		---
En equilibrio	$0,2 - 0,16 = 0,04$ mol		$2 \cdot 0,16 = 0,32$ mol

Si el Br_2 está disociado un 80% y teníamos 0,2 moles, la cantidad disociada será:

el 80% de 0,2 = 0,16 moles de Br_2 disociadas, por tanto, en el equilibrio nos quedarán

Br_2 : las que había inicialmente menos las que se han disociado: $0,2 - 0,16 = 0,04$ moles de Br_2

Br: Puesto que cada mol de Br_2 que se disocia origina 2 moles de Br, si se han disociado 0,16 moles de Br_2 , se habrán formado: $2 \cdot 0,16 = 0,32$ moles de Br

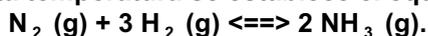
La expresión de la constante K_c es: $K_c = \frac{[Br]^2}{[Br_2]}$; $K_c = \frac{\left(\frac{0,32}{0,5}\right)^2}{\left(\frac{0,04}{0,5}\right)} = \frac{0,32^2}{0,04 \cdot 0,5}$; **$K_c = 5,12$**

K_p se determina por la relación entre ambas constantes: $K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n}$, siendo "n" la variación del número de moles entre reactivos y productos, en este caso; $2 - 1 = 1$.

Así, tendremos que: $K_p = 5,12 \cdot (0,082 \cdot 873)$; **$K_p = 366,52$**

EQUILIBRIO A-15

En un matraz de 4 litros se introducen 4 moles de N_2 y 12 moles de H_2 , calentándose la mezcla hasta $371^\circ C$. A esta temperatura se establece el equilibrio:



Si la reacción tiene lugar en un 60 %, calcule:

- La concentración de cada especie en el equilibrio.
- Las constantes K_c y K_p para ese equilibrio.
- ¿Cómo afecta al equilibrio un aumento de la presión? Justifique la respuesta.

RESOLUCIÓN

Nos indican que la reacción tiene lugar en un 60%, suponemos que se refiere a que $\alpha = 0,6$, por tanto el equilibrio que se establece es:

	$N_2(g) +$	$3 H_2(g)$	\rightleftharpoons	$2 NH_3(g)$
Inicial	4	12		---
En equilibrio	$4(1-0,6) = 1,6$ mol	$12(1-0,6) = 4,8$ mol		$2 \cdot 4 \cdot 0,6 = 4,8$ mol

Las concentraciones en el equilibrio son:

$[N_2] = \frac{1,6}{4} = 0,4$ mol/L $[H_2] = \frac{4,8}{4} = 1,2$ mol/L $[NH_3] = \frac{4,8}{4} = 1,2$ mol/L

$$K_c = \frac{[NH_3]^2}{[N_2] \cdot [H_2]^3}; K_c = \frac{1,2^2}{0,4 \cdot 1,2^3}; K_c = 2,08$$

$$K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n}; K_p = 2,08 \cdot (0,082 \cdot 644)^{2-1-3}; K_p = 7,4 \cdot 10^{-4}$$

c) La influencia de las variaciones de presión sobre un equilibrio viene regida por el Principio de Le Chatelier, por lo que cualquier aumento de presión hace que el equilibrio se desplace hacia el miembro en el cual haya menor número de moles de gases, en este caso, SE DESPLAZARÁ HACIA LA DERECHA

EQUILIBRIO A-16

En un recipiente de 1,41 litros de capacidad a la temperatura de 600 K, se introduce 1 gramo de cada una de las siguientes especies en estado gaseoso: CO, H₂O y H₂. Calcule una vez alcanzado el equilibrio y para todas las especies presentes:

- a) Los gramos presentes de cada uno de los componentes en la mezcla, al alcanzarse el equilibrio. (b) La presión total del sistema.

RESOLUCIÓN

El nº de moles de cada componente que se introducen son:

$$CO: \frac{1}{28} = 0,0357 \text{ mol}; H_2O: \frac{1}{18} = 0,0555 \text{ mol}; H_2: \frac{1}{2} = 0,5000 \text{ mol}$$

El equilibrio que se establece es el siguiente:

	CO +	H ₂ O	<==>	CO ₂ +	H ₂	$K_c = \frac{[CO_2] \cdot [H_2]}{[CO] \cdot [H_2O]}$
Inicial	0,0357 mol	0,0555 mol		---	0,5000 mol	
En equilibrio	0,0357 - X	0,0555 - X		X	0,5000 + X	

Siendo X el nº de moles de CO que reaccionan y por la estequiometría de la reacción, es también el nº de moles de H₂O que reaccionan y el nº de moles de CO₂ y de H₂ que se forman

$$\text{Al sustituir nos queda: } 23,2 = \frac{\frac{X}{1,41} \cdot \frac{0,5000 + X}{1,41}}{\frac{0,0357 - X}{1,41} \cdot \frac{0,0555 - X}{1,41}} \text{ de donde: } 22,2 \cdot X^2 - 2,616 \cdot X + 0,0459 = 0; X = 0,0214 \text{ mol y}$$

con este valor podemos determinar ya la composición en el equilibrio:

$$CO: 0,0357 - 0,0214 = 0,0143 \text{ mol} \implies 0,0143 \cdot 28 = \mathbf{0,400 \text{ g de CO}}$$

$$H_2O: 0,0555 - 0,0214 = 0,0341 \text{ mol} \implies 0,0341 \cdot 18 = \mathbf{0,614 \text{ g de H}_2\text{O}}$$

$$CO_2: = 0,0214 \text{ mol} \implies 0,0214 \cdot 44 = \mathbf{0,942 \text{ g de CO}_2}$$

$$H_2: 0,5000 + 0,0214 = 0,5214 \text{ mol} \implies 0,5214 \cdot 2 = \mathbf{1,043 \text{ g de H}_2}$$

Los gramos totales al establecerse el equilibrio son: 0,400 + 0,614 + 0,942 + 1,043 = 3,000 g, es decir la misma masa total que se tenía al principio, por lo que se cumple la ley de Lavoisier de conservación de la masa.

Para calcular la presión total del sistema aplicamos la ecuación de Clapeyron para los gases al número total de moles:

$$P \cdot 1,41 = (0,0143 + 0,0341 + 0,0214 + 0,5214) \cdot 0,082 \cdot 600; P_{TOTAL} = \mathbf{20,63 \text{ atm}}$$

EQUILIBRIO A-17

Una mezcla gaseosa de 1 litro, constituida inicialmente por 7,94 mol de hidrógeno y 5,30 mol de yodo, se calienta a 445°C, con lo que se forman en el equilibrio 9,52 mol de HI. A) Ajustar la reacción, b) Calcular el valor de la constante de equilibrio a dicha temperatura, c) Si hubiésemos partido de 4 mol de Hidrógeno gas y 2 mol de yodo gas, ¿cuántos mol de yoduro de hidrógeno habría en el equilibrio? Razone las respuestas

RESOLUCIÓN

El equilibrio que se establece es:

	H ₂	+	I ₂	<==>	2 HI
Inicial	7,94		5,30		---
En equilibrio	7,94-x		5,30-x		2x = 9,52

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

Siendo "x" = N° moles de H₂ que reaccionan, por lo que también reaccionarán "x" moles de I₂ y se formarán "2.x" moles de HI, pero puesto que conocemos la cantidad de éste que se forma en el equilibrio, podemos calcular el valor de "x":
 $2 \cdot x = 9,52 \implies x = 4,76$

y con este dato, podemos determinar ya las cantidades de las tres especies en el equilibrio:

$$H_2 : 7,94 - x = 7,94 - 4,76 = 3,18 \text{ moles de } H_2 \text{ en el equilibrio} \implies \frac{3,18}{1} = 3,18 \text{ Molar}$$

$$I_2 : 5,30 - x = 5,30 - 4,76 = 0,54 \text{ moles de } I_2 \text{ en el equilibrio} \implies \frac{0,54}{1} = 0,54 \text{ Molar}$$

$$HI : 9,52 \text{ moles en el equilibrio} \implies \frac{9,52}{1} = 9,52 \text{ Molar}$$

Dado que se encuentran en un recipiente de 1 litro, las concentraciones de estas tres especies coincidirán con sus números de moles.

Por tanto, la constante de equilibrio será: $Kc = \frac{9,52^2}{3,18 \cdot 0,54}$; **Kc = 52,78**

Si ahora partimos de otras cantidades, tenemos que replantear de nuevo el equilibrio:

	H ₂	+	I ₂	<==>	2 HI
Inicial	4		2		---
En equilibrio	4 - x		2 - x		2x

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

Siendo "x" = N° moles de H₂ que reaccionan, por lo que también reaccionarán "x" moles de I₂ y se formarán "2.x" moles de HI,

Aplicando ahora la expresión de la constante de equilibrio, cuyo valor ya conocemos, y teniendo en cuenta que el

volumen del recipiente es 1 litro, nos quedará: $52,78 = \frac{(2x)^2}{(4-x) \cdot (2-x)}$ de donde:

$$52,78 \cdot (4-x) \cdot (2-x) = (2x)^2 \implies 48,78x^2 - 316,68x + 422,24 = 0$$

y al resolver esta ecuación nos queda: **x = 1,875** (el otro valor no sirve ya que nos llevaría a que quedaran cantidades negativas de H₂ y de I₂)

Por tanto, las cantidades de las tres especies presentes en el equilibrio serán:

$$H_2 : 4 - x = 4 - 1,875 = \mathbf{2,125 \text{ moles de } H_2 \text{ en el equilibrio}}$$

$$I_2 : 2 - x = 2 - 1,875 = \mathbf{0,125 \text{ moles de } I_2 \text{ en el equilibrio}}$$

$$HI : 2 \cdot x = 2 \cdot 1,875 = \mathbf{3,75 \text{ moles de HI en el equilibrio}}$$

Grupo B: EQUILIBRIOS HOMOGÉNEOS: CALCULO DE CONSTANTES DE EQUILIBRIO

EQUILIBRIOS-B01

Se llena un matraz de 1 litro de N_2O_4 en condiciones normales. Cuando se calienta a $25^\circ C$ la presión aumenta hasta 1,65 atm debido a la disociación del gas en NO_2 . Calcular el grado de disociación así como la constante de equilibrio

RESOLUCIÓN:

La cantidad inicial que ponemos de N_2O_4 la calculamos aplicando la ecuación general de los gases:

$$1.1 = n_{N_2O_4} \cdot 0,082.273 \Rightarrow n_{N_2O_4} = 0,0447 \text{ moles de } N_2O_4 \text{ iniciales}$$

Y el equilibrio nos queda, por tanto:

	N_2O_4	\rightleftharpoons	$2 NO_2$
INICIAL	0,0447		----
EN EQUILIBRIO	$0,0447 - X$		$2.X$

Siendo "X" el número de moles de N_2O_4 que se disocian; por lo que se formarán $2.X$ moles de NO_2

Dado que conocemos la presión total en el equilibrio, podremos calcular el número total de moles de gas en el equilibrio aplicando la ecuación general de los gases, aunque este número total de moles es también igual a: $0,0447 - X + 2.X = 0,0447 + X$; donde aplicándole la ecuación general de los gases a este número total de moles nos queda: $1,65.1 = (0,0447 + X).0,082.298 \Rightarrow X = 0,0228$ moles de N_2O_4 que se disocian

por lo que el número de moles de cada especie presentes en el equilibrio son:

N_2O_4 : $0,0447 - X = 0,0447 - 0,0228 = 0,0219$ moles de N_2O_4 en el equilibrio

NO_2 : $2.X = 2.0,0228 = 0,0456$ moles de NO_2 en el equilibrio

La constante de equilibrio es: $K_c = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]}$; $K_c = \frac{\left[\frac{0,0456}{1}\right]^2}{\left[\frac{0,0219}{1}\right]} = 0,095 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$

y el grado de disociación se calcula teniendo en cuenta que de la cantidad inicial de N_2O_4 (0,0447 moles) se han disociado 0,0228 moles:

$$\left. \begin{array}{l} 0,0447 \text{ moles } N_2O_4 \text{ --- } 0,0228 \text{ moles disociadas} \\ 1 \text{ mol } \text{-----} \alpha \end{array} \right\} \alpha = 0,51 \text{ (51\%)}$$

EQUILIBRIO - B02

La constante de equilibrio K_p para la reacción: $CO_{(g)} + H_2O_{(g)} \rightleftharpoons CO_{2(g)} + H_{2(g)}$ tiene un valor de 0,63 a $986^\circ C$. A dicha temperatura se introducen, en un recipiente cerrado y vacío, un mol de vapor de agua y tres moles de monóxido de carbono, siendo la presión resultante, nada más añadir estos moles, de 2 atm. Se desea conocer:

- El volumen del recipiente.
- La presión total en el recipiente cuando se alcanza el equilibrio.
- El número de moles de hidrógeno que existirán en las condiciones del apartado b)

RESOLUCIÓN

En el momento inicial, tenemos 4 moles de gas (1 de vapor de agua y 3 de monóxido de carbono) a 963°C y 2 atm de presión, por lo que el volumen puede calcularse por medio de la ecuación general de los gases:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow 2 \cdot V = 4,0,082.1259 \Rightarrow V = 206,476 \text{ litros}$$

Además, dado que en la reacción del equilibrio no hay variación del número de moles entre reactivos y productos, resultará que las constantes K_c y K_p tienen el mismo valor:

$$K_p = K_c \cdot (RT)^{1+1-1-1} \Rightarrow K_p = K_c \cdot (RT)^0 \Rightarrow K_p = K_c$$

podemos utilizar la expresión de la K_c para determinar la composición en el equilibrio:

Nº de moles	CO +	H ₂ O	<====>	CO ₂ +	H ₂	Llamando x al nº de moles de CO que reaccionan, también reaccionarán x moles de agua y se formarán x moles de dióxido de carbono y de hidrógeno
Inicial	3	1		---	---	
En el equilibrio	3 - x	1 - x		x	x	

Partiendo de la expresión que nos da el valor de la constante K_c , tenemos:

$$K_c = \frac{[CO] \cdot [H_2O]}{[CO_2] \cdot [H_2]}; 0,63 = \frac{\frac{x}{206,47} \cdot \frac{x}{206,47}}{\frac{3-x}{206,47} \cdot \frac{1-x}{206,47}}; 0,63 = \frac{x^2}{(3-x)(1-x)}$$

donde al resolver la ecuación de segundo grado que nos queda: $(3-x)(1-x) = 0,63 \cdot x^2 \Rightarrow 0,37 \cdot x^2 - 4x + 3 = 0$ obtenemos dos soluciones: $X=10$, la cual no es válida ya que ello supondría que nos quedarían cantidades de CO y agua negativas (3 - 10) y (1 - 10), mientras que la otra solución es $x=0,81$, la cual sí es válida, por lo que la composición del sistema en equilibrio es:

$$\begin{aligned} CO &= 3 - 0,81 = 2,19 \text{ moles} \\ H_2O &= 1 - 0,81 = 0,19 \text{ moles} \\ H_2 &= CO_2 = 0,81 \text{ moles} \end{aligned}$$

La presión total cuando se alcanza el equilibrio se puede determinar aplicando la ecuación general de los gases para el número total de moles de gas, aunque en este caso tenemos que: $n = (3-x) + (1-x) + x + x = 4$, es decir, que como ya habíamos dicho, no hay variación del número total de moles, y por tanto la presión no cambiará, será la misma que había inicialmente: **2 atm**

EQUILIBRIOS - B03

Se introducen, en un recipiente de 2L, tres moles del compuesto A y un mol del compuesto B. Cuando se calienta a 200°C se establece el siguiente equilibrio: $A(g) + 3B(g) \rightleftharpoons 2C(g)$.

Sabiendo que cuando se alcanza el equilibrio los moles de B son los mismos que los de C, calcular:
- K_p , K_c y la presión parcial del compuesto B

RESOLUCIÓN

Las cantidades iniciales y cuando se establece el equilibrio para este sistema son:

	A (g) +	3B (g)	<====>	2C (g).
Cantidades iiniciales	3 moles	1 mol		-----
Cantidades en equilibrio	3 - X	1 - 3X		2X

Si definimos la "cantidad de conversión" X como el número de moles del reactivo A que reaccionan, cuando se alcance el equilibrio, nos quedarán (3 - x) moles de A, mientras que del reactivo B, dado que de acuerdo con la estequiometría de la reacción, por cada mol de A que reacciona lo hacen 3 moles de B, para que reaccionen X

moles de A, lo tienen que hacer 3X moles de B, por lo que de este reactivo nos quedarán en el equilibrio (1-3X). Mientras que del producto de reacción C, dado que por cada mol de A que reacciona se forman 2 moles de C, si han reaccionado X moles de A, se formarán 2X moles de C.

Puesto que se nos indica que cuando se alcanza el equilibrio el número de moles de B es igual al número de moles de C, tenemos que:

$$\text{N}^\circ \text{ moles de B} = \text{N}^\circ \text{ moles de C} \implies 1 - 3X = 2X; \text{ de donde } 1 = 5X \Rightarrow X = \frac{1}{5} = 0,2$$

De esta forma las cantidades en el equilibrio de los tres componentes son:

$$\text{N}^\circ \text{ moles de A} \implies 3 - X = 3 - 0,2 = \mathbf{2,8 \text{ moles de A}}$$

$$\text{N}^\circ \text{ moles de B} \implies 1 - 3X = 1 - 3 \cdot 0,2 = 1 - 0,6 = \mathbf{0,4 \text{ moles de B}}$$

$$\text{N}^\circ \text{ moles de C} \implies 2 \cdot X = 2 \cdot 0,2 = \mathbf{0,4 \text{ moles de C}}$$

Para calcular la presión parcial de B, le aplicamos la ecuación general de los gases ideales, teniendo en cuenta que tenemos 0,4 moles en un recipiente de 2 litros a una temperatura de 200°C (= 473°K)

$$P_B \cdot 2 = 0,4 \cdot 0,082 \cdot 473 \Rightarrow P_B = 7,757 \text{ atm}$$

$$\text{El valor de la constante de equilibrio } K_c \text{ es: } K_c = \frac{[C]^2}{[A] \cdot [B]^3}; K_c = \frac{\left[\frac{0,4}{2}\right]^2}{\left[\frac{2,8}{2}\right] \cdot \left[\frac{0,4}{2}\right]^3} = 3,57 \left(\frac{\text{mol}}{\text{litro}}\right)^{-2}$$

Para determinar Kp acudimos a la expresión que nos relaciona ambas constantes:

$$K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta \nu} = 3,57 \cdot (0,082 \cdot 473)^{2-3-1} = 3,57 \cdot (0,082 \cdot 473)^{-2} = 2,37 \cdot 10^{-3} \text{ atm}^{-2}$$

EQUILIBRIOS - B04

En un matraz de 10 litros se introducen 62,55 g de pentacloruro de fósforo. Se hace el vacío en el recipiente y se calienta a 249°C, con lo que el pentacloruro de fósforo pasa primero a estado de vapor y después parte de él se disocia dando cloro y tricloruro de fósforo. La presión es entonces de 2,14 atm. Calcular: a) El valor de la constante Kc y el número de moles de cada compuesto cuando se alcanza el equilibrio.

RESOLUCIÓN

El número de moles de PCl₅ que se introducen inicialmente en el matraz son: $n = \frac{62,55}{208,5} = 0,3 \text{ moles}$. De

esta forma, el equilibrio que se establece es:

	P Cl ₅	<====>	P Cl ₅ P Cl ₃ +	Cl ₂
Moles iniciales	0,3		-----	-----
Moles en equilibrio	0,3 - X		X	X

Siendo X el número de moles de PCl₅ que se disocian, y, dada la estequiometría de la reacción, es también el número de moles de PCl₃ y de Cl₂ que se forman.

Puesto que nos dan la presión que existe cuando se alcanza el equilibrio, será la debida al número total de moles de gas existentes en dicho equilibrio, que son: $(0,3 - X) + X + X = (0,3 + X) \text{ moles totales en equilibrio}$

y a este n° total de moles le aplicamos la ecuación general de los gases:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \implies 2,14 \cdot 10 = (0,3 + X) \cdot 0,082 \cdot 522; \quad \mathbf{X = 0,2 \text{ moles}}$$

Así, el número de moles de cada especie en el equilibrio es:

$$\mathbf{P Cl_5: 0,3 - 0,2 = 0,1 \text{ moles de P Cl}_5}$$

$$\mathbf{P Cl_3: 0,2 \text{ moles de P Cl}_3}$$

Cl₂ : 0,2 moles de Cl₂

Y con estos datos se determina ya el valor de la constante de equilibrio Kp:

$$K_c = \frac{[PCl_3] \cdot [Cl_2]}{[PCl_5]} \implies K_c = \frac{\left(\frac{0,2}{10}\right) \left(\frac{0,2}{10}\right)}{\left(\frac{0,1}{10}\right)} \implies \mathbf{K_c = 0,04}$$

EQUILIBRIO - B05

Una mezcla gaseosa está constituida inicialmente por 7,9 moles de hidrógeno y 5,3 moles de yodo en estado de vapor. Se calienta hasta 450°C y se llega al equilibrio habiéndose formado 9,52 moles de HI.

En un segundo proceso, a la citada temperatura y en un volumen de 2 litros, se introducen 0,02 moles de hidrógeno y 0,02 moles de yodo.

A) Calcule la constante de equilibrio a 450°C de la reacción: $H_{2(g)} + I_{2(g)} \rightleftharpoons 2 HI_{(g)}$

B) ¿Cual será el grado de disociación en el segundo proceso?

RESOLUCIÓN

Con los datos del primer proceso podemos calcular el valor de la constante de equilibrio para la reacción dada, los cuales tendremos que utilizarlos en el segundo proceso.

	H ₂ +	I ₂	<====>	2 HI	
Inicial	7,9	5,3		---	
En equilibrio	7,9 - x	5,3 - x		2x = 9,52	de donde: $x = \frac{9,52}{2} = 4,76$

La constante de equilibrio Kc es: $K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2] \cdot [I_2]}$; $K_c = \frac{\left[\frac{9,52}{V}\right]^2}{\left[\frac{7,9 - 4,72}{V}\right] \cdot \left[\frac{5,3 - 4,72}{V}\right]}$; **Kc = 53,45**

Para el segundo proceso tenemos:

	H ₂ +	I ₂	<====>	2 HI
Inicial	0,02	0,02		---
En equilibrio	0,02 - x	0,02 - x		2x

siendo x = n° de moles de H₂ que reaccionan, y que es igual también al n° de moles de I₂ que reaccionan

Teniendo en cuenta que conocemos el valor de la constante de equilibrio, que es única para cada

temperatura: es: $K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2] \cdot [I_2]}$; $53,45 = \frac{\left[\frac{2 \cdot x}{V}\right]^2}{\left[\frac{0,02 - x}{V}\right] \cdot \left[\frac{0,02 - x}{V}\right]}$; $53,45 = \frac{4 \cdot x^2}{(0,02 - x)^2}$. la cual, para

simplificarla, le hacemos la raíz cuadrada, y nos quedará: $\sqrt{53,45} = \frac{2 \cdot x}{(0,02 - x)}$; $7,31 = \frac{2 \cdot x}{0,02 - x}$

$7,31 \cdot (0,02 - x) = 2x$; $0,146 = 9,31 \cdot x$; **x = 0,0157** que es el n° de moles transformadas. Por tanto, el n° de moles de cada especie en el equilibrio es:

H₂ = I₂ = 0,02 - 0,0157 = 0,0043 moles de H₂ y de I₂ existentes en el equilibrio

HI = 2 · 0,0157 = 0,0314 moles de HI existentes en el equilibrio

El grado de transformación lo determinamos teniendo en cuenta que de cada 0,02 moles iniciales que teníamos de H_2 han reaccionado 0,0157, y así:

$$\%transformado = \frac{0,0157}{0,02} \cdot 100 = 78,53\% ; \alpha = 0,7853$$

EQUILIBRIO - B06

Un volumen de 1 litro de una mezcla de dióxido de azufre y oxígeno con una relación molar de 3:1 alcanza, en presencia de un catalizador, el siguiente equilibrio: $2 SO_{2(g)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons 2 SO_{3(g)}$; Calcular:

- a) El valor de la constante de equilibrio K_p si a la presión de 4 atm se ha transformado el 30% del SO_2 en SO_3
 B) Manteniendo las mismas condiciones de presión y temperatura y con una relación molar inicial de SO_2 y O_2 de 1:1, justificar si el porcentaje de SO_2 transformado es mayor, menor o igual que en caso del apartado a)

RESOLUCIÓN

De acuerdo con la estequiometría de la reacción, tenemos que:

	$2 SO_{2(g)} +$	$O_{2(g)}$	\rightleftharpoons	$2 SO_{3(g)}$
Inicial	3 moles	1 mol		---
En equilibrio				

Si se transforma el 30% del SO_2 , dado que teníamos 3 moles iniciales, se habrán transformado: $\frac{30}{100} \cdot 3 = 0,9$

moles de SO_2 transformadas. Por tanto las cantidades que tendremos en el equilibrio serán:

SO_2 : $3 - 0,90 = 2,10$ moles de SO_2 habrá en el equilibrio

O_2 : Dado que según la estequiometría de la reacción cada 2 moles de SO_2 reaccionan con 1 mol de O_2 , se habrán gastado la mitad de moles de O_2 que de SO_2 : $\frac{1}{2} \cdot 0,9 = 0,45$ moles de O_2 gastadas, por lo que en el equilibrio tendremos: $1 - 0,45 = 0,65$ moles de O_2 habrá en el equilibrio

SO_3 : De acuerdo con la estequiometría de la reacción, cada 2 moles de SO_2 que reaccionan se forman 2 moles de SO_3 , por lo que si se han transformado 0,90 moles de SO_2 , se habrán formado 0,90 moles de SO_3

La expresión de la constante de equilibrio K_p es: $K_p = \frac{(P_{SO_3})^2}{(P_{SO_2})^2 \cdot P_{O_2}}$ y las presiones parciales de cada gas

las calculamos teniendo en cuenta la Ley de Dalton de las presiones parciales: $P_i = X_i \cdot P_{TOTAL}$; así tenemos:

N° total de moles en el equilibrio = $2,10 + 0,65 + 0,90 = 3,65$ moles totales en el equilibrio. Así:

$$P_{SO_2} = P_{TOTAL} \cdot \frac{n_{SO_2}}{n_{TOTAL}} = 4 \cdot \frac{2,10}{3,65} = 2,30 \text{ atm}$$

$$P_{O_2} = P_{TOTAL} \cdot \frac{n_{O_2}}{n_{TOTAL}} = 4 \cdot \frac{0,65}{3,65} = 0,71 \text{ atm} \quad \text{Y así } K_p = \frac{0,99^2}{2,30^2 \cdot 0,71} \Rightarrow K_p = 0,26 \text{ atm}^{-1}$$

$$P_{SO_3} = P_{TOTAL} \cdot \frac{n_{SO_3}}{n_{TOTAL}} = 4 \cdot \frac{0,90}{3,65} = 0,99 \text{ atm}$$

- b) Si partiéramos de una relación molar 1:1, tendríamos menos cantidad de SO_2 que en el primer caso, por lo que para que mantuviera el valor de la constante de equilibrio, dado que en el denominador habrá una cantidad más pequeña, en el numerador también debe haber una cantidad más pequeña que la del primer caso, por lo que la cantidad transformada debe ser menor que antes.

