Equilibrio químico en fase gas

♦ PROBLEMAS

Con datos del equilibrio

- 1. Se introducen en un reactor 0,5 moles de $SbCl_5(g)$ a 25 °C, y tras alcanzar el siguiente equilibrio, $SbCl_5(g) \rightleftharpoons SbCl_3(g) + Cl_2(g)$, se obtienen 0,15 moles de $Cl_2(g)$, siendo la presión total de 3 atm. Calcule:
 - a) La presión parcial de cada gas en el equilibrio.

b) El valor de K_p y K_c.

(A.B.A.U. extr. 24)

Rta.: a) $p(SbCl_5)_e = 1,62$ atm; $p(SbCl_3)_e = p(Cl_2)_e = 0,692$ atm; b) $K_c = 0,0121$; $K_p = 0,297$.

Datos Cifras significativas: 3

Cantidad inicial de PCl_5 $n_0(SbCl_5) = 0,500 \text{ mol}$

Temperatura $t = 25 \text{ }^{\circ}\text{C} = 298 \text{ K}$

Cantidad de Cl_2 en el equilibrio $n_e(Cl_2) = 0,150 \text{ mol}$

Presión total en el equilibrio p = 3,00 atm

Constante de los gases ideales $R = 0,0820 \text{ atm} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

Incógnitas

Presiones parciales de cada especie en el equilibrio $p(SbCl_5)$, $p(SbCl_3)$, $p(Cl_2)$

Constantes de equilibrio K_c, K_p

Otros símbolos

Cantidad de la substancia A en el equilibrio $n_e(A)$

Ecuaciones

Fracción molar de la substancia A $x(A) = n(A) / n_t$

Ley de Dalton: presión parcial de la substancia A $p(A) = x(A) \cdot p_t$

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) Se construye una tabla, bajo la ecuación de disociación, en la que se llama x a la cantidad de SbCl $_5$ que se disocia, y se completa atendiendo a la estequiometría de la reacción. Se escriben las cantidades en el equilibrio en función de x, restando las cantidades que han reaccionado de las cantidades iniciales de los reactivos, y sumándolas a las de los productos:

| | | SbCl ₅ | = | SbCl ₃ | Cl_2 | |
|-----------------------------------|-------------|-------------------|---------------|-------------------|--------|-----|
| Cantidad inicial | n_0 | 0,500 | | 0 | 0 | mol |
| Cantidad que reacciona o se forma | $n_{ m r}$ | х | \rightarrow | х | х | mol |
| Cantidad en el equilibrio | $n_{\rm e}$ | | | | 0,150 | mol |

Se deduce que la cantidad de gas cloro que hay en el equilibrio es la que se formó: x = 0,150 mol disociados. Se calculan las cantidades de los otros gases en el equilibrio:

$$n_e(SbCl_5) = 0,500 - x = 0,500 - 0,150 = 0,350 \text{ mol } SbCl_5$$

 $n_e(Cl_2) = n_e(SbCl_3) = x = 0,150 \text{ mol}$

Se calculan la cantidad total de gas en el equilibrio, sumando:

$$n_{\rm e}$$
 t = 0,350 + 0,150 + 0,150 = 0,650 mol

Para calcular las presiones parciales en el equilibrio, se calculan primero las fracciones molares:

$$x(Cl_2) = \frac{n(Cl_2)}{n_t} = \frac{0.150 \text{ [mol Cl}_2]}{0.650 \text{ [mol total]}} = 0.231$$

$$x_e(SbCl_3) = x_e(Cl_2) = 0.231$$

$$x_e(SbCl_5) = 1 - x_e(Cl_2) - x_e(SbCl_3) = 1 - 0.231 - 0.231 = 0.538$$

Se calculan las presiones parciales en el equilibrio, aplicando la ley de Dalton:

$$p(SbCl_5)_e = 0.538 \cdot 3.00 \text{ [atm]} = 1.62 \text{ atm}$$

$$p(SbCl_3)_e = p(Cl_2)_e = 0.231 \cdot 3.00 \text{ [atm]} = 0.692 \text{ atm}$$

b) Se calcula la constante de equilibrio en función de las presiones:

$$K_p = \frac{p_e(\text{SbCl}_3) \cdot p_e(\text{Cl}_2)}{p_e(\text{SbCl}_5)} = \frac{0.692 \cdot 0.692}{1.62} = 0.297 \text{ (presiones en atm)}$$

Se deduce la relación entre K_p y K_c , suponiendo comportamiento ideal para los gases:

