

## Equilibrio químico en fase gas

### ◇ PROBLEMAS

#### ● Con datos del equilibrio

1. En un matraz de 5 dm<sup>3</sup> se introducen 0,80 moles de N<sub>2</sub> y 0,40 moles de O<sub>2</sub> y se calienta a 2200 K, estableciéndose el siguiente equilibrio:  $\text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}(\text{g})$ . Teniendo en cuenta que en esas condiciones reacciona el 1,1 % del N<sub>2</sub> inicial:
- Calcula el valor de la constante  $K_c$ .
  - Calcula la constante  $K_p$  y discute razonadamente qué sucederá en el equilibrio si se aumenta la presión del sistema.

(A.B.A.U. ord. 24)

**Rta.:** a)  $K_c = 1,0 \cdot 10^{-3}$ ; b)  $K_p = 1,0 \cdot 10^{-3}$ . Nada.

#### Datos

Gas: volumen

temperatura

Cantidad inicial: nitrógeno

oxígeno

Porcentaje de nitrógeno que reacciona

Constante de los gases ideales

#### Cifras significativas: 3

$$V = 5,00 \text{ dm}^3$$

$$T = 2200 \text{ K}$$

$$n_0(\text{N}_2) = 0,800 \text{ mol}$$

$$n_0(\text{O}_2) = 0,400 \text{ mol}$$

$$\% \text{ reacciona: } 1,10 \% \text{ N}_2$$

$$R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

#### Incógnitas

Constante de equilibrio de las concentraciones

$$K_c$$

Constante de equilibrio de las presiones

$$K_p$$

#### Otros símbolos

Concentración de una especie X

$$[X]$$

Cantidad de la sustancia X en el equilibrio

$$n_e(X)$$

#### Ecuaciones

Concentración de la sustancia X

$$[X] = n(X) / V$$

Ecuación de estado de los gases ideales

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

Constantes del equilibrio:  $a \text{ A} + b \text{ B} \rightleftharpoons c \text{ C} + d \text{ D}$

$$K_c = \frac{[\text{C}]_e^c \cdot [\text{D}]_e^d}{[\text{A}]_e^a \cdot [\text{B}]_e^b} \quad K_p = \frac{p_e^c(\text{C}) \cdot p_e^d(\text{D})}{p_e^a(\text{A}) \cdot p_e^b(\text{B})}$$

#### Solución:

a) La cantidad de N<sub>2</sub> que reacciona es:

$$n = 1,10 / 100 \cdot 0,800 = 0,0088 \text{ mol N}_2$$

Se hace una tabla con las cantidades de cada gas y, de la estequiometría de la reacción, se calculan las restantes cantidades en el equilibrio.

		N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	⇌	2 NO	
Cantidad inicial	$n_0$	0,800	0,400		0	mol
Cantidad que reacciona	$n_r$	0,0088	0,0088	→	0,0176	mol
Cantidad en el equilibrio	$n_e$	0,800 - 0,0088 = 0,791	0,400 - 0,0088 = 0,391		0,0176	mol

a) La constante de equilibrio en función de las concentraciones es:

$$K_c = \frac{[\text{NO}]_e^2}{[\text{N}_2]_e \cdot [\text{O}_2]_e} = \frac{(0,017 \cdot 5,00)^2}{(0,791/5,00) \cdot (0,391/5,00)} = 1,00 \cdot 10^{-3} \quad (\text{concentraciones en mol/dm}^3)$$

b) La constante de equilibrio en función de las presiones vale lo mismo:

$$K_p = \frac{p_e^2(\text{NO})}{p_e(\text{N}_2) \cdot p_e(\text{O}_2)} = \frac{[\text{NO}]_e^2 \cdot (R \cdot T)^2}{[\text{N}_2]_e \cdot R \cdot T \cdot [\text{O}_2]_e \cdot R \cdot T} = \frac{[\text{NO}]_e^2}{[\text{N}_2]_e [\text{O}_2]_e} = K_c$$

Según el principio de Lee Chatelier, si un sistema en equilibrio es sometido a un cambio, el sistema tiende a ajustarse para minimizar el efecto de esta perturbación. Si se aumenta la presión, el sistema no varía, pues to que la presión es a misma en cualquier fase de la reacción. La presión en cualquiera estado de equilibrio es la misma que la presión inicial, porque la cantidad total de gas no varía.

2. En un reactor de 5 dm<sup>3</sup> se introducen 15,3 g de CS<sub>2</sub> y 0,82 g de H<sub>2</sub>. Al elevar la temperatura hasta 300 °C se alcanza el siguiente equilibrio: CS<sub>2</sub>(g) + 4 H<sub>2</sub>(g) ⇌ 2 H<sub>2</sub>S(g) + CH<sub>4</sub>(g), donde la concentración de metano en equilibrio es de 0,01 mol/dm<sup>3</sup>.

a) Calcula las concentraciones molares de las especies CS<sub>2</sub>(g), H<sub>2</sub>(g) y H<sub>2</sub>S(g) en el equilibrio.

b) Determina el valor de K<sub>c</sub> y discute razonadamente qué le sucederá al sistema en equilibrio si añadimos más cantidad de CS<sub>2</sub>(g) manteniendo el volumen y la temperatura constantes.

Dato: R = 0,082 atm·dm<sup>3</sup>·K<sup>-1</sup>·mol<sup>-1</sup> = 8,31 J·K<sup>-1</sup>·mol<sup>-1</sup>.

(A.B.A.U. ord. 23)

**Rta.:** a) [CS<sub>2</sub>] = 0,0302; [H<sub>2</sub>] = 0,0413; [H<sub>2</sub>S] = 0,0200 mol/dm<sup>3</sup>; b) K<sub>c</sub> = 45,3; hacia la derecha.

### Datos

Gas: volumen

temperatura

Masa inicial: disulfuro de carbono

hidrógeno

Concentración de metano en el equilibrio

Masa molar: disulfuro de carbono

hidrógeno

Constante de los gases ideales

### Cifras significativas: 3

V = 5,00 dm<sup>3</sup>

T = 300 °C = 573 K

m<sub>0</sub>(CS<sub>2</sub>) = 15,3 g

m<sub>0</sub>(H<sub>2</sub>) = 0,820 g

[CH<sub>4</sub>]<sub>e</sub> = 0,0100 mol/dm<sup>3</sup>

M(CS<sub>2</sub>) = 76,1 g/mol

M(H<sub>2</sub>) = 2,02 g/mol

R = 0,082 atm·dm<sup>3</sup>·K<sup>-1</sup>·mol<sup>-1</sup>

### Incógnitas

Concentración molar de cada especie en el equilibrio

[CS<sub>2</sub>]<sub>e</sub>, [H<sub>2</sub>]<sub>e</sub>, [H<sub>2</sub>S]<sub>e</sub>

Constante de equilibrio de las concentraciones

K<sub>c</sub>

### Otros símbolos

Concentración de una especie X

[X]

Cantidad de la sustancia X en el equilibrio

n<sub>e</sub>(X)

### Ecuaciones

Concentración de la sustancia X

[X] = n(X) / V

Ecuación de estado de los gases ideales

p · V = n · R · T

Constante de equilibrio: a A + b B ⇌ c C + d D

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

### Solución:

a) Las cantidades iniciales de CS<sub>2</sub> y H<sub>2</sub> son:

$$n_0(\text{CS}_2) = \frac{15,3 \text{ g}}{76,1 \text{ g/mol}} = 0,201 \text{ mol CS}_2$$

$$n_0(\text{H}_2) = \frac{0,820 \text{ g}}{2,02 \text{ g/mol}} = 0,407 \text{ mol H}_2$$

Si en el equilibrio hay  $0,0100 \text{ mol/dm}^3$  de  $\text{CH}_4$ , la cantidad de este que se formó fue:

$$n_e(\text{CH}_4) = 0,0100 \text{ mol/dm}^3 \cdot 5,00 \text{ dm}^3 = 0,0500 \text{ mol}$$

Se hace una tabla con las cantidades de cada gas y, de la estequiometría de la reacción, se calculan las restantes cantidades en el equilibrio.

		$\text{CS}_2$	$4 \text{ H}_2$	$\rightleftharpoons$	$2 \text{ H}_2\text{S}$	$\text{CH}_4$	
Cantidad inicial	$n_0$	0,201	0,407		0	0	mol
Cantidad que reacciona	$n_r$	0,0500	0,200	$\rightarrow$	0,100	0,0500	mol
Cantidad en el equilibrio	$n_e$	$0,201 - 0,0500 = 0,151$	$0,407 - 0,200 = 0,207$		0,100	0,0500	mol

Las concentraciones en el equilibrio serán:

$$[\text{CS}_2]_e = 0,151 \text{ mol CS}_2 / 5,00 \text{ dm}^3 = 0,0302 \text{ mol / dm}^3$$

$$[\text{H}_2]_e = 0,207 \text{ mol / 5,00 dm}^3 = 0,0413 \text{ mol / dm}^3$$

$$[\text{H}_2\text{S}]_e = 0,100 \text{ mol / 5,00 dm}^3 = 0,0200 \text{ mol / dm}^3$$

b) La constante de equilibrio en función de las concentraciones es:

$$K_c = \frac{[\text{H}_2\text{S}]_e^2 \cdot [\text{CH}_4]_e}{[\text{CS}_2]_e \cdot [\text{H}_2]_e^4} = \frac{(0,020)^2 \cdot 0,010}{0,030 \cdot (0,041)^4} = 45,3 = 0,016 \text{ } \varepsilon \text{ (concentraciones en mol/dm}^3\text{)}$$

Según el principio de Lee Chatelier, si añadimos más  $\text{CS}_2$  al sistema en equilibrio manteniendo el volumen y la temperatura constantes, el sistema se reajustará para minimizar el efecto de esta perturbación. En este caso, se consumirá más  $\text{CS}_2$  y  $\text{H}_2$  para formar más  $\text{H}_2\text{S}$  y  $\text{CH}_4$  hasta que se alcance un nuevo estado de equilibrio. Por lo tanto, las concentraciones de  $\text{CS}_2$  y  $\text{H}_2$  disminuirán mientras que las concentraciones de  $\text{H}_2\text{S}$  y  $\text{CH}_4$  aumentarán.

3. El cloro gas se puede obtener según la reacción:  $4 \text{ HCl(g)} + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{ Cl}_2(\text{g}) + 2 \text{ H}_2\text{O(g)}$ .

Se introducen 0,90 moles de  $\text{HCl}$  y 1,2 moles de  $\text{O}_2$  en un recipiente cerrado de  $10 \text{ dm}^3$  en el que previamente se hizo el vacío. Se calienta la mezcla a  $390^\circ \text{C}$  y, cuando se alcanza el equilibrio a esta temperatura, se observa la formación de 0,40 moles de  $\text{Cl}_2$ .

a) Calcula el valor de la constante  $K_c$ .

b) Calcula la presión parcial de cada componente en el equilibrio y a partir de ellas calcula el valor de  $K_p$ .