EQUILIBRIO - B07

En un recipiente cerrado de 0,5 litros, en el cual se ha hecho el vacío, se introducen 2,3 g de tetraóxido de dinitrógeno. A la temperatura de 35°C, se alcanza el equilibrio: $\text{N}_2\text{O}_{4(g)} \rightleftharpoons 2 \text{NO}_{2(g)}$; Sabiendo que el valor de la constante de equilibrio K_c a 35°C es 0,01, calcular:

- El valor de K_p para este equilibrio a 35°C
- El grado de disociación del tetraóxido de dinitrógeno
- La presión total en el equilibrio

RESOLUCIÓN

El número inicial de moles que introducimos en el recipiente es: $n = \frac{g}{P_m} = \frac{2,3}{92}$; $n = 0,025$ moles

Y el equilibrio nos queda, por tanto:

	N_2O_4	\rightleftharpoons	2NO_2
INICIAL	0,025		----
EN EQUILIBRIO	$0,025 - X$		$2.X$

Siendo "X" el número de moles de N_2O_4 que se disocian; por lo que se formarán $2.X$ moles de NO_2 y para calcular su valor, hemos de tener en cuenta la expresión de la constante de equilibrio K_c , cuyo valor nos dan, y que es:

$$K_c = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]}; 0,01 = \frac{\left(\frac{2.X}{0,5}\right)^2}{\frac{0,025 - X}{0,5}}; 4.X^2 + 0,005.X - 0,000125 = 0; X = 4,993 \cdot 10^{-3}$$

a) El valor de la constante K_p la sacamos de la relación entre ambas constantes para este equilibrio, que es:

$$K_p = K_c \cdot (R.T)^{\Delta n}; K_p = 0,01 \cdot (0,082 \cdot 308)^{2-1}; \mathbf{K_p = 0,253 \text{ atm}}$$

b) El grado de disociación lo obtenemos teniendo en cuenta que de las 0,025 moles iniciales se han disociado

$$4,993 \cdot 10^{-3}, \text{ y así: } \alpha = \frac{4,99 \cdot 10^{-3}}{0,025}; \alpha = \mathbf{0,1996}$$

c) Para el cálculo de la presión total en el equilibrio, hemos de conocer el número total de moles en el equilibrio, que es:

$$N^\circ \text{ moles de } \text{N}_2\text{O}_4 = 0,025 - x = 0,025 - 4,993 \cdot 10^{-3} = 0,020007 \text{ moles de } \text{N}_2\text{O}_4$$

$$N^\circ \text{ moles de } \text{NO}_2 = 2 \cdot x = 2 \cdot 4,993 \cdot 10^{-3} = 9,986 \cdot 10^{-3} \text{ moles de } \text{NO}_2$$

Y por tanto, el n° total de moles en el equilibrio es $= 0,020007 + 9,986 \cdot 10^{-3} = 0,029993$ moles totales.

Así, aplicando la ecuación general de los gases ideales:

$$P.V = n.R.T; P \cdot 0,5 = 0,029993 \cdot 0,082 \cdot 308, \text{ de donde obtenemos que:}$$

$$\mathbf{P = 1,515 \text{ atm}}$$

EQUILIBRIO - B08

La constante de equilibrio K_c para la reacción $\text{H}_{2(g)} + \text{I}_{2(g)} \rightleftharpoons 2 \text{HI}_{(g)}$ es 55,3 a 700 K. Se pide:

- Explicar lo que ocurrirá al mezclar esas tres sustancias en un recipiente cerrado, a esa temperatura, teniendo en cuenta que sus presiones parciales iniciales son: p del $\text{HI} = 0,70$ atm; p del $\text{H}_2 = 0,02$ atm; p del $\text{I}_2 = 0,02$ atm.
- Calcular las respectivas presiones parciales en el equilibrio. Datos: R (constante universal de los gases)

$$= 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

RESOLUCIÓN

Cuando se establece el equilibrio las concentraciones de todas las especies que intervienen en él deben cumplir

la expresión de la Constante de equilibrio, $K_p = \frac{P_{\text{HI}}^2}{P_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{I}_2}}$ por lo que en este caso, tendremos:

$$K_p = \frac{[0,7]^2}{[0,02][0,02]} = 1225, \text{ por lo que como } 1225 \gg K_p, \text{ el equilibrio debe desplazarse hacia la izquierda.}$$

Dado que en las reacciones intervienen moles, vamos a determinar tanto el número de moles de las tres especies como la constante K_c , y así: (*)

$$\text{La constante } K_c \text{ es: } K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta n}; \text{ como } \Delta n = 0 \implies K_c = K_p = 55,3$$

y el número de moles/litro de cada especie, calculado por medio de la ecuación general de los gases, es:

$$\text{HI} : 0,70 = [\text{HI}] \cdot 0,082 \cdot 700; [\text{HI}] = 1,22 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$\text{H}_2 : 0,02 = [\text{H}_2] \cdot 0,082 \cdot 700; [\text{H}_2] = 3,484 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$\text{I}_2 : 0,02 = [\text{I}_2] \cdot 0,082 \cdot 700; [\text{I}_2] = 3,484 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

por tanto el equilibrio es:

	$\text{H}_2 +$	I_2	\rightleftharpoons	2HI
Inicial	$3,484 \cdot 10^{-4}$	$3,484 \cdot 10^{-4}$		$1,22 \cdot 10^{-2}$
En equilibrio	$3,484 \cdot 10^{-4} + X$	$3,484 \cdot 10^{-4} + X$		$1,22 \cdot 10^{-2} - 2X$

siendo $X = n^\circ$ de mol/L de H_2 formados, por lo que se formarán también X moles de I_2 y se deben descomponer $2X$ moles/L de HI , de acuerdo con la estequiometría de la reacción; así, la expresión de la constante de equilibrio

$$\text{es: } K_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]}; \quad 55,3 = \frac{(1,22 \cdot 10^{-2} - 2X)^2}{(3,484 \cdot 10^{-4} + X)(3,484 \cdot 10^{-4} + X)}; \quad 55,3 = \frac{(1,22 \cdot 10^{-2} - 2X)^2}{(3,484 \cdot 10^{-4} + X)^2} \quad \text{donde para}$$

resolver esta ecuación podemos simplificar esta expresión haciendo la raíz cuadrada de toda ella, y quedará:

$$\sqrt{55,3} = \frac{(1,22 \cdot 10^{-2} - 2X)^2}{(3,484 \cdot 10^{-4} + X)^2}; \quad 7,436 = \frac{1,22 \cdot 10^{-2} - 2X}{3,484 \cdot 10^{-4} + X} \text{ que es ya una ecuación de primer grado:}$$

$$7,436 \cdot (3,484 \cdot 10^{-4} + X) = 1,22 \cdot 10^{-2} - 2X \implies 2,591 \cdot 10^{-3} + 7,436 \cdot X = 1,22 \cdot 10^{-2} - 2X$$

$9,436 \cdot X = 9,609 \cdot 10^{-3}$; $X = 1,02 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ A partir de este dato, determinamos ya las concentraciones de las tres especies en el equilibrio así como las correspondientes presiones parciales por medio de la ecuación general de los gases ideales

$$\text{HI} = 8,773 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 1,02 \cdot 10^{-3} = 1,02 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}; \quad P = 7,309 \cdot 10^{-3} \cdot 0,082 \cdot 700 = \mathbf{0,583 \text{ atm}}$$

$$\text{H}_2 = \text{I}_2 = 3,484 \cdot 10^{-4} + 1,02 \cdot 10^{-3} = 1,368 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}; \quad P = 1,368 \cdot 10^{-3} \cdot 0,082 \cdot 700 = \mathbf{0,0785 \text{ atm}}$$

(*) Al tratarse de un equilibrio en el cual no hay variación del n° de moles y por tanto $K_p = K_c$ podríamos haber realizado los cálculos directamente con las presiones parciales, llamándole en este caso X al n° de atm que aumentaría la presión del H_2 , que es la misma para el I_2 , mientras que en el caso del HI , su presión parcial disminuiría $2X$ atm. Así, nos quedaría:

	$\text{H}_2 +$	I_2	\rightleftharpoons	2HI
Inicial	0,02	0,02		0,70
En equilibrio	$0,02 + X$	$0,02 + X$		$0,70 - 2X$

y la constante K_p en este caso es: $K_p = \frac{P_{HI}^2}{P_{H_2} \cdot P_{I_2}}; 55,3 = \frac{(0,70 - 2X)^2}{(0,02 + X)(0,02 + X)}$ y en esta expresión

realizamos las mismas operaciones que en el caso anterior, quedándonos: $7,436 \cdot (0,02 + X) = 0,70 - 2 \cdot X$;
 $X = 0,0584 \text{ atm}$; por tanto las presiones parciales en el equilibrio de las tres especies presentes serán:

$HI: 0,70 - 2 \cdot X = 0,70 - 2 \cdot 0,0584 = 0,583 \text{ atm}$; **$H_2 = I_2 = 0,02 + X = 0,02 + 0,0584 = 0,0784 \text{ atm}$**

EQUILIBRIO - B09

En un recipiente de 10 litros y a cierta temperatura, el PCl_5 se disocia en PCl_3 y Cl_2 comprobando que las concentraciones en el equilibrio son, en mol/L :0,81, 0,2 y 0,2 respectivamente. Determina: a) El valor de la constante de equilibrio K_c a esa temperatura; b) Si una vez que se ha alcanzado el equilibrio en las condiciones iniciales, se añaden 2 moles de PCl_5 , calcule las nuevas concentraciones en el equilibrio (de PCl_5 , PCl_3 y Cl_2), expresadas en mol/L; c) Determine las nuevas concentraciones en el equilibrio (de PCl_5 , PCl_3 y Cl_2), expresadas en mol/L si una vez que éste se ha alcanzado en las condiciones iniciales, se añaden 2 moles de Cl_2 ; d) Calcule las nuevas concentraciones en el equilibrio cuando el volumen se reduce a 5 litros

RESOLUCIÓN

La constante K_c para el equilibrio $PCl_5 \rightleftharpoons PCl_3 + Cl_2$ viene dada por la expresión:

$$K_c = \frac{[PCl_3] \cdot [Cl_2]}{[PCl_5]} \text{ por lo que en este caso: } K_c = \frac{0,2 \cdot 0,2}{0,81}; \mathbf{K_c = 0,049}$$

El nº de moles iniciales de cada especie en el equilibrio inicial s:

$$PCl_5 \Rightarrow n = 0,81 \text{ mol/L} \cdot 10 \text{ L} = 8,1 \text{ moles}$$

$$PCl_3 \Rightarrow n = 0,2 \text{ mol/L} \cdot 10 \text{ L} = 2 \text{ moles}$$

$$Cl_2 \Rightarrow n = 0,2 \text{ mol/L} \cdot 10 \text{ L} = 2 \text{ moles}$$

b) Si se introduce una cierta cantidad de PCl_5 en el estado de equilibrio, éste se desplazará en el sentido que se contrarreste la modificación introducida, de acuerdo con el principio de Le Chatelier, por lo que en este caso, se desplazará hacia la derecha hasta que vuelva a cumplirse la expresión de K_c :

El nº de moles iniciales de cada especie es: $PCl_5 \Rightarrow n = 8,1 \text{ moles} + 2 \text{ moles que se añaden} = 10,1 \text{ moles}$;

$PCl_3 \Rightarrow n = 2 \text{ moles}$; $Cl_2 \Rightarrow n = 2 \text{ moles}$

	$PCl_5 \rightleftharpoons$	$PCl_3 +$	Cl_2
Inicial	10,1	2	2
En equilibrio	$10,1 - X$	$2 + X$	$2 + X$

Siendo $X = n^\circ$ de moles de PCl_5 que se reaccionan, y que de acuerdo con la estequiometría de la reacción es también el nº de moles de PCl_3 y de Cl_2 que se forman de cada uno, por lo que su valor debe ser tal que ninguna de las tres especies tenga nº negativo de moles: $-2 < X < 10,1$

La expresión de K_c ahora es: $0,049 = \frac{(\frac{2+X}{10}) \cdot (\frac{2+X}{10})}{(\frac{10,1-X}{10})} \Rightarrow 0,049 = \frac{(2+X) \cdot (2+X)}{10 \cdot (10,1-X)}$

$0,049 \cdot 10 \cdot (10,1 - X) = (2+X) \cdot (2+X) \Rightarrow X^2 + 4,49 \cdot X - 0,949 = 0$ **$X = 0,20$** (Es el único resultado válido ya que el otro $X = -4,69$) haría que tuviéramos cantidades negativas de Cl_2 y de PCl_3)

Así, las concentraciones de las tres especies en el equilibrio son:

$$[PCl_5] = \frac{10,1 - 0,2}{10}; [PCl_5] = 0,99 \text{ mol/l} \quad [PCl_3] = \frac{2 + 0,2}{10}; [PCl_3] = 0,22 \text{ mol/l}$$

$$[Cl_2] = \frac{2 + 0,2}{10}; [Cl_2] = 0,22 \text{ mol/l}$$

c) Si se introduce una cierta cantidad de Cl_2 en el estado de equilibrio, éste se desplazará en el sentido que se

contrarreste la modificación introducida, de acuerdo con el principio de Le Chatelier, por lo que en este caso, se desplazará hacia la izquierda hasta que vuelva a cumplirse la expresión de Kc:

El n° de moles iniciales de cada especie es: P Cl₅ => n = 8,1 moles; P Cl₃ => n = 2 moles ; Cl₂ => n = 2 moles + 2 moles que se añaden = 4 moles

	PCl ₅ <====>	P Cl ₃ +	Cl ₂
Inicial	8,1	2	2
En equilibrio	8,1 + X	2 - X	2 + 2 - X

Siendo X = n° de moles de P Cl₅ que se forman, y que de acuerdo con la estequiometría de la reacción es también el n° de moles de P Cl₃ y de Cl₂ que reaccionan, por lo que su valor debe ser tal que ninguna de las tres especies tenga n° negativo de moles: -8,1 < X < 2

$$\text{La expresión de Kc ahora es: } 0,049 = \frac{\left(\frac{2-X}{10}\right) \cdot \left(\frac{4-X}{10}\right)}{\left(\frac{8,1+X}{10}\right)} \Rightarrow 0,049 = \frac{(2-X) \cdot (4-X)}{10 \cdot (8,1+X)}$$

0,049 · 10 · (8,1+X) = (2-X) · (4-X) ==> X² - 6,49 · X + 4,031 = 0. **X = 0,70** (Es el único resultado válido ya que el otro X=5,79) haría que tuviéramos cantidades negativas de Cl₂ y de P Cl₃)

Así, las concentraciones de las tres especies en el equilibrio son:

$$[\text{PCl}_5] = \frac{8,1+0,7}{10}; [\text{P Cl}_5] = 0,88 \text{ mol/l} \quad [\text{PCl}_3] = \frac{2-0,7}{10}; [\text{P Cl}_3] = 0,13 \text{ mol/l}$$

$$[\text{Cl}_2] = \frac{4-0,7}{10}; [\text{Cl}_2] = 0,33 \text{ mol/l}$$

d) Finalmente, si el volumen se reduce a 5 litros el equilibrio se desplazará en el sentido que se contrarreste la modificación introducida, de acuerdo con el principio de Le Chatelier, por lo que en este caso, se desplazará hacia la izquierda pues hay menor número de moles de gas, hasta que vuelva a cumplirse la expresión de Kc.

El n° inicial de moles de cada especie es: P Cl₅ => n = 8,1 moles; P Cl₃ => n = 2 moles ; Cl₂ => n = 2 moles

	PCl ₅ <====>	P Cl ₃ +	Cl ₂
Inicial	8,1	2	2
En equilibrio	8,1 + X	2 - X	2 - X

Siendo X = n° de moles de P Cl₅ que se forman, y que de acuerdo con la estequiometría de la reacción es también el n° de moles de P Cl₃ y de Cl₂ que reaccionan, por lo que su valor debe ser tal que ninguna de las tres especies tenga n° negativo de moles: -8,1 < X < 2

$$\text{La expresión de Kc ahora es: } 0,049 = \frac{\left(\frac{2-X}{5}\right) \cdot \left(\frac{2-X}{5}\right)}{\left(\frac{8,1+X}{5}\right)} \Rightarrow 0,049 = \frac{(2-X) \cdot (2-X)}{5 \cdot (8,1+X)}$$

0,049 · 5 · (8,1+X) = (2-X) · (2-X) ==> X² - 4,245 · X + 2,0155 = 0. **X = 0,635** (Es el único resultado válido ya que el otro X = 3,70) haría que tuviéramos cantidades negativas de Cl₂ y de P Cl₃)

Así, las concentraciones de las tres especies en el equilibrio son:

$$[\text{PCl}_5] = \frac{8,1+0,635}{5}; [\text{P Cl}_5] = 1,75 \text{ mol/l}$$

$$[\text{PCl}_3] = \frac{2-0,635}{5}; [\text{P Cl}_3] = 0,27 \text{ mol/l}$$

$$[\text{Cl}_2] = \frac{2-0,635}{5}; [\text{Cl}_2] = 0,27 \text{ mol/l}$$

EQUILIBRIO - B10

Una molécula de $N_2O_{4(g)}$ se disocia espontáneamente en dos moléculas de $NO_{2(g)}$. Las masas atómicas del N y O son respectivamente 14 y 16 y $K_p = 111$ a $150^\circ C$. Con estos datos, calcule: a) - El grado de disociación del $N_2O_{4(g)}$ a la presión de 3 atmósferas y la misma temperatura. b) Las presiones parciales, en atmósferas, del $N_2O_{4(g)}$ y del $NO_{2(g)}$.

RESOLUCIÓN

La reacción de este equilibrio es: $N_2O_{4(g)} \rightleftharpoons 2 NO_{2(g)}$

Vamos a suponer que el recipiente tiene un volumen de 1 Litro, por lo que el número total de moles es:

$$P.V = n.R.T ; 3.1 = n.0,082.423 ; n = 0,0865 \text{ moles totales}$$

El valor de la constante K_c , calculado a partir de su relación con K_p es: $K_p = K_c(R.T)^{\Delta n}$ siendo Δn la variación del número de moles en el proceso: $2 - 1 = 1$; y así: $111 = K_c.(0,082.423) \implies K_c = 3,200$

Llamando "a" al nº inicial de moles de $N_2O_{4(g)}$ que teníamos y "x" al nº de moles de $N_2O_{4(g)}$ que se han disociado, el equilibrio es:

	$N_2O_{4(g)}$	\rightleftharpoons	$2 NO_{2(g)}$
Moles Iniciales	a		---
Moles en el equilibrio	a - x		2.x

El número total de moles en el equilibrio es de 0,0865 moles: $0,0865 = a - x + 2.x$; de donde $a = 0,0865 - x$

Por otra parte la Constante de equilibrio K_c es: $K_c = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]}$; $3,200 = \frac{(\frac{2.x}{1})^2}{\frac{a-x}{1}}$; $3,200.(a - x) = 4x^2$

donde al sustituir "a" por su valor: $3,200.(0,0865 - x - x) = 4x^2$; $4x^2 + 6,400.x - 0,278 = 0$, $X = 0,0424$ moles, y por tanto $a = 0,0865 - 0,0424 = 0,0441$ moles iniciales de N_2O_4 .

El grado de disociación será, por tanto: $\alpha = \frac{0,0424}{0,0441} = 0,961 \implies 96,1\%$

Para calcular la presión parcial, le aplicamos la Ley de Dalton de las presiones parciales: $P_i = X_i.P_T$
La composición en el equilibrio es:

$$N_2O_{4(g)}: n = 0,0441 - 0,0424 = 0,0017 \text{ moles/L}$$

$$NO_{2(g)}: n = 2.x = 2.0,0424 = 0,0848 \text{ moles/L}$$

Y por tanto sus presiones parciales son

$$N_2O_{4(g)}: P_{N_2O_4} = 3 \cdot \frac{0,0017}{0,0865} = 0,059 \text{ atm}$$

$$NO_{2(g)}: P_{NO_2} = 3 \cdot \frac{0,0848}{0,0865} = 2,941 \text{ atm}$$

EQUILIBRIOS - B11

Se introducen 0,60 moles de tetraóxido de dinitrógeno en un recipiente de 10 litros a $348^\circ K$. Una vez alcanzado el equilibrio de la reacción $2 N_2O_{4(g)} \rightarrow 2 NO_{2(g)}$ y con una presión de 2 atm.. Calcule. A) Grado de disociación; b) Moles de cada gas presentes en el equilibrio; c) Las constantes K_c y K_p para este equilibrio

RESOLUCIÓN

La reacción de este equilibrio es: $N_2O_{4(g)} \rightleftharpoons 2 NO_{2(g)}$.

Si se tienen 0,60 moles de $N_2O_{4(g)}$ inicialmente, los cuales se van a disociar después hasta alcanzar el equilibrio, el cual vamos a llamar "x" al nº de moles de $N_2O_{4(g)}$ que se han disociado, por lo que el equilibrio es:

	$N_2O_{4(g)}$	\rightleftharpoons	$2 NO_{2(g)}$
Moles Iniciales	0,60		---
Moles en el equilibrio	$0,60 - x$		$2.x$

Podemos conocer el número total de moles cuando se alcanza el equilibrio ya que se conoce la presión total, por lo que aplicando la ecuación general de los gases ideales: $2.10 = n \cdot 0,082.348$; $n_{TOTAL} = 0,7$, y así: en el equilibrio será: $(0,60 - x) + 2.x = 0,7$, de donde: $x = 0,1$, que es el número de moles de N_2O_4 disociadas.

El grado de disociación será: $\alpha = \frac{0,1}{0,6} = 0,167 \Rightarrow$ **16,7%**

El N° de moles de cada gas en el equilibrio es:

N_2O_4 : $n = 0,60 - x = 0,60 - 0,1 =$ **0,50 moles de N_2O_4**

NO_2 : $n = 2.x = 2 \cdot 0,1 =$ **0,2 moles de NO_2**

La expresión de la constante Kc para este equilibrio es: $Kc = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]}$; y así, para este equilibrio, nos

quedará: $Kc = \frac{\left[\frac{0,2}{10}\right]^2}{\left[\frac{0,5}{10}\right]}$; **$Kc = 8 \cdot 10^{-3} \text{ Mol.L}^{-1}$**

Para calcular el valor de Kp empleamos la expresión que nos da la relación entre las dos constantes Kc y Kp, que es: $Kp = Kc \cdot [R.T]^{\Delta n}$; por lo que para este caso será: $Kp = 8 \cdot 10^{-3} \cdot [0,082.348]^{2-1}$; **$Kp = 0,228 \text{ atm}$**

EQUILIBRIO – B12

En un reactor adecuado se ponen a reaccionar 280,0 g de nitrógeno con 64,0 g de hidrógeno a 515°C y 30,6 Mpa. Cuando se alcanza el equilibrio, se determina por análisis químico el número de moles totales, que resulta ser de 38,0. Se pide:

- Los moles de nitrógeno, de amoníaco y de hidrógeno cuando se alcanza el equilibrio
- Cual es el reactivo limitante y cual es el que está en exceso
- Cual es la cantidad precisa del reactivo en exceso y cual es su % en exceso
- Cual es el porcentaje de conversión del hidrógeno a amoníaco
- Cual es el valor de la constante de equilibrio suponiendo que la temperatura y el volumen del reactor no varían.