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

$$K_{p} = \frac{p_{e}(\operatorname{SbCl}_{3}) \cdot p_{e}(\operatorname{Cl}_{2})}{p_{e}(\operatorname{SbCl}_{5})} = \frac{[\operatorname{SbCl}_{3}]_{e} \cdot R \cdot T [\operatorname{Cl}_{2}]_{e} \cdot R \cdot T}{[\operatorname{SbCl}_{5}]_{e} \cdot R \cdot T} = \frac{[\operatorname{SbCl}_{3}]_{e} \cdot [\operatorname{Cl}_{2}]_{e}}{[\operatorname{SbCl}_{5}]_{e}} \cdot R \cdot T = K_{c} \cdot R \cdot T$$

Se calcula la constante de equilibrio en función de las concentraciones:

$$K_c = \frac{K_p}{R \cdot T} = \frac{0.297}{0.082 \ 0.0298} = 0.012 \ \text{1(concentraciones en mol/dm}^3)$$

- 2. En un matraz de 5 dm³ se introducen 0,80 moles de N_2 y 0,40 moles de O_2 y se calienta a 2200 K, estableciéndose el siguiente equilibrio: $N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2$ NO(g). Teniendo en cuenta que en esas condiciones reacciona el 1,1 % del N_2 inicial:
 - a) Calcula el valor de la constante K_c .
 - b) 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 | | Cifras significativas: 3 |
|-------------------------|--------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| Gas: volumen | | $V = 5,00 \text{ dm}^3$ |
| temperatura | | T = 2200 K |
| Cantidad inicial: | nitrógeno | $n_0(N_2) = 0.800 \text{ mol}$ |
| | oxígeno | $n_0(O_2) = 0,400 \text{ mol}$ |
| Porcentaje de nitrógen | o que reacciona | $\%$ reacciona: 1,10 $\%$ N_{2} |
| Constante de los gases | ideales | $R = 0.082 \text{ atm} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ |
| Incógnitas | | |
| Constante de equilibrie | o de las concentraciones | $K_{ m c}$ |
| Constante de equilibrie | o de las presiones | $K_{ m p}$ |

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

$$K_{c} = \frac{\left[\mathbf{C}\right]_{e}^{c} \cdot \left[\mathbf{D}\right]_{e}^{d}}{\left[\mathbf{A}\right]_{e}^{a} \cdot \left[\mathbf{B}\right]_{e}^{b}} \quad K_{p} = \frac{p_{e}^{c}(\mathbf{C}) \cdot p_{e}^{d}(\mathbf{D})}{p_{e}^{a}(\mathbf{A}) \cdot p_{e}^{b}(\mathbf{B})}$$

Solución:

a) Se calcula la cantidad de N2 que reacciona:

$$n = \frac{1,10}{100} \cdot 0,800 = 0,008$$
 Smol N₂

Se construye una tabla bajo la ecuación, en la que se escriben las cantidades iniciales y las cantidades que reaccionan y se forman, atendiendo a la estequiometría de la reacción. Se calculan las cantidades en el equilibrio, restando las cantidades que han reaccionado de las cantidades iniciales en el caso de los reactivos, y sumándolas en el caso de los productos.

| | | N_2 | O_2 | = | 2 NO | |
|---------------------------|------------------|------------------------|------------------------|---------------|--------|-----|
| Cantidad inicial | n_0 | 0,800 | 0,400 | | 0 | mol |
| Cantidad que reacciona | n_{r} | 0,0088 | 0,0088 | \rightarrow | 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) Se calcula la constante de equilibrio en función de las concentraciones:

$$K_{c} = \frac{[\text{NO}]_{e}^{2}}{[\text{N}_{2}]_{e} \cdot [\text{O}_{2}]_{e}} = \frac{\left(\frac{0,017}{5,00}\right)^{2}}{\left(\frac{0,791}{5,00}\right) \cdot \left(\frac{0,391}{5,00}\right)} = 1,00 \cdot 10^{-3} \text{ (concentraciones en mol/dm}^{3}\text{)}$$

b) Se deduce la relación entre K_p y K_c , suponiendo comportamiento ideal para los gases:

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

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

Por lo tanto:

$$K_p = K_c = 1.0 \cdot 10^{-3}$$

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, puesto 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.