Datos:  $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $1 \text{ atm} = 101,3 \text{ kPa}$ . (A.B.A.U. ord. 19)

**Rta.:** a)  $K_c = 2,56 \cdot 10^3$ ; b)  $p(\text{HCl}) = 0,544$ ;  $p(\text{O}_2) = 5,44 \text{ atm}$ ;  $p(\text{Cl}_2) = p(\text{H}_2\text{O}) = 2,18 \text{ atm}$ ;  $K_p = 47,0$ .

#### Datos

Gas: volumen

temperatura

Cantidad inicial de  $\text{HCl}$

Cantidad inicial de  $\text{O}_2$

Cantidad en el equilibrio de  $\text{Cl}_2$

#### Incógnitas

Constante del equilibrio  $K_c$

Presiones parciales de cada componente

Constante del equilibrio  $K_p$

#### Cifras significativas: 3

$$V = 10,0 \text{ dm}^3$$

$$T = 390^\circ \text{C} = 663 \text{ K}$$

$$n_0(\text{HCl}) = 0,900 \text{ mol HCl}$$

$$n_0(\text{O}_2) = 1,20 \text{ mol O}_2$$

$$n_e(\text{Cl}_2) = 0,400 \text{ mol Cl}_2$$

$$K_c$$

$$p(\text{HCl}), p(\text{O}_2), p(\text{Cl}_2), p(\text{H}_2\text{O})$$

$$K_p$$

**Ecuaciones**

Ecuación de estado de los gases ideales

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow p = \frac{n \cdot R \cdot T}{V}$$

Concentración de la sustancia X

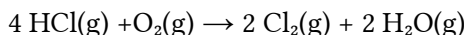
$$[X] = n(X) / V$$

Constantes del equilibrio:  $a A + b B \rightleftharpoons c C + d D$ 

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

**Solución:**

a) De la estequiometría de la reacción:

Reaccionaron 0,800 mol de HCl y 0,200 mol de O<sub>2</sub> y se formó la misma cantidad de H<sub>2</sub>O que de Cl<sub>2</sub>.

Representamos en un cuadro las cantidades (moles) de cada gas en cada fase:

		4 HCl	O <sub>2</sub>	$\rightleftharpoons$	2 Cl <sub>2</sub>	2 H <sub>2</sub> O	
Cantidad inicial	$n_0$	0,900	1,20		0,0	0,0	mol
Cantidad que reacciona o se forma	$n_r$	0,800	0,200		0,400	0,400	mol
Cantidad en el equilibrio	$n_e$	0,900 - 0,800 = 0,100	1,20 - 0,200 = 1,00		0,400	0,400	mol

En el equilibrio habrá:

$$n_e(\text{HCl}) = 0,100 \text{ mol}; n_e(\text{O}_2) = 1,00 \text{ mol}; n_e(\text{Cl}_2) = n_e(\text{H}_2\text{O}) = 0,400 \text{ mol}$$

Las concentraciones serán:

$$[\text{HCl}] = \frac{n_e(\text{HCl})}{V} = \frac{0,100 \text{ mol HCl}}{10,0 \text{ dm}^3} = 0,010 \text{ mol/dm}^3$$

$$[\text{O}_2] = \frac{n_e(\text{O}_2)}{V} = \frac{1,00 \text{ mol O}_2}{10,0 \text{ dm}^3} = 0,100 \text{ mol/dm}^3$$

$$[\text{Cl}_2] = [\text{H}_2\text{O}] = \frac{n_e(\text{Cl}_2)}{V} = \frac{0,400 \text{ mol}}{10,0 \text{ dm}^3} = 0,040 \text{ mol/dm}^3$$

La constante de equilibrio en función de las concentraciones es:

$$K_c = \frac{[\text{Cl}_2]_e^2 [\text{H}_2\text{O}]_e^2}{[\text{HCl}]_e^4 [\text{O}_2]_e} = \frac{0,040^2 \cdot 0,040^2}{0,010^4 \cdot 0,100} = 2,56 \cdot 10^{-3} \text{ (concentraciones en mol/dm}^3\text{)}$$

b) La presión parcial de cada uno de los gases, supuesto comportamiento ideal, es la que ejercería si se encontrase solo en el recipiente.

$$p(\text{HCl}) = \frac{n(\text{HCl}) \cdot R \cdot T}{V_T} = \frac{0,100 \text{ mol} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 663 \text{ K}}{10,0 \text{ dm}^3} = 0,544 \text{ atm}$$

$$p(\text{O}_2) = \frac{n(\text{O}_2) \cdot R \cdot T}{V_T} = \frac{1,00 \text{ mol} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 663 \text{ K}}{10,0 \text{ dm}^3} = 5,44 \text{ atm}$$

$$p(\text{Cl}_2) = \frac{n(\text{Cl}_2) \cdot R \cdot T}{V_T} = \frac{0,400 \text{ mol} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 663 \text{ K}}{10,0 \text{ dm}^3} = 2,18 \text{ atm}$$

$$p(\text{H}_2\text{O}) = p(\text{Cl}_2) = 2,18 \text{ atm}$$

$$K_p = \frac{p_e^2(\text{Cl}_2) \cdot p_e^2(\text{H}_2\text{O})}{p_e^4(\text{HCl}) \cdot p_e(\text{O}_2)} = \frac{2,18^2 \cdot 2,18^2}{0,544^4 \cdot 5,44} = 47,0 \text{ (presiones en atm)}$$

4. En un recipiente de 2,0 L se introducen 2,1 moles de  $\text{CO}_2$  y 1,6 moles de  $\text{H}_2$  y se calienta a  $1800^\circ\text{C}$ . Una vez alcanzado el siguiente equilibrio:  $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$  se analiza la mezcla y se encuentran 0,90 moles de  $\text{CO}_2$ . Calcula:
- La concentración de cada especie en el equilibrio.
  - El valor de las constantes  $K_c$  y  $K_p$  a esa temperatura.

(A.B.A.U. ord. 17)

**Rta.:** a)  $[\text{CO}_2] = 0,45 \text{ mol/dm}^3$ ;  $[\text{H}_2] = 0,20 \text{ mol/dm}^3$ ;  $[\text{CO}] = [\text{H}_2\text{O}] = 0,60 \text{ mol/dm}^3$ ; b)  $K_p = K_c = 4,0$ .

**Datos**

Gas: volumen

temperatura

Cantidad inicial de  $\text{CO}_2$ Cantidad inicial de  $\text{H}_2$ Cantidad de  $\text{CO}_2$  en el equilibrio**Cifras significativas: 3** $V = 2,00 \text{ dm}^3$  $T = 1800^\circ\text{C} = 2073 \text{ K}$  $n_0(\text{CO}_2) = 2,10 \text{ mol CO}_2$  $n_0(\text{H}_2) = 1,60 \text{ mol H}_2$  $n_e(\text{CO}_2) = 0,900 \text{ mol CO}_2$ **Incógnitas**

Cantidad (moles) de cada componente en el equilibrio

 $n_e(\text{H}_2)$ ,  $n_e(\text{CO})$ ,  $n_e(\text{H}_2\text{O})$ 

Constantes de equilibrio

 $K_c$ ,  $K_p$ **Ecuaciones**

Concentración de la sustancia X

$$[X] = n(X) / V$$

Constantes del equilibrio:  $a \text{ A} + b \text{ B} \rightleftharpoons c \text{ C} + d \text{ D}$ 

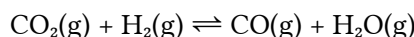
$$K_c = \frac{[\text{C}]_e^c \cdot [\text{D}]_e^d}{[\text{A}]_e^a \cdot [\text{B}]_e^b} \quad K_p = \frac{p_e^c(\text{C}) \cdot p_e^d(\text{D})}{p_e^a(\text{A}) \cdot p_e^b(\text{B})}$$

**Solución:**

- a) Si quedan 0,900 mol de los 2,10 mol que había inicialmente, es que reaccionaron:

$$n_r(\text{CO}_2) = 2,10 - 0,900 = 1,20 \text{ mol CO}_2 \text{ que reaccionaron}$$

De la estequiometría de la reacción:

Reaccionaron 1,20 mol de  $\text{H}_2$  y se formaron los mismos de  $\text{CO}$  y  $\text{H}_2\text{O}$ .

Representamos en un cuadro las cantidades (moles) de cada gas en cada fase:

		$\text{CO}_2$	$\text{H}_2$	$\rightleftharpoons$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{CO}$	
Cantidad inicial	$n_0$	2,10	1,60		0,0	0,0	mol
Cantidad que reacciona o se forma	$n_r$	1,20	1,20		1,20	1,20	mol
Cantidad en el equilibrio	$n_e$	0,90	0,40		1,20	1,20	mol

En el equilibrio habrá:

$$n_e(\text{CO}_2) = 0,90 \text{ mol}; n_e(\text{H}_2) = 0,40 \text{ mol}; n_e(\text{CO}) = n_e(\text{H}_2\text{O}) = 1,20 \text{ mol}$$

Las concentraciones serán:

$$[\text{CO}_2] = \frac{n_e(\text{CO}_2)}{V} = \frac{0,90 \text{ mol CO}_2}{2,00 \text{ dm}^3} = 0,45 \text{ mol/dm}^3$$

$$[\text{H}_2] = \frac{n_e(\text{H}_2)}{V} = \frac{0,40 \text{ mol H}_2}{2,00 \text{ dm}^3} = 0,20 \text{ mol/dm}^3$$

$$[\text{CO}] = [\text{H}_2\text{O}] = \frac{n_e(\text{H}_2\text{O})}{V} = \frac{1,20 \text{ mol}}{2,00 \text{ dm}^3} = 0,60 \text{ mol/dm}^3$$

- b) La expresión de la constante de equilibrio en función de las concentraciones es:

$$K_c = \frac{[\text{H}_2\text{O}]_e \cdot [\text{CO}]_e}{[\text{H}_2]_e \cdot [\text{CO}_2]_e} = \frac{\frac{1,20 \text{ mol H}_2\text{O}}{2,00 \text{ dm}^3} \cdot \frac{1,20 \text{ mol CO}}{2,00 \text{ dm}^3}}{\frac{0,90 \text{ mol CO}_2}{2,00 \text{ dm}^3} \cdot \frac{0,40 \text{ mol CO}_2}{2,00 \text{ dm}^3}} = 4,0$$

La relación entre  $K_p$  y  $K_c$  para esta reacción es

$$K_p = \frac{p_e(\text{H}_2\text{O}) \cdot p_e(\text{CO})}{p_e(\text{H}_2) \cdot p_e(\text{CO}_2)} = \frac{\frac{n_e(\text{H}_2\text{O}) \cdot R \cdot T}{V} \cdot \frac{n_e(\text{CO}) \cdot R \cdot T}{V}}{\frac{n_e(\text{H}_2) \cdot R \cdot T}{V} \cdot \frac{n_e(\text{CO}_2) \cdot R \cdot T}{V}} = \frac{[\text{H}_2\text{O}]_e \cdot [\text{CO}]_e}{[\text{H}_2]_e \cdot [\text{CO}_2]_e} = K_c$$

Por lo que

$$K_p = K_c = 4,0$$

5. Considera lo siguiente equilibrio:  $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{S}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{COS}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ . Se introducen 4,4 g de  $\text{CO}_2$  en un recipiente de 2 dm<sup>3</sup> a 337 °C y una cantidad suficiente de  $\text{H}_2\text{S}$  para que, una vez alcanzado el equilibrio, la presión total sea de 10 atm. Si en la mezcla en equilibrio hay 0,01 moles de agua, calcula:

a) Las concentraciones de cada una de las especies en el equilibrio.

b) Los valores de  $K_c$  y  $K_p$  a la dicha temperatura.