DATOS: Masas atómicas del H y del N: 1,0 y 14,0 g/mol. 1 atm = 101400 Pa

RESOLUCIÓN

A) La reacción que tiene lugar corresponde a la síntesis del amoníaco

	$N_{2(g)}$ +	$3H_{2(g)}$	\rightleftharpoons	$2NH_{3(g)}$
INICIAL	10	$(64/2)=32$		---
EN EQUILIBRIO	$10 - X$	$32 - 3X$		$2X$

Siendo $x = n^\circ$ moles de N_2 que reaccionan, por lo que según la estequiometría de la reacción, reaccionarán **$3.x$ moles de H_2** y se formarán **$2.x$ moles de NH_3**

Como consecuencia, al alcanzar el equilibrio se cumple:

$$n_t = n_{N_2} + n_{H_2} + n_{NH_3} = (10 - X) + (32 - 3X) + 2X = 38 \Rightarrow X = 2$$

Por lo tanto los moles en equilibrio Son: **$n_{N_2} = 8$; $n_{H_2} = 26$ y $n_{NH_3} = 4$**

B) El reactivo limitante es el que se encuentra en defecto respecto a la estequiometría de la reacción. En este caso es el **nitrógeno** (con 10 moles necesitaría 30 de hidrógeno y tenemos 32).

El reactivo en exceso es el **hidrógeno**. Los moles en exceso son 2 moles Según la estequiometría de la reacción, para reaccionar con 10 moles de Nitrógeno se necesitarían 30 moles de Hidrógeno, por lo que como hay 32, sobran 2 moles)

C) La cantidad teórica de hidrógeno de acuerdo con el reactivo limitante serían de 30 moles de hidrógeno. Por lo que como sobran 2 moles, tanto el % de exceso es de

$$\% \text{ exceso de H}_2 = \frac{2}{30} \cdot 100 = \mathbf{6,66 \% \text{ de H}_2 \text{ en exceso}}$$

D) El porcentaje o grado de conversión del nitrógeno a amoníaco se calcula teniendo en cuenta que de las 10 moles iniciales de Nitrógeno, cuando se alcanza el equilibrio **se han convertido en amoníaco x = 2 moles**, y

$$\text{así: Grado.Conversión} = \frac{2}{10} \cdot 100 = \mathbf{20\% \text{ de conversión del N}_2 \text{ en NH}_3$$

E) La presión inicial total, si la expresamos en atm es: 30,6 Mpa = 30600/101400 = 0,302 atm.

Al conocer el número inicial de moles (10 + 32 = 42), podemos calcular el volumen del recipiente por medio de la ecuación general de los gases ideales: $P \cdot V = n \cdot R \cdot T \implies \mathbf{0,302 \cdot V = 42 \cdot R \cdot 515}$, de donde

$V = \frac{42}{0,302} \cdot 0,082 \cdot 788 = 8986$ litros, y dado que también conocemos el número total de moles al alcanzarse el equilibrio, que es: (8 + 26 + 4 = 38 moles), de la misma forma, podemos calcular la presión final:

$$\mathbf{P \cdot 8986 = 38 \cdot 0,082 \cdot 788} \text{ de donde ; } \mathbf{P_{FINAL} = 0,273 \text{ atm}} \text{ (o bien 27,71 Mpa)}$$

Las presiones parciales de los tres gases en el equilibrio serán, por lo tanto:

$$P_{N_2} = X_{N_2} \cdot P_{TOTAL} = \frac{8}{38} \cdot 0,273 ; \mathbf{P_{N_2} = 0,057 \text{ atm}}$$

$$P_{H_2} = X_{H_2} \cdot P_{TOTAL} = \frac{26}{38} \cdot 0,273 ; \mathbf{P_{H_2} = 0,187 \text{ atm}}$$

$$P_{NH_3} = X_{NH_3} \cdot P_{TOTAL} = \frac{4}{38} \cdot 0,273 \quad \mathbf{P_{NH_3} = 0,029 \text{ atm}}$$

Y con ellas, se calcula ya la constante de equilibrio K_p , que es: $K_p = \frac{P_{NH_3}^2}{P_{N_2} \cdot P_{H_2}^3}$ Donde, al sustituir, nos

quedará: $K_p = \frac{0,029^2}{0,057 \cdot 0,187^3} ; \mathbf{K_p = 2,26 \text{ atm}^{-2}}$

También podríamos hacerlo partiendo de la disminución relativa del nº de moles:

La reacción implica una reducción en el nº de moles de

$-\Delta n = 42 - 38 = 4$ Por lo tanto habrá una disminución proporcional en la presión total del reactor que pasará a ser: $P_t = 30,6 (38/42) = 27,68$ Mpa

Con lo que las presiones parciales de las especies en el equilibrio serán:

$$P_{N_2} = P_t (n_{N_2}/n_t) = 27,68 (8/38) = 5,82 \text{ MPa}$$

$$P_{H_2} = P_t (n_{H_2}/n_t) = 27,68 (26/38) = 18,94 \text{ Mpa}$$

$$P_{NH_3} = P_t (n_{NH_3}/n_t) = 27,68 (4/38) = 2,91 \text{ Mpa}$$

El valor de la constante de equilibrio será:

$$K_p = P_{NH_3}^2 / P_{N_2} \cdot P_{H_2}^3$$

$$\mathbf{K_p = (2,91)^2 / 5,82 \cdot (18,94)^3 = 2,14 \cdot 10^{-4} \text{ Mpa}^{-2}}$$

EQUILIBRIO - B13

La constante de equilibrio para la reacción $\text{H}_{2(g)} + \text{CO}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_{(g)} + \text{CO}_{(g)}$ es, a 750°C , igual a 0,711. Sabiendo que inicialmente se introducen 0,02 moles de H_2 y 0,02 moles de CO_2 en un recipiente cerrado de 2 litros de capacidad, a 750°C , se pide:

- Calcular cuántos moles de H_2O y de CO existirán una vez alcanzado el equilibrio.
- Si no variamos la temperatura, pero aumentamos la presión, ¿en qué sentido se desplaza el equilibrio? ¿Por qué?
- Si en lugar de ese recipiente, hubiéramos empleado otro de 1 litro, ¿las concentraciones en el equilibrio serían las mismas? ¿y el número de moles? ¿Por qué?
- Si introducimos un catalizador apropiado, ¿qué efecto produce sobre este equilibrio?
- Calcular la K_p de ese equilibrio, a 750°C .

RESOLUCIÓN

La reacción en equilibrio que tiene lugar es: la cual vemos que es un equilibrio homogéneo pues todos los reactivos y/o productos se encuentran en estado gaseoso. Así, la expresión que nos da la constante de equilibrio

para este proceso será:
$$K_c = \frac{[\text{H}_2\text{O}] \cdot [\text{CO}]}{[\text{H}_2] \cdot [\text{CO}_2]}$$

Las cantidades iniciales y en equilibrio son:

	$\text{H}_{2(g)} +$	$\text{CO}_{2(g)} \rightarrow$	$\text{H}_2\text{O}_{(g)} +$	$\text{CO}_{(g)}$
Moles iniciales	0,02	0,02	----	----
Moles en equilibrio	$0,02 - x$	$0,02 - x$	x	x

Siendo $x = n^\circ$ de moles de H_2 que reaccionan. Vista la estequiometría de la reacción (1 mol de cada reactivo y/o producto) x es también el n° de moles de CO_2 que reaccionan y de H_2O y CO que se forman.

Al sustituir estos valores en la expresión de la constante de equilibrio, nos queda:

$$0,711 = \frac{\left(\frac{x}{2}\right) \cdot \left(\frac{x}{2}\right)}{\left(\frac{0,02-x}{2}\right) \cdot \left(\frac{0,02-x}{2}\right)} \quad \text{donde podemos hacer: } \sqrt{0,711 = \frac{\left(\frac{x}{2}\right) \cdot \left(\frac{x}{2}\right)}{\left(\frac{0,02-x}{2}\right) \cdot \left(\frac{0,02-x}{2}\right)}} \implies 0,843 = \frac{x}{0,02-x}$$

$0,843 \cdot (0,02 - x) = x$; $x = 9,15 \cdot 10^{-3}$ y por tanto el número de moles de cada especie presentes en el equilibrio es:

$$\begin{aligned} \text{H}_2 = \text{CO}_2 &= 0,02 - x = 0,02 - 9,15 \cdot 10^{-3} = 0,0108 \text{ moles} \\ \text{H}_2\text{O} = \text{CO} &= x = 9,15 \cdot 10^{-3} \text{ moles} \end{aligned}$$

EQUILIBRIO - B14 (*)

La constante K_p para la formación del gas de gasógeno $\text{C}_{(s)} + \text{CO}_{2(g)} \rightleftharpoons 2 \text{CO}_{(g)}$ a 727°C es igual a 1,65 atm. Calcular la composición del gas que sale de un gasógeno al hacer pasar a la presión de 1 atm. a través de carbón al rojo calentado a esta temperatura: a) dióxido de carbono; y b), aire (21 % O_2 y 79% N_2 en volumen). Suponer en este caso que el oxígeno se transforma primeramente en dióxido de carbono.

RESOLUCIÓN

Dado que las relaciones entre los diferentes reactivos y productos hemos de realizarlas en moles, vamos a calcular el valor de la constante de equilibrio K_c a partir de la fórmula que la relaciona con K_p para el equilibrio: $\text{C}_{(s)} + \text{CO}_{2(g)} \rightleftharpoons 2 \text{CO}_{(g)}$; $K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n}$; $1,65 = K_c \cdot (0,082 \cdot 1000)^1$; $K_c = 0,0201 \text{ mol/L}$

Dado que nos piden la proporción entre los componentes al establecerse el equilibrio, vamos a tomar una cantidad cualquiera de partida, por ejemplo 1 mol de $\text{CO}_{2(g)}$, y así el equilibrio que establece es:

	$\text{C}_{(s)} +$	$\text{CO}_{2(g)} \rightleftharpoons$	$2 \text{CO}_{(g)}$
INICIAL		1 mol	----
EN EQUILIBRIO		1 - x	2.x

El número total de moles de gas cuando se alcanza el equilibrio es:

$$n_{\text{TOTAL}} = n_{\text{CO}_2} + n_{\text{CO}} = 1 - x + 2.x = 1 + x$$

El C es sólido, por lo que no influye

Siendo $x = n^\circ$ de moles de CO_2 que reaccionan

Dado que nos indican que la presión es de 1 atm, para calcular el volumen total de la mezcla de gases en el equilibrio, le aplicamos la ecuación general de los gases al número total de moles en equilibrio:

$$P.V = n.R.T ; 1.V = (1 + x).0,082.1000 ; V = 82.(1 + x) \text{ litros}$$

Al sustituir estos valores en la expresión de la constante Kc: $K_c = \frac{[\text{CO}]^2}{[\text{CO}_2]} \implies 0,0201 = \frac{\left(\frac{2.x}{82.(1+x)}\right)^2}{\frac{1-x}{82.(1+x)}}$ y al

desarrollar esta expresión nos queda: $0,0201 = \frac{4.x^2}{82.(1+x).(1-x)} ; 0,0201.82.(1+x).(1-x) = 4.x^2 ;$

$1,648.(1 - x^2) = 4.x^2 ; 1,648 = 5,648.x^2 ; x = 0,540$ moles de CO_2 que reaccionan

Y con este valor calculamos la composición de los gases en el equilibrio, expresándola en % en volumen, que es también el % en moles:

$$\text{CO: } n = 2.x = 2.0,540 = 1,080 \text{ moles} \quad \% = \frac{1,080}{1,080 + 0,460} \cdot 100 = 70,20\% \text{ de CO}$$

$$\text{CO}_2 : n = 1 - x = 1 - 0,540 = 0,460 \text{ moles} \quad \% = \frac{0,460}{1,080 + 0,460} \cdot 100 = 29,80\% \text{ de CO}_2$$

Si alimentamos el horno con aire, al igual que en el caso anterior, vamos a partir de una determinada cantidad del mismo, por ejemplo **1 mol de aire**, el cual contiene 0,21 moles de O_2 y 0,79 moles de N_2 , dado que la proporción en volumen y en moles es la misma.

Así, al indicarnos que todo el oxígeno se combina con Carbono para dar CO_2 , el n° de moles de éste que se obtienen lo determinamos a partir de la estequiometría de la reacción entre C y O_2 :

$\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$: la reacción se produce mol a mol, por lo que si partíamos de 0,21 moles de O_2 obtendremos 0,21 moles de CO_2 con los cuales iniciamos el mismo equilibrio anterior:

	$\text{C}_{(s)} +$	$\text{CO}_{2(g)} \rightleftharpoons$	$2 \text{CO}_{(g)}$
Inicial		0,21 moles	----
En equilibrio		0,21 - x	2.x

El número total de moles de gas cuando se alcanza el equilibrio es: $n_{\text{TOTAL}} = n_{\text{CO}_2} + n_{\text{CO}} + n_{\text{N}_2}$

$$n_{\text{TOTAL}} = 0,21 - x + 2.x + 0,79 = 1 + x$$

El C es sólido, por lo que no influye, pero sí el Nitrógeno, el cual aunque no interviene en el equilibrio es un gas que sí está presente

Siendo $x = n^\circ$ de moles de CO_2 que reaccionan

Dado que nos indican que la presión es de 1 atm, para calcular el volumen total de la mezcla de gases en el equilibrio (CO , CO_2 y N_2), le aplicamos la ecuación general de los gases al número total de moles en equilibrio, el cual será :

$$P.V = n.R.T ; 1.V = (1 + x).0,082.1000 ; V = 82.(1 + x) \text{ litros}$$

Al sustituir estos valores en la expresión de la constante Kc: $Kc = \frac{[CO]^2}{[CO_2]} \implies 0,0201 = \frac{\left(\frac{2.x}{82.(1+x)}\right)^2}{\frac{0,21-x}{82.(1+x)}}$ y al

desarrollar esta expresión nos queda: $0,0201 = \frac{4.x^2}{82.(1+x).(1-x)}$; $0,0201.82.(1+x).(0,21-x) = 4.x^2$;

$0,0201.82.(-x^2 - 0,79.x + 0,21) = 4.x^2$; $5,648.x^2 + 1,302.x - 0,3461 = 0$, de donde al resolver esta ecuación de 2º grado, obtenemos: **x = 0,158 moles de CO₂ que reaccionan**

Y con este valor calculamos la composición de los gases en el equilibrio, expresándola en % en volumen, que es también el % en moles:

CO: $n = 2.x = 2.0,158 = 0,316$ moles ; $\% = \frac{0,316}{0,316+0,052+0,79} \cdot 100 = \mathbf{27,29\% \text{ de CO}}$

CO₂: $n = 0,21 - x = 0,21 - 0,158 = 0,052$ moles; $\% = \frac{0,052}{0,316+0,052+0,79} \cdot 100 = \mathbf{4,50\% \text{ de CO}_2}$

N₂: $n = 0,79$ moles (las iniciales) ; $\% = \frac{0,79}{0,316+0,052+0,79} \cdot 100 = \mathbf{68,21\% \text{ de N}_2}$

EQUILIBRIO - B15

Una muestra de 0,10 moles de BrF₅ se introduce en un recipiente de 10 litros que, una vez cerrado se calienta a 1500°C estableciéndose el siguiente equilibrio: $BrF_{5(g)} \rightleftharpoons \frac{1}{2} Br_{2(g)} + \frac{5}{2} F_{2(g)}$. Cuando se alcanza el equilibrio la presión total es de 2,46 atm. Calcule:

- El grado de disociación del BrF₅
- El valor de la constante de equilibrio Kc

RESOLUCIÓN

El equilibrio que tiene lugar es:

	BrF _{5(g)}	\rightleftharpoons	$\frac{1}{2} Br_{2(g)}$	+	$\frac{5}{2} F_{2(g)}$
Moles iniciales	0,1		---		---
Moles finales	0,10 - X		$\frac{1}{2} X$		$\frac{5}{2} X$

Siendo X = Nº de moles de BrF_{5(g)} que se descomponen.

Teniendo en cuenta que nos dan el valor de la presión total cuando se alcanza el equilibrio, y que ésta corresponde a la que ejerce el nº total de moles:

$$n_{TOTAL} = (0,10 - X) + \frac{1}{2} X + \frac{5}{2} X = 0,10 + 2X \text{ moles totales}$$

al aplicarle la ecuación general de los gases ideales:

$$P.V = n.R.T \implies 2,46 \cdot 10 = (0,10 + 2X) \cdot 0,082 \cdot 1773 ; \text{ de donde } X = \mathbf{0,0346 \text{ moles de BrF}_5 \text{ disociadas}}$$

Y dado que teníamos inicialmente 0,10 moles de este compuesto, el grado de disociación, α, del mismo es:

$$\alpha = \frac{0,0346}{0,10} ; \alpha = \mathbf{0,346 ; (34,6\%)}$$

b) Para determinar el valor de la constante de equilibrio Kc, tenemos que calcular el número de moles de cada compuesto en el equilibrio, que es:

$$BrF_5 = 0,10 - X = 0,10 - 0,0346 = 0,0654 \text{ moles}$$

$$Br_2 = \frac{1}{2} X = 1/2 \cdot 0,0346 = 0,0173 \text{ moles}$$

$$F_2 = \frac{5}{2} X = 5/2 \cdot 0,0346 = 0,0865 \text{ moles}$$

La expresión que nos da el valor de la constante Kc para el equilibrio:

$$\text{BrF}_{5(g)} \rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{Br}_{2(g)} + \frac{5}{2} \text{F}_{2(g)}; \quad K_c = \frac{[\text{Br}_2]^{\frac{1}{2}} \cdot [\text{F}_2]^{\frac{5}{2}}}{[\text{BrF}_5]}$$

donde, al sustituir, obtenemos su valor: **Kc**

$$= \frac{\left[\frac{0,0173}{10}\right]^{\frac{1}{2}} \cdot \left[\frac{0,0865}{10}\right]^{\frac{5}{2}}}{\left[\frac{0,0654}{10}\right]}; \quad K_c = 4,426 \cdot 10^{-5} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}$$

EQUILIBRIO - B16

En un matraz de volumen 1 L, en el que se ha hecho el vacío, se introducen 0,0724 mol de $\text{N}_2\text{O}_{4(g)}$, y se alcanza la temperatura de 35°C. Parte del compuesto se disocia $\text{NO}_{2(g)}$. Cuando se alcanza el equilibrio químico la presión total es de 2,1718 atm. Calcula el grado de disociación del $\text{N}_2\text{O}_{4(g)}$, y la presión parcial del $\text{NO}_{2(g)}$.

RESOLUCIÓN

El equilibrio de descomposición del N_2O_4 es:

	$\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons$	2NO_2	Siendo: X = nº de moles de N_2O_4 disociadas. El nº total de moles en equilibrio es: $n_{\text{TOTAL}} = 0,0724 - X + 2 \cdot X = 0,0724 + X$
INICIAL	0,0724	---	
EN EQUILIBRIO	0,0724 - X	2.X	

Aplicando la ecuación general de los gases a este número total de moles teniendo en cuenta que la presión total una vez alcanzado el equilibrio es 2,1718 atm, tendremos:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \implies 2,1718 \cdot 1 = (0,0724 - X) \cdot 0,082 \cdot 308; \text{ de donde: } X = 0,0136 \text{ moles de } \text{N}_2\text{O}_4 \text{ disociadas.}$$

Por tanto la composición en el equilibrio es:

$$\text{N}_2\text{O}_4: 0,0724 - X = 0,0724 - 0,0136 = 0,0588 \text{ moles de } \text{N}_2\text{O}_4 \text{ en el equilibrio}$$

$$\text{NO}_2: 2 \cdot X = 2 \cdot 0,0136 = 0,0272 \text{ moles de } \text{NO}_2 \text{ en el equilibrio}$$

$$\text{El grado de disociación es: } \alpha = \frac{\text{N}^\circ \text{ moles disociadas}}{\text{N}^\circ \text{ inicial de moles}} = \frac{0,0136}{0,0724}; \quad \alpha = 0,1878 \text{ (18,78\%)}$$

Y la presión parcial del NO_2 se determina mediante la ecuación general de los gases;

$$P_{\text{NO}_2} \cdot V = n_{\text{NO}_2} R \cdot T \implies P_{\text{NO}_2} \cdot 1 = 0,0272 \cdot 0,082 \cdot 308; \quad P_{\text{NO}_2} = 0,687 \text{ atm}$$

EQUILIBRIO B-17

Calcule la constante de equilibrio para la disociación: $\text{N}_2\text{O}_{4(g)} \rightleftharpoons 2 \text{NO}_{2(g)}$ Sabiendo que si partimos de 0,1 moles de N_2O_4 puro, en el equilibrio, a 25°C y 2 atm, se encuentran 0,024 moles de $\text{NO}_{2(g)}$

RESOLUCIÓN

Con el nº de moles iniciales de N_2O_4 y las moles de NO_2 que se forman en el equilibrio, calculamos la composición total en el equilibrio, que es:

	$N_2O_{4(g)}$	\rightleftharpoons	$2 NO_{2(g)}$	$x = \frac{0,024}{2} = 0,012$ moles;
Iniciales	0,1		---	y además: $K_c = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]}$
En equilibrio	$0,1 - x$		$2 \cdot x = 0,024$	

Siendo "x" = N° moles de $N_2O_{4(g)}$ disociados

Por tanto, en el equilibrio hay:

$$N_2O_{4(g)} = 0,1 - 0,012 = 0,088 \text{ moles}$$

$$NO_{2(g)} = 0,024 \text{ moles}$$

Con el N° total de moles, calculamos el volumen, aplicandole a la mezcla en equilibrio la ecuación general de los gases: $P \cdot V = n \cdot R \cdot T \implies 2 \cdot V = (0,088 + 0,024) \cdot 0,082 \cdot 298 \implies V = 1,37$ litros

Con estos datos, determinamos la constante, que es:

$$K_c = \frac{\left(\frac{0,024}{1,37}\right)^2}{\frac{0,088}{1,37}} \implies K_c = 4,78 \cdot 10^{-3}$$

Se podía haber calculado determinando previamente el valor de la constante Kx:

$$K_x = \frac{(X_{NO_2})^2}{(X_{N_2O_4})} = \frac{\left(\frac{0,024}{0,024 + 0,088}\right)^2}{\frac{0,088}{0,024 + 0,088}} = 0,058 \text{ y con esta, calcular } K_c \text{ por la expresión que nos}$$

da la relación entre ambas: $K_x = K_c \cdot \left(\frac{R \cdot T}{P}\right)^{\Delta n}$; $0,058 = K_c \cdot \left(\frac{0,082 \cdot 298}{2}\right)$ de donde **Kc =**

$$4,78 \cdot 10^{-3}$$

EQUILIBRIO - B-18

En un matraz de 1 litro de capacidad se introducen 0,387 moles de Nitrógeno gaseoso y 0,642 moles de Hidrogeno gaseoso, se calienta a 800°K y se establece el equilibrio:



encontrándose que se han formado 0,060 moles de amoniaco.