- 3. En un reactor de 5 dm³ se introducen 15,3 g de CS_2 y 0,82 g de H_2 . Al elevar la temperatura hasta 300 °C se alcanza el siguiente equilibrio: $CS_2(g) + 4 H_2(g) \rightleftharpoons 2 H_2S(g) + CH_4(g)$, donde la concentración de metano en equilibrio es de 0,01 mol/dm³.
 - a) Calcula las concentraciones molares de las especies $CS_2(g)$, $H_2(g)$ y $H_2S(g)$ en el equilibrio.
 - b) Determina el valor de K_c y discute razonadamente qué le sucederá al sistema en equilibrio si añadimos más cantidad de CS₂(g) manteniendo el volumen y la temperatura constantes.

 Dato: R = 0,082 atm·dm³·K⁻¹·mol⁻¹ = 8,31 J·K⁻¹·mol⁻¹.

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

Rta.: a) $[CS_2] = 0.0302$; $[H_2] = 0.0413$; $[H_2S] = 0.0200 \text{ mol/dm}^3$; b) $K_c = 45.3$; hacia la derecha.

Datos Cifras significativas: 3

Gas: volumen $V = 5.00 \text{ dm}^3$

temperatura $T = 300 \,^{\circ}\text{C} = 573 \,^{\circ}\text{K}$

Masa inicial: disulfuro de carbono $m_0(CS_2) = 15,3 \text{ g}$

hidrógeno $m_0(\mathrm{H_2}) = 0.820 \mathrm{g}$

Concentración de metano en el equilibrio $[CH_4]_e = 0,0100 \text{ mol/dm}^3$

Masa molar: disulfuro de carbono $M(CS_2) = 76.1 \text{ g/mol}$

hidrógeno $M(H_2) = 2,02 \text{ g/mol}$

Constante de los gases ideales $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

Incógnitas

Concentración molar de cada especie en el equilibrio [CS₂]_e, [H₂]_e, [H₂S]_e

Constante de equilibrio de las concentraciones K_c

Otros símbolos

Concentración de una especie X [X] Cantidad de la sustancia X en el equilibrio $n_{\rm e}({\rm X})$

Ecuaciones

Concentración de la sustancia X [X] = n(X) / V

Ecuación de estado de los gases ideales $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$

Constante do equilibrio: $a + b = c + d = c + d = K_c = \frac{\left[C\right]_e^c \cdot \left[D\right]_e^d}{\left[A\right]_e^a \cdot \left[B\right]_e^b}$

Solución:

a) Se calculan las cantidades iniciales de CS2 y H2:

$$n_0(\text{CS}_2) = \frac{15.3 \text{ g}}{76.1 \text{ g/mol}} = 0.201 \text{ mol CS}_2$$

$$n_0(H_2) = \frac{0.820 \text{ g}}{2.02 \text{ g/mol}} = 0.407 \text{ mol } H_2$$

Se calcula la cantidad de CH₄ que se formó, a partir de su concentración en el equilibrio:

$$n_e(CH_4) = 0.0100 \text{ mol/dm}^3 \cdot 5.00 \text{ dm}^3 = 0.0500 \text{ mol}$$

Se construye una tabla bajo la ecuación, en la que se escriben las cantidades iniciales y las cantidades que reaccionan y se forman, atendiendo a la estequiometría de la reacción. Se calculan las cantidades en el equilibrio, restando las cantidades que han reaccionado de las cantidades iniciales en el caso de los reactivos, y sumándolas en el caso de los productos.

| | | CS ₂ | 4 H ₂ | \rightleftharpoons | 2 H ₂ S | 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 | $n_{\rm e}$ | 0,201 - 0,0500 = 0,151 | 0,407 - 0,200 = 0,207 | | 0,100 | 0,0500 | mol |

Se calculan las concentraciones en el equilibrio:

$$[CS_2]_e = 00,151 \text{ mol } CS_2 / 5,00 \text{ dm}^3 = 0,0302 \text{ mol } / \text{ dm}^3$$

$$[H_2]_e = 0.207 \text{ mol} / 5.00 \text{ dm}^3 = 0.0413 \text{ mol} / \text{dm}^3$$

$$[H_2S]_e = 0.100 \text{ mol} / 5.00 \text{ dm}^3 = 0.0200 \text{ mol} / \text{dm}^3$$

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

b) Se calcula la constante de equilibrio en función de las concentraciones:

$$K_{c} = \frac{\left[H_{2}S\right]_{e}^{2} \cdot \left[CH_{4}\right]_{e}}{\left[CS_{2}\right]_{e} \cdot \left[H_{2}\right]_{e}^{4}} = \frac{\left(0,020\right)^{2} \cdot 0,010}{0,030} \cdot \frac{0}{2\left(0,041\right)^{3}} = 45,3 = 0,016 \quad \text{((concentraciones en mol/dm³))}$$

Según el principio de Lee Chatelier, si añadimos más 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 CS_2 y H_2 para formar más H_2S y CH_4 hasta que se alcance un nuevo estado de equilibrio. Por lo tanto, las concentraciones de CS_2 y H_2 disminuirán mientras que las concentraciones de H_2S y CH_4 aumentarán.