Datos:  $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ; 1 atm = 101,3 kPa.

(A.B.A.U. extr. 22)

**Rta.:** a)  $[\text{CO}_2] = 0,0450$ ;  $[\text{H}_2\text{S}] = 0,145$ ;  $[\text{COS}] = [\text{H}_2\text{O}] = 0,00500 \text{ mol/dm}^3$ ; b)  $K_c = K_p = 0,00384$ .

### Datos

Masa inicial de  $\text{CO}_2$

Gas: volumen

temperatura

presión

Cantidad de agua en el equilibrio

Constante de los gases ideales

Masa molar del dióxido de carbono

### Cifras significativas: 3

$$m_0(\text{CO}_2) = 4,40 \text{ g}$$

$$V = 2,00 \text{ dm}^3 = 2,00 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$$

$$T = 337 \text{ °C} = 610 \text{ K}$$

$$p_{\text{to}} = 10,0 \text{ atm} = 1,013 \cdot 10^6 \text{ Pa}$$

$$n_e(\text{H}_2\text{O}) = 0,0100 \text{ mol H}_2\text{O}$$

$$R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$M(\text{CO}_2) = 44,0 \text{ g/mol}$$

### Incógnitas

Concentraciones de cada una de las especies en el equilibrio

$$[\text{CO}_2]_e, [\text{H}_2\text{S}]_e, [\text{COS}]_e, [\text{H}_2\text{O}]_e$$

Constantes de equilibrio

$$K_c, K_p$$

### Ecuaciones

Cantidad (número de moles)

$$n = m / M$$

Ecuación de estado de los gases ideales

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow p = \frac{n \cdot R \cdot T}{V}$$

Concentración de la sustancia X

$$[\text{X}] = n(\text{X}) / V$$

Constantes del equilibrio:  $a \text{ A} + b \text{ B} \rightleftharpoons c \text{ C} + d \text{ D}$

$$K_c = \frac{[\text{C}]_e^c \cdot [\text{D}]_e^d}{[\text{A}]_e^a \cdot [\text{B}]_e^b} \quad K_p = \frac{p_e^c(\text{C}) \cdot p_e^d(\text{D})}{p_e^a(\text{A}) \cdot p_e^b(\text{B})}$$

### Solución:

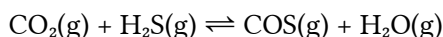
a) La cantidad inicial de  $\text{CO}_2$  es:

$$n_0(\text{CO}_2) = 4,40 \text{ g CO}_2 \cdot \frac{1 \text{ mol CO}_2}{44,0 \text{ g CO}_2} = 0,100 \text{ mol CO}_2$$

Una vez alcanzado el equilibrio, la cantidad total de gas (supuesto comportamiento ideal) es:

$$n_{\text{et}} = \frac{p \cdot V}{R \cdot T} = \frac{1,013 \cdot 10^6 \text{ Pa} \cdot 2,00 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3}{8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 610 \text{ K}} = 0,399 \text{ mol total}$$

De la ecuación química se deduce que la cantidad total de gas no varía con el progreso de la reacción.



Una forma de comprobarlo es suposición que inicialmente hay  $n_1$  mols de  $\text{CO}_2(\text{g})$  y  $n_2$  moles de  $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ . Llamando  $x$  a la cantidad de  $\text{CO}_2(\text{g})$  que reacciona hasta que se alcanza el equilibrio, se calcula la cantidad final de gas:

		$\text{CO}_2$	$\text{H}_2\text{S}$	$\rightleftharpoons$	$\text{COS}$	$\text{H}_2\text{O}$	
Cantidad inicial	$n_0$	$n_1$	$n_2$		0,00	0,00	mol
Cantidad que reacciona o se forma	$n_r$	$x$	$x$	$\rightarrow$	$x$	$x$	mol
Cantidad en el equilibrio	$n_e$	$n_1 - x$	$n_2 - x$		$x$	$x$	mol

$$n_{\text{te}} = (n_1 - x) + (n_2 - x) + x + x = n_1 + n_2$$

Se ve que es igual que la que había inicialmente.

Por tanto, la cantidad de  $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$  que había inicialmente era:

$$n_0(\text{H}_2\text{S}) = 0,399 [\text{mol total}] - 0,100 [\text{mol CO}_2] = 0,299 \text{ mol H}_2\text{S}$$

Se escribe en un cuadro las cantidades (moles) de cada gas en cada fase:

		$\text{CO}_2$	$\text{H}_2\text{S}$	$\rightleftharpoons$	$\text{COS}$	$\text{H}_2\text{O}$	
Cantidad inicial	$n_0$	0,100	0,299		0,00	0,00	mol
Cantidad que reacciona o se forma	$n_r$	$x$	$x$	$\rightarrow$	$x$	$x$	mol
Cantidad en el equilibrio	$n_e$					0,0100	mol

Se ve que se formaron 0,0100 mol de  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$

$$x = 0,0100 \text{ mol}$$

Las cantidades de todos los gases en el equilibrio son:

$$n_e(\text{CO}_2) = 0,100 [\text{mol iniciales}] - 0,0100 [\text{mol que reaccionan}] = 0,090 \text{ mol CO}_2 \text{ en el equilibrio}$$

$$n_e(\text{H}_2\text{S}) = 0,299 [\text{mol iniciales}] - 0,0100 [\text{mol que reaccionan}] = 0,289 \text{ mol H}_2\text{S en el equilibrio}$$

$$n_e(\text{COS}) = 0,0100 [\text{mol formados}] = 0,0100 \text{ mol COS en el equilibrio}$$

Dividiendo cada una de ellas por el volumen ( $2 \text{ dm}^3$ ) del recipiente, se obtiene la concentración de cada especie en el equilibrio.

$$[\text{CO}_2]_e = \frac{0,090 \text{ mol CO}_2}{2,00 \text{ dm}^3} = 0,045 \text{ mol/dm}^3$$

$$[\text{H}_2\text{S}]_e = \frac{0,289 \text{ mol H}_2\text{S}}{2,00 \text{ dm}^3} = 0,145 \text{ mol/dm}^3$$

$$[\text{COS}]_e = [\text{H}_2\text{O}]_e = \frac{0,010 \text{ mol}}{2,00 \text{ dm}^3} = 0,00500 \text{ mol/dm}^3$$

b) La expresión de la constante de equilibrio en función de las concentraciones es:

$$K_c = \frac{[\text{H}_2\text{O}]_e \cdot [\text{COS}]_e}{[\text{H}_2\text{S}]_e \cdot [\text{CO}_2]_e} = \frac{0,00500 \text{ mol H}_2\text{O/dm}^3 \cdot 0,00500 \text{ mol COS/dm}^3}{0,145 \text{ mol H}_2\text{S/dm}^3 \cdot 0,045 \text{ mol CO}_2/\text{dm}^3} = 3,8 \cdot 10^{-3}$$

Como uno de los factores ( $0,090 \text{ mol CO}_2$ ) tiene solo dos cifras significativas, la constante solo puede tener dos cifras significativas.

La relación entre  $K_p$  y  $K_c$  para esta reacción es:

$$K_p = \frac{p_e(\text{H}_2\text{O}) \cdot p_e(\text{COS})}{p_e(\text{H}_2\text{S}) \cdot p_e(\text{CO}_2)} = \frac{\frac{n_e(\text{H}_2\text{O}) \cdot R \cdot T}{V} \cdot \frac{n_e(\text{COS}) \cdot R \cdot T}{V}}{\frac{n_e(\text{H}_2\text{S}) \cdot R \cdot T}{V} \cdot \frac{n_e(\text{CO}_2) \cdot R \cdot T}{V}} = \frac{[\text{H}_2\text{O}]_e \cdot [\text{COS}]_e}{[\text{H}_2\text{S}]_e \cdot [\text{CO}_2]_e} = K_c$$

Por lo que

$$K_p = K_c = 3,8 \cdot 10^{-3}$$

6. Se introducen 0,2 moles de  $\text{Br}_2$  en un recipiente de 0,5 L de capacidad a 600 °C. Una vez establecido el equilibrio  $\text{Br}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{Br}(\text{g})$  en estas condiciones, el grado de disociación es 0,8.

a) Calcula  $K_c$  y  $K_p$ .

b) Determina las presiones parciales ejercidas por cada componente de la mezcla en el equilibrio.

Datos:  $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

(A.B.A.U. extr. 17)

**Rta.:** a)  $K_c = 5,12$ ;  $K_p = 367$ ; b)  $p(\text{Br}_2) = 5,7 \text{ atm}$ ;  $p(\text{Br}) = 45,9 \text{ atm}$ .