Calcule: A) La composición de la mezcla gaseosa en equilibrio

B) Kp y Kc a la citada temperatura

C) Indique cómo influirían en el equilibrio los aumentos de la presión y de la temperatura

RESOLUCIÓN

La reacción que tiene lugar corresponde a la síntesis del amoniaco

	$N_{2(g)} +$	$3H_{2(g)}$	\rightleftharpoons	$2 NH_{3(g)}$
INICIAL	0,387 moles	0,642 moles		----
EN EQUILIBRIO	$0,387 - X$	$0,642 - 3X$		$2X = 0,060$

Siendo x = n° moles de N_2 que reaccionan, por lo que según la estequiometría de la reacción, reaccionarán

3.x moles de H₂ y se formarán **2.x moles de NH₃**, que sabemos son **0,060**, por lo que podemos determinar esta cantidad de transformación “X” y con ella la composición en el equilibrio:

2.X = 0,060 ; **X = 0,030 moles** de N_{2(g)} se habrán transformado, y por tanto:

N_{2(g)} = 0,387 - 0,030 = 0,357 moles de N_{2(g)} quedarán en el equilibrio

H_{2(g)} = 0,642 - 3.0,030 = 0,552 moles de H_{2(g)} quedarán en el equilibrio

NH_{3(g)} = 0,060 moles de NH_{3(g)} habrá en el equilibrio

La expresión de la constante K_c para este equilibrio es: $K_c = \frac{[NH_3]^2}{[N_2] \cdot [H_2]^3}$ por lo que al tratarse de un

recipiente se 1 L de capacidad, tendremos: $K_c = \frac{\left(\frac{0,060}{1}\right)^2}{\left(\frac{0,357}{1}\right) \cdot \left(\frac{0,552}{1}\right)^3}$; **K_c = 0,060**

Para calcular K_p, utilizamos la relación existente entre ambas constantes: K_p = K_c · (R.T)^{Δn}

K_p = 0,06 · (0,082.800)²⁻¹⁻³ ; K_p = 0,06 · (0,082.800)⁻² ; **K_p = 1,4 · 10⁻⁵**

- c) De acuerdo con el principio de Le Chatelier, un aumento de presión en un sistema en equilibrio hace que éste se desplace hacia el miembro en el cual exista menor número de moles gaseosas, por lo que en este caso se desplazará hacia la derecha, ya que aquí hay solamente dos moles de gas mientras que en los reactivos hay (3 + 1) = 4 moles gaseosas

Por su parte, un aumento de temperatura favorece la reacción endotérmica. En este caso al darnos el dato de la entalpía de reacción: ΔH = - 92,38 kJ.; vemos que se trata de una reacción exotérmica, por lo que cualquier aumento de la temperatura favorecerá el desplazamiento de este equilibrio hacia la izquierda (hacia los reactivos)

EQUILIBRIO - B19

Para el equilibrio: **CO_(g) + Cl_{2(g)} <====> COCl_{2(g)}**.

Las concentraciones molares en el equilibrio, a una temperatura dada, son 2; 2 y 18 para el CO, Cl_{2(g)} y COCl_{2(g)} respectivamente. Determine:

- a) La composición en el equilibrio cuando se duplica la concentración de cloro si el volumen del recipiente es de 1 L.
 b) La composición en el equilibrio cuando el volumen del reactor se duplica manteniendo constante la temperatura.

RESOLUCIÓN

A partir de los datos que nos dan en el equilibrio inicial, calculamos el valor de la constante de equilibrio K_c, teniendo en cuenta que el recipiente tiene un volumen de 1 litro, y es:

	CO _(g) +	Cl _{2(g)} <====>	COCl _{2(g)}	$K_c = \frac{[COCl_2]}{[CO] \cdot [Cl]}; K_c = \frac{18}{2 \cdot 2} = 4,5$
En Equilibrio	2 moles	2 moles	18 moles	

Si ahora duplicamos la concentración del cloro, de acuerdo con el principio de Le Chatelier, el equilibrio se desplazará hacia la derecha. Dado que existe el mismo número de moles de cada especie en la reacción, si llamamos “x” al número de moles de CO que reaccionarán (nos quedan 2 - x), también se formarán “x” moles de COCl₂ (nos quedan 18 + x), por lo que el equilibrio será:

	CO _(g) +	Cl _{2(g)} <====>	COCl _{2(g)}	
Condiciones iniciales	2 moles	2 moles	18 moles	$4,5 = \frac{18+x}{\frac{2-x}{1} \cdot \frac{4}{1}}$ Al resolver esta ecuación: $4 \cdot 4,5 \cdot (2-x) = 18 + x$ X = 0,95
En equilibrio	2 - x	4	18 + x	

Por tanto, el número de moles en el equilibrio es: **CO: 2 - 0,95 = 1,05 moles**

Cl₂ = 4 moles

COCl₂ = 18 + 0,95 = 18,95 moles

Y como el volumen del recipiente es 1 litro, estas cantidades son también las concentraciones en el equilibrio.

- B) Si duplicamos el volumen del reactor manteniendo constante la temperatura, el valor de la constante de equilibrio K_c seguirá siendo el mismo: K_c = 4,5. De acuerdo con el principio de Le Chatelier, al aumentar el volumen del recipiente el equilibrio se desplazará hacia el miembro en el cual haya mayor número de moles de gas, en este caso, se desplazará hacia la izquierda, por lo que si llamamos "x" al número de moles de COCl₂ que se descomponen, cuando se vuelva a alcanzar el equilibrio, quedarán (18 - x) moles de éste y se habrán formado "x" moles de CO y otras tantas de Cl₂, por lo que de ambos tendremos (2+x) moles todas ellas en un recipiente de 2 litros (el doble del volumen que antes era de 1 litro). Así:

	CO _(g) +	Cl _{2(g)} <====>	COCl _{2(g)}	
Condiciones iniciales	2 moles	2 moles	18 moles	$4,5 = \frac{18-x}{\frac{2+x}{2} \cdot \frac{2+x}{2}}$ Al resolver esta ecuación: $4,5 \cdot x^2 + 20 \cdot x - 18 = 0$ X = 0,77
En equilibrio	2 + x	2 + x	18 - x	

De aquí, sacamos el n° de moles en equilibrio y la concentración de cada una de las especies:

$$\text{CO: } n = 2 + 0,77 = 2,77 \text{ moles. } [\text{CO}] = \frac{2,77}{2} = 1,385 \text{ mol/L}$$

$$\text{Cl}_2: n = 2 + 0,77 = 2,77 \text{ moles. } [\text{Cl}_2] = \frac{2,77}{2} = 1,385 \text{ mol/L}$$

$$\text{COCl}_2: n = 18 - 0,77 = 17,23 \text{ moles. } [\text{COCl}_2] = \frac{17,23}{2} = 8,615 \text{ mol/L}$$

EQUILIBRIO - B20

En procesos de combustión de aire (79% N₂ y 21% O₂) a 2225 °C el nitrógeno atmosférico reacciona con el oxígeno y da lugar a la formación de óxido nítrico según la siguiente reacción:



Se pide:

- Comentar el efecto que provoca un aumento de temperatura sobre la producción de NO en el equilibrio.
- Indicar si el sistema se encuentra en equilibrio cuando el resultado de un cierto análisis proporciona concentraciones iguales de N₂ y O₂, 0,30 M y 0,0040 M para NO. Si no está en equilibrio ¿en que sentido evoluciona la reacción?
- Calcular el porcentaje de moles de NO cuando se alcanza el equilibrio
Datos: K_p = 2,18 x 10⁻³

RESOLUCIÓN

- A) Dado que se trata de un proceso ENDOTÉRMICO, los aumentos de temperatura favorecerán la reacción directa: es decir, la formación del NO

- b) Para ver si se encuentra en equilibrio, hemos de comparar el valor del cociente de reacción: $\frac{[\text{NO}]^2}{[\text{N}_2] \cdot [\text{O}_2]}$ con el valor de la constante de equilibrio. Si son iguales, el sistema se encuentra el equilibrio, si es mayor, el equilibrio se desplazará hacia la izquierda, y si es menor, se desplazará hacia la derecha.

El valor de la constante K_c lo deducimos de la relación que hay entre las constantes de equilibrio, que es: $K_p = K_c \cdot (R.T)^{\Delta n}$, donde " Δn " es la variación del nº de moles en la reacción: $\Delta n = 2 - 1 - 1 = 0$, por lo que $K_p = K_c = 2,18 \times 10^{-3}$

Con los datos que nos dan, el cociente de reacción es: $\frac{0,0040^2}{0,30 \cdot 0,30} = 1,78 \cdot 10^{-4} < K_c$ por lo que como indicamos antes, el equilibrio se desplazará hacia la derecha, para formar mayor cantidad de NO.

C)

	$N_{2(g)} +$	$O_{2(g)} <====>$	$2 NO_{(g)}$
Iniciales	0,3	0,3	0,004
En equilibrio	$0,3 - x$	$0,3 - x$	$0,0040 + 2x$

Siendo " x " el nº de moles/L de N_2 que reaccionan, que será también el de O_2 , y se formarán " $2x$ " moles/L de NO, de acuerdo con la estequiometría de la reacción

Dado que conocemos el valor de la constante de equilibrio, vamos a aplicarsela a las cantidades en equilibrio:

$$K_c = \frac{[NO]^2}{[N_2] \cdot [O_2]}; 2,18 \cdot 10^{-3} = \frac{[0,0040 + 2x]^2}{[0,3 - x] \cdot [0,3 - x]} \quad 2,18 \cdot 10^{-3} = \frac{[0,0040 + 2x]^2}{[0,3 - x]^2}$$

$$\sqrt{2,18 \cdot 10^{-3}} = \frac{[0,0040 + 2x]}{[0,3 - x]} \Rightarrow 0,0467 = \frac{0,0040 + 2x}{0,3 - x}; x = 4,88 \cdot 10^{-3} \text{ y con él, determinamos ya}$$

las concentraciones en equilibrio; $[N_2] = [O_2] = 0,3 - x = 0,3 - 4,88 \cdot 10^{-3} = 0,295 \text{ M}$

$[NO] = 0,0040 + 2 \cdot x = 0,0040 + 2 \cdot 4,88 \cdot 10^{-3} = 0,0138 \text{ M}$

Y la proporción de éste es: % en moles de NO $\frac{0,0138}{0,0138 + 0,295 + 0,295} \cdot 100 = 2,28\% \text{ de NO}$

EQUILIBRIO - B-21 (Ver B-05)

Una mezcla gaseosa, constituida inicialmente por 7,94 mol de hidrógeno y 5,30 mol de vapor de iodo, se calienta a 450 °C con lo que se forman en el equilibrio 9,52 mol de HI. Se pide: (a) Formular la reacción reversible correspondiente a este proceso, señalando como se modificará el estado de equilibrio al aumentar la temperatura y la presión. (b) Calcular la constante de equilibrio. (Datos: $\Delta H = -2,6 \text{ kcal}$)

RESOLUCIÓN:

La reacción que tiene lugar es: $H_2 + I_2 <====> 2 HI$; $\Delta H = -5,2 \text{ Kcal}$

El dato que nos dan para $\Delta H = -2,6 \text{ Kcal/mol}$, dado que en esta reacción se forman 2 moles, deberá ser el doble. De acuerdo con el Principio de Le Chatelier, al aumentar la temperatura se favorecerá la reacción endotérmica, por lo que en este caso, la reacción se desplazará hacia la izquierda

Con los datos del primer proceso podemos calcular el valor de la constante de equilibrio para la reacción dada, los cuales tendremos que utilizarlos en el segundo proceso.

	$H_2 +$	I_2	\rightleftharpoons	$2 HI$	Siendo "x" el nº de moles de H_2 que reaccionan, que serán también las moles de I_2 que reaccionan, y se formarán "2.x" moles de HI, por lo que como se forman 9,52 moles de HI, resultará: $que: x = \frac{9,52}{2} = 4,76$
Inicial	7,94	5,30		---	
En equilibrio	$7,94 - x =$ $7,94 - 4,76 =$ 3,18	$5,30 - x =$ $5,30 - 4,76 =$ 0,54		$2x =$ 9,52	

La constante de equilibrio Kc es: $Kc = \frac{[HI]^2}{[H_2] \cdot [I_2]}$; $Kc = \frac{\left[\frac{9,52}{V}\right]^2}{\left[\frac{3,18}{V}\right] \cdot \left[\frac{0,54}{V}\right]}$; **Kc = 52,78**

EQUILIBRIO - B-22

A 371°C, la acetona y el yodo reaccionan formando el compuesto yodoacetona, según la siguiente reacción:

$CH_3 - COCH_3(g) + I_2(g) \rightleftharpoons CH_3 - COCH_2I(g) + HI(g)$. Una mezcla de acetona y yodo, inicialmente a unas presiones parciales de 276,50 mm Hg y 4,52 mm Hg y se llevaron al equilibrio. Una vez alcanzado éste, las presiones parciales de ambos compuestos fueron de 275,90 y 3,92 mm Hg respectivamente. Calcular el valor de Kp para esta reacción. (Solución: $3,33 \cdot 10^{-4}$)

RESOLUCIÓN

Las cantidades iniciales y finales de yodo y de acetona las calculamos a partir de las presiones parciales que nos dan por medio de la ecuación general de los gases ideales, (P.V = n.R.T), aunque en este caso, como no se conoce el volumen, calcularemos las concentraciones (n/V): $n/V = P/R.T$ y son:

ACETONA: Inicial: $\frac{n}{V} = \frac{276,5}{760.0,082.644} = 6,889 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$; Final: $\frac{n}{V} = \frac{275,9}{760.0,082.644} = 6,874 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$

YODO: Inicial: $\frac{n}{V} = \frac{4,52}{760.0,082.644} = 1,126 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$; Final: $\frac{n}{V} = \frac{3,92}{760.0,082.644} = 9,767 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$

El equilibrio que tiene lugar es:

	$CH_3 - COCH_3(g) +$	$I_2(g)$	\rightleftharpoons	$CH_3 - COCH_2I(g) +$	$HI(g)$
Iniciales	$6,889 \cdot 10^{-3}$	$1,126 \cdot 10^{-4}$		---	---
En equilibrio	$6,874 \cdot 10^{-3}$	$9,767 \cdot 10^{-5}$		x	x

Siendo X = N° de mol/L de acetona que reaccionan. Si inicialmente teníamos $6,889 \cdot 10^{-3}$ y cuando se alcanza el equilibrio nos quedan $6,874 \cdot 10^{-3}$, la cantidad transformada (X) será la diferencia entre ambas, así:
 $X = 6,889 \cdot 10^{-3} - 6,874 \cdot 10^{-3} = 1,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L de acetona transformadas}$, y que serán también el nº de mol/L de yodoacetona y de yoduro de hidrógeno que se forman.

Por tanto, la Constante de equilibrio Kc es: $Kc = \frac{[CH_3 - CO - CH_2I] \cdot [HI]}{[CH_3 - CO - CH_3] \cdot [I_2]}$ donde, al sustituir:

$$Kc = \frac{1,5 \cdot 10^{-5} \cdot 1,5 \cdot 10^{-5}}{6,874 \cdot 10^{-3} \cdot 9,767 \cdot 10^{-5}} = 3,352 \cdot 10^{-4}$$

El valor de Kp lo calculamos teniendo en cuenta la relación entre Kc y Kp : $Kp = Kc \cdot (R.T)^{\Delta n}$, y dado que en este

equilibrio $\Delta n = 1 + 1 - 1 - 1 = 0$, resultará que $K_p = K_c \cdot (R.T)^0$ es decir: **$K_p = K_c = 3,352 \cdot 10^{-4}$**

EQUILIBRIO - B-23

El SO_3 se obtiene por reacción de SO_2 y O_2 . Una mezcla de 0,80 moles de SO_2 y 0,80 moles de O_2 , se introducen en un recipiente vacío de 4 L a la temperatura de 727 °C. Una vez alcanzado el equilibrio un análisis de la mezcla indica que la concentración de SO_3 es 0,17 M. Calcular K_c y K_p a la temperatura de 727 °C.

RESOLUCIÓN

Teniendo en cuenta que el volumen del recipiente es de 4 L, y que la concentración de SO_3 en equilibrio es

0,17 Molar, el número total de moles del mismo es: $0,17 = \frac{n}{4}$; $n = 0,68$ moles de SO_3 en el equilibrio.

De acuerdo con la estequiometría de la reacción, tenemos que:

	$2 SO_{2(g)} +$	$O_{2(g)}$	\rightleftharpoons	$2 SO_{3(g)}$
Inicial	0,80 moles	0,80 mol		---
En equilibrio	$0,80 - 2.X$	$0,80 - X$		$2.X = 0,68$

Siendo $X = N^\circ$ de moles de O_2 que reaccionan, por lo que de acuerdo con la estequiometría para esta reacción, se formarán $2.X$ moles de SO_3 , y ya nos indican que en el equilibrio son 0,68, por lo que: $2.X =$

$$0,68; X = \frac{0,68}{2} \Rightarrow X = 0,34 \text{ moles y por tanto, la composición de la mezcla en el equilibrio es: } SO_2 =$$

$$0,80 - 2 \cdot 0,34 = 0,12 \text{ moles}$$

$$O_2 = 0,80 - 0,34 = 0,46 \text{ moles}$$

$$SO_3 = 0,68 \text{ moles}$$

La expresión de la constante K_c para este equilibrio es: $K_c = \frac{[SO_3]^2}{[SO_2]^2 \cdot [O_2]}$ en la cual sustituimos:

$$K_c = \frac{\left(\frac{0,68}{4}\right)^2}{\left(\frac{0,12}{4}\right)^2 \cdot \left(\frac{0,46}{4}\right)}; K_c = 279,23 \text{ l/mol}$$

Para calcular el valor de K_p acudimos a la relación entre ambas constantes: $K_p = K_c \cdot (R.T)^{\Delta n}$, siendo $T = 727 + 273 = 1000^\circ K$, y $\Delta n =$ Variación del n° de moles en la reacción estequiométrica = $2 - 1 - 2 = -1$; así:

$$K_p = 279,23 \cdot (0,082 \cdot 1000)^{-1}; K_p = 3,41 \text{ atm}^{-1}$$

EQUILIBRIO QUÍMICO B-24

El pentacloruro de fósforo (gas) se disocia en tricloruro de fósforo (gas) y cloro (gas). Sabiendo que la constante de disociación K_c , a 225°C es igual a 0,24 y que la presión total es de 1 atmósfera, calcular:
a) El grado de disociación del pentacloruro de fósforo b) La presión parcial de cada una de las especies en el equilibrio y c) La concentración de las especies que intervienen en el equilibrio.

RESOLUCIÓN

La reacción que tiene lugar es: $P Cl_5 \rightleftharpoons P Cl_3 + Cl_2$

Por lo que si se parte de una determinada cantidad de $P Cl_5$, las cantidades que se formarán de $P Cl_3$ y Cl_2 serán las mismas

$$K_p = K_c \cdot (R.T)^{\Delta n}; K_p = 0,24 \cdot (0,082 \cdot 498)^1 = 9,8$$

Para simplificar los cálculos vamos a suponer que al alcanzarse el equilibrio hay 1 mol en total, por lo que el número de moles de cada uno de los tres gases presentes coincidirán numéricamente con sus fracciones molares, a las que llamaremos:

X: fracción molar y nº de moles en el equilibrio de $P Cl_3$ y Cl_2

Y: fracción molar y nº de moles en el equilibrio de $P Cl_5$

Por tanto, al ser fracciones molares, deben sumar 1: $X + X + Y = 1 \implies 2X + Y = 1$

Por otra parte, las presiones parciales son: $P_i = X_i \cdot P_{TOTAL}$, de manera que tenemos:

$P_{PCl_5} = Y \cdot 1 \text{ atm}$; $P_{PCl_3} = X \cdot 1 \text{ atm}$; $P_{Cl_2} = X \cdot 1 \text{ atm}$ y la constante $K_p = \frac{P_{PCl_3} \cdot P_{Cl_2}}{P_{PCl_5}}$, donde al

sustituir: $9,8 = \frac{X \cdot X}{Y}$ y entre estas dos ecuaciones, se plantea un sistema de ecuaciones y se resuelve:

$$\left. \begin{array}{l} 2X + Y = 1 \\ 9,8 = \frac{X \cdot X}{Y} \end{array} \right\} \begin{array}{l} Y = 1 - 2X ; 9,8(1 - 2X) = X^2 ; X^2 + 19,6X - 9,8 = 0 ; \\ X = 0,488 \text{ moles de } P Cl_3 \text{ y } Cl_2 ; \end{array}$$

$$Y = 1 - 2 \cdot 0,488 = 0,024 \text{ moles de } P Cl_5$$

Si tenemos en cuenta la reacción en equilibrio, y suponemos que había una cantidad inicial "a" de $P Cl_5$

	$P Cl_5 \rightleftharpoons$	$P Cl_3 +$	Cl_2
Cantidades iniciales	"a"	---	---
En equilibrio	$a - X$; $a - 0,488 = 0,024$	$X = 0,488$	$X = 0,488$

Siendo X el nº de moles de $P Cl_5$ que se descomponen, y es también el nº de moles de $P Cl_3$ y de Cl_2 que se forman, y que son 0,488 moles

Y de ahí: $a = 0,024 + 0,488 = 0,512$ moles iniciales de $P Cl_5$

El grado de disociación es: $\alpha = \frac{N^\circ \text{ moles } PCl_5 \text{ disociadas}}{N^\circ \text{ moles iniciales}} = \frac{0,488}{0,512}$; $\alpha = 0,95 = 95\%$

Las presiones parciales son

$$P_{PCl_5} = 0,024 \cdot 1 = 0,024 \text{ atm} ; P_{PCl_3} = 0,488 \cdot 1 = 0,488 \text{ atm} ; P_{Cl_2} = 0,488 \cdot 1 = 0,488 \text{ atm}$$

Para calcular la concentración, utilizamos la ecuación general de los gases ideales:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow P = \frac{n}{V} \cdot R \cdot T \Rightarrow \frac{n}{V} = \frac{P}{R \cdot T}, \text{ que nos dará la Molaridad (Moles/Litro)}$$

$$P Cl_5 : M = \frac{0,024}{0,082498} = 5,87 \cdot 10^{-4} \text{ M/L}$$

$$P Cl_3 = Cl_2 : M = \frac{0,488}{0,082498} = 1,19 \cdot 10^{-2} \text{ M/L}$$

EQUILIBRIOS B-25

En un recipiente de 3,0 L a una temperatura de 450°C, se hacen reaccionar 1 mol de Hidrógeno (gas) y una cantidad desconocida de Yodo, también gas, produciéndose yoduro de hidrógeno. Sabiendo que para ese equilibrio, el valor de K_c a 450°C es 50,9:

- Calcular los moles de yodo necesarios para que a esa temperatura reaccione el 60% del hidrógeno presente
- Indicar, explicando, como se verá afectado el equilibrio, si el volumen del recipiente de reacción se

hace doble

c) Calcule el valor de Kp

RESOLUCIÓN

A) Si se tiene 1 mol de H₂ y nos dicen que reacciona el 60%, la cantidad del mismo que reacciona "x", es el 60% de 1, es decir: x = 0,60, y así, en el equilibrio en el cual se parte de 1 mol de yodo y de "c" moles de Yodo, tendremos:

	H ₂ +	I ₂ <====>	2 HI
Inicial	1 mol	"C" moles	---
En el equilibrio	1 - x = 1 - 0,6 = 0,4 moles	C - X = (C - 0,6) moles	2.x = 2.0.6 = 1,2 moles

Por tanto, al sustituir en la expresión de la Kc: $Kc = \frac{[HI]^2}{[H_2] \cdot [I_2]} \implies 50,9 = \frac{\left(\frac{1,2}{3}\right)^2}{\left(\frac{0,4}{3}\right) \cdot \left(\frac{C-0,6}{3}\right)}$ en la cual al

operar, nos queda: $1,2^2 = 50,9 \cdot 0,4 \cdot (C-0,6)$ De donde: **C = 0,67 moles de I₂ iniciales**

b) Dado que en esta reacción no varía el número de moles al pasar de reactivos a productos, las variaciones del volumen **NO AFECTAN AL EQUILIBRIO**

c) El valor de Kp se calcula a partir de la expresión que nos relaciona Kp con Kc:

$Kp = Kc \cdot (R \cdot T)^{\Delta n}$, y dado que: $\Delta n = 2 - 1 - 1 = 0$ (No varía el n° de moles), tendremos que:

$$Kp = Kc = 50,9$$

EQUILIBRIO B-26

El Ozono (O₃) es un alótropo de oxígeno que se puede obtener en un reactor al someter el oxígeno molecular a una radiación UV de 240 nm. Si la presión inicial de O₂ es 101 kPa a 25°C y al finalizar el proceso la presión en el reactor ha descendido a 95 kPa a la misma temperatura ¿Cual es la composición en volumen del ozono en el reactor?.