- 4. Considera lo siguiente equilibrio: $CO_2(g) + H_2S(g) \rightleftharpoons COS(g) + H_2O(g)$. Se introducen 4,4 g de CO_2 en un recipiente de 2 dm³ a 337 °C y una cantidad suficiente de H_2S 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 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.

Rta.: a) $[CO_2] = 0.0450$: $[H_2S] = 0.145$; $[COS] = [H_2O] = 0.00500 \text{ mol/dm}^3$; b) $K_c = K_p = 0.00384$.

Datos Cifras significativas: 3

Masa inicial de CO_2 $m_0(CO_2) = 4{,}40 \text{ g}$

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

temperatura $T = 337 \text{ }^{\circ}\text{C} = 610 \text{ K}$

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

Cantidad de agua en el equilibrio $n_{\rm e}({\rm H_2O}) = 0{,}0100~{\rm mol}~{\rm H_2O}$

Constante de los gases ideales $R = 0.082 \text{ atm} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 8.31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

Masa molar del dióxido de carbono $M(CO_2) = 44,0 \text{ g/mol}$

Incógnitas

Concentraciones de cada una dlas especies en el equilibrio [CO₂]_e, [H₂S]_e, [COS]_e, [H₂O]_e

Constantes de equilibrio K_c, K_p

Ecuaciones

Cantidad (número de moles) n = m / M

Ecuación de estado de los gases ideales $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$

Concentración de la sustancia X [X] = n(X) / V

Constantes del equilibrio: $a \, \mathbf{A} + b \, \mathbf{B} \rightleftharpoons c \, \mathbf{C} + d \, \mathbf{D}$ $K_c = \frac{\left[\mathbf{C}\right]_{\mathbf{c}}^c \cdot \left[\mathbf{D}\right]_{\mathbf{c}}^d}{\left[\mathbf{A}\right]^a \cdot \left[\mathbf{B}\right]^b} \quad K_p = \frac{p_{\mathbf{c}}^c(\mathbf{C}) \cdot p_{\mathbf{c}}^d(\mathbf{D})}{p_{\mathbf{c}}^a(\mathbf{A}) \cdot p_{\mathbf{c}}^b(\mathbf{R})}$

Solución:

a) Se calcula la cantidad inicial de CO₂:

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

Se calcula la cantidad total de gas, suponiendo comportamiento ideal, en el equilibrio:

$$n_{\text{et}} = \frac{p \cdot V}{R \cdot T} = \frac{1,013 \cdot 10^6 \text{ Pa} \cdot 2,00 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3}{8.31 \text{ J·mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 610 \text{ K}} = 0,399 \text{ mol total}$$

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

$$CO_2(g) + H_2S(g) \rightleftharpoons COS(g) + H_2O(g)$$

Una forma de comprobarlo es suponer que inicialmente hay n_1 moles de $CO_2(g)$ y n_2 moles de $H_2S(g)$. Llamando x a la cantidad de $CO_2(g)$ que reacciona hasta que se alcanza el equilibrio, se calcula la cantidad final de gas:

| | | CO ₂ | H ₂ S | \rightleftharpoons | COS | H ₂ O | |
|-----------------------------------|-------------|-----------------|------------------|----------------------|------|------------------|-----|
| Cantidad inicial | n_0 | n_1 | n_2 | | 0,00 | 0,00 | mol |
| Cantidad que reacciona o se forma | $n_{ m r}$ | х | х | \rightarrow | x | x | mol |
| Cantidad en el equilibrio | $n_{\rm e}$ | $n_1 - x$ | $n_2 - x$ | | х | 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 H₂S(g) que había inicialmente era:

$$n_0(H_2S) = 0.399 \text{ [mol total]} - 0.100 \text{ [mol CO}_2\text{]} = 0.299 \text{ mol } H_2S$$

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

| | | CO ₂ | H ₂ S | \rightleftharpoons | COS | H ₂ 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 | х | х | mol |
| Cantidad en el equilibrio | $n_{\rm e}$ | | | | | 0,0100 | mol |