### Datos

Gas: volumen

temperatura

Cantidad inicial de  $\text{Br}_2$

Grado de disociación

Constante de los gases ideales

### Cifras significativas: 3

$$V = 0,500 \text{ dm}^3$$

$$T = 600 \text{ °C} = 873 \text{ K}$$

$$n_0(\text{Br}_2) = 0,200 \text{ mol Br}_2$$

$$\alpha = 0,800$$

$$R = 0,0820 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

### Incógnitas

Constantes del equilibrio  $K_c$  y  $K_p$

$$K_c, K_p$$

Presión parcial ejercida por cada componente

$$p(\text{Br}_2), p(\text{Br})$$

### Otros símbolos

Cantidad de  $\text{Br}_2$  que se ha disociado

$$n_d(\text{Br}_2)$$

### Ecuaciones

Concentración de la sustancia X

$$[\text{X}] = n(\text{X}) / V$$

Grado de disociación

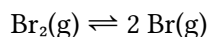
$$\alpha = \frac{n_d}{n_0}$$

Constantes del equilibrio:  $a \text{ A} + b \text{ B} \rightleftharpoons c \text{ C} + d \text{ D}$

$$K_c = \frac{[\text{C}]_e^c \cdot [\text{D}]_e^d}{[\text{A}]_e^a \cdot [\text{B}]_e^b} \quad K_p = \frac{p_e^c(\text{C}) \cdot p_e^d(\text{D})}{p_e^a(\text{A}) \cdot p_e^b(\text{B})}$$

### Solución:

La ecuación de disociación química del bromo es:



Se han disociado:

$$n_d(\text{Br}_2) = \alpha \cdot n_0(\text{Br}_2) = 0,800 \cdot 0,200 [\text{mol Br}_2] = 0,160 \text{ mol Br}_2 \text{ disociados}$$

Por la estequiometría de la reacción, las cantidades de bromo atómico formado y en equilibrio son:

		$\text{Br}_2$	$\rightleftharpoons$	2 Br	
Cantidad inicial	$n_0$	0,200		0	mol
Cantidad que reacciona o se forma	$n_r$	0,160	$\rightarrow$	0,320	mol
Cantidad en el equilibrio	$n_e$	$0,200 - 0,160 = 0,040$		0,320	mol
Concentración en el equilibrio	$[\text{X}]_e$	$0,040 / 0,500 = 0,080$		0,640	mol/dm <sup>3</sup>



La expresión de la constante de equilibrio en función de las concentraciones es:

$$K_c = \frac{[\text{Br}]_e^2}{[\text{Br}_2]_e} = \frac{(0,640)^2}{0,080} = 5,12 \quad (\text{concentraciones en mol/dm}^3)$$

Si consideramos comportamiento ideal para los gases, podemos escribir:

$$K_p = \frac{p_e^2(\text{Br})}{p_e(\text{Br}_2)} = \frac{([\text{Br}]_e \cdot R \cdot T)^2}{[\text{Br}_2]_e \cdot R \cdot T} = \frac{[\text{Br}]_e^2}{[\text{Br}_2]_e} = K_c = \cdot R \cdot T = 5,12 \cdot 0,082 \cdot 298,15 = 1,25 \text{ atm}$$

b) La presión parcial de cada uno de los gases, supuesto comportamiento ideal, es la que ejercería si se encontrase solo en el recipiente.

$$p(\text{Br}) = \frac{n(\text{Br}) \cdot R \cdot T}{V_T} = \frac{0,640 \text{ mol} \cdot 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 298,15 \text{ K}}{0,500 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3} = 4,65 \cdot 10^6 \text{ Pa} = 45,9 \text{ atm}$$

$$p(\text{Br}_2) = \frac{n(\text{Br}_2) \cdot R \cdot T}{V_T} = \frac{0,080 \text{ mol} \cdot 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 298,15 \text{ K}}{0,500 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3} = 5,8 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 5,7 \text{ atm}$$

7. b) En un matraz de 1,5 dm<sup>3</sup>, en el que se hizo el vacío, se introducen 0,08 moles de N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y se calienta a 35 °C. Parte del N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> se disocia según la reacción: N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(g) ⇌ 2 NO<sub>2</sub>(g) y cuando se alcanza el equilibrio la presión total es de 2,27 atm. Calcula el porcentaje de N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> disociado.

Datos: R = 8,31 J·K<sup>-1</sup>·mol<sup>-1</sup> = 0,082 atm·dm<sup>3</sup>·K<sup>-1</sup>·mol<sup>-1</sup>; 1 atm = 101,3 kPa.

(A.B.A.U. extr. 19)

**Rta.:** b) α = 69 %.

b)

#### Datos

Volumen

#### Cifras significativas: 3

$$V = 1,50 \text{ dm}^3 = 1,50 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$$

Temperatura

$$T = 35 \text{ °C} = 308 \text{ K}$$

Cantidad inicial de tetraóxido de dinitrógeno

$$n_0(\text{N}_2\text{O}_4) = 0,0800 \text{ mol}$$

Presión en el equilibrio

$$p = 2,27 \text{ atm} = 2,30 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

Constante de los gases ideales

$$R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

#### Incógnitas

Porcentaje de N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> disociado

α

#### Ecuaciones

Concentración de la sustancia X

$$[X] = n(X) / V$$

Ecuación de estado de los gases ideales

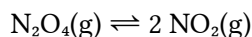
$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow p = \frac{n \cdot R \cdot T}{V}$$

Constante de equilibrio:  $a A + b B \rightleftharpoons c C + d D$

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

#### Solución:

b) La ecuación química es:



Llamando x a la cantidad de N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> que se disocia hasta llegar al equilibrio, se puede escribir:

		N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	⇌	2 NO <sub>2</sub>	
Cantidad inicial	n <sub>0</sub>	0,0800		0	mol
Cantidad que reacciona o se forma	n <sub>r</sub>	x	→	2 x	mol
Cantidad en el equilibrio	n <sub>e</sub>	0,0800 - x		2 x	mol

La cantidad total de gas en el equilibrio será

$$n_t = 0,0800 - x + 2x = 0,0800 + x$$

Por otra parte, se puede calcular la cantidad de gas a partir de la presión total

$$n_t = \frac{p \cdot V}{R \cdot T} = \frac{2,30 \cdot 10^5 \text{ Pa} \cdot 1,50 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3}{8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 308 \text{ K}} = 0,135 \text{ mol gas}$$

Despejando

$$x = 0,135 - 0,080 = 0,055 \text{ mol de N}_2\text{O}_4 \text{ que se disocian}$$

El porcentaje de N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> disociado es:

$$\alpha = \frac{n_t}{n_0} = \frac{0,055}{0,080} = 0,69 = 69 \%$$

8. En un reactor de 10 L se introducen 2,5 moles de PCl<sub>5</sub> y se calienta hasta 270 °C, produciéndose la siguiente reacción: PCl<sub>5</sub> (g) ⇌ PCl<sub>3</sub> (g) + Cl<sub>2</sub> (g). Una vez alcanzado el equilibrio se comprueba que la presión en el reactor es de 15,7 atm. Calcula:

a) El número de moles de todas las especies presentes en el equilibrio.

b) El valor de las constantes K<sub>c</sub> y K<sub>p</sub> a dicha temperatura.

Datos: R = 8,31 J·K<sup>-1</sup>·mol<sup>-1</sup> = 0,082 atm·dm<sup>3</sup>·K<sup>-1</sup>·mol<sup>-1</sup>; 1 atm = 101,3 kPa.

(A.B.A.U. ord. 18)

**Rta.:** a) n(PCl<sub>5</sub>) = 1,48 mol PCl<sub>5</sub>; n(PCl<sub>3</sub>) = n(Cl<sub>2</sub>) = 1,02 mol; b) K<sub>c</sub> = 0,0708; K<sub>p</sub> = 3,15.

### Datos

Cantidad inicial de PCl<sub>5</sub>

Gas: volumen

temperatura

Presión total en el equilibrio

Constante de los gases ideales

### Incógnitas

Concentraciones de cada especie en el equilibrio

Constantes de equilibrio

### Otros símbolos

Cantidad de la sustancia X en el equilibrio

### Ecuaciones

Concentración de la sustancia X

Ecuación de estado de los gases ideales

Constantes del equilibrio: a A + b B ⇌ c C + d D

### Cifras significativas: 3

$$n_0(\text{PCl}_5) = 2,50 \text{ mol}$$

$$V = 10,0 \text{ dm}^3$$

$$t = 270 \text{ °C} = 543 \text{ K}$$

$$p = 15,7 \text{ atm}$$

$$R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$[\text{PCl}_5], [\text{PCl}_3], [\text{Cl}_2]$$

$$K_c, K_p$$

$$n_e(X)$$

$$[X] = n(X) / V$$

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

$$K_c = \frac{[\text{C}]_e^c \cdot [\text{D}]_e^d}{[\text{A}]_e^a \cdot [\text{B}]_e^b} \quad K_p = \frac{p_e^c(\text{C}) \cdot p_e^d(\text{D})}{p_e^a(\text{A}) \cdot p_e^b(\text{B})}$$

### Solución:

a) Suponiendo comportamiento ideal para los gases:

$$n_{e,t} = \frac{p \cdot V}{R \cdot T} = \frac{15,7 \text{ atm} \cdot 10,0 \text{ L}}{0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 543 \text{ K}} = 3,52 \text{ mol de gases en el equilibrio}$$

La ecuación de disociación es:



Se llama x a la cantidad de PCl<sub>5</sub> disociada. Por la estequiometría de la reacción,

		PCl <sub>5</sub>	⇌	PCl <sub>3</sub>	Cl <sub>2</sub>	
Cantidad inicial	$n_0$	$n_0$		0	0	mol
Cantidad que reacciona o se forma	$n_r$	$x$	→	$x$	$x$	mol
Cantidad en el equilibrio	$n_e$	$n_0 - x$		$x$	$x$	mol

La cantidad de gas que hay en el equilibrio es:  $n_{et} = n_0 - x + x + x = n_0 + x$

Comparando con el resultado anterior,

$$3,52 = 2,50 + x$$

$$x = 3,52 - 2,50 = 1,02 \text{ moles disociados}$$

Las cantidades en el equilibrio serán:

$$n_e(\text{PCl}_5) = n_0 - x = 2,50 - 1,02 = 1,48 \text{ mol PCl}_5 \text{ en el equilibrio}$$

$$n_e(\text{Cl}_2) = n_e(\text{PCl}_3) = x = 1,02 \text{ mol}$$

Y las concentraciones serán:

$$[\text{PCl}_5]_e = 1,48 \text{ mol PCl}_5 / 10,0 \text{ dm}^3 = 0,148 \text{ mol/dm}^3$$

$$[\text{Cl}_2]_e = [\text{PCl}_3]_e = 1,02 \text{ mol}/10,0 \text{ dm}^3 = 0,102 \text{ mol/dm}^3$$

b) La constante de equilibrio en función de las concentraciones es

$$K_c = \frac{[\text{PCl}_3]_e \cdot [\text{Cl}_2]_e}{[\text{PCl}_5]_e} = \frac{0,102 \cdot 0,102}{0,148} = 0,070 \quad \text{ε (concentraciones en mol/dm}^3\text{)}$$

La constante de equilibrio en función de las presiones es

$$K_p = \frac{p_e(\text{PCl}_3) \cdot p_e(\text{Cl}_2)}{p_e(\text{PCl}_5)} = \frac{[\text{PCl}_3]_e \cdot R \cdot T [\text{Cl}_2]_e \cdot R \cdot T}{[\text{PCl}_5]_e \cdot R \cdot T} = \frac{[\text{PCl}_3]_e \cdot [\text{Cl}_2]_e}{[\text{PCl}_5]_e} \cdot R \cdot T = K_c \cdot R \cdot T$$

$$K_p = K_c \cdot R \cdot T = 0,0708 \cdot 0,082 \cdot 543 = 3,15 \text{ (presiones en atm)}$$

9. En un recipiente cerrado de 5 dm<sup>3</sup>, en el que previamente se hizo el vacío, se introducen 0,4 moles de SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y se calienta a 400 °C, descomponiéndose según la reacción: SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(g) ⇌ SO<sub>2</sub>(g) + Cl<sub>2</sub>(g).