RESOLUCIÓN

Podemos resolverlo de dos maneras:

1ª - En este caso, dado que no nos dan el volumen, vamos a trabajar con concentraciones, por lo que en el inicio y en el equilibrio calcularemos el número de moles/litro que hay. (Este procedimiento es equivalente a suponer un volumen de 1 litro) El número de moles/L al inicio y al final del proceso lo determinamos aplicando la

ecuación general de los gases, $P \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow P = \frac{n}{V} \cdot R \cdot T$, Condiciones iniciales (solamente hay O₂): T =

$$25^\circ\text{C} = 298^\circ\text{K}; P = 101\text{kPa} = \frac{101000}{101396} = 0,996 \text{ atm} \quad 0,996 = \frac{n}{V} \cdot 0,082 \cdot 298 \implies [O_2] = 0,0408$$

mol/L de O₂

La reacción que tiene lugar es:

	3 O ₂	<====>	2 O ₃
Inicial	0,0408		---
En equilibrio	0,0408 - x		$\frac{2}{3}x$

Siendo: "a": N° inicial de moles/L de O₂

"x": n° de moles/L de O₂ que reaccionan. Con este valor, el número de moles/L de O₃ que se forman será:

reaccionan será " $\frac{2}{3}x$ "

Cuando se alcanza el equilibrio, el nº de mol/L totales será la suma de los moles/L de O₂ más los mol/L de O₃, que es: $\left(\frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)_{\text{TOTALES}} = (0,0408 - X + \frac{2 \cdot X}{3}) = \frac{0,1224 - 3 \cdot X + 2 \cdot X}{3} = \frac{0,1224 - X}{3}$

aplicando otra vez la ecuación general de los gases, teniendo en cuenta que la temperatura es la misma (25°C = 298 K) y que la presión es: $P = 95 \text{ kPa} = \frac{95000}{101396} = 0,937 \text{ atm}$

$$0,937 = \left(\frac{0,1224 - x}{3}\right) \cdot 0,082 \cdot 298, \text{ de donde}$$

x = 7,365 · 10⁻³ mol/L de O₂ que reaccionan

Por tanto, las concentraciones en el equilibrio son:

$$[\text{O}_2] = 0,0408 - 7,365 \cdot 10^{-3} = \mathbf{0,0334 \text{ Molar en O}_2}$$

$$[\text{O}_3] = \frac{2}{3} \cdot 7,365 \cdot 10^{-3} = \mathbf{4,91 \cdot 10^{-3} \text{ Molar en O}_3}$$

$$\text{La fracción molar de O}_3 \text{ es} = \frac{4,91 \cdot 10^{-3}}{0,0334 + 4,91 \cdot 10^{-3}} = \mathbf{0,128 \text{ (equivale al 12,8%)}}$$

2ª forma: en esta caso vamos a trabajar con moles, en lugar de mol/L

La reacción que tiene lugar es:

	3 O₂	<====>	2 O₃
Inicial	a		---
En equilibrio	a - 3x		2 · x

Siendo: "a": Nº inicial de moles de O₂

"2 · x": nº de moles de O₃ formadas. Con este valor, el número de moles de O₂ que reaccionan será "3 · x"

El número de moles al inicio y al final del proceso lo determinamos aplicando la ecuación general de los gases, pero dado que no conocemos el volumen, el número de moles de cada uno podemos dejarlo en función del volumen y de la temperatura (no necesitamos utilizar su valor):

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow n = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} = P \cdot \frac{V}{R \cdot T}, \text{ teniendo en cuenta, además, que la Presión ha de expresarse}$$

en atmósferas, y que 1 atm = 101400 Pa, aunque, como veremos, pueden realizarse los cálculos en kPa, ya que el factor de conversión se va a anular

$$\text{Inicial: } P_{\text{inicial}} = 101 \text{ kPa} = \frac{101000}{101400} \text{ atm}; \text{ Nº de moles de O}_2: \mathbf{a} = \frac{101000}{101400} \cdot \frac{V}{R \cdot T}; \mathbf{a} = 101000 \cdot \frac{V}{101400 \cdot R \cdot T}$$

$$\text{Nº total de moles final} = \text{Nº moles de O}_2 + \text{Nº de moles de O}_3 \quad \mathbf{a - 3x + 2x = a - x}$$

$$\text{Final: } P_{\text{FINAL}} = 95 \text{ kPa} = \frac{95000}{101400} \text{ atm}; \mathbf{a - x} = \frac{95000}{101400} \cdot \frac{V}{R \cdot T}; \mathbf{a - x} = 95000 \cdot \frac{V}{101400 \cdot R \cdot T}$$

$$\text{y a partir de ambas, determinamos el valor de } \mathbf{x}: 101000 \cdot \frac{V}{101400 \cdot R \cdot T} - \mathbf{x} = 95000 \cdot \frac{V}{101400 \cdot R \cdot T}, \text{ de}$$

donde: $x = 6000 \cdot \frac{V}{101400 \cdot R \cdot T}$

La composición en volumen es igual que la composición en moles, por lo que vamos a determinar la fracción molar, que lo será también en volumen:

FRACCIÓN MOLAR: $X_{\text{OZONO}} = \frac{N^\circ \text{ moles } O_3}{N^\circ \text{ total moles}}$; $X_{\text{OZONO}} = \frac{2 \cdot x}{a - x} = \frac{2 \cdot 6000 \cdot \frac{V}{101400 \cdot R \cdot T}}{95000 \cdot \frac{V}{101400 \cdot R \cdot T}} = \frac{2 \cdot 6000}{95000}$, y así:

$X_{\text{OZONO}} = 0,126 \implies 12,6\%$

EQUILIBRIO B-27

En un recipiente cerrado a una temperatura de 250°C el pentacloruro de fósforo (g) se disocia en tricloruro de fósforo (g) y cloro (g). Si a la presión de 1 atm se ha disociado el 70% del pentacloruro de fósforo, calcular:

- El valor de Kc y de Kp
- El tanto por ciento disociado se la presión es de 3 atm
- Si una vez alcanzado el equilibrio a la presión de 3 atm se introduce 1 mol adicional de cloro, la cantidad de pentacloruro sin reaccionar ¿será mayor o menor?. ¿Necesitaría algún dato adicional para calcular dicha cantidad? Razone sus respuestas

RESOLUCIÓN

En este caso, al no ofrecernos dato alguno sobre el volumen del recipiente y teniendo en cuenta que al modificarse la presión total también lo hará el volumen, vamos a utilizar la expresión de la constante de equilibrio Kx, teniendo en cuenta que el valor de esta constante depende, además de la temperatura, de la composición de la mezcla en equilibrio, por lo que su valor no será el mismo cuando se modifique el número de moles de las especies presentes, mientras que los valores de las otras dos constantes: Kc y Kp dependen exclusivamente de la temperatura, por lo que no sufrirán modificación alguna aunque cambie la composición en equilibrio.

Si partimos de un mol inicial de PCl₅ y está disociado en un 70%, cuando se alcance el equilibrio quedará (1 - 0,7) = 0,3 moles de PCl₅, habiéndose formado 0,7 moles de PCl₃ y 0,7 moles de Cl₂

	PCl ₅	<====>	PCl ₃ +	Cl ₂	Nº total de moles:
Inicial	1		---	---	n = 0,3 + 0,7 + 0,7 = 1,7 moles
En equilibrio	1-0,7= 0,3 mol		0,7mol	0,7mol	

Vamos a determinar el valor de Kx, y, a partir de él, sacaremos después Kc y Kp:

$$K_x = \frac{X_{\text{PCl}_3} \cdot X_{\text{Cl}_2}}{X_{\text{PCl}_5}}; K_x = \frac{\frac{0,7}{1,7} \cdot \frac{0,7}{1,7}}{\frac{0,3}{1,7}}; K_x = 0,96. \text{ (Para estas condiciones de equilibrio a 1 atm) Los valores}$$

de las otras dos constantes de equilibrio se determinan partiendo de las expresiones que nos relacionan estas constantes, teniendo en cuenta que para este equilibrio, la variación del número de moles según la estequiometría de la reacción, es: $\Delta n = 1 + 1 - 1 = 1$ y así:

$$K_p = K_x \cdot (P)^{\Delta n} \implies K_p = 0,96 \cdot 1^1; K_p = 0,96 \text{ atm}$$

$$K_c = K_x \left(\frac{P}{R \cdot T} \right)^{\Delta n} \implies K_c = 0,96 \cdot \left(\frac{1}{0,082 \cdot 523} \right)^1; K_c = 0,022 \text{ mol/L}$$

b) Si ahora se modifica la presión total, el equilibrio se desplazará hacia aquel miembro en el cual existan menos número de moles de gas, es decir, hacia la izquierda, por lo que el valor de la constante K_x también se modificará, no así los valores de K_p y de K_c , por lo que partiendo de estos, volveremos a calcular el valor de K_x para las nuevas condiciones ($P = 3 \text{ atm}$):

$$K_p = K_x \cdot (P)^{\Delta n} \Rightarrow 0,96 = K_x \cdot 3; \quad K_x = \frac{0,96}{3}; \quad K_x = 0,32 \quad (\text{Para estas condiciones de equilibrio a } 3 \text{ atm})$$

Y volvemos a suponer que partimos de 1 mol inicial de P Cl_5 , del cual se disociarán x moles, por lo que cuando se vuelva a alcanzar el equilibrio quedará $(1 - x)$ moles de P Cl_5 , habiéndose formado x moles de P Cl_3 y x moles de Cl_2

	P Cl_5	\rightleftharpoons	$\text{P Cl}_3 +$	Cl_2	Nº total de moles:
Inicial	1		---	---	$n = 1 - x + x + x = 1 + x$ moles
En equilibrio	$(1-x)$ mol		x mol	x mol	

Vamos a partir de la expresión de la constante K_x , cuyo nuevo valor ya conocemos, para calcular el valor de x :

$$K_x = \frac{X_{\text{PCl}_3} \cdot X_{\text{Cl}_2}}{X_{\text{PCl}_5}}; \quad 0,32 = \frac{\frac{x}{1+x} \cdot \frac{x}{1+x}}{\frac{1-x}{1+x}}; \quad 0,32 = \frac{x^2}{(1+x)(1-x)}; \quad x = 0,492 \Rightarrow 49,2\%, \text{ que es}$$

el grado de disociación a esta nueva presión.

c) Si ahora introducimos 1 mol adicional de Cl_2 , el equilibrio se desplazará hacia la izquierda de acuerdo con el principio de Le Chatelier, modificándose tanto la presión total como la composición en el equilibrio, por lo que aumentará la cantidad de P Cl_5 presenta (es decir estará menos disociado), pero no podremos determinar cuanto ya que desconocemos tanto el volumen del recipiente como la presión total final.

EQUILIBRIO B-28

La constante de equilibrio K_c para la reacción $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2 \text{HI}$, vale 55,3 a 700°K . Se mezclan en un recipiente cerrado a dicha temperatura, a las presiones iniciales siguientes: $\text{HI} = 0,70 \text{ atm}$, $\text{H}_2 = 0,02 \text{ atm}$ y $\text{I}_2 = 0,02 \text{ atm}$. Calcular la composición y las presiones parciales en el equilibrio

RESOLUCIÓN

En el equilibrio que nos dan: $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2 \text{HI}$ no hay variación del número de moles, por lo que:

$$K_p = K_c \cdot (R.T)^{\Delta n}; \quad \text{donde } \Delta n = 2 - 1 - 1 = 0, \text{ y así: } K_p = K_c \cdot (R.T)^0 \quad K_p = K_c$$

Por ello, podemos utilizar directamente las presiones parciales para realizar los cálculos, ya que, si aplicamos la ecuación general de los gases a cada una de las sustancias que intervienen, la concentración de cada una de ellas

en Mol/L es: $P \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow \left(\frac{n_i}{V}\right) = \frac{P_i}{R \cdot T}$, y así:

$$K_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]}; \quad K_c = \frac{\left(\frac{P_{\text{HI}}}{R \cdot T}\right)^2}{\left(\frac{P_{\text{H}_2}}{R \cdot T}\right) \cdot \left(\frac{P_{\text{I}_2}}{R \cdot T}\right)}; \quad K_c = \frac{P_{\text{HI}}^2}{(R \cdot T)^2} \cdot \frac{R \cdot T \cdot R \cdot T}{P_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{I}_2}}; \quad K_c = \frac{P_{\text{HI}}^2}{P_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{I}_2}}$$

En este caso vamos a operar con las presiones parciales directamente:

	$\text{H}_2 +$	I_2	\rightleftharpoons	2HI	Siendo:
					$x = \text{Atm que disminuye la presión del } \text{H}_2$

Inicial	0,02	0,02		0,70	
En equilibrio	0,02 + x	0,02 + x		0,70 - 2.x	

Aplicando la expresión de la constante: $55,3 = \frac{(0,70 - 2x)^2}{(0,02 + x) \cdot (0,02 + x)}$; $55,3 = \frac{(0,70 - 2x)^2}{(0,02 + x)^2}$ podemos

simplificar la expresión haciendo la raíz cuadrada de toda ella:

$$\sqrt{55,3} = \frac{(0,70 - 2x)}{(0,02 + x)}; \sqrt{55,3} = \frac{\sqrt{(0,70 - 2x)^2}}{\sqrt{(0,02 + x)^2}}; 7,436 = \frac{0,70 - 2x}{0,02 + x} \text{ de donde: } x = 0,0583 \text{ atm}$$

Por tanto las presiones parciales en el equilibrio serán:

$$P_{H_2} = P_{I_2} = 0,02 + 0,0583 = 0,0783 \text{ atm}$$

$$P_{HI} = 0,70 - 2 \cdot 0,0583 = 0,583 \text{ atm}$$

Para calcular las concentraciones o composición en equilibrio, le aplicamos la ecuación general de los gases a estas presiones parciales, de la misma forma que vimos antes:

$$P.V = n.R.T \Rightarrow \left(\frac{n_i}{V}\right) = \frac{P_i}{R.T}; [H_2] = [I_2] = \frac{0,0783}{0,082.700} = 1,36.10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$[HI] = \frac{0,583}{0,082.700} = 0,010 \text{ mol/L}$$

EQUILIBRIO - B-29

Se introducen en un recipiente de 1 litro de capacidad 0,030 moles de tetraóxido de dinitrógeno. Se calienta a 45°C con lo que la presión total se eleva a 1,50 atm ya que se produce la disociación del tetraóxido de dinitrógeno en dióxido de nitrógeno.

Determinar los valores de las constantes de equilibrio Kp y Kc. así como el grado de disociación.

RESOLUCIÓN:

La cantidad inicial que ponemos de N₂O₄ nos la dan y son 0,030 moles, por lo que el equilibrio nos queda:

	N ₂ O ₄	<====>	2 N O ₂
INICIAL	0,030		----
EN EQUILIBRIO	0,030 - X		2.X

Siendo "X" el número de moles de N₂O₄ que se disocian; por lo que se formarán 2.X moles de N O₂

Dado que conocemos la presión total en el equilibrio, podremos calcular el número total de moles de gas en el equilibrio aplicando la ecuación general de los gases, aunque este número total de moles es también igual a: n_{TOTAL} = 0,030 - X + 2.X = 0,030 + X

y así: $1,5.1 = (0,030 + X).0,082.318 \Rightarrow X = 0,0275$ moles de N₂O₄ que se disocian

por lo que el número de moles de cada especie presentes en el equilibrio son:

N₂O₄ : 0,030 - X = 0,030 - 0,0275 = 0,0025 moles de N₂O₄ en el equilibrio

$N O_2 : 2.X = 2.0,0275 = 0,055$ moles de $N O_2$ en el equilibrio

La constante de equilibrio es: $K_c = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]}$; $K_c = \frac{\left[\frac{0,055}{1}\right]^2}{\left[\frac{0,025}{1}\right]}$; **$K_c = 1,21$**

El valor de K_p lo obtenemos a partir de la fórmula que nos da la relación entre ambas constantes:

$K_p = K_c(R.T)^{\Delta n} \implies K_p = 1,21.(0,082.318)^1$; **$K_p = 31,55$**

y el grado de disociación se calcula teniendo en cuenta que de la cantidad inicial de N_2O_4 (0,030 moles) se han disociado 0,0275 moles:

$$\left. \begin{array}{l} 0,030 \text{ moles } N_2O_4 \text{ --- } 0,0275 \text{ moles disociadas} \\ 1 \text{ mol --- } \alpha \end{array} \right\} \alpha = 0,917 (91,7\%)$$

EQUILIBRIO B-30

Al calentar 2,450 g de pentacloruro de fósforo, PCl_5 en un recipiente de 500 mL a 600 K se establece el siguiente equilibrio con $K_p = 11,5$: $P Cl_{5(g)} \rightleftharpoons P Cl_{3(g)} + Cl_{2(g)}$

Se pide:

- 1- La presión inicial de $P Cl_5$
- 2- La presión parcial de $P Cl_5$ en el equilibrio
- 3- La presión total de la mezcla en equilibrio
- 4- El grado de disociación de $P Cl_5$ en el equilibrio

Datos: Masas atómicas de P y Cl, 30,97 y 35,45 g/mol respectivamente

RESOLUCIÓN

Si tenemos en cuenta la reacción en equilibrio, y expresamos la cantidad inicial de $P Cl_5$ en moles:

$n = \frac{2,450}{208,22} = 0,0118$ moles iniciales de $P Cl_5$, los cuales se encuentran en ese recipiente de 0,5 L a 600°K, y

la presión que ejercen se determina a partir de la ecuación general de los gases: $P.V = n.R.T$;

$P.0,5 = 0,0118.0,082.600$; **$P = 1,16 \text{ atm}$**

	$P Cl_5$	\rightleftharpoons	$P Cl_3 +$	Cl_2	$K_c = \frac{[PCl_3].[Cl_2]}{[PCl_5]}$
Cantidades iniciales	0,0118		---	---	
En equilibrio	0,0118 - X;		X	X	

Siendo "X" el nº de moles de $P Cl_5$ que se descomponen, y que de acuerdo con la estequiometría de la reacción es también el nº de moles de $P Cl_3$ y de Cl_2 que se forman .

El valor de K_c se determina a partir de la relación entre las constantes K_c y K_p , y que es:

$K_p = K_c.(R.T)^{\Delta n} : 11,5 = K_c.(0,082.600)^1$; $K_c = \frac{11,5}{0,082.600} = 0,234$

Sustituyendo ahora en la expresión de K_c : $0,234 = \frac{\left[\frac{x}{0,5}\right]\left[\frac{x}{0,5}\right]}{\left[\frac{0,0118-x}{0,5}\right]}$; $0,234 = \frac{x^2}{0,5(0,0118-x)}$

$x^2 + 0,117.x - 0,00138 = 0$; de donde: **$x = 0,0108$ moles de $P Cl_5$ disociados**, por lo que la composición y las presiones parciales en el equilibrio serán:

$$P_{\text{Cl}_5} = 0,0118 - 0,0108 = 0,0010 \text{ moles} \implies P_{0,5} = 0,0010 \cdot 0,082 \cdot 600 ; P_{\text{PCl}_5} = 0,0984 \text{ atm}$$

$$P_{\text{Cl}_3} = P_{\text{Cl}_2} = 0,0108 \text{ moles} \implies P_{0,5} = 0,0108 \cdot 0,082 \cdot 600 ; P_{\text{PCl}_5} = P_{\text{Cl}_2} = 1,063 \text{ atm}$$

$$\text{Y así, la presión total será: } P_T = P_{\text{PCl}_5} + P_{\text{PCl}_3} + P_{\text{Cl}_2} = 0,0984 + 1,063 + 1,063 = 2,224 \text{ atm}$$

$$\text{El grado de disociación será: } \alpha = \frac{0,0108}{0,0118} = 0,915 = 91,5\%$$

EQUILIBRIO B-31

a. La reacción $\text{N}_2\text{O}_{4(g)} \rightleftharpoons 2 \text{NO}_{2(g)}$ transcurre a 150°C con una $K_c = 3,20$.

¿Cuál debe ser el volumen del reactor en la que se realiza la reacción para que estén en equilibrio 1 mol de $\text{N}_2\text{O}_{4(g)}$ con 2 moles de $\text{NO}_{2(g)}$?

b. Responda, razonadamente, si la siguiente proposición es cierta o falsa: "Un cambio de presión en cualquier reacción química en equilibrio modifica siempre las concentraciones de los componentes"

RESOLUCIÓN

La expresión de la constante de equilibrio K_c para la reacción propuesta :

$$\text{N}_2\text{O}_{4(g)} \rightleftharpoons 2 \text{NO}_{2(g)}, \text{ es: } K_c = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} ; \text{ en la cual conocemos tanto los moles de todas las}$$

sustancias que intervienen como el valor de la propia K_c , y al sustituir, nos queda:

$$3,20 = \frac{\left(\frac{2}{V}\right)^2}{\left(\frac{1}{V}\right)} ; 3,20 = \frac{4}{V} \Rightarrow V = \frac{4}{3,20} ; \mathbf{V=1,25 \text{ litros}}$$

La Ley de Le Chatelier nos permite predecir los cambios que experimenta un equilibrio cuando se modifica alguna de las condiciones, pues nos dice que "Si en un sistema en equilibrio se modifica alguna de las condiciones, éste se desplazará en el sentido en el cual se contrarreste la modificación introducida"

"Si se aumenta la presión de un sistema en equilibrio, éste se desplazará hacia el miembro en el cual haya menos moles de gas", ya que si disminuye el n° de moles de gas, lo hace también el volumen y ello compensará los aumentos de presión (Ley de Boyle: $P \cdot V = P' \cdot V'$).

Por tanto, las variaciones de presión modificará las concentraciones de los componentes "si hay variación del n° total de moles de gas" pero no la modificará si el n° de moles de gas en reactivos y productos es el mismo.

EQUILIBRIO B-32

En un reactor de una planta piloto se dispone de una mezcla de gases en equilibrio formada por 2 moles de pentacloruro de fósforo, 1 mol de tricloruro de fósforo y 1 mol de cloro a 10°C y 5 atm. Calcular el volumen del reactor y la K , y K_p en el equilibrio. Posteriormente se añade una cantidad desconocida de cloro, de tal forma que la temperatura y presión permanecen constantes, mientras que su volumen aumenta hasta el doble del inicial. Calcular los moles de cloro añadidos.

Datos: $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L/mol} \cdot \text{K}$

RESOLUCIÓN

Con los datos que nos dan, se determina el volumen del reactor aplicando la ecuación general de los gases ideales al n° total de moles

$$\text{N}^\circ \text{ total de moles} = 2 + 1 + 1 = 4 \text{ moles en el equilibrio: } P \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow 5 \cdot V = 4 \cdot 0,082 \cdot 283 ; \mathbf{V_{TOTAL} = 18,565 \text{ L}}$$

El proceso en equilibrio es:

P Cl ₅	<====>	P Cl ₃ +	Cl ₂	$K_c = \frac{[PCl_3] \cdot [Cl_2]}{[PCl_5]}$
2 mol		1 mol	1 mol	

donde al sustituir: $K_c = \frac{\left(\frac{1}{18,565}\right) \cdot \left(\frac{1}{18,565}\right)}{\left(\frac{2}{18,565}\right)}$; **K_c = 0,027**

El valor de K_p se obtiene de la relación entre ambas constantes:

$$K_p = K_c \cdot (R.T)^{\Delta n} \implies K_p = 0,027 \cdot (0,082 \cdot 283)^{1+1-1}; \mathbf{K_p = 0,625}$$

Si ahora introducimos una cantidad de cloro tal que se duplique el volumen (V = 2.18,565 L) sin que cambien ni Presión ni temperatura, el n° total de moles en el equilibrio se calcula también con la ecuación general de los gases: P.V = n.R.T => 5.(2.18,565) = n.0,082.283 ; **n_{TOTAL} = 8,00 moles**

Ahora se establece un nuevo equilibrio en el cual hemos añadido "c" moles de cloro a las que había inicialmente, con lo cual se desplazará hacia la izquierda, "desapareciendo" "x" moles de Cloro y de P Cl₃ y formándose "x" moles de P Cl₅:

En el nuevo equilibrio las cantidades iniciales y las que quedan al restablecerse el equilibrio serán: :

	P Cl ₅	<====>	P Cl ₃ +	Cl ₂	$K_c = \frac{[PCl_3] \cdot [Cl_2]}{[PCl_5]}$
Inicial	2 mol		1 mol	(1+c) mol	
En equil.	2+x		1 - x	1+c-x	

donde el n° total de moles es : (2+x) + (1-x) + (1+c-x) = 8; 4 + c - x = 8 , donde deducimos que: **(c-x) = 4**

al sustituir ahora en la expresión de la constante de equilibrio:

$$0,027 = \frac{\left(\frac{1-x}{2.18,565}\right) \cdot \left(\frac{1+c-x}{2.18,565}\right)}{\left(\frac{2+x}{2.18,565}\right)}$$

sustituyendo y simplificando $0,027 = \frac{(1-x)(1+4)}{2.18,565 \cdot (2+x)}$, de donde:

$$2 + x = 5 - 5x ; \mathbf{x = 0,50}$$
, y de ahí: (C - x) = 4 ; C = 4 + x = 4 + 0,50 ;

C = 4,50 moles de Cl₂ añadidas

EQUILIBRIOS B-33

Un recipiente de volumen V L, que está a 266°C y a 3 atm de presión, contiene una mezcla de gases en equilibrio que se compone de 2 moles de pentacloruro de fósforo, 2 moles de tricloruro de fósforo y 2 moles de cloro. Posteriormente se introduce una cierta cantidad de cloro, manteniendo constantes la presión y la temperatura, hasta que el volumen de equilibrio es 2V L. Se desea saber:

- El volumen V del recipiente.
- El valor de las constantes K_c y K_p en el equilibrio.
- El número de moles de cloro añadidos.