Como en el equilibrio hay 0,0100 mol de H₂O(g), esta es la cantidad de agua que se formó:

$$x = 0.0100 \text{ mol}$$

Se calculan las cantidades de todos los gases en el equilibrio:

$$n_{\rm e}({\rm CO_2}) = 0.100$$
 [mol iniciales] – 0,0100 [mol que reaccionan] = 0,090 mol ${\rm CO_2}$ en el equilibrio $n_{\rm e}({\rm H_2S}) = 0.299$ [mol iniciales] – 0,0100 [mol que reaccionan] = 0,289 mol ${\rm H_2S}$ en el equilibrio $n_{\rm e}({\rm COS}) = 0.0100$ [mol formados] = 0,0100 mol ${\rm COS}$ en el equilibrio

Se calcula la concentración de cada especie en el equilibrio:

$$[CO_{2}]_{e} = \frac{0,090 \text{ mol } CO_{2}}{2,00 \text{ dm}^{3}} = 0,045 \text{ mol/dm}^{3}$$

$$[H_{2}S]_{e} = \frac{0,289 \text{ mol } H_{2}S}{2,00 \text{ dm}^{3}} = 0,145 \text{ mol/dm}^{3}$$

$$[COS]_{e} = [H_{2}O]_{e} = \frac{0,010 \text{ 0mol}}{2,00 \text{ dm}^{3}} = 0,00500 \text{ mol/dm}^{3}$$

b) Se calcula la constante de equilibrio en función de las concentraciones:

$$K_{c} = \frac{[\text{H}_{2}\text{O}]_{\text{e}} \cdot [\text{COS}]_{\text{e}}}{[\text{H}_{2}\text{S}]_{\text{e}} \cdot [\text{CO}_{2}]_{\text{e}}} = \frac{0,00500 \text{ mol H}_{2}\text{O/dm}^{3} 0,00500 \text{ mol COS/dm}^{3}}{0,145 \text{ mol H}_{2}\text{S/dm}^{3} 0,045 \text{ mol CO}_{2}/\text{dm}^{3}} = 3,8 \cdot 10^{-3}$$

Como uno de los factores (0,045 mol CO₂) tiene solo dos cifras significativas, la constante solo puede tener dos cifras significativas.

Se deduce la relación entre K_p y K_c , suponiendo comportamiento ideal para los gases:

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

$$K_{p} = \frac{p_{e}(H_{2}O) \cdot p_{e}(COS)}{p_{e}(H_{2}S) \cdot p_{e}(CO_{2})} = \frac{\frac{n_{e}(H_{2}O) \cdot R \cdot T}{V} \cdot \frac{n_{e}(COS) \cdot R \cdot T}{V}}{\frac{n_{e}(CO_{2}) \cdot R \cdot T}{V}} = \frac{[H_{2}O]_{e} \cdot [COS]_{e}}{[H_{2}S]_{e} \cdot [CO_{2}]_{e}} = K_{c}$$

Por lo tanto:

$$K_p = K_c = 3.8 \cdot 10^{-3}$$

En un recipiente cerrado de 5 dm³, en el que previamente se hizo el vacío, se introducen 0,4 moles de SO_2Cl_2 y se calienta a 400 °C, descomponiéndose según la reacción: $SO_2Cl_2(g) \rightleftharpoons SO_2(g) + Cl_2(g)$. Cuando se alcanza el equilibrio, se observa que se descompuso el 36,5 % del SO₂Cl₂ inicial. Calcula:

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

b) El valor de K_c y K_p a dicha temperatura.

Dato: $R = 0.082 \text{ atm} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 8.31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

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

Rta.: a) $p(SO_2Cl_2) = 2.81$ atm; $p(SO_2) = p(Cl_2) = 1.61$ atm; b) $K_c = 0.0168$; $K_p = 0.927$.

Datos Cifras significativas: 3

 $V = 5.00 \text{ dm}^3$ Gas: volumen

 $T = 400 \,^{\circ}\text{C} = 673 \,^{\circ}\text{K}$ temperatura

Cantidad inicial de SO₂Cl₂ $n_0 = 0.400 \text{ mol}$

Grado de disociación $\alpha = 36,5 \% = 0,365$

Constante de los gases ideales $R = 0.082 \text{ atm} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

Incógnitas

 $p(SO_2Cl_2), p(SO_2), p(Cl_2)$ Presiones parciales de cada especie en el equilibrio

Constantes de equilibrio K_c, K_p

Otros símbolos

Concentración de una especie X [X]