Cuando se alcanza el equilibrio, se observa que se descompuso el 36,5 % del SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> inicial. Calcula:

a) Las presiones parciales de cada componente de la mezcla en el equilibrio.

b) El valor de K<sub>c</sub> y K<sub>p</sub> a dicha temperatura.

Dato: R = 0,082 atm·dm<sup>3</sup>·K<sup>-1</sup>·mol<sup>-1</sup> = 8,31 J·K<sup>-1</sup>·mol<sup>-1</sup>.

(A.B.A.U. ord. 22)

**Rta.:** a)  $p(\text{SO}_2\text{Cl}_2) = 2,81 \text{ atm}$ ;  $p(\text{SO}_2) = p(\text{Cl}_2) = 1,61 \text{ atm}$ ; b)  $K_c = 0,0168$ ;  $K_p = 0,927$ .

### Datos

Gas: volumen

temperatura

Cantidad inicial de SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

Grado de disociación

Constante de los gases ideales

### Incógnitas

Presiones parciales de cada especie en el equilibrio

Constantes de equilibrio

### Otros símbolos

Concentración de una especie X

Cantidad de la sustancia X en el equilibrio

### Cifras significativas: 3

$$V = 5,00 \text{ dm}^3$$

$$T = 400 \text{ °C} = 673 \text{ K}$$

$$n_0 = 0,400 \text{ mol}$$

$$\alpha = 36,5 \% = 0,365$$

$$R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$p(\text{SO}_2\text{Cl}_2), p(\text{SO}_2), p(\text{Cl}_2)$$

$$K_c, K_p$$

$$[X]$$

$$n_e(X)$$

**Ecuaciones**

Ley de Dalton de las presiones parciales

$$p_t = \sum p_i$$

Concentración de la sustancia X

$$[X] = n(X) / V$$

Ecuación de estado de los gases ideales

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

Grado de disociación

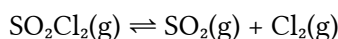
$$\alpha = \frac{n_d}{n_0}$$

Constantes del equilibrio:  $a A + b B \rightleftharpoons c C + d D$ 

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

**Solución:**

a) La ecuación de disociación es:



Como el grado de disociación es:

$$\alpha = \frac{n_d}{n_0}$$

La cantidad de  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  disociada será:

$$n_d = \alpha \cdot n_0 = 0,365 \cdot 0,400 = 0,146 \text{ mol } \text{SO}_2\text{Cl}_2 \text{ disociados.}$$

Con la estequiometría de la reacción, se calculan las cantidades de cada gas en el equilibrio.

		$\text{SO}_2\text{Cl}_2$	$\rightleftharpoons$	$\text{SO}_2$	$\text{Cl}_2$	
Cantidad inicial	$n_0$	0,400		0	0	mol
Cantidad que reacciona o se forma	$n_r$	0,146	$\rightarrow$	0,146	0,146	mol
Cantidad en el equilibrio	$n_e$	$0,400 - 0,146 = 0,254$		0,146	0,146	mol

Las concentraciones serán:

$$[\text{SO}_2\text{Cl}_2]_e = 0,254 \text{ mol } \text{SO}_2\text{Cl}_2 / 5,00 \text{ dm}^3 = 0,0508 \text{ mol} / \text{dm}^3$$

$$[\text{Cl}_2]_e = [\text{SO}_2]_e = 0,146 \text{ mol} / 5,00 \text{ dm}^3 = 0,0292 \text{ mol} / \text{dm}^3$$

Suponiendo comportamiento ideal para los gases, las presiones parciales valdrán:

$$p(\text{SO}_2\text{Cl}_2) = \frac{n(\text{SO}_2\text{Cl}_2) \cdot R \cdot T}{V} = [\text{SO}_2\text{Cl}_2] \cdot R \cdot T = 0,0508 \text{ mol} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 673 \text{ K} = 2,81 \text{ atm}$$

$$p(\text{Cl}_2) = p(\text{SO}_2) = \frac{n(\text{Cl}_2) \cdot R \cdot T}{V} = [\text{Cl}_2] \cdot R \cdot T = 0,0292 \text{ mol} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 673 \text{ K} = 1,61 \text{ atm}$$

a) La constante de equilibrio en función de las concentraciones es:

$$K_c = \frac{[\text{SO}_2]_e \cdot [\text{Cl}_2]_e}{[\text{SO}_2\text{Cl}_2]_e} = \frac{0,0292 \cdot 0,0292}{0,0508} = 0,0168 \quad \text{ε (concentraciones en mol/dm}^3\text{)}$$

La constante de equilibrio en función de las presiones es

$$K_p = \frac{p_e(\text{SO}_2) \cdot p_e(\text{Cl}_2)}{p_e(\text{SO}_2\text{Cl}_2)} = \frac{[\text{SO}_2]_e \cdot R \cdot T [\text{Cl}_2]_e \cdot R \cdot T}{[\text{SO}_2\text{Cl}_2]_e \cdot R \cdot T} = \frac{[\text{SO}_2]_e \cdot [\text{Cl}_2]_e}{[\text{SO}_2\text{Cl}_2]_e} \cdot R \cdot T = K_c \cdot R \cdot T$$

$$K_p = K_c \cdot R \cdot T = 0,0168 \cdot 0,082 \cdot 673 = 0,927 \text{ (presiones en atm)}$$

10. En un recipiente cerrado se introducen 2,0 moles de  $\text{CH}_4$  y 1,0 mol de  $\text{H}_2\text{S}$  a la temperatura de  $727^\circ\text{C}$ , estableciéndose el siguiente equilibrio:  $\text{CH}_4(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{S}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CS}_2(\text{g}) + 4 \text{H}_2(\text{g})$ . Una vez alcanzado el equilibrio, la presión parcial del  $\text{H}_2$  es 0,20 atm y la presión total es de 0,85 atm. Calcula:

a) Los moles de cada sustancia en el equilibrio y el volumen del recipiente.

b) El valor de  $K_c$  y  $K_p$ .

(A.B.A.U. ord. 20)

**Rta.:** a)  $n_e(\text{CH}_4) = 1,80 \text{ mol}$ ;  $n_e(\text{H}_2\text{S}) = 0,60 \text{ mol}$ ;  $n_e(\text{CS}_2) = 0,200 \text{ mol}$ ;  $n_e(\text{H}_2) = 0,800 \text{ mol}$ ;  $V = 328 \text{ dm}^3$ ;  
b)  $K_p = 0,0079$ ;  $K_c = 1,2 \cdot 10^{-6}$ .

### Datos

Temperatura

Cantidad inicial de metano

Cantidad inicial de sulfuro de hidrógeno

Presión parcial del hidrógeno en el equilibrio

Presión total en el equilibrio

### Incógnitas

Cantidad en el equilibrio de cada sustancia

Volumen del recipiente

Constante del equilibrio  $K_c$

Constante del equilibrio  $K_p$

### Ecuaciones

Ecuación de estado de los gases ideales

Concentración de la sustancia X

Constantes del equilibrio:  $a \text{ A} + b \text{ B} \rightleftharpoons c \text{ C} + d \text{ D}$

### Cifras significativas: 3

$$T = 727 \text{ °C} = 1000 \text{ K}$$

$$n_0(\text{CH}_4) = 2,00 \text{ mol CH}_4$$

$$n_0(\text{H}_2\text{S}) = 1,00 \text{ mol H}_2\text{S}$$

$$p_e(\text{H}_2) = 0,200 \text{ atm}$$

$$p_e = 0,850 \text{ atm}$$

$$n_e(\text{CH}_4), n_e(\text{H}_2\text{S}), n_e(\text{CS}_2), n_e(\text{H}_2)$$

$$V$$

$$K_c$$

$$K_p$$

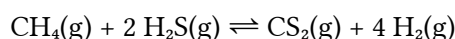
$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow p = \frac{n \cdot R \cdot T}{V}$$

$$[X] = n(X) / V$$

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

### Solución:

a) La ecuación química es:



Llamando  $x$  a la cantidad de metano que reaccionó hasta conseguir el equilibrio podemos escribir

		CH <sub>4</sub>	2 H <sub>2</sub> S	⇌	CS <sub>2</sub>	4 H <sub>2</sub>	
Cantidad inicial	$n_0$	2,00	1,00		0,0	0,0	mol
Cantidad que reacciona o se forma	$n_r$	$x$	$2x$		$x$	$4x$	mol
Cantidad en el equilibrio	$n_e$	$2,00 - x$	$1,00 - 2x$		$x$	$4x$	mol

En el equilibrio habrá en total:

$$n_e = (2,00 - x) + (1,00 - 2x) + x + 4x = 3,00 + 2x$$

De la presión parcial del hidrógeno podemos deducir:

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow n_e(\text{H}_2) = \frac{p_e(\text{H}_2) \cdot V}{R \cdot T} = \frac{0,200 \text{ atm} \cdot V}{0,082 \text{ atm} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 1000 \text{ K}} = 0,00244 \cdot V \text{ mol H}_2$$

$$4x = 0,0244 \cdot V$$

De la presión total podemos deducir:

$$n_e = \frac{p_e \cdot V}{R \cdot T} = \frac{0,850 \text{ atm} \cdot V}{0,082 \text{ atm} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 1000 \text{ K}} = 0,0104V \text{ mol}$$

$$3,00 + 2x = 0,104 \cdot V$$

Del sistema de dos ecuaciones con dos incógnitas,

$$\left. \begin{aligned} 4x &= 0,00244 \cdot V \\ 3,00 + 2x &= 0,010 \cdot 4V \end{aligned} \right\}$$

deducimos el volumen  $V$  del recipiente y la cantidad  $x$  de metano que reaccionó hasta conseguir el equilibrio.