RESOLUCIÓN

A) El volumen inicial del recipiente se calcula aplicando la ecuación general de los gases al número total de moles que tenemos:

$$P.V = n.R.T ; 3.V = (2+2+2) \cdot 0,082 \cdot (273+266) ; \mathbf{V = 88,40 \text{ Litros}}$$

B) Las constantes de equilibrio las determinamos a partir de la reacción de equilibrio

	$P Cl_5$	\rightleftharpoons	$P Cl_3 +$	Cl_2
Moles en equilibrio	2		2	2

La expresión de la constante Kc es: $Kc = \frac{[PCl_3] \cdot [Cl_2]}{[PCl_5]}$, la cual aplicada a las cantidades que tenemos:

$$Kc = \frac{\frac{2}{88,40} \cdot \frac{2}{88,40}}{\frac{2}{88,40}}; \mathbf{Kc = 0,0226}$$

la Kp, la calculamos partiendo de la expresión que nos relaciona los valores de ambas constantes: $Kp = Kc \cdot (R \cdot T)^{\Delta n}$; $Kp = 0,0226 \cdot (0,082539)^{1+1-1}$; $\mathbf{Kp = 1,00}$

Cuando se introduce más cloro, el equilibrio se desplazará hacia la izquierda hasta que se vuelva a restablecer el equilibrio,

	$P Cl_5$	\rightleftharpoons	$P Cl_3 +$	Cl_2	Siendo: n = N° moles de Cl introducidas x = N° moles de Cloro que reaccionan
Moles iniciales	2		2	2+n	
Moles en equilibrio	2+x		2-x	2+n-x	

La constante de equilibrio, si tenemos en cuenta que el volumen se duplica: $V = 2 \cdot Vi = 2 \cdot 88,40 = 176,8$ L, es

$$0,0226 = \frac{\frac{2-x}{176,8} \cdot \frac{2+n-x}{176,8}}{\frac{2+x}{176,8}}$$

Y además, teniendo en cuenta que conocemos las condiciones de P y T, además del volumen, podemos aplicarle la ecuación general de los gases para determinar el n° total de moles:

$$P \cdot V = n_{TOTAL} \cdot R \cdot T \Rightarrow 3 \cdot 176,8 = (2+x + 2-x + 2+n-x) \cdot 0,082 \cdot 539; \mathbf{6 + n - x = \frac{3 \cdot 176,8}{0,082 \cdot 539}; 6+n-x = 12}$$

por lo que podemos resolver el sistema de ecuaciones para determinar "n" y "x":

$$\left. \begin{aligned} 0,0226 &= \frac{\frac{2-x}{176,8} \cdot \frac{2+n-x}{176,8}}{\frac{2+x}{176,8}} \\ 6 + n - x &= 12 \end{aligned} \right\} \Rightarrow \left. \begin{aligned} 0,0226 &= \frac{(2-x) \cdot (2+n-x)}{176,8 \cdot (2+x)} \\ n &= 6 + x \end{aligned} \right\} 0,0226 = \frac{(2-x) \cdot (2+6+x-x)}{176,8 \cdot (2+x)} \text{ y de}$$

ahí: $0,0226 \cdot 176,8 \cdot (2+x) = (2-x) \cdot 8 \Rightarrow 8 - 4 \cdot x = 16 - 8x$ de donde : $\mathbf{x = 2 \text{ moles de } Cl_2 \text{ que reaccionan}}$

por lo que el número de moles de cloro añadidos es : $n = 6 + x = 6 + 2 = \mathbf{8 \text{ moles de } Cl_2 \text{ añadidos}}$

EQUILIBRIO B-34

En una experiencia para optimizar el proceso de oxidación del SO_2 a SO_3 en la obtención de ácido sulfúrico. Se colocan en un recipiente de 5 L de capacidad en el que previamente se hace el vacío, 1 mol de SO_2 y 1 mol de O_2 a la temperatura de $727^\circ C$ y se deja que se produzca la reacción hasta que el sistema alcance el equilibrio. En ese momento la concentración de SO_3 es 0,168M. Se pide: a) Escribir ajustada la reacción que se produce b) Calcular los valores de las constantes Kc y la Kp a $727^\circ C$, c) La presión final y las presiones parciales en el recipiente. DATOS: $R = 0,082 \text{ atm} \cdot L / K \cdot mol$
RESOLUCIÓN

Teniendo en cuenta que el volumen del recipiente es de 5 L, y que la concentración de SO_3 en equilibrio es 0,168

Molar, el número total de moles del mismo es: $0,168 = \frac{n}{5}$; $n = 0,84$ moles de SO_3 en el equilibrio.

De acuerdo con la estequiometría de la reacción, tenemos que:

	$2 \text{SO}_{2(g)} +$	$\text{O}_{2(g)}$	\rightleftharpoons	$2 \text{SO}_{3(g)}$
Inicial	1 mol	1 mol		---
En equilibrio	$1 - 2.X$	$1 - X$		$2.X = 0,84$

Siendo $X = \text{N}^\circ$ de moles de O_2 que reaccionan, por lo que de acuerdo con la estequiometría para esta reacción, se formarán $2.X$ moles de SO_3 , y ya nos indican que en el equilibrio son 0,84, por lo que: $2.X = 0,84$; $X =$

$\frac{0,84}{2} \Rightarrow X = 0,42$ moles y por tanto, la composición de la mezcla en el equilibrio es:

$$\text{SO}_2 = 1 - 2 \cdot 0,42 = 0,16 \text{ moles}$$

$$\text{O}_2 = 1 - 0,42 = 0,58 \text{ moles}$$

$$\text{SO}_3 = 0,84 \text{ moles}$$

La expresión de la constante K_c para este equilibrio es: $K_c = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2 \cdot [\text{O}_2]}$ en la cual sustituimos:

$$K_c = \frac{\left(\frac{0,84}{5}\right)^2}{\left(\frac{0,16}{5}\right)^2 \cdot \left(\frac{0,58}{5}\right)}; K_c = 237,61 \text{ l/mol}$$

Para calcular el valor de K_p acudimos a la relación entre ambas constantes:

$K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n}$, siendo $T = 27 + 273 = 300^\circ\text{K}$, y $\Delta n = \text{Variación del n}^\circ \text{ de moles en la reacción estequiométrica} = 2 - 1 - 2 = -1$; así:

$$K_p = 237,61 \cdot (0,082 \cdot 300)^{-1}; K_p = 290 \text{ atm}^{-1}$$

Para calcular las presiones parciales, le aplicamos la ecuación general de los gases a cada uno de los tres gases:

$$- \text{SO}_2: \text{ Hay } 0,16 \text{ moles: } P_{\text{SO}_2} \cdot 5 = 0,16 \cdot 0,082 \cdot 300; P_{\text{SO}_2} = 2,62 \text{ atm}$$

$$- \text{O}_2: \text{ Hay } 0,58 \text{ moles: } P_{\text{O}_2} \cdot 5 = 0,58 \cdot 0,082 \cdot 300; P_{\text{O}_2} = 9,51 \text{ atm}$$

$$- \text{SO}_3: \text{ Hay } 0,84 \text{ moles: } P_{\text{SO}_3} \cdot 5 = 0,84 \cdot 0,082 \cdot 300; P_{\text{SO}_3} = 13,78 \text{ atm}$$

La presión total será la suma de las tres presiones parciales:

$$P_t = P_{\text{SO}_2} + P_{\text{O}_2} + P_{\text{SO}_3} = 2,62 + 9,51 + 13,78 = 25,91 \text{ atm}$$

Grupo C: EQUILIBRIOS HETEROGÉNEOS

EQUILIBRIOS- C01

A 188,2°C la presión de disociación del Ag_2O es de 717 mm. Calcular la cantidad de óxido de plata que podrá descomponerse al calentarlo a dicha temperatura en un recipiente de 375 cm³ de capacidad, en el que se ha eliminado previamente el aire.

RESOLUCIÓN:

El equilibrio de disociación del óxido de plata es: $2 \text{Ag}_2\text{O}_{(s)} \rightleftharpoons 4 \text{Ag}_{(s)} + \text{O}_{2(g)}$

Donde vemos que se trata de un equilibrio heterogéneo, por lo que, para este, la expresión de Kp es:

$K_p = P_{\text{O}_2} = 717 \text{ mm Hg}$ De manera que para determinar la cantidad de Oxígeno que hay en el

equilibrio podemos calcularla aplicándole la ecuación general de los gases ya que la presión de disociación, que es la Kp, es también la presión parcial del oxígeno. Así, nos quedará:

$$\frac{717}{760} \cdot 0,375 = n_{\text{O}_2} \cdot 0,082.461,2 ; n_{\text{O}_2} = 9,35 \cdot 10^{-3} \text{ moles de O}_2$$

Y, de acuerdo con la estequiometría de la reacción, tendremos:

$$\left. \begin{array}{l} 2 \text{ moles de Ag}_2\text{O} \text{ ----- } 1 \text{ mol de O}_2 \\ X \text{ moles de Ag}_2\text{O} \text{ --- } 9,35 \cdot 10^{-3} \text{ moles de O}_2 \end{array} \right\} X = 0,0187 \text{ moles de Ag}_2\text{O} = 0,0187 \cdot 231,8 = 4,33 \text{ g de Ag}_2\text{O}$$

EQUILIBRIO - PRB C02

En un recipiente de 2 litros de capacidad que contiene amoníaco gas a una presión de 0,5 atm y una temperatura de 32°C se introducen 5,1 gramos de hidrogenosulfuro de amonio sólido.

Determinar el valor de la constante Kc para este equilibrio, así como la composición en el equilibrio y las presiones parciales de todos los gases, teniendo en cuenta que Kp = 0,11 para el equilibrio:



RESOLUCIÓN

Se calcula el número de moles de cada reactivo que tenemos inicialmente, en el caso del amoníaco mediante la ecuación general de los gases ideales, y en el caso del hidrogenosulfuro de amonio partiendo de su peso molecular:

NH_3 : $P \cdot V = n \cdot R \cdot T$: $0,5 \cdot 2 = n \cdot 0,082 \cdot 305$; $n = 0,040$ moles de amoníaco gas existentes en el recipiente

NH_4HS : $n = \frac{5,1}{51} = 0,10$ moles de NH_4HS . De todas maneras, teniendo en cuenta que se trata de un

equilibrio heterogéneo, las cantidades de este compuesto no intervienen en la expresión de la constante de equilibrio, por lo que únicamente son necesarias para tener en cuenta que no se pueden descomponer más de 0,1 moles, que son las que introducimos en el recipiente.

El equilibrio que tiene lugar es:

	$\text{NH}_4\text{HS}_{(sólido)}$	\rightleftharpoons	$\text{NH}_3_{(gas)}$	+	$\text{H}_2\text{S}_{(gas)}$
Cantidades iniciales	0,10 moles		0,040 moles	----	
Cant. en el equilibrio	(0,10 - X) moles		(0,040 + X) moles		X moles

Siendo X = nº de moles de NH_4HS que se descomponen, las cuales, dada la estequiometría del equilibrio son también el nº de moles de NH_3 y de H_2S que se forman.

Para poder determinar la composición en el equilibrio, necesitamos calcular el valor de Kc, el cual determinamos partiendo del valor de Kp mediante la relación existente entre ambas constantes, teniendo en cuenta que dado

que en el valor de la constante de equilibrio solamente intervienen las sustancias gaseosas, la variación del número de moles en el transcurso de esta reacción estequiométrica es: $\Delta u = 1 + 1 - 0 = 2$

$$K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta v} \implies K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{1+1} \implies 0,11 = K_c \cdot (0,082 \cdot 305)^2; K_c = \frac{0,11}{(0,082 \cdot 305)^2};$$

$$K_c = 1,76 \cdot 10^{-4}$$

Con el valor de esta constante K_c ya podemos determinar la composición en el equilibrio sin más que utilizar la expresión que nos da esta constante:

$$K_c = [\text{NH}_3][\text{H}_2\text{S}]; 1,76 \cdot 10^{-4} = \frac{0,040+x}{2} \cdot \frac{x}{2} \text{ de donde se obtiene una ecuación de segundo grado, que}$$

se resuelve: $x^2 + 0,040 \cdot x - 7 \cdot 10^{-4} = 0$; y obtenemos:

$x = 0,0132$ moles de NH_4HS que se descomponen y de NH_3 y de H_2S que se forman.

Por tanto, la composición en el equilibrio es:

NH_4HS : permanece en estado sólido, y quedan: $0,1 - 0,0132 = 0,0868$ moles

NH_3 : tendremos: $0,040 - 0,0132 = 0,0532$ moles,

y su presión parcial, que calculamos mediante la ecuación general de los gases con el volumen total del recipiente, será: $P \cdot 2 = 0,0532 \cdot 0,082 \cdot 305$; **$P_{\text{NH}_3} = 0,665$ atm**

H_2S : **$0,0132$ moles**; y su presión parcial, que calculamos de la misma forma, será: $P \cdot 2 = 0,0132 \cdot 0,082 \cdot 305$;

$$P_{\text{H}_2\text{S}} = 0,165 \text{ atm}$$

EQUILIBRIO - C03

A 25°C la constante de equilibrio de la reacción: $\text{NH}_4\text{HS}_{(s)} \rightleftharpoons \text{NH}_3_{(g)} + \text{H}_2\text{S}_{(g)}$ es $1,84 \cdot 10^{-4}$. Calcular las concentraciones de los compuestos gaseosos cuando se alcanza el equilibrio en un recipiente cerrado que contiene un exceso de NH_4HS

RESOLUCIÓN

Al tratarse de un equilibrio heterogéneo, la expresión de la constante de equilibrio solamente incluye las sustancias gaseosas, y, para este caso concreto es:

$$K_c = [\text{NH}_3] \cdot [\text{H}_2\text{S}]$$

Si tenemos en cuenta la estequiometría de la reacción vemos que se formará la misma cantidad de NH_3 que de H_2S , por lo que se cumplirá que:

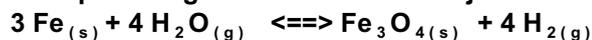
$[\text{NH}_3] = [\text{H}_2\text{S}]$ y así podemos poner que: $K_c = [\text{NH}_3]^2$ por lo que al sustituir K_c por su valor:

$$1,84 \cdot 10^{-4} = [\text{NH}_3]^2 \text{ y así: } [\text{NH}_3] = \sqrt{1,84 \cdot 10^{-4}} = 0,0136 \text{ mol/l}$$

por tanto: **$[\text{NH}_3] = [\text{H}_2\text{S}] = 0,0136$ mol/litro**

EQUILIBRIO - C04

Al pasar vapor de agua sobre hierro al rojo tiene lugar la siguiente reacción en equilibrio:



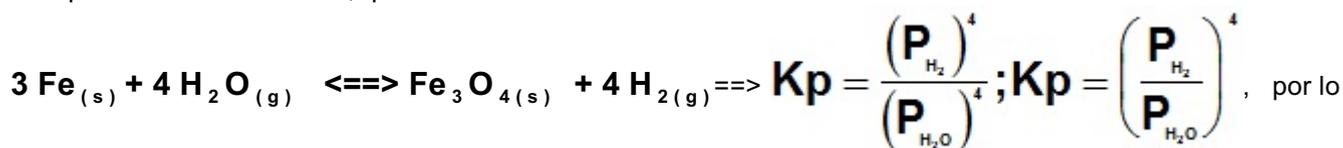
A la temperatura de 200°C los componentes gaseosos del equilibrio poseen las siguientes presiones parciales: $P(\text{H}_2\text{O}) = 14,6 \text{ mmHg}$; $P(\text{H}_2) = 95,9 \text{ mmHg}$.

- Quando la presión parcial del vapor de agua vale $9,3 \text{ mmHg}$, ¿Cuál será la del hidrogeno?
- Calcular las presiones parciales del hidrogeno y del vapor de agua cuando la presión total del sistema

es de 760mmHg.

RESOLUCIÓN

- a) El valor de la constante de equilibrio se deduce de la expresión que nos da la reacción, en la cual hemos de tener en cuenta que al tratarse de un equilibrio heterogéneo, solamente intervienen las especies gaseosas en la expresión de la constante, que será:



que tendremos: $K_p = \left(\frac{95,9\text{mmHg}}{14,6\text{mmHg}} \right)^4; K_p = 1861,50$

- b) Teniendo en cuenta que la presión total depende exclusivamente de las especies gaseosas, cuyas presiones parciales están, además relacionadas por medio de la expresión de la constante Kp, podemos establecer un sistema de ecuaciones, a saber:

$$\left. \begin{matrix} P_{\text{H}_2} + P_{\text{H}_2\text{O}} = 760 \\ 1861,50 = \left(\frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}} \right)^4 \end{matrix} \right\} \implies \left. \begin{matrix} P_{\text{H}_2} + P_{\text{H}_2\text{O}} = 760 \\ \sqrt[4]{1861,5} = \frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}} \end{matrix} \right\} \implies \left. \begin{matrix} P_{\text{H}_2} + P_{\text{H}_2\text{O}} = 760 \\ 6,568 = \frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}} \end{matrix} \right\} \implies \left. \begin{matrix} P_{\text{H}_2} + P_{\text{H}_2\text{O}} = 760 \\ 6,568 \cdot P_{\text{H}_2\text{O}} = P_{\text{H}_2} \end{matrix} \right\}$$

y así: $6,658 \cdot P_{\text{H}_2\text{O}} + P_{\text{H}_2\text{O}} = 760; 7,658 \cdot P_{\text{H}_2\text{O}} = 760; P_{\text{H}_2\text{O}} = 99,24 \text{ mm Hg};$

$P_{\text{H}_2} = 760 - 99,24 \implies P_{\text{H}_2} = 660,76 \text{ mm Hg}$

EQUILIBRIOS - C05

Un vaso contiene dióxido de carbono a una presión de 0,824 atm. Introducimos grafito, que es una forma sólida del carbono, y la presión total aumenta hasta 1,366 atm. Si el proceso químico que ocurre está representado por la ecuación: $\text{CO}_{2(g)} + \text{C}_{(s)} \rightleftharpoons 2 \text{CO}_{(g)}$ calcula la Kp.

RESOLUCIÓN

La cantidad inicial de CO_2 se puede determinar mediante la ecuación general de los gases ideales, en la cual conocemos la presión total inicial: 0,824 atm y pero al no conocer ni el volumen total, V, ni la temperatura T, vamos a dejarla en función de ambas.

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T; n = P \cdot \frac{V}{R \cdot T} \implies n_{\text{CO}_2} = 0,824 \cdot \frac{V}{R \cdot T} \text{ moles iniciales de } \text{CO}_2$$

Y de forma análoga, calculamos el numero total de moles cuando se alcanza en el equilibrio:

$$n_{\text{TOTALES}} = 1,366 \cdot \frac{V}{R \cdot T} \text{ moles totales en el equilibrio}$$

Y este sistema en equilibrio es:

	$\text{CO}_{2(g)} +$	$\text{C}_{(s)} \rightleftharpoons$	$2 \text{CO}_{(g)}$
INICIAL	$\left(0,824 \cdot \frac{V}{R \cdot T} \right)$	----	----
EN EQUILIBRIO	$\left(0,824 \cdot \frac{V}{R \cdot T} \right) - X$	----	2.X

La constante de equilibrio Kp es:

$$K_p = \frac{P_{\text{CO}}^2}{P_{\text{CO}_2}}$$

Al tratarse de un equilibrio heterogéneo, no influye en la expresión de la constante de equilibrio la cantidad de C.

Siendo X = número de moles de CO₂ que reaccionan

Al alcanzarse el equilibrio, el número total de moles de gas, que ya hemos calculado antes, será la suma del número de moles de CO₂ y de CO; así:

$$1,366 \cdot \frac{V}{R.T} = \left(0,824 \cdot \frac{V}{R.T}\right) - X + 2.X; \quad 1,366 \cdot \frac{V}{R.T} = \left(0,824 \cdot \frac{V}{R.T}\right) + X, \text{ de donde deducimos el valor de}$$

$$X, \text{ que es: } X =; \quad 1,366 \cdot \frac{V}{R.T} - \left(0,824 \cdot \frac{V}{R.T}\right) = \left(0,542 \cdot \frac{V}{R.T}\right)$$

Por tanto, el número de moles de cada gas al alcanzarse el equilibrio es:

$$\text{CO}_2 \Rightarrow \left(0,824 \cdot \frac{V}{R.T}\right) - X = \left(0,824 \cdot \frac{V}{R.T}\right) - \left(0,542 \cdot \frac{V}{R.T}\right) = \left(0,282 \cdot \frac{V}{R.T}\right) \text{ moles de CO}_2$$

$$\text{CO: } \Rightarrow 2.X = 2 \cdot \left(0,542 \cdot \frac{V}{R.T}\right) = \left(1,084 \cdot \frac{V}{R.T}\right) \text{ moles de CO}$$

Las presiones parciales de ambas, se calculan aplicandole la ecuación general de los gases ideales:

$$P_{\text{CO}_2} \cdot V = \left(0,282 \cdot \frac{V}{R.T}\right) \cdot R.T, \text{ donde, al simplificar: } P_{\text{CO}_2} = 0,282 \text{ atm}$$

$$P_{\text{CO}} \cdot V = \left(1,084 \cdot \frac{V}{R.T}\right) \cdot R.T, \text{ donde, al simplificar: } P_{\text{CO}} = 1,084 \text{ atm}$$

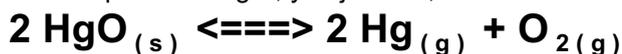
$$\text{Por lo que la constante } K_p \text{ es: } K_p = \frac{1,084^2}{0,282}; \quad \mathbf{K_p = 4,17 \text{ atm}}$$

EQUILIBRIOS C-06

Cuando el óxido de mercurio(II) sólido se calienta en un recipiente cerrado en el que se ha hecho el vacío, se disocia reversiblemente en vapor de mercurio y oxígeno hasta alcanzar en el equilibrio una presión total de 710 mmHg a 380°C. Ajuste la reacción que tiene lugar, b) Determine las presiones parciales de las especies presentes en el equilibrio; c) Calcule las concentraciones molares de dichas especies; d) Determine el valor de la constante de equilibrio, K_p

RESOLUCIÓN:

La reacción que tiene lugar, ya ajustada, es:



Se trata de un equilibrio heterogéneo, por lo que la presión total ejercida en el recipiente se debe únicamente a las especies gaseosas. En este caso, al descomponerse el HgO de acuerdo con la reacción anterior, originará 2 moles de Hg vapor y 1 mol de O₂, por lo que la presión del primero ha de ser el doble de la del O₂, así:

$$\left. \begin{array}{l} P_{\text{O}_2} + P_{\text{Hg}} = 710 \\ P_{\text{Hg}} = 2 \cdot P_{\text{O}_2} \end{array} \right\} P_{\text{O}_2} + 2 \cdot P_{\text{O}_2} = 710; \quad \mathbf{P_{\text{O}_2} = 236,67 \text{ mm Hg} = 0,31 \text{ atm}}$$

$$\mathbf{P_{\text{Hg}} = 2 \cdot 236,67 = 473,33 \text{ mm Hg} = 0,62 \text{ atm}}$$

Para calcular las concentraciones molares de ambos, le aplicamos la ecuación general de los gases ideales:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow P = \frac{n}{V} \cdot R \cdot T, \text{ de donde la Molaridad es: } M = \frac{n}{V} = \frac{P}{R \cdot T}$$

$$\text{y al sustituir: } \text{O}_2 = M = \frac{n}{V} = \frac{0,31}{0,082 \cdot 653} = \mathbf{5,79 \cdot 10^{-3} \text{ Molar}}$$

$$Hg = M = \frac{n}{V} = \frac{0,62}{0,082.653} = 1,16.10^{-2} \text{ Molar}$$

En la expresión de la constante de equilibrio K_p solamente intervienen las especies gaseosas presentes en el equilibrio, ya que se trata de un equilibrio heterogéneo, y es la siguiente:

$$K_p = (P_{Hg})^2 \cdot P_{O_2} = 0,62^2 \cdot 0,31 = 0,12 \text{ atm}^3$$

EQUILIBRIO - C-07

Se introducen 20,0 g de carbonato de calcio en un recipiente de 10,0 L y se calienta a 800°C, produciéndose Óxido de calcio y dióxido de carbono. Calcular la cantidad de óxido de calcio que se obtiene así como el rendimiento de la reacción.

DATOS: $K_p = 1,16$, a 800°C.