Cantidad de la sustancia X en el equilibrio $n_{\rm e}({\rm X})$

Ecuaciones

Ley de Dalton de las presiones parciales $p_t = \sum p_i$

[X] = n(X) / VConcentración de la sustancia X

 $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$ Ecuación de estado de los gases ideales

 $\alpha = \frac{n_{\rm d}}{n_{\rm o}}$ Grado de disociación

 $K_{c} = \frac{\left[\mathbf{C}\right]_{e}^{c} \cdot \left[\mathbf{D}\right]_{e}^{d}}{\left[\mathbf{A}\right]_{e}^{d} \cdot \left[\mathbf{B}\right]_{e}^{d}} \quad K_{p} = \frac{\boldsymbol{p}_{e}^{c}(\mathbf{C}) \cdot \boldsymbol{p}_{e}^{d}(\mathbf{D})}{\boldsymbol{p}_{e}^{d}(\mathbf{A}) \cdot \boldsymbol{p}_{e}^{b}(\mathbf{B})}$ Constantes del equilibrio: $a A + b B \rightleftharpoons c C + d D$

Solución:

a) Se calcula la cantidad de SO₂Cl₂ disociada:

$$n_{\rm d} = \alpha \cdot n_0 = 0.365 \cdot 0.400 = 0.146 \text{ mol SO}_2\text{Cl}_2$$

Se construye una tabla bajo la ecuación, en la que se escriben las cantidades iniciales y las cantidades que reaccionan y se forman, atendiendo a la estequiometría de la reacción. Se calculan las cantidades en el equilibrio, restando las cantidades que han reaccionado de las cantidades iniciales en el caso de los reactivos, y sumándolas en el caso de los productos.

| | | SO ₂ Cl ₂ | \rightleftharpoons | SO ₂ | Cl ₂ | |
|-----------------------------------|------------------|---------------------------------|----------------------|-----------------|-----------------|-----|
| Cantidad inicial | n_0 | 0,400 | | 0 | 0 | mol |
| Cantidad que reacciona o se forma | $n_{\rm r}$ | 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 |

Se calculan las concentraciones en el equilibrio, dividiendo las cantidades entre el volumen del recipiente.

$$[SO_2Cl_2]_e = 0.254 \text{ mol } SO_2Cl_2/5,00 \text{ dm}^3 = 0.0508 \text{ mol } / \text{ dm}^3$$

 $[Cl_2]_e = [SO_2]_e = 0.146 \text{ mol } / 5.00 \text{ dm}^3 = 0.0292 \text{ mol } / \text{ dm}^3$

La presión parcial de un gas en una mezcla es la que ejercería el gas si se encontrara solo en el recipiente. Se calculan las presiones parciales suponiendo comportamiento ideal.

$$p(SO_{2}Cl_{2}) = \frac{n(SO_{2}Cl_{2}) \cdot R \cdot T}{V} = [SO_{2}Cl_{2}] \cdot R \cdot T = 0,050 \text{ &mol} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{dm}^{3} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 673 \text{ K} = 2,81 \text{ atm}$$

$$p(\text{Cl}_2) = p(\text{SO}_2) = \frac{n(\text{Cl}_2) \cdot R \cdot T}{V} = [\text{Cl}_2] \cdot R \cdot T = 0,029 \text{ 2mol} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 673 \text{ K} = 1,61 \text{ atm}$$

a) Se calcula la constante de equilibrio en función de las concentraciones:

$$K_c = \frac{[SO_2]_e \cdot [Cl_2]_e}{[SO_2Cl_2]_e} = \frac{0,029 + 20,029 + 2}{0,058 + 0} = 0,016 \text{ (concentraciones en mol/dm³)}$$

Se deduce la relación entre K_p y K_c , suponiendo comportamiento ideal para los gases:

$$\begin{aligned} p \cdot V &= n \cdot R \cdot T \quad \Rightarrow \quad p = \frac{n}{V} \cdot R \cdot T \\ K_p &= \frac{p_e(SO_2) \cdot p_e(Cl_2)}{p_e(SO_2 Cl_2)} = \frac{[SO_2]_e \cdot R \cdot T [Cl_2]_e \cdot R \cdot T}{[SO_2 Cl_2]_e \cdot R \cdot T} = \frac{[SO_2]_e \cdot [Cl_2]_e}{[SO_2 Cl_2]_e} \cdot R \cdot T = K_c \cdot R \cdot T \end{aligned}$$

Se calcula la constante de equilibrio en función de las presiones:

$$K_p = K_c \cdot R \cdot T = 0.0168 \cdot 0.082 \cdot 673 = 0.927$$
 (presiones en atm)