$$\frac{3,00 + 2x}{4x} = \frac{0,010 \cdot 4V}{0,00244 \cdot V} = 4,25$$

$$3,00 + 2x = 17,0x$$

$$x = 0,200 \text{ mol}$$

$$V = 328 \text{ dm}^3$$

Las cantidades de las sustancias en el equilibrio son:

$$n_e(\text{CH}_4) = 2,00 - x = 2,00 - 0,200 = 1,80 \text{ mol CH}_4$$

$$n_e(\text{H}_2\text{S}) = 1,00 - 2x = 1,00 - 2 \cdot 0,200 = 0,60 \text{ mol H}_2\text{S}$$

$$n_e(\text{CS}_2) = x = 0,200 \text{ mol CS}_2$$

$$n_e(\text{H}_2) = 4 \cdot x = 0,800 \text{ mol H}_2$$

La constante de equilibrio en función de las concentraciones es:

$$K_c = \frac{[\text{CS}_2]_e \cdot [\text{H}_2]_e^4}{[\text{CH}_4]_e \cdot [\text{H}_2\text{S}]_e^2} = \frac{\frac{n_e(\text{CS}_2)}{V} \cdot \left(\frac{n_e(\text{H}_2)}{V}\right)^4}{\frac{n_e(\text{CH}_4)}{V} \cdot \left(\frac{n_e(\text{H}_2\text{S})}{V}\right)^2} = \frac{n_e(\text{CS}_2) \cdot n_e^4(\text{H}_2)}{n_e(\text{CH}_4) \cdot n_e^2(\text{H}_2\text{S})} \cdot \frac{1}{V^2} = \frac{0,200 \cdot 0,800^4}{1,80 \cdot 0,60^2} \cdot \frac{1}{328^2} = 1,2 \cdot 10^{-6}$$

(concentraciones en mol/dm<sup>3</sup>)

Si consideramos comportamiento ideal para los gases, podemos escribir:

$$K_p = \frac{p_e(\text{CS}_2) \cdot p_e^4(\text{H}_2)}{p_e(\text{CH}_4) \cdot p_e^2(\text{H}_2\text{S})} = \frac{[\text{CS}_2]_e \cdot R \cdot T \cdot ([\text{H}_2]_e \cdot R \cdot T)^4}{[\text{CH}_4]_e \cdot R \cdot T \cdot ([\text{H}_2\text{S}]_e \cdot R \cdot T)^2} = \frac{[\text{CS}_2]_e \cdot ([\text{H}_2]_e)^4}{[\text{CH}_4]_e \cdot ([\text{H}_2\text{S}]_e)^2} \cdot (R \cdot T)^2 = K_c \cdot (R \cdot T)^2$$

$$K_p = 1,2 \cdot 10^{-6} \cdot (0,082 \cdot 1000)^2 = 0,007 \text{ (presiones en atm)}$$

11. Al calentar  $\text{HgO(s)}$  en un recipiente cerrado en el que se hizo el vacío, se disocia según la reacción:  
 $2 \text{HgO(s)} \rightleftharpoons 2 \text{Hg(g)} + \text{O}_2\text{(g)}$ . Cuando se alcanza el equilibrio a  $380^\circ\text{C}$ , la presión total en el recipiente es de 0,185 atm. Calcula:

a) Las presiones parciales de las especies presentes en el equilibrio.

b) El valor de las constantes  $K_c$  y  $K_p$  de la reacción.

Datos:  $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $1 \text{ atm} = 101,3 \text{ kPa}$ .

(A.B.A.U. extr. 18)

**Rta.:** a)  $p(\text{Hg}) = 0,123 \text{ atm}$ ;  $p(\text{O}_2) = 0,0617 \text{ atm}$ ; b)  $K_c = 6,1 \cdot 10^{-9}$ ;  $K_p = 9,4 \cdot 10^{-4}$ .

### Datos

Temperatura

Presión total en el equilibrio

Constante de los gases ideales

### Incógnitas

Presiones parciales de las especies en el equilibrio

Constantes de equilibrio

### Otros símbolos

Cantidad de la sustancia X en el equilibrio

### Ecuaciones

Concentración de la sustancia X

### Cifras significativas: 3

$$t = 380^\circ\text{C} = 653 \text{ K}$$

$$p = 0,185 \text{ atm}$$

$$R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$p(\text{HgO}), p(\text{Hg}), p(\text{O}_2)$$

$$K_c, K_p$$

$$n_e(\text{X})$$

$$[\text{X}] = n(\text{X}) / V$$

**Ecuaciones**

Ecuación de los gases ideales

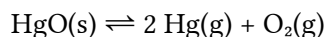
$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow p_i = [i] \cdot R \cdot T$$

Constantes del equilibrio:  $a A + b B \rightleftharpoons c C + d D$ 

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

**Solución:**

a) La ecuación de disociación es:



		HgO	$\rightleftharpoons$	Hg	O <sub>2</sub>	
Cantidad inicial	$n_0$	$n_0$		0	0	mol
Cantidad que reacciona o se forma	$n_r$	$x$	$\rightarrow$	$2x$	$x$	mol
Cantidad en el equilibrio	$n_e$	$n_0 - x$		$2x$	$x$	mol

En el equilibrio a presión total es la suma de las presiones parciales de los gases Hg y O<sub>2</sub>. La presión del Hg es el doble que la presión de O<sub>2</sub>. Llamando  $y$  a la presión del oxígeno, queda:

$$\begin{aligned} p &= p(\text{Hg}) + p(\text{O}_2) \\ 0,185 &= 2 \cdot y + y = 3y \\ y &= 0,0617 \text{ atm} \end{aligned}$$

Y las presiones serán:

$$\begin{aligned} p(\text{O}_2) &= 0,0617 \text{ atm} \\ p(\text{Hg}) &= 0,123 \text{ atm} \end{aligned}$$

A presión del HgO es nula, pues no es un gas.

b) La constante de equilibrio en función de las presiones es

$$K_p = p_e^2(\text{Hg}) \cdot p_e(\text{O}_2) = 0,123^2 \cdot 0,0617 = 9,38 \cdot 10^{-4} \text{ (presiones en atm)}$$

La constante de equilibrio en función de las concentraciones es

$$K_c = [\text{Hg}]_e^2 \cdot [\text{O}_2]_e = \left( \frac{p_e(\text{Hg})}{R \cdot T} \right)^2 \cdot \frac{p_e(\text{O}_2)}{R \cdot T} = \frac{K_p}{(R \cdot T)^3} = \frac{9,38 \cdot 10^{-4}}{(0,082 \cdot 653)^3} = 6,1 \cdot 10^{-9} \text{ (concentraciones en mol/dm}^3\text{)}$$

**● Con la constante como dato**

1. Para la reacción  $\text{CO(g)} + \text{H}_2\text{O(g)} \rightleftharpoons \text{CO}_2\text{(g)} + \text{H}_2\text{(g)}$ , el valor de  $K_c = 5$  a 530 °C. Si reaccionan 2,0 moles de CO(g) con 2,0 moles de H<sub>2</sub>O(g) en un reactor de 2 dm<sup>3</sup>:

- Calcula la concentración molar de cada especie en el equilibrio a dicha temperatura.
- Determina el valor de  $K_p$  y razona cómo se verá afectado el equilibrio si introducimos en el reactor más cantidad de CO(g) sin variar la temperatura ni el volumen.

Datos:  $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ; 1 atm = 101,3 kPa. (A.B.A.U. extr. 23)

**Rta.:** a)  $[\text{CO}] = 0,309$ ;  $[\text{H}_2\text{O}] = 0,309$ ;  $[\text{CO}_2] = 0,691$ ;  $[\text{H}_2] = 0,691 \text{ mol/dm}^3$ ; b)  $K_p = 5,00$ .

**Datos**

Constante de equilibrio

Temperatura

Cantidad inicial de CO

Concentración inicial de H<sub>2</sub>O**Cifras significativas: 2**

$$K_c = 5,0$$

$$T = 530 \text{ °C} = 803 \text{ K}$$

$$n_0(\text{CO}) = 2,0 \text{ mol CO}$$

$$n_0(\text{H}_2\text{O}) = 2,0 \text{ mol H}_2\text{O}$$

**Datos**

Volumen

**Incógnitas**

Concentraciones en el equilibrio

Constante de equilibrio en función de las presiones

**Ecuaciones**

Concentración de la sustancia X

Constantes del equilibrio:  $a A + b B \rightleftharpoons c C + d D$ **Cifras significativas: 2**

$$V = 2,0 \text{ dm}^3$$

$$[H_2]_e, [CO_2]_e, [H_2O]_e, [CO]_e$$

$$K_p$$

$$[X] = n(X) / V$$

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

**Solución:**

a) Las concentraciones iniciales son:

$$[H_2O]_0 = [CO]_0 = 2,0 \text{ mol} / 2 \text{ dm}^3 = 1 \text{ mol/dm}^3$$

Llamando  $x$  a las concentraciones en  $\text{mol/dm}^3$  de CO que reaccionan se puede escribir:

		CO	H <sub>2</sub> O	$\rightleftharpoons$	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	
Concentración inicial	$[X]_0$	1,0	1,0		0	0	$\text{mol/dm}^3$
Concentración que reacciona o se forma	$[X]_r$	$x$	$x$	$\rightarrow$	$x$	$x$	$\text{mol/dm}^3$
Concentración en el equilibrio	$[X]_{eb}$	$1,0 - x$	$1,0 - x$		$x$	$x$	$\text{mol/dm}^3$

La expresión de la constante de equilibrio en función de las concentraciones es:

$$K_c = \frac{[CO_2]_e \cdot [H_2]_e}{[H_2O]_e \cdot [CO]_e} = \frac{x \cdot x}{(1,0 - x) \cdot (1,0 - x)} = 5,0$$

Resolviendo la ecuación de segundo grado da dos soluciones.

$$\frac{x}{(1,0 - x)} = \pm \sqrt{5,0} = \pm 2,2$$

$$x = \pm 2,2 (1,0 - x)$$

$$x + 2,2 x = 2,2 \Rightarrow x = 2,2 / 3,2 = 0,69$$

$$x - 2,2 x = 2,2 \Rightarrow x = -2,2 / 1,2 = -1,8$$

Una de ellas (-1,8) no es válida, ya que supondría la existencia de concentraciones negativas en el equilibrio. La otra solución es  $x = 0,69 \text{ mol/dm}^3$ .

Las concentraciones en el equilibrio son:

$$[CO_2]_e = [H_2]_e = 0,69 \text{ mol/dm}^3$$

$$[CO]_e = [H_2O]_e = 1,0 - 0,69 = 0,3 \text{ mol/dm}^3$$

b) La constante de equilibrio en función de las presiones será:

$$K_p = \frac{p_e(CO_2) \cdot p_e(H_2)}{p_e(H_2O) \cdot p_e(CO)} = \frac{\left(\frac{n_e(CO_2) \cdot R \cdot T}{V}\right) \cdot \left(\frac{n_e(H_2) \cdot R \cdot T}{V}\right)}{\left(\frac{n_e(H_2O) \cdot R \cdot T}{V}\right) \cdot \left(\frac{n_e(CO) \cdot R \cdot T}{V}\right)} = \frac{[CO_2]_e \cdot [H_2]_e}{[H_2O]_e \cdot [CO]_e} \cdot \frac{R \cdot T \cdot R \cdot T}{R \cdot T \cdot R \cdot T} = K_c = 5,0$$

La constante de equilibrio sólo depende de la temperatura. No varía aunque cambien las cantidades de reactivos o productos, o disminuya el volumen.