RESOLUCIÓN

La reacción que tiene lugar es: $CaCO_{3(s)} \rightleftharpoons CaO_{(s)} + CO_{2(g)}$ y dado que se trata de un equilibrio heterogéneo, en el cual solamente hay un componente gaseoso, la expresión de K_p para el mismo es:

$$K_p = P_{CO_2}$$

por lo que cuando se alcanza el equilibrio la presión total en el recipiente será la que ejerza el

CO_2 y es de 1,16 atm, por lo que el número de moles que se formarán se calcula a partir de la ecuación general de los gases:

$$P.V = n.R.T \implies 1,16.10 = n.0,082.1073; \quad n = 0,132 \text{ moles de } CO_2 \text{ formados}$$

y esta cantidad procede de la descomposición del $CaCO_3$:

	$CaCO_{3(s)}$	\rightleftharpoons	$CaO_{(s)} +$	$CO_{2(g)}$
INICIAL	$\frac{20}{100} = 0,2$ moles		---	---
EN EQUILIBRIO	$0,2 - x$		x	$x = 0,132$ moles

Siendo "x" el nº de moles de $CaCO_3$ descompuestas, y que también es el número de moles de CaO y de CO_2 formadas, las cuales habíamos calculado ya: $x = 0,132$ moles

Por tanto, se obtendrán **$x = 0,132$ moles de CaO** ,

El rendimiento de la reacción es el % de moles de reactivo ($CaCO_3$) que reaccionan, y ya hemos calculado que reaccionan $x = 0,132$ moles de las 0,2 moles iniciales que teníamos, así:

$$R = \frac{0,132}{0,20} \cdot 100 = 66\%$$

EQUILIBRIOS C-08

Un vaso contiene dióxido de carbono a una presión de 0,824 atm y 41°C. Introducimos grafito, que es una forma sólida del carbono, y la presión total aumenta hasta 1,366 atm sin variar la temperatura. Si el proceso químico que ocurre está representado por la ecuación: $CO_{2(g)} + C_{(s)} \rightleftharpoons 2 CO_{(g)}$ calcula la K_p .

RESOLUCIÓN

La cantidad inicial de CO_2 se puede determinar mediante la ecuación general de los gases ideales, en la cual conocemos la presión total inicial: 0,824 atm y pero al no conocer ni el volumen total, V, ni la temperatura T, podemos dejarla en función de ambas, aunque para simplificar los cálculos vamos a suponer un volumen de 1 litro, y así:

$$P.V = n . R . T; \quad n = P \cdot \frac{V}{R.T} \implies n_{CO_2} = \frac{0,824.1}{0,082.314} = 0,032 \text{ moles iniciales de } CO_2$$

Y de forma análoga, calculamos el número total de moles cuando se alcanza en el equilibrio:

$$n_{\text{TOTALES}} = \frac{1,3661}{0,082314} = 0,053 \text{ moles totales en el equilibrio}$$

Y este sistema en equilibrio es:

	$\text{CO}_{2(g)} +$	$\text{C}_{(s)} \rightleftharpoons$	$2 \text{CO}_{(g)}$
INICIAL	0,032	-----	----
EN EQUILIBRIO	$0,032 - X$	- ----	$2.X$

La constante de equilibrio K_c es:

$$K_c = \frac{[\text{CO}]^2}{[\text{CO}_2]}$$

Al tratarse de un equilibrio heterogéneo, no influye en la expresión de la constante de equilibrio la cantidad de C.

Siendo X = número de moles de CO_2 que reaccionan

Al alcanzarse el equilibrio, el número total de moles de gas, que ya hemos calculado antes, será la suma del número de moles de CO_2 y de CO ; así:

$$0,053 = 0,032 - X + 2.X ; 0,053 = 0,032 + x , \text{ de donde deducimos el valor de } X, \text{ que es: } X = 0,053 - 0,032 = 0,021$$

Por tanto, el número de moles de cada gas al alcanzarse el equilibrio es:

$$\text{CO}_2 \implies 0,032 - X = 0,032 - 0,021 = \mathbf{0,011 \text{ moles de CO}_2 \text{ en el equilibrio}}$$

$$\text{CO: } \implies 2.X = 2.0,021 = \mathbf{0,042 \text{ moles de CO en el equilibrio}}$$

Teniendo en cuenta que hemos supuesto un volumen de 1 L, el valor de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[\text{CO}]^2}{[\text{CO}_2]} = \frac{\left[\frac{0,042}{1} \right]^2}{\left[\frac{0,011}{1} \right]} ; \mathbf{K_c = 0,16}$$

y el valor de K_p lo obtenemos a partir de la relación entre ambas

$$\text{constantes: } K_p = K_c \cdot (R.T)^{\Delta n} \implies K_p = 0,16 \cdot (0,082 \cdot 314)^{2-1} = 0,16 \cdot 0,082 \cdot 314 ; \mathbf{K_p = 4,13}$$

Grupo D: APLICACIÓN DEL PRINCIPIO O LEY DE LE CHATELIER

EQUILIBRIO - D01

Para la reacción: $N_{2(g)} + 3 H_{2(g)} \rightleftharpoons 2 NH_{3(g)}$ $K_p = 4,3 \times 10^{-3}$ a $300^\circ C$.

- ¿Cuál es el valor de K_p para la reacción inversa?
- ¿Qué pasaría a las presiones en el equilibrio de N_2 , H_2 y NH_3 , si añadimos un catalizador?
- ¿Qué pasaría a la K_p , si aumentamos el volumen?

RESOLUCIÓN

Las expresiones de K_p para las reacciones directa e inversa son, respectivamente:

REACCIÓN DIRECTA	REACCIÓN INVERSA
$N_{2(g)} + 3 H_{2(g)} \rightleftharpoons 2 NH_{3(g)}$ $K_p = \frac{P_{NH_3}^2}{P_{N_2} \cdot P_{H_2}^3}$	$2 NH_{3(g)} \rightleftharpoons N_{2(g)} + 3 H_{2(g)}$ $K'_p = \frac{P_{N_2} \cdot P_{H_2}^3}{P_{NH_3}^2}$

A) Donde podemos ver que son inversas, es decir, la relación entre ambas constantes es:

$$K'_p = \frac{1}{K_p} = \frac{1}{4,3 \cdot 10^{-3}} = 232,56$$

- Los catalizadores se añaden a las reacciones para modificar su velocidad. Actúan modificando la energía de activación de los reactivos, por lo que si disminuyen esta energía de activación, la reacción será más rápida, mientras que si la aumentan, disminuirán la velocidad de la reacción. Todas las demás variables de la reacción no se modifican, entre ellas, las presiones parciales en el equilibrio de todas las especies presentes.
- Si aumentamos el volumen, se modifican las presiones parciales, por lo que, inicialmente, también lo hace K_p , aunque, dado que se trata de una CONSTANTE, el equilibrio se desplazará hasta conseguirse la recuperación del valor de K_p , el cual NO CAMBIA, pues solamente depende de la temperatura y esta no nos indican que se modifique. En este caso, si se aumenta el volumen, el equilibrio se desplazará hacia aquel miembro en el cual exista mayor número de moles de gas, en esta reacción concreta, se desplazará hacia el primer miembro de la misma (hay 3 moles de gas frente a los 2 moles de gas existentes en los productos)

EQUILIBRIO - D02

Se tiene el siguiente equilibrio gaseoso: $2 CO + O_2 \rightleftharpoons 2 CO_2$; $\Delta H = -135 \text{ Kcal}$. Indique de un modo razonado cómo influye sobre el desplazamiento del equilibrio:

- Un aumento de la temperatura
- Una disminución de la presión
- Un aumento de la concentración de oxígeno

RESOLUCIÓN

De acuerdo con el principio de Le Chatelier, que dice. "Si sobre un sistema en equilibrio se introduce una modificación en las condiciones, el equilibrio se desplazará en el sentido que se contrarreste la modificación introducida"

Por ello, pueden suceder los siguientes casos:

- Aumento de la temperatura:** se produce cuando se le suministra calor al sistema, por lo que éste tenderá a absorber parte del calor suministrado, es decir se favorece la reacción endotérmica, lo cual, para el equilibrio dado, en el cual se nos indica que se trata de un proceso exotérmico ($\Delta H = -135 \text{ Kcal}$), se desplazará hacia la izquierda (hacia los reactivos)
- Disminución de la presión:** Es análogo a un aumento del volumen, ya que si no varía la temperatura y de acuerdo con la ecuación general de los gases: $P \cdot V = P' \cdot V'$ si disminuye P , debe aumentar V para que se

mantenga la igualdad.

Si tenemos en cuenta la expresión de la constante de equilibrio K_c para este caso:

$$K_c = \frac{[CO_2]^2}{[CO]^2[O_2]} ; K_c = \frac{\left(\frac{n_{CO_2}}{V}\right)^2}{\left(\frac{n_{CO}}{V}\right)^2\left(\frac{n_{O_2}}{V}\right)} ; K_c = \frac{(n_{CO_2})^2 \cdot V^3}{(n_{CO})^2(n_{O_2}) \cdot V^2} \quad K_c = \frac{(n_{CO_2})^2 \cdot V}{(n_{CO})^2(n_{O_2})}$$

Donde vemos que si aumenta el volumen, aumenta el valor del numerador de la fracción y para que se mantenga el valor de la constante de equilibrio ha de aumentar el denominador de la misma hasta que vuelva a cumplirse esta igualdad, por lo que el equilibrio debe desplazarse hacia la izquierda: hacia los reactivos. (Una disminución de la presión o un aumento del volumen desplazarán el equilibrio hacia el miembro en el cual exista mayor número de moles de gases)

c) **Un aumento de la concentración de oxígeno:** Si tenemos en cuenta el valor de la constante de equilibrio:

$$K_c = \frac{[CO_2]^2}{[CO]^2[O_2]}$$

, si aumenta la concentración de oxígeno, aumenta el valor del denominador, por lo que el

equilibrio se desplazará en el sentido que aumente el valor del numerador, y a la vez disminuya el denominador, es decir, se desplazará hacia la derecha; hacia los productos de la reacción.

EQUILIBRIO - D03

En el proceso Haber-Bosch para la síntesis del amoníaco tiene lugar la reacción en fase gaseosa siguiente:



- A) Explique cómo deben variar la presión, el volumen y la temperatura para que el equilibrio se desplace hacia la formación del amoníaco .
- B) Comente las condiciones reales de obtención del compuesto en la industria

RESOLUCIÓN

De acuerdo con el principio de Le Chatelier, que dice. "Si sobre un sistema en equilibrio se introduce una modificación en las condiciones, el equilibrio se desplazará en el sentido que se contrarreste la modificación introducida"

Por ello, pueden suceder los siguientes casos:

- 1) **Variación de la presión y del volumen:** Son análogos, aunque opuestos pues una disminución de la presión produce el mismo efecto que un aumento del volumen, ya que si no varía la temperatura y de acuerdo con la ecuación general de los gases: $P \cdot V = P' \cdot V'$ si disminuye P , debe aumentar V para que se mantenga la igualdad.

Si tenemos en cuenta la expresión de la constante de equilibrio K_c para este caso:

$$K_c = \frac{[NH_3]^2}{[H_2]^3[N_2]} ; K_c = \frac{\left(\frac{n_{NH_3}}{V}\right)^2}{\left(\frac{n_{H_2}}{V}\right)^3\left(\frac{n_{N_2}}{V}\right)} ; K_c = \frac{(n_{NH_3})^2 \cdot V^4}{(n_{H_2})^3(n_{N_2}) \cdot V^2} \quad K_c = \frac{(n_{NH_3})^2 \cdot V^2}{(n_{H_2})^3(n_{N_2})}$$

Donde vemos que si aumenta el volumen, aumenta el valor del numerador de la fracción y para que se mantenga el valor de la constante de equilibrio ha de aumentar el denominador de la misma hasta que vuelva a cumplirse esta igualdad, por lo que el equilibrio debe desplazarse hacia la izquierda: hacia los reactivos. (Una disminución de la presión o un aumento del volumen desplazarán el equilibrio hacia el miembro en el cual exista mayor número de moles de gases).

Por tanto, dado que para favorecer la producción del amoníaco, el equilibrio debe desplazarse hacia la derecha, es conveniente que aumente la presión y disminuya el volumen.

2) **Variaciones de la temperatura:** se produce cuando se le suministra calor al sistema, por lo que éste tenderá a absorber parte del calor suministrado o retirado, es decir se favorece la reacción endotérmica, mientras que si se le retira calor del sistema (se enfría) el sistema evolucionará de forma que produzca calor, es decir, se favorecerá la reacción exotérmica.

En el caso de este proceso, del cual se nos indica que se trata de un proceso exotérmico ($\Delta H = -92,6 \text{ kJ}$), se desplazará hacia la izquierda (hacia los reactivos) si el sistema se calienta y hacia los productos si se enfría. Por ello, la producción de amoníaco se verá favorecida por las disminuciones de la temperatura.

Por todo ello, el proceso de producción del amoníaco, si solamente tuviéramos en cuenta el Principio de Le Chatelier estará favorecido por las altas presiones y las temperaturas bajas.

No obstante a lo indicado, el proceso Haber Bosch para la obtención del amoníaco se realiza a unos 500°C y 200 atm, debido a que para que se inicie la reacción entre el N_2 y el H_2 primero deben romperse las moléculas de Nitrógeno e Hidrógeno para originar los respectivos átomos, para lo cual se necesita una energía de activación, la cual se proporciona realizando el proceso a una temperatura relativamente alta, aunque esto no favorezca el desplazamiento del equilibrio hacia los productos de reacciones, pero si el proceso se realizara a temperaturas muy bajas, el equilibrio estaría más desplazado hacia los productos de reacción, pero la reacción sería muy lenta ya que a las moléculas de Nitrógeno e Hidrógeno les costaría mucho romperse y, por tanto, no podrían reaccionar los átomos entre sí para formar el amoníaco.

El proceso por etapas es: $\text{N}_{2(g)} + 3 \text{H}_{2(g)} \rightleftharpoons 2 \text{N}_{(g)} + 6 \text{H}_{(g)} \rightleftharpoons 2 \text{NH}_{3(g)}$; donde la fase más lenta es la que marca la velocidad de reacción; así la disminución de la temperatura favorece la segunda etapa pero hace muy lenta la primera, por lo que para el proceso industrial ha de buscarse un equilibrio entre ambas, como hemos dicho.

EQUILIBRIO D-04

Tenemos el equilibrio $2\text{SO}_{2(g)} + \text{O}_{2(g)} \rightleftharpoons 2\text{SO}_{3(g)}$; $\Delta H = -198,2 \text{ KJ}$

Indicar en qué sentido se desplazará si:

Aumentamos la temperatura.

Aumentamos el volumen del recipiente.

Aumentamos la presión parcial de O_2

Añadimos un catalizador.

Justificar en cada caso la respuesta.

RESOLUCIÓN

En todos los casos hemos de tener en cuenta el Principio de Le Chatelier: "Cuando en un equilibrio se introduce una modificación, éste se desplazará en el sentido en el cual se contrarreste dicha modificación". Por tanto, tendremos que:

Si "**Aumentamos la temperatura**" se favorecerá la reacción endotérmica, por lo que el equilibrio **SE DESPLAZARÁ HACIA LA IZQUIERDA**.

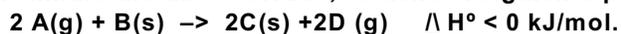
Si "**Aumentamos el volumen del recipiente**," el equilibrio se desplazará hacia el miembro en el cual haya mayor número de moles de gases; en este caso el equilibrio **SE DESPLAZARÁ HACIA LA IZQUIERDA**.

Si "**Aumentamos la presión parcial de O_2** " quiere decir que se introduce una cierta cantidad de este gas, por lo que el equilibrio se desplazará hacia el miembro en el cual no exista, para que así se consuma parte de él; en este caso el equilibrio **SE DESPLAZARÁ HACIA LA DERECHA**.

Si "**Añadimos un catalizador**", no se modifica el estado de equilibrio, por lo que éste no se desplazará. La acción de un catalizador es únicamente modificar la velocidad de la reacción.

EQUILIBRIO - D-05

En un cilindro metálico cerrado, se tiene el siguiente proceso químico en equilibrio:



Justifique de un modo razonado el sentido hacia donde se desplazará el equilibrio si:

a) **Se duplica la presión en el sistema.**

- b) Se reduce a la mitad la concentración de los reactivos B y C.**
C) Se incrementa la temperatura.

RESOLUCIÓN

En este caso se trata de una aplicación directa de la Ley o Principio de Le Chatelier, que dice " Cuando en un equilibrio se introduce una modificación, el equilibrio se desplazará en el sentido que se contrarreste la modificación introducida". Por tanto, si se aumenta la presión (o disminuye el volumen), el equilibrio se desplazará hacia el miembro en el cual haya menor número de moles de gas; si se aumenta la temperatura, se desplazará en el sentido de la reacción endotérmica, y si se introduce algún componente, se desplazará hacia donde haya menor número de moles del mismo.

Estos cambios se deben a la expresión de la propia constante de equilibrio, la cual para el equilibrio que nos dan

es: $Kc = \frac{[D]^2}{[A]}$ (Las cantidades de B y de C no influyen sobre el equilibrio ya que se encuentran en estado sólido.

Así, para este caso tendremos que:

- a) Si se duplica la presión del sistema, dado que en ambos miembros de la reacción hay el mismo número de moles de gas, el equilibrio no sufrirá modificación alguna
- B) Si se reduce a la mitad la concentración de los reactivos B y C, dado que se trata de dos reactivos en estado sólido, no influyen sobre el valor de la constante de equilibrio, y por ello, el equilibrio no sufrirá modificación alguna
- C) Si se incrementa la temperatura, se favorecerá la reacción endotérmica, por lo que dado que la reacción directa que nos dan es una reacción exotérmica ($\Delta H^\circ < 0$), se favorecerá la reacción inversa, por tanto, el equilibrio se desplazará hacia la izquierda

EQUILIBRIO D-06

Para el equilibrio: $2 \text{H}_2\text{S}(\text{g}) + 3 \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + 2 \text{SO}_2(\text{g})$; $\Delta H = -1036 \text{ kJ}$. Predecir hacia donde se desplazará el equilibrio si:

- a) Aumentamos el volumen del recipiente a temperatura constante.
 b) Extraemos $\text{SO}_2(\text{g})$.
 c) Aumentamos la temperatura.
 d) Absorbemos el vapor de agua.
 e) Añadimos 10 moles de helio.

RESOLUCIÓN

En todos los casos hemos de tener en cuenta el Principio de Le Chatelier: "Cuando en un equilibrio se introduce una modificación, éste se desplazará en el sentido en el cual se contrarreste dicha modificación". Por tanto, tendremos que:

- Si "Aumentamos el volumen del recipiente." el equilibrio se desplazará hacia el miembro en el cual haya mayor número de moles de gases; en este caso el equilibrio **SE DESPLAZARÁ HACIA LA IZQUIERDA**.
- Si "Extraemos $\text{SO}_2(\text{g})$ ", el equilibrio se desplazará de forma que se forme más cantidad de este componente, es decir, **SE DESPLAZARÁ HACIA LA DERECHA**.
- Si "Aumentamos la temperatura" se favorecerá la reacción endotérmica, por lo que el equilibrio **SE DESPLAZARÁ HACIA LA IZQUIERDA**.
- Si "Absorbemos vapor de agua", el equilibrio se desplazará de forma que se forme más cantidad de este componente, es decir, **SE DESPLAZARÁ HACIA LA DERECHA**.
- Si "Añadimos 10 moles de helio." el equilibrio **NO se desplazará** hacia ningún miembro ya que el Helio no interviene en el equilibrio.

D-07 - EQUILIBRIO

Responda razonadamente a las siguientes cuestiones:

- a) En la reacción exotérmica $2 \text{A}(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{B}(\text{g}) + \text{C}(\text{g})$, indique cuatro formas de aumentar la

concentración de C en el equilibrio.

b)

RESOLUCIÓN

A) Aplicando el principio de Le Chatelier, para que aumente la concentración de C en el equilibrio hemos de modificar alguna de las condiciones del mismo que hagan que éste se desplace hacia la derecha.

- 1) Si la reacción es exotérmica, habrá que disminuir la Temperatura
- 2) Si se aumenta la concentración de A, el equilibrio se desplazará hacia el miembro donde haya menor cantidad de A, es decir, hacia la derecha
- 3) Si se disminuye la presión, el equilibrio se desplazará hacia el miembro donde existan menos moles de gases, es decir, hacia la derecha
- 4) Si se aumenta el volumen, el equilibrio se desplazará hacia el miembro donde existan menos moles de gases, es decir, hacia la derecha.

EQUILIBRIO - D-08

¿En qué sentido evoluciona la reacción: $2 \text{COCl}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{CO}_{2(g)} + \text{CCl}_{4(g)}$ si se introducen simultáneamente en un recipiente de 5 L a 1000°C las siguientes cantidades: 0,145 moles de $\text{COCl}_{2(g)}$, 0,262 moles de CO_2 y 0,074 moles de $\text{CCl}_{4(g)}$ sabiendo que el valor de K_c a esa temperatura es 2? ¿Cuales serán las concentraciones de todas las especies presentes cuando se restablezca el equilibrio?

RESOLUCIÓN

La expresión de K_c para esa reacción es: $K_c = \frac{[\text{CO}_2] \cdot [\text{CCl}_4]}{[\text{COCl}_2]^2}$.

Para determinar el sentido en el cual se desplaza en equilibrio, se calcula el valor de esta expresión (Q) con las cantidades dadas, pudiendo darse tres casos:

Q > K_c : en este caso, el equilibrio se desplazará hacia la izquierda (hacia los reactivos)

Q = K_c : en este caso, la reacción está en equilibrio, por lo que no se desplazará

Q < K_c : en este caso, el equilibrio se desplazará hacia la derecha (hacia los productos)

Con los datos dados tenemos: $Q = \frac{\left(\frac{0,262}{5}\right) \cdot \left(\frac{0,074}{5}\right)}{\left(\frac{0,145}{5}\right)^2} = 0,922$, por lo que como $K_c = 2$

Q < K_c : Se desplaza hacia la derecha

Para cuando se restablezca el equilibrio tendremos que:

	$2 \text{COCl}_{2(g)}$	\rightleftharpoons	$\text{CO}_{2(g)} +$	$\text{CCl}_{4(g)}$
Inicial	0,145		0,262	0,074
En equilibrio	$0,145 - 2x$		$0,262 + x$	$0,074 + x$

Llamando "x" al nº de moles de CO_2 que se forman para restablecer el equilibrio

$$2 = \frac{\left(\frac{0,262+x}{5}\right) \cdot \left(\frac{0,074+x}{5}\right)}{\left(\frac{0,145-2x}{5}\right)^2}; \quad 2 = \frac{0,262+x}{5} \cdot \frac{0,074+x}{5}; \quad 2 = \frac{(0,262+x) \cdot (0,074+x)}{(0,145-2x)^2}; \quad 7 \cdot x^2 - 1,496 \cdot x + 0,0226 = 0 \text{ de donde}$$

obtenemos: $x = 0,0014$, por lo que el número de moles de cada especie en el equilibrio son:

COCl_2 : $0,145 - 2 \cdot x = 0,145 - 2 \cdot 0,0014 = 0,142$ moles de COCl_2 en el equilibrio

CO_2 : $0,262 + x = 0,262 + 0,0014 = 0,263$ moles de CO_2 en el equilibrio

CCl_4 : $0,074 + x = 0,074 + 0,0014 = 0,075$ moles de CCl_4 en el equilibrio

Grupo E: RELACIÓN ENTRE LAS CONSTANTES DE EQUILIBRIO Y LAS VARIABLES TERMODINÁMICAS

EQUILIBRIOS - E-01

El COCl_2 gaseoso se disocia a 1000°K según la reacción: $\text{COCl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$.

a) Calcule K_p cuando la presión de equilibrio es 1 atm y el porcentaje de disociación es del 49,2%

b) Si la energía libre estándar (a 25°C y 1 atm) del equilibrio de disociación es $\Delta G^\circ = +73,1 \text{ kJ}$, calcule las constantes K_p y K_c , para el equilibrio anterior a 25°C .