- 6. En un recipiente cerrado se introducen 2,0 moles de CH_4 y 1,0 mol de H_2S a la temperatura de 727 °C, estableciéndose el siguiente equilibrio: $CH_4(g) + 2 H_2S(g) \rightleftharpoons CS_2(g) + 4 H_2(g)$. Una vez alcanzado el equilibrio, la presión parcial del 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) $n_e(CH_4) = 1,80 \text{ mol}$; $n_e(H_2S) = 0,60 \text{ mol}$; $n_e(CS_2) = 0,200 \text{ mol}$; $n_e(H_2) = 0,800 \text{ mol}$; $V = 328 \text{ dm}^3$; b) $K_p = 0,0079$; $K_c = 1,2 \cdot 10^{-6}$.

| Datos | Cifras significativas: 3 |
|------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Temperatura | $T = 727 ^{\circ}\text{C} = 1000 ^{\circ}\text{K}$ |
| Cantidad inicial de metano | $n_0(CH_4) = 2,00 \text{ mol } CH_4$ |
| Cantidad inicial de sulfuro de hidrógeno | $n_0(H_2S) = 1,00 \text{ mol } H_2S$ |
| Presión parcial del hidrógeno en el equilibrio | $p_{\rm e}({\rm H_2}) = 0.200~{\rm atm}$ |
| Presión total en el equilibrio | $p_{\rm e} = 0.850 { m atm}$ |
| 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 | |
| Cantidad en el equilibrio de cada sustancia | $n_{\rm e}({\rm CH_4}), \ n_{\rm e}({\rm H_2S}), \ n_{\rm e}({\rm CS_2}), \ n_{\rm e}({\rm H_2})$ |
| Volumen del recipiente | V |
| Constante del equilibrio K_c | K_c |
| Constante del equilibrio K_p | K_p |
| F | |

Ecuaciones

Ecuación de estado de los gases ideales $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$ Concentración de la sustancia X [X] = n(X) / V

Ecuaciones

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

$$K_{c} = \frac{\left[C\right]_{e}^{c} \cdot \left[D\right]_{e}^{d}}{\left[A\right]_{e}^{a} \cdot \left[B\right]_{e}^{b}} \quad K_{p} = \frac{p_{e}^{c}(C) \cdot p_{e}^{d}(D)}{p_{e}^{d}(A) \cdot p_{e}^{b}(B)}$$

Solución:

a) Se construye una tabla bajo la ecuación de reacción, en la que se llama *x* a la cantidad de CH₄ que reacciona,, y se completa atendiendo a la estequiometría de la reacción. Se escriben las cantidades en el equilibrio en función de *x*, restando las cantidades que han reaccionado de las cantidades iniciales en el caso de los reactivos, y sumándolas en el caso de los productos:

| | | CH ₄ | $2 H_2S$ | \rightleftharpoons | CS ₂ | 4 H ₂ | |
|-----------------------------------|------------------|-----------------|-------------------|----------------------|-----------------|------------------|-----|
| Cantidad inicial | n_0 | 2,00 | 1,00 | | 0,0 | 0,0 | mol |
| Cantidad que reacciona o se forma | n_{r} | х | 2 x | | x | 4 x | mol |
| Cantidad en el equilibrio | $n_{\rm e}$ | 2,00 - x | 1,00 - 2 <i>x</i> | | x | 4 x | mol |

Se escribe la cantidad total de gas en el equilibrio en función de x:

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

La presión parcial de un gas en una mezcla es la que ejercería el gas si se encontrara solo en el recipiente. Se escribe una ecuación de la cantidad en equilibrio de gas H₂ en función del volumen, a partir de la presión parcial del hidrógeno, suponiendo comportamiento ideal:

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow n_{e}(H_{2}) = \frac{p_{e}(H_{2}) \cdot V}{R \cdot T} = \frac{0,200 \text{ atm} \cdot V}{0,082 \text{ atm} \cdot \text{dm}^{3} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 1000 \text{ K}} = 0,00244 \cdot V \text{ mol } H_{2}$$

$$4 \times = 0.0244 \cdot V$$

Análogamente con la presión total:

$$n_{\rm e} = \frac{p_{\rm e} \cdot V}{R \cdot T} = \frac{0,850 \text{ atm} \cdot V}{0,082 \text{ atm} \cdot \text{dm}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 1000 \text{ K}} = 0,010 \text{ 4V mol}$$
$$3,00 + 2 x = 0,104 \cdot V$$