Si se aumenta la cantidad de monóxido de carbono, para que  $K_c$  permanezca constante, o bien deberá aumentar el numerador  $n_e(CO_2)$  y  $n_e(H_2)$ , o disminuir la cantidad de agua en el denominador  $n_e(H_2O)$ . El equilibrio se desplazará (hacia la derecha) hasta alcanzar un nuevo estado de equilibrio en el que habrá más  $CO_2$  y  $H_2$  y menos  $H_2O$ .



2. En un recipiente de 10 litros se introducen 2 moles de  $\text{N}_2\text{O}_4$  gaseoso a  $50^\circ\text{C}$  produciéndose el siguiente equilibrio de disociación:  $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2(\text{g})$ . Si la constante  $K_p$  a dicha temperatura es de 1,06. Calcula:

- Las concentraciones de los dos gases tras alcanzar el equilibrio y el porcentaje de disociación del  $\text{N}_2\text{O}_4$ .
- Las presiones parciales de cada gas y la presión total en el equilibrio.

(A.B.A.U. extr. 21)

**Rta.:** a)  $[\text{N}_2\text{O}_4] = 0,160 \text{ mol/dm}^3$ ;  $[\text{NO}_2] = 0,0800 \text{ mol/dm}^3$ ;  $\alpha = 20,0 \%$ ;  
 b)  $p(\text{N}_2\text{O}_4) = 4,24 \text{ atm} = 430 \text{ kPa}$ ;  $p(\text{NO}_2) = 2,12 \text{ atm} = 215 \text{ kPa}$ ;  $p_{\text{et}} = 6,36 \text{ atm} = 645 \text{ kPa}$ .

### Datos

Gas: volumen

temperatura

Cantidad inicial de tetraóxido de dinitrógeno

Constante de equilibrio (en función de las presiones en atm)

Constante de los gases ideales

### Cifras significativas: 3

$$V = 10,0 \text{ dm}^3$$

$$T = 50^\circ\text{C} = 323 \text{ K}$$

$$n_0(\text{N}_2\text{O}_4) = 2,00 \text{ mol N}_2\text{O}_4$$

$$K_c = 1,06$$

$$R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{dm}^3\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

### Incógnitas

Concentraciones de los dos gases en el equilibrio

$$[\text{N}_2\text{O}_4]_e, [\text{NO}_2]_e$$

Presión parcial de cada gas y presión total en el equilibrio

$$p_e(\text{N}_2\text{O}_4), p_e(\text{NO}_2), p_{\text{et}}$$

### Ecuaciones

Ley de Dalton de las presiones parciales

$$p_t = \sum p_i$$

Concentración de la sustancia X

$$[X] = n(X) / V$$

Grado de disociación

$$\alpha = \frac{n_d}{n_0}$$

Ecuación de estado de los gases ideales

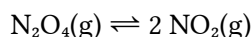
$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

Constante del equilibrio:  $a \text{ A} + b \text{ B} \rightleftharpoons c \text{ C} + d \text{ D}$

$$K_c = \frac{[\text{C}]_e^c \cdot [\text{D}]_e^d}{[\text{A}]_e^a \cdot [\text{B}]_e^b} \quad K_p = \frac{p_e^c(\text{C}) \cdot p_e^d(\text{D})}{p_e^a(\text{A}) \cdot p_e^b(\text{B})}$$

### Solución:

- b) La ecuación química es:



La ecuación de la constante de equilibrio en función de las presiones (en atm) es:

$$K_p = \frac{p_e^2(\text{NO}_2)}{p_e(\text{N}_2\text{O}_4)}$$

Suponiendo comportamiento ideal para los gases, la presión viene dada por:

$$p = \frac{n \cdot R \cdot T}{V}$$

La presión inicial del tetraóxido de dinitrógeno es:

$$p(\text{N}_2\text{O}_4) = \frac{2,00 \text{ mol N}_2\text{O}_4 \cdot 0,082 \text{ atm}\cdot\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 323 \text{ K}}{10,0 \text{ dm}^3} = 5,30 \text{ atm}$$

Se llama  $x$  a la presión de tetraóxido de dinitrógeno que se transforma en dióxido de nitrógeno. Por la estequiometría de la reacción,

		$\text{N}_2\text{O}_4$	$\rightleftharpoons$	$2 \text{NO}_2$	
Presión inicial	$p_0$	5,30		0	atm
Presión que reacciona o se forma	$p_r$	$x$		$2x$	atm
Presión en el equilibrio	$p_e$	$5,30 - x$		$2x$	atm

Sustituyendo en la ecuación de la constante obtenemos:

$$1,06 = \frac{(2x)^2}{5,30 - x}$$

$$5,62 - 1,06x = 4x^2$$

$$x = 1,06 \text{ atm}$$

Las presiones parciales serían:

$$p_e(\text{NO}_2) = 2x = 2,12 \text{ atm}$$

$$p_e(\text{N}_2\text{O}_4) = 5,30 - x = 5,30 - 1,06 = 4,24 \text{ atm}$$

Y la presión total se obtiene por la ley de Dalton:

$$p_{\text{et}} = p(\text{NO}_2) + p(\text{N}_2\text{O}_4) = 2,12 + 4,24 = 6,36 \text{ atm}$$

a) La concentración se obtiene de la ecuación de los gases ideales:

$$p = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} \Rightarrow \frac{n}{V} = \frac{p}{R \cdot T}$$

$$[\text{NO}_2]_e = \frac{2,12 \text{ atm}}{0,082 \cdot \text{atm} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 323 \text{ K}} = 0,080 \text{ mol/dm}^3$$

$$[\text{N}_2\text{O}_4]_e = \frac{4,24 \text{ atm}}{0,082 \cdot \text{atm} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 323 \text{ K}} = 0,160 \text{ mol/dm}^3$$

El grado de disociación es:

$$\alpha = \frac{n_d}{n_0} = \frac{p_d}{p_0} = \frac{1,06}{5,30} = 0,200 = 20 \%$$

3. Considera el siguiente equilibrio que tiene lugar a 150 °C:  $\text{I}_2(\text{g}) + \text{Br}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{IBr}(\text{g})$ , con una  $K_c = 120$ . En un recipiente de 5,0 dm<sup>3</sup> de capacidad se introducen 0,0015 moles de yodo y 0,0015 moles de bromo. Calcula:

- a) La concentración de cada especie cuando se alcanza el equilibrio.  
b) Las presiones parciales y la constante  $K_p$ .

(A.B.A.U. ord. 21)

**Rta.:** a)  $[\text{I}_2] = [\text{Br}_2] = 4,63 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$ ;  $[\text{IBr}] = 5,07 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ ;

b)  $p(\text{I}_2) = p(\text{Br}_2) = 163 \text{ Pa} = 0,00161 \text{ atm}$ ;  $p(\text{IBr}) = 1,79 \cdot 10^3 \text{ Pa} = 0,0176 \text{ atm}$ ;  $K_p = 120$ .

#### Datos

Gas: volumen

temperatura

Cantidad inicial de yodo

Cantidad inicial de bromo

Constante de equilibrio (en función de las concentraciones)  $K_c = 120$

Constante de los gases ideales

#### Cifras significativas: 3

$$V = 5,00 \text{ dm}^3$$

$$T = 150 \text{ °C} = 423 \text{ K}$$

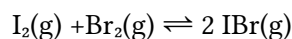
$$n_0(\text{I}_2) = 0,00150 \text{ mol I}_2$$

$$n_0(\text{Br}_2) = 0,00150 \text{ mol Br}_2$$

$$R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

**Incógnitas**Concentración de cada especie en el equilibrio  $[I_2]_e, [Br_2]_e, [IBr]_e$ Presión parcial de cada gas en el equilibrio  $p(I_2), p(Br_2), p(IBr)$ Constante de equilibrio en función de las presiones  $K_p$ **Ecuaciones**Ley de Dalton de las presiones parciales  $p_t = \sum p_i$ Concentración de la sustancia X  $[X] = n(X) / V$ Ecuación de estado de los gases ideales  $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$ Constantes del equilibrio:  $a A + b B \rightleftharpoons c C + d D$   $K_c = \frac{[C]_e^c \cdot [D]_e^d}{[A]_e^a \cdot [B]_e^b}$   $K_p = \frac{p_e^c(C) \cdot p_e^d(D)}{p_e^a(A) \cdot p_e^b(B)}$ **Solución:**

a) La ecuación química es:

Se llama  $x$  a la cantidad de yodo que se transforma en bromuro de yodo. Por la estequiometría de la reacción,

		$I_2$	$Br_2$	$\rightleftharpoons$	$2 IBr$	
Cantidad inicial	$n_0$	0,00150	0,00150		0	mol
Cantidad que reacciona o se forma	$n_r$	$x$	$x$		$2 x$	mol
Cantidad en el equilibrio	$n_e$	$0,00150 - x$	$0,00150 - x$		$2 x$	mol

La ecuación de la constante de equilibrio es:

$$K_c = \frac{[IBr]_e^2}{[I_2]_e \cdot [Br_2]_e}$$

La concentración en  $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  se obtiene dividiendo la cantidad entre el volumen (en  $\text{dm}^3$ ):

$$K_c = 120 = \frac{\left(\frac{n_e(IBr)}{V}\right)^2}{\left(\frac{n_e(I_2)}{V}\right) \cdot \left(\frac{n_e(Br_2)}{V}\right)} = \frac{\left(\frac{2x}{5,00}\right)^2}{\left(\frac{0,00150-x}{5,00}\right) \left(\frac{0,00150-x}{5,00}\right)} = \frac{(2x)^2}{(0,00150-x)^2}$$

$$\pm \sqrt{120} = \frac{2x}{0,00150-x} = \pm 11,0$$

$$x = 0,00127 \text{ mol}$$

Las cantidades en el equilibrio serán:

$$n_e(IBr) = 2 x = 0,00254 \text{ mol IBr}$$

$$n_e(Br_2) = n_e(I_2) = 0,00150 - x = 2,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