RESOLUCIÓN

- a) Si está disociado en un 49,2%, vamos a partir de 100 moles iniciales, de forma que al alcanzarse el equilibrio quedarán sin disociar $100 - 49,2 = 50,8$ moles de COCl_2 y, teniendo en cuenta la reacción en la que vemos que por cada mol de COCl_2 que se disocia se forma 1 mol de CO y 1 mol de Cl_2 , por lo que con las cantidades que hemos supuesto, se formarán 49,2 moles de CO y 49,2 moles de Cl_2 :

	$\text{COCl}_2(\text{g})$	\rightleftharpoons	$\text{CO}(\text{g}) +$	$\text{Cl}_2(\text{g})$
Cantidad inicial	100 moles		-----	-----
Cantidad en equilibrio	50,8 moles		49,2 moles	49,2 moles

Teniendo en cuenta la Ley de Dalton de las presiones parciales: $P_i = X_i \cdot P_{\text{total}}$, podemos calcular las presiones parciales de los tres componentes en el equilibrio para, con ellas, determinar después la constante de equilibrio K_p :

$$P_{\text{COCl}_2} = X_{\text{COCl}_2} \cdot P_{\text{TOTAL}} = \frac{\text{moles}_{\text{COCl}_2}}{\text{moles}_{\text{totales}}} P_{\text{TOTAL}} = \frac{50,8}{50,8 + 49,2 + 49,2} \cdot 1 \text{ atm} = 0,34 \text{ atm}$$

$$P_{\text{CO}} = X_{\text{CO}} \cdot P_{\text{TOTAL}} = \frac{\text{moles}_{\text{CO}}}{\text{moles}_{\text{totales}}} P_{\text{TOTAL}} = \frac{49,2}{50,8 + 49,2 + 49,2} \cdot 1 \text{ atm} = 0,33 \text{ atm}$$

$$P_{\text{Cl}_2} = X_{\text{Cl}_2} \cdot P_{\text{TOTAL}} = \frac{\text{moles}_{\text{Cl}_2}}{\text{moles}_{\text{totales}}} P_{\text{TOTAL}} = \frac{49,2}{50,8 + 49,2 + 49,2} \cdot 1 \text{ atm} = 0,33 \text{ atm}$$

Y teniendo en cuenta la expresión de la constante de equilibrio K_p , tenemos:

$$K_p = \frac{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{Cl}_2}}{P_{\text{COCl}_2}} ; K_p = \frac{0,33 \cdot 0,33}{0,34} ; \mathbf{K_p = 0,32 \text{ atm}}$$

- b) La relación entre la energía libre estándar y la constante de equilibrio K_p viene dada por la expresión:

$\Delta G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln K_p$, por lo que con los datos que nos facilitan, podemos determinar el valor de K_p a 25°C ,

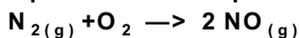
$$73100 \frac{\text{J}}{\text{mol}} = -8,3145 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot ^\circ\text{K}} \cdot 298^\circ\text{K} \cdot \ln K_p \quad \text{de donde: } \ln K_p = -29,50, \text{ y así: } \mathbf{K_p = e^{-29,50} = 1,54 \cdot 10^{-13}}$$

Para calcular el valor de K_c recurrimos a la expresión que nos relaciona ambas constantes: $K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n}$ y así:
 $1,54 \cdot 10^{-13} = K_c \cdot (0,082 \cdot 298)^{1+1-1} \implies \mathbf{K_c = 6,30 \cdot 10^{-15}}$

Dado que la relación entre las constantes K_c y K_p se obtiene a partir de la ecuación de Clapeyron de los gases ideales ($P \cdot V = n \cdot R \cdot T$) en la cual se toma $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{l} \cdot (\text{mol} \cdot ^\circ\text{K})^{-1}$ para calcular el valor de K_c hemos de tomar este valor para R

EQUILIBRIO - E-02

El óxido nítrico, NO es el óxido de nitrógeno más importante desde el punto de vista biológico pero también es un conocido contaminante atmosférico que se forma en procesos de combustión a elevadas temperaturas según la siguiente reacción:



Se pide:

- El calor de la reacción e indicar si la reacción es exotérmica o endotérmica ¿qué ocurre al aumentar la temperatura?
- Kp de la reacción en condiciones estándar y a 1800°K ¿es espontánea la reacción en condiciones estándar
- Calcular las presiones parciales de todos los gases en el equilibrio a 1800°K si se mezclan inicialmente N₂ y O₂ a presión de 1 atm cada uno.

Datos: ΔH°_f y ΔG°_f para NO_(g) 90,25 kJ/mol y 86,6 kJ/mol respectivamente.
El valor de R, constante de los gases es 8,31 J/mol K.

RESOLUCIÓN

a) La entalpía de reacción, teniendo en cuenta que se forman dos moles de NO, es:

$\text{N}_{2(g)} + \text{O}_{2(g)} \rightarrow 2 \text{NO}_{(g)}$; $\Delta H^\circ = 2 \cdot 90,25 = 180,5 \text{ KJ}$. Se trata de una reacción endotérmica por lo que los aumentos de la temperatura favorecerán la reacción directa.

b) Para calcular el valor de la constante de equilibrio, hemos de tener en cuenta la expresión que nos relaciona la energía libre y la constante Kp: $\Delta G = -R.T.\ln Kp$, en la cual, al sustituir, nos queda:

$$2.86600 = -8,31.1800.\ln Kp, \text{ de donde: } \ln Kp = \frac{2.86600}{-8,31.1800} = -11,58 \text{ y de ahí:}$$

$$Kp = e^{-11,58} = 9,36 \cdot 10^{-6}$$

La espontaneidad de una reacción viene dada por el valor de su energía libre la cual tiene que ser negativa para que la reacción sea espontánea. En este caso, y para la reacción dada el valor de la energía libre es: $\Delta G^\circ = 2 \cdot 86,6 = +173,2 \text{ KJ}$, es decir, ΔG° es positiva, por lo que la reacción no es espontánea

c) Para calcular las presiones parciales en el equilibrio, tenemos que calcular la constante Kc, la cual está relacionada con Kp por la expresión: $Kp = Kc.(R.T)^{\Delta n}$, y en este caso, $\Delta n = 2-1-1 = 0$, por lo que serán: $Kc = Kp = 9,36 \cdot 10^{-6}$.

Las concentraciones iniciales de N₂ y de O₂ se determinan utilizando la ecuación general de los gases ideales

$$P = \frac{n}{V} \cdot R.T \text{ y así: } 1 = [N_2] \cdot 0,082 \cdot 1800; [N_2] = \frac{1}{0,082 \cdot 1800} = 6,77 \cdot 10^{-3} = [O_2]$$

Así, si llamamos x al nº de mol/litro de N₂ que reaccionan, el equilibrio nos quedará

	N _{2(g)} +	O _{2(g)}	<====>	2 NO _(g)
INICIAL	6,77 · 10 ⁻³	6,77 · 10 ⁻³		-----
EN EQUILIBRIO	6,77 · 10 ⁻³ - X	6,77 · 10 ⁻³ - X		2.X

$$\text{Por tanto, como } Kc = \frac{[NO]^2}{[N_2] \cdot [O_2]}; 9,36 \cdot 10^{-6} = \frac{(2.x)^2}{(6,77 \cdot 10^{-3} - x) \cdot (6,77 \cdot 10^{-3} - x)} \text{ donde, al simplificar y}$$

resolver, nos queda: $x = 1,034 \cdot 10^{-5}$ dato con el cual podemos determinar las concentraciones de las tres especies en el equilibrio:

$$[N_2] = [O_2] = 6,77 \cdot 10^{-3} - 1,034 \cdot 10^{-5} = 6,76 \cdot 10^{-3} \text{ mol/litro}$$

$$[NO] = 2 \cdot 1,034 \cdot 10^{-5} = 2,07 \cdot 10^{-5} \text{ mol/litro}$$

y con estas cantidades podemos calcular ya sus presiones parciales en el equilibrio por medio de la ecuación general de los gases ideales:

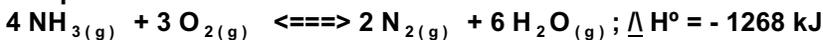
$$\begin{aligned} \text{N}_2 \text{ y } \text{O}_2 & \Rightarrow P = 6,76 \cdot 10^{-3} \cdot 0,082 \cdot 1800 = \mathbf{0,998 \text{ atm}} \\ \text{NO} & \Rightarrow P = 2,07 \cdot 10^{-5} \cdot 0,082 \cdot 1800 = \mathbf{3,05 \cdot 10^{-3} \text{ atm}} \end{aligned}$$

EQUILIBRIO- E03

Un método industrial para la obtención del ácido nítrico se basa en la oxidación del amoníaco en fase gaseosa mediante oxígeno en presencia de un catalizador de platino a 1000°C. En una primera etapa se obtiene ácido nítrico y en la segunda el óxido nítrico se oxida con oxígeno para dar dióxido de nitrógeno, finalmente haciendo pasar agua en contracorriente, el dióxido de nitrógeno se transforma en ácido nítrico y óxido nítrico, el cual se recicla de nuevo.

Se pide:

- 1- La reacción global de oxidación del amoníaco y la entalpía de la reacción
- 2- Valor de la constante de equilibrio a 1000°C de la reacción de formación de NO en la primera etapa del proceso: $4 \text{NH}_{3(g)} + 5 \text{O}_{2(g)} \rightleftharpoons 4 \text{NO}_{(g)} + 6 \text{H}_2\text{O}_{(g)}$
- 3- En el supuesto que el proceso se realice sin catalizador la reacción termodinámicamente más favorable en la primera fase es:



Justifique esta afirmación

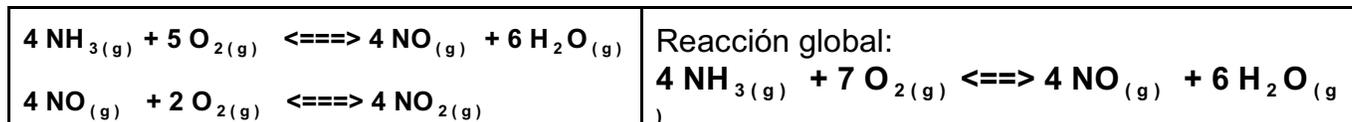
DATOS: ΔH_f° (kJ/mol) para $\text{NH}_{3(g)}$, $\text{NO}_{3(ac)}$, $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$, NO y $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ son respectivamente: -45,9, 206,6; -285,8; +90,3 y -241,8

ΔS° (J/mol) para $\text{NH}_{3(g)}$, $\text{NO}_{(g)}$, $\text{O}_{2(g)}$, $\text{N}_{2(g)}$ y $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ son respectivamente: 192,5 ; 210,6 ; 205 ; 191,5 y 188,7 .

R, constante de los gases = 8,31 J/mol°K

RESOLUCIÓN

A) La oxidación del amoníaco tiene lugar en dos etapas:



b) La constante de equilibrio Kp viene dada por la expresión : $\Delta G^\circ = -R.T.\ln Kp$

Donde, a su vez: $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T.\Delta S^\circ$

Para la reacción que nos piden: $4 \text{NH}_{3(g)} + 5 \text{O}_{2(g)} \rightleftharpoons 4 \text{NO}_{(g)} + 6 \text{H}_2\text{O}_{(g)}$

Tenemos que $\Delta H^\circ = 4.\Delta H^\circ_{\text{NO}} + 6.\Delta H^\circ_{\text{H}_2\text{O}} - 5.\Delta H^\circ_{\text{O}_2} - 4.\Delta H^\circ_{\text{NH}_3}$;

$$\Delta H^\circ = 4.90,3 + 6.(-241,8) - 5.(0) - 4.(-45,9) ; \Delta H^\circ = -906,0 \text{ kJ} = -906000 \text{ J}$$

Y por otra parte: $\Delta S^\circ = 4.\Delta S^\circ_{\text{NO}} + 6.\Delta S^\circ_{\text{H}_2\text{O}} - 5.\Delta S^\circ_{\text{O}_2} - 4.\Delta S^\circ_{\text{NH}_3}$

$$\Delta S^\circ = 4.210,6 + 6.188,7 - 5.205 - 4.192,5 ; \Delta S^\circ = +179,6 \text{ J}^\circ\text{K}$$

Y así: $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T.\Delta S^\circ = -906000 - 1273.179,6 ; \Delta G^\circ = -1134630,8 \text{ J}$

Y con este valor, determinamos ya Kp:

$$-1134630,8 = -8,31.1273.\ln Kp ; \ln Kp = 107,25 ; Kp = e^{107,25} = 3,81 \cdot 10^{46}$$

c) La espontaneidad de una reacción será tanto mayor cuanto menor sea el valor de la energía libre de Gibbs: ΔG , la cual como ya hemos indicado se calcula por la ecuación: $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T.\Delta S^\circ$

Para esta reacción: $4 \text{NH}_{3(g)} + 3 \text{O}_{2(g)} \rightleftharpoons 2 \text{N}_{2(g)} + 6 \text{H}_2\text{O}_{(g)} ; \Delta H^\circ = -1268 \text{ kJ}$

tenemos: $\Delta H^\circ = -1268 \text{ kJ} = -1268000 \text{ J}$

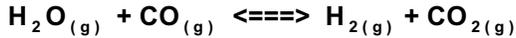
$$\Delta S^\circ = 2 \cdot \Delta S^\circ_{\text{N}_2} + 6 \cdot \Delta S^\circ_{\text{H}_2\text{O}} - 3 \cdot \Delta S^\circ_{\text{O}_2} - 4 \cdot \Delta S^\circ_{\text{NH}_3} = 2 \cdot 191,5 + 6 \cdot 188,7 - 3 \cdot 205 - 4 \cdot 192,5 = 130,2 \text{ J/K}$$

$$\text{Por tanto } \Delta G^\circ = -1268000 - 1273 \cdot 130,2 = -1433744,6 \text{ J}$$

y dado que este valor es menor que el de la primera de las reacciones (-1134630,8 J) efectivamente es más favorable la 2ª que la 1ª

EQUILIBRIO E-04

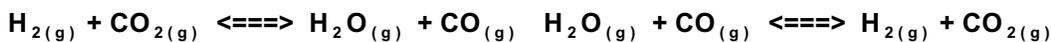
La constante de equilibrio K_c de la reacción: $\text{H}_{2(g)} + \text{CO}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_{(g)} + \text{CO}_{(g)}$ a 1650°C es 4,2. Determinar la constante de equilibrio, K_c , a la misma temperatura, de la reacción:



Razone su respuesta, escribiendo la expresión de las constantes de equilibrio en cada caso.

SOLUCIÓN

Las expresiones de las constantes de equilibrio para ambas reacciones son:



$$K_c = \frac{[\text{H}_2\text{O}] \cdot [\text{CO}]}{[\text{H}_2] \cdot [\text{CO}_2]} \quad K'_c = \frac{[\text{H}_2] \cdot [\text{CO}_2]}{[\text{H}_2\text{O}] \cdot [\text{CO}]}$$

Si comparamos ambas expresiones vemos que una es la inversa de la otra (al igual que sucede con las correspondientes reacciones) por lo que los valores de ambas constantes son también los inversos, así:

$$K'_c = \frac{1}{K_c}, \text{ por lo que: } K'_c = \frac{1}{4,2} = 0,24$$

EQUILIBRIO E-05

El proceso industrial Haber, de obtención de amoníaco a partir de sus elementos, se realiza en un reactor de acero inoxidable con temperaturas de 400 a 540°C y presiones de 8000 a 35000 kPa ., además de utilizar un catalizador. Con los datos disponibles calcular:

- 1º. El calor de reacción. La variación de entropía y el cambio en la energía libre de Gibbs, en condiciones estándar
- 2º. Determine la constante de equilibrio de la reacción en condiciones estándar.
- 3º. Determine la constante de equilibrio de la reacción si se incrementa la temperatura hasta 500°C .
- 4º. A la vista de los resultados justificar por qué las condiciones industriales de reacción son temperaturas de 400 a 540°C y presiones de 8.000 a 35.000 kPa ., además de utilizar un catalizador.

$$\text{Datos: } \Delta G^\circ: \text{NH}_3: -16,5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H^\circ: \text{NH}_3: -46,1 \text{ kJ mol}^{-1};$$

$$\Delta S^\circ_f (\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}): \text{H}_2: 130,6; \text{N}_2: 191,5; \text{NH}_3: 192,6$$

RESOLUCIÓN

La reacción de formación de amoníaco es: $3 \text{H}_2 + \text{N}_2 \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3$

- 1º. Para determinar los valores de ΔH° , ΔG° y ΔS° , puesto que conocemos los correspondientes a los reactivos y productos, podemos hacerlos los tres de la misma forma:

$$\Delta H_{\text{REACCIÓN}} = \Delta H_{\text{PRODUCTOS}} - \Delta H_{\text{REACTIVOS}} = 2(-46,1) - (3 \cdot 0 + 2 \cdot 0); \Delta H_{\text{REACCIÓN}} = -92,2 \text{ KJ}$$

$$\Delta G_{\text{REACCIÓN}} = \Delta G_{\text{PRODUCTOS}} - \Delta G_{\text{REACTIVOS}} = 2 \cdot (-16,5) - (3 \cdot 0 + 2 \cdot 0); \Delta G_{\text{REACCIÓN}} = -33,0 \text{ KJ}$$

$$\Delta S_{\text{REACCIÓN}} = \Delta S_{\text{PRODUCTOS}} - \Delta S_{\text{REACTIVOS}} = 2 \cdot (192,6) - (3 \cdot 130,6 + 191,5); \Delta S_{\text{REACCIÓN}} = -198,1 \text{ J/K}$$

Se trata, por tanto, de una reacción exotérmica ($\Delta H_{\text{REACCIÓN}} = -92,2 \text{ KJ}$), espontánea a esa temperatura estándar de 25°C ($\Delta G_{\text{REACCIÓN}} = -33,0 \text{ KJ}$), aunque transcurra con un aumento de entropía ($\Delta S_{\text{REACCIÓN}} = -198,1 \text{ J/}^\circ\text{K}$)

2º. Para calcular la constante de equilibrio a esa temperatura, utilizaremos la expresión que nos la relaciona con la Energía Libre de Gibbs, y que es:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p \implies -33000 = -8,314 \cdot 298 \cdot \ln K_p, \text{ de donde: } \ln K_p = 13,32;$$

$$\mathbf{K_p = 6,09 \cdot 10^5}$$

3º. Para determinar la constante de equilibrio a otra temperatura, se aplica la ecuación de Van't Hoff, que nos relaciona los valores de la constante de equilibrio a diferentes temperaturas con la entalpía de reacción, y que

$$\text{es: } \ln \frac{K_1}{K_2} = \frac{-\Delta H}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right); \ln \frac{6,09 \cdot 10^5}{K_2} = \frac{-(-92200)}{8,314} \cdot \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{773} \right), \text{ de donde, al}$$

$$\text{despejar nos queda: } \mathbf{K_{p2} = 7,13 \cdot 10^{-5}}$$

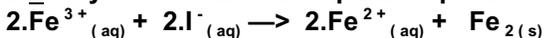
lo cual nos indica que al aumentar la temperatura, el equilibrio está más desplazado hacia la izquierda, como cabía esperar, ya que se trata de una reacción exotérmica.

4º. De acuerdo con la Ley de Le Chatelier, el incremento de presión favorece la espontaneidad de la reacción porque al desplazarse la reacción a la derecha disminuye el número de moles de gas, pero el aumento de temperatura desplazará la reacción hacia la derecha, pues se trata de una reacción exotérmica. Así, y considerando solamente estos aspectos del equilibrio, debería realizarse a presiones altas y temperaturas bajas.

No obstante, el aumento de la temperatura aumenta la velocidad de reacción, y por ello, se realiza a temperatura alta, buscando mayor rapidez en el proceso, lo cual lo hace más rentable económicamente. En uso de un catalizador apropiado, disminuye la energía de activación de la reacción y ello hace que ésta sea más rápida

EQUILIBRIO E-06

Calcular ΔG° y la constante de equilibrio para la reacción:



Datos: ΔG° para $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}$; $\text{I}^{-}_{(\text{aq})}$ y $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$ son respectivamente **-10,5; -51,67 y -84,9 kJ/mol.**

RESOLUCIÓN

El valor de ΔG° para la reacción es: $\Delta G^\circ_{\text{REACCIÓN}} = \Delta G^\circ_{\text{PRODUCTOS}} - \Delta G^\circ_{\text{REACTIVOS}}$

$$\Delta G^\circ_{\text{REACCIÓN}} = 2 \cdot (-84,9) - [2 \cdot (-10,5) + 2 \cdot (-51,97)] = -169,8 + 124,34;$$

$$\mathbf{\Delta G^\circ_{\text{REACCIÓN}} = -45,46 \text{ KJ}}$$

Para determinar el valor de la constante de equilibrio hemos de emplear la expresión que nos relaciona ésta con $\Delta G^\circ_{\text{REACCIÓN}}$, y que es:

$$\Delta G^\circ_{\text{REACCIÓN}} = -R \cdot T \cdot \ln K_p; \quad -45460 \text{ J} = -8,31 \text{ J/mol} \cdot \text{K} \cdot 298 \text{ K} \cdot \ln K_p; \ln K_p = 18,36;$$

$$\mathbf{K_p = e^{18,36} = 9,3 \cdot 10^7}$$

Grupo F: RELACIÓN ENTRE CONSTANTES DE EQUILIBRIO A DIFERENTES TEMPERATURAS

EQUILIBRIOS - F 01

A temperatura ambiente el azufre existe como un sólido formado por anillos S_8 , pero a elevadas temperaturas se puede producir azufre vapor, S_2 que puede reaccionar con hidrógeno según la siguiente reacción: $H_{2(g)} + S_{2(g)} \rightarrow H_2S_{(g)}$ Si la constante de equilibrio de la reacción a 1023 K y 1473 K es 107 y 4,39 respectivamente, determinar el calor de reacción en este rango de temperatura. DATO: R, constante de los gases = 8,31 J/mol K.

RESOLUCIÓN

La relación entre las constantes de equilibrio a dos temperaturas dadas depende de la entalpía de la reacción, si ésta es prácticamente constante en ese intervalo de temperaturas, y viene dada por la ecuación de

Van't Hoff: $Ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{-\Delta H}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$, por lo que con los datos que nos ofrecen, solamente tenemos

que sustituirlos en esta expresión:

$$Ln \frac{107}{4,39} = \frac{-\Delta H}{8,31} \cdot \left(\frac{1}{1023} - \frac{1}{1473} \right), \text{ de donde: } \Delta H = - \frac{8,31 \cdot Ln \frac{107}{4,39}}{\frac{1}{1023} - \frac{1}{1473}}; \text{ de donde, al operar:}$$

$$\Delta H = -88865,6 \text{ J/mol}, \text{ que es la entalpía de reacción pedida}$$

F-02 - EQUILIBRIO

El metanol (CH_3OH) un compuesto orgánico de gran interés industrial por ser materia prima de numerosos compuestos se puede obtener, en estado gaseoso, a partir de gas de síntesis según la siguiente reacción: $CO_{(g)} + 2H_{2(g)} \rightleftharpoons CH_3OH_{(g)}$ $\Delta H = -90,7 \text{ kJ}$

Si el proceso se realiza a 250°C. Se pide:

- Determinar a 25 °C y 1 atm de presión la entropía de la reacción y la constante de equilibrio (Kp).
Supuesto constante ΔH determinar también la constante de equilibrio a la temperatura del proceso.
- ¿Cómo afecta un aumento de temperatura al equilibrio? ¿y un aumento de presión? Justifique la respuesta.
- A la temperatura del proceso determinar el valor de Kc

Datos: Constante de los gases, 0,082 atm.L/K.mol y 8,31 J/K.mol.

ΔS° (J/mol.K) para $CH_3OH_{(g)}$, $CO_{(g)}$ y $H_{2(g)}$ es respectivamente 238; 197,5 y 130,6.

RESOLUCIÓN

a) Para la reacción dada, tenemos: $CO_{(g)} + 2H_{2(g)} \rightleftharpoons CH_3OH_{(g)}$ $\Delta H = -90,7 \text{ kJ}$

$$\Delta S^\circ_{\text{REACCIÓN}} = \Delta S^\circ_{\text{PRODUCTOS}} - \Delta S^\circ_{\text{REACTIVOS}} = 238 - 197,5 - 2 \cdot 130,6 = -220,4 \text{ J}$$

Para calcular Kp, hemos de calcular previamente el valor de ΔG a partir de su relación con ΔH° y ΔS°

$$\Delta G = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = -90700 - 298 \cdot (-220,4) = -25020,8 \text{ J}$$

y a partir de este dato, determinamos el valor de Kp por su relación con ΔG : $\Delta G = -R \cdot T \cdot LnKp$

$$-25020,8 = -8,31 \cdot 298 \cdot LnKp; LnKp = 10,10 \implies Kp = 2,43 \cdot 10^4$$

b) El aumento de la temperatura desplazará el equilibrio hacia la izquierda ya que se trata de una reacción exotérmica ($\Delta H < 0$).

El aumento de la presión lo desplazará hacia la derecha ya que en los productos de reacción hay menor número de moles de gas.

c) Para determinar el valor de Kc a 250°C, hemos de aplicar la ecuación de Van't Hoff que nos relaciona los

valores de la constante a dos temperaturas: $\ln \frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} = -\frac{\Delta H}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$

$$\ln \frac{2,43 \cdot 10^4}{K_{p_1}} = -\frac{-90700}{8,31} \cdot \left(\frac{1}{523} - \frac{1}{298} \right) \implies \ln \frac{2,43 \cdot 10^4}{K_{p_1}} = +10,91 \cdot (-1,44 \cdot 10^{-3}) \implies \ln \frac{2,43 \cdot 10^4}{K_{p_1}} = (-0,0157) \implies$$

$$\frac{2,43 \cdot 10^4}{K_{p_2}} = e^{-0,0157} \implies \frac{2,43 \cdot 10^4}{K_{p_2}} = 0,98 \implies K_{p_2} = \frac{2,43 \cdot 10^4}{0,98}; K_{p_2} = 2,47 \cdot 10^4$$

Y para determinar K_c a esa temperatura de 250°C, utilizamos la fórmula que nos relaciona el valor de ambas constantes:

$$\mathbf{K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n}} \implies 2,47 \cdot 10^4 = K_c (0,082 \cdot 523)^{(1-1-2)} \implies$$

$$\mathbf{K_c = 2,47 \cdot 10^4 \cdot (0,082 \cdot 523)^2 = 4,54 \cdot 10^7}$$