Las concentraciones serían:

$$[IBr]_e = \frac{0,00254 \text{ mol IBr}}{5,00 \text{ dm}^3} = 5,07 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$$

$$[Br_2]_e = [I_2]_e = \frac{2,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol}}{5,00 \text{ dm}^3} = 4,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$$

b) Suponiendo comportamiento ideal para los gases, la presión parcial de cada uno de ellos viene dada por:

$$p_i = \frac{n_i \cdot R \cdot T}{V}$$

$$p(\text{IBr}) = \frac{0,00254 \text{ mol HI} \cdot 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 423 \text{ K}}{5,00 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3} = 1,79 \cdot 10^3 \text{ Pa}$$

$$p(\text{IBr}) = 1,79 \cdot 10^3 \text{ Pa} \cdot \frac{0,082 \text{ atm} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}}{8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}} \cdot \frac{\text{J}}{\text{Pa} \cdot \text{m}^3} \cdot \frac{1 \text{ m}^3}{10^3 \text{ dm}^3} = 0,017 \text{ atm}$$

$$p(\text{Br}_2) = p(\text{I}_2) = \frac{2,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 423 \text{ K}}{5,00 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3} = 160 \text{ Pa}$$

$$p(\text{Br}_2) = p(\text{I}_2) = 160 \text{ Pa} \cdot \frac{0,082 \text{ atm} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}}{8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}} \cdot \frac{\text{J}}{\text{Pa} \cdot \text{m}^3} \cdot \frac{1 \text{ m}^3}{10^3 \text{ dm}^3} = 0,001 \text{ atm}$$

La constante de equilibrio en función de las presiones será:

$$K_p = \frac{p_e^2(\text{IBr})}{p_e(\text{Br}_2) \cdot p_e(\text{I}_2)} = \frac{\left( \frac{n_e(\text{IBr}) \cdot R \cdot T}{V} \right)^2}{\left( \frac{n_e(\text{Br}_2) \cdot R \cdot T}{V} \right) \cdot \left( \frac{n_e(\text{I}_2) \cdot R \cdot T}{V} \right)} = \frac{[\text{IBr}]_e^2}{[\text{Br}_2]_e \cdot [\text{I}_2]_e} \cdot \frac{(R \cdot T)^2}{R \cdot T \cdot R \cdot T} = K_c = 120$$

4. Se introduce fosgeno ( $\text{COCl}_2$ ) en un recipiente vacío de  $2 \text{ dm}^3$  de volumen a una presión de  $0,82 \text{ atm}$  y una temperatura de  $227^\circ \text{C}$ , produciéndose su descomposición segundo el equilibrio:  
 $\text{COCl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$ . Sabiendo que en estas condiciones el valor de  $K_p$  es  $0,189$ ; calcula:  
 a) La concentración de todas las especies presentes en el equilibrio.  
 b) La presión parcial de cada una de las especies presentes en el equilibrio.

(A.B.A.U. extr. 20)

**Rta.:** a)  $[\text{COCl}_2]_e = 0,0124 \text{ mol/dm}^3$ ;  $[\text{CO}]_e = [\text{Cl}_2]_e = 0,00756 \text{ mol/dm}^3$   
 b)  $p_e(\text{COCl}_2) = 0,510 \text{ atm}$ ;  $p_e(\text{CO}) = p_e(\text{Cl}_2) = 0,310 \text{ atm}$ .

#### Datos

Gas: volumen

temperatura

Presión inicial de fosgeno

Constante de equilibrio (en función de las presiones en atm)

Constante de los gases ideales

#### Incógnitas

Concentración de cada una de las especies en el equilibrio

Presión parcial de cada una de las especies en el equilibrio

#### Ecuaciones

Ley de Dalton de las presiones parciales

Concentración de la sustancia X

Ecuación de estado de los gases ideales

Constante de presiones del equilibrio:  $a \text{ A} + b \text{ B} \rightleftharpoons c \text{ C} + d \text{ D}$

#### Cifras significativas: 3

$$V = 2,00 \text{ dm}^3$$

$$T = 227^\circ \text{C} = 500 \text{ K}$$

$$p_0(\text{COCl}_2) = 0,820 \text{ atm COCl}_2$$

$$K_p = 0,189$$

$$R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$[\text{COCl}_2]_e, [\text{CO}]_e, [\text{Cl}_2]_e$$

$$p_e(\text{COCl}_2), p_e(\text{CO}), p_e(\text{Cl}_2)$$

$$p_t = \sum p_i$$

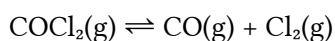
$$[\text{X}] = n(\text{X}) / V$$

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

$$K_p = \frac{p_e^c(\text{C}) \cdot p_e^d(\text{D})}{p_e^a(\text{A}) \cdot p_e^b(\text{B})}$$

#### Solución:

a) La ecuación química es:



Si se llama  $x$  a la presión parcial del fosgeno que se disocia

		$\text{COCl}_2$	$\rightleftharpoons$	$\text{CO}$	$\text{Cl}_2$	
Presión inicial	$p_0$	0,820		0	0	atm
Presión que reacciona o se forma	$p_r$	$x$	$\rightarrow$	$x$	$x$	atm
Presión en el equilibrio	$p_e$	$0,820 - x$		$x$	$x$	atm

La ecuación de la constante de equilibrio en función de las presiones es:

$$K_p = \frac{p_e(\text{CO}) \cdot p_e(\text{Cl}_2)}{p_e(\text{COCl}_2)}$$

$$0,189 = \frac{x \cdot x}{0,820 - x}$$

$$x^2 + 0,189x - 0,155 = 0$$

$$x = 0,310 \text{ atm}$$

Se calculan primero las presiones parciales en el equilibrio:

$$p_e(\text{CO}) = p_e(\text{Cl}_2) = x = 0,310 \text{ atm}$$

$$p_e(\text{COCl}_2) = 0,820 - x = 0,510 \text{ atm}$$

b) Suponiendo comportamiento ideal para los gases, la presión parcial de cada uno de ellos viene dada por:

$$p_i = \frac{n_i \cdot R \cdot T}{V}$$

Las concentraciones serán:

$$[\text{CO}]_e = [\text{Cl}_2]_e = \frac{p(\text{Cl}_2)}{R \cdot T} = \frac{0,310 \text{ atm}}{0,082 \text{ atm} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 500 \text{ K}} = 0,00756 \text{ mol/dm}^3$$

$$[\text{COCl}_2]_e = \frac{p(\text{COCl}_2)}{R \cdot T} = \frac{0,510 \text{ atm}}{0,082 \text{ atm} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 500 \text{ K}} = 0,0124 \text{ mol/dm}^3$$

## ◇ CUESTIONES

1. Para la reacción en equilibrio:  $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3(\text{g})$   $\Delta H^\theta < 0$ ; explica razonadamente cómo se desplazará el equilibrio si se añade  $\text{H}_2(\text{g})$ .

(A.B.A.U. ord. 20)

**Solución:**

La constante de equilibrio en función de las concentraciones puede escribirse así:

$$K_c = \frac{[\text{NH}_3]_e^2}{[\text{N}_2]_e \cdot [\text{H}_2]_e^3} = \frac{\frac{n_e^2(\text{NH}_3)}{V^2}}{\frac{n_e(\text{N}_2)}{V} \cdot \frac{n_e^3(\text{H}_2)}{V^3}} = \frac{n_e^2(\text{NH}_3)}{n_e(\text{N}_2) \cdot n_e^3(\text{H}_2)} V^2$$

La constante de equilibrio solo depende de la temperatura. No varía aunque cambien las cantidades de reactivos o productos, o disminuya el volumen.

Si se añade hidrógeno, para que  $K_c$  permanezca constante, o bien deberá aumentar el numerador  $n_e(\text{NH}_3)$ , o disminuir la cantidad de nitrógeno en el denominador  $n_e(\text{N}_2)$ . El equilibrio se desplazará (hacia la derecha) hasta alcanzar un nuevo estado de equilibrio en el que habrá más  $\text{NH}_3$  y menos  $\text{N}_2$ .

2. a) Dada la reacción:  $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3(\text{g})$ ,  $\Delta H^\circ < 0$ , razona cómo influye sobre el equilibrio un aumento de la temperatura.

(A.B.A.U. extr. 19)

**Solución:**

- a) La constante de equilibrio varía con la temperatura segundo la ecuación de Van't Hoff:

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Para una reacción exotérmica ( $\Delta H^\circ < 0$ ), si  $T_2 > T_1$ :

$$\frac{1}{T_2} < \frac{1}{T_1} \Rightarrow \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) < 0$$

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = \frac{- \cdot (-)}{+} \cdot (-) < 0$$

$$K_2 < K_1$$

La constante disminuye al aumentar la temperatura.

**ACLARACIONES**

Los datos de los enunciados de los problemas no suelen tener un número adecuado de cifras significativas. Por eso he supuesto que los datos tienen un número de cifras significativas razonables, casi siempre tres cifras significativas. Menos cifras darían resultados, en ciertos casos, con amplio margen de incertidumbre.

Así que cuando tomo un dato como  $V = 1 \text{ dm}^3$  y lo reescribo como:

Cifras significativas: 3

$V = 1,00 \text{ dm}^3$

lo que quiero indicar es que supongo que el dato original tiene tres cifras significativas (no que las tenga en realidad) para poder realizar los cálculos con un margen de incertidumbre más pequeño que el que tendría si lo tomara tal como lo dan. ( $1 \text{ dm}^3$  tiene una sola cifra significativa, y una incertidumbre relativa del ¡100 %! Como las incertidumbres se acumulan a lo largo del cálculo, la incertidumbre final sería inadmisiblemente. Entonces, ¿para qué realizar los cálculos? Con una estimación sería suficiente).

Cuestiones y problemas de las [Pruebas de evaluación de Bachillerato para el acceso a la Universidad](#) (A.B.A.U. y P.A.U.) en Galicia.

[Respuestas](#) y composición de [Alfonso J. Barbadillo Marán](#).

Algunos cálculos se hicieron con una [hoja de cálculo](#) de [LibreOffice](#) del mismo autor.

Algunas ecuaciones y las fórmulas orgánicas se construyeron con la extensión [CLC09](#) de Charles Lalanne-Cassou.

La traducción al/desde el gallego se realizó con la ayuda de [traducindote](#), de Óscar Hermida López.

Se procuró seguir las [recomendaciones](#) del Centro Español de Metrología (CEM).

Se consultó al Copilot de Microsoft Edge y se tuvieron en cuenta algunas de sus respuestas en las cuestiones.

Actualizado: 10/06/24

## Sumario

### EQUILIBRIO QUÍMICO EN FASE GAS

<u>PROBLEMAS</u> .....	1
<u>Con datos del equilibrio</u> .....	1
<u>Con la constante como dato</u> .....	16
<u>CUESTIONES</u> .....	22

## Índice de pruebas A.B.A.U.

2017.....	
1. (ord.).....	5
2. (extr.).....	8
2018.....	
1. (ord.).....	10
2. (extr.).....	14
2019.....	
1. (ord.).....	3
2. (extr.).....	9, 22
2020.....	
1. (ord.).....	13, 21
2. (extr.).....	20
2021.....	
1. (ord.).....	18
2. (extr.).....	17
2022.....	
1. (ord.).....	11
2. (extr.).....	6
2023.....	
1. (ord.).....	2
2. (extr.).....	15
2024.....	
1. (ord.).....	1