Se resuelve el sistema de dos ecuaciones con dos incógnitas:

$$4x = 0.00244 \cdot V$$

 $3.00 + 2x = 0.010 \ 4V$

Se divide la segunda ecuación entre la primera y se calcula el volumen V del recipiente y la cantidad x de CH_4 que reaccionó hasta conseguir el equilibrio.

$$\frac{3,00+2x}{4x} = \frac{0,010 \ 4V}{0,00244 \cdot V} = 4,25 \Rightarrow 3,00+2x = 17,0x \Rightarrow x = 0,200$$
$$V = \frac{4x}{0,00244} = \frac{4 \cdot 0,200}{0,00244} = 328$$

Las cantidades de las sustancias en el equilibrio son:

$$n_{\rm e}({\rm CH_4}) = 2,00 - x = 2,00 - 0,200 = 1,80 \; {\rm mol} \; {\rm CH_4}$$

 $n_{\rm e}({\rm H_2S}) = 1,00 - 2 \; x = 1,00 - 2 \cdot 0,200 = 0,60 \; {\rm mol} \; {\rm H_2S}$
 $n_{\rm e}({\rm CS_2}) = x = 0,200 \; {\rm mol} \; {\rm CS_2}$
 $n_{\rm e}({\rm H_2}) = 4 \cdot x = 0,800 \; {\rm mol} \; {\rm H_2}$

Se calcula la constante de equilibrio en función de las concentraciones:

$$K_{c} = \frac{\left[\text{CS}_{2} \right]_{e} \cdot \left[\text{H}_{2} \right]_{e}^{4}}{\left[\text{CH}_{4} \right]_{e} \cdot \left[\text{H}_{2} \right]_{e}^{2}} = \frac{\frac{n_{e}(\text{CS}_{2}) \cdot \left(\frac{n_{e}(\text{H}_{2})}{V} \cdot \left(\frac{n_{e}(\text{H}_{2})}{V} \right)^{4}}{\frac{n_{e}(\text{CH}_{4})}{V} \cdot \left(\frac{n_{e}(\text{H}_{2}\text{S})}{V} \right)^{2}} = \frac{n_{e}(\text{CS}_{2}) \cdot n_{e}^{4}(\text{H}_{2})}{n_{e}(\text{CH}_{4}) \cdot n_{e}^{2}(\text{H}_{2}\text{S})} \cdot \frac{1}{V^{2}} = \frac{0,200 \cdot 0,800^{4}}{1,80 \cdot 0,60^{2}} \cdot \frac{1}{328^{2}} = 1,2 \cdot 10^{-6}$$
(concentraciones en mol/dm³)

Se deduce la relación entre K_p y K_c , suponiendo comportamiento ideal para los gases:

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

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

Se calcula la constante de equilibrio en función de las presiones:

$$K_p = 1, 2 \cdot 10^{-6} \cdot (0,082 \cdot 1000)^2 = 0,0079$$
 (presiones en atm)

7. b) En un matraz de 1,5 dm³, en el que se hizo el vacío, se introducen 0,08 moles de N_2O_4 y se calienta a 35 °C. Parte del N_2O_4 se disocia según la reacción: $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2 \ NO_2(g)$ y cuando se alcanza el equilibrio la presión total es de 2,27 atm. Calcula el porcentaje de N_2O_4 disociado. 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 atm = 101,3 kPa.

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

Rta.: b) $\alpha = 69 \%$.

b)

Datos Cifras significativas: 3

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

Temperatura $T = 35 \text{ }^{\circ}\text{C} = 308 \text{ K}$

Cantidad inicial de tetraóxido de dinitrógeno $n_0(N_2O_4) = 0,0800$ 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 N₂O₄ disociado α

Ecuaciones

Concentración de la sustancia X [X] = n(X) / V

Ecuación de estado de los gases ideales $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$

Constante do equilibrio: $a A + b B \rightleftharpoons c C + d D$ $K_c = \frac{\left[C\right]_e^c \cdot \left[D\right]_e^d}{\left[A\right]^d \cdot \left[B\right]^b}$

Solución:

b) Se construye una tabla, bajo la ecuación de disociación, en la que se llama x a la cantidad de N_2O_4 que se disocia, y se completa atendiendo a la estequiometría de la reacción. Se escriben las cantidades en el equilibrio en función de x, restando las cantidades que han reaccionado de las cantidades iniciales de los reactivos, y sumándolas a las de los productos:

| | | N ₂ O ₄ | \rightleftharpoons | 2 NO ₂ | |
|-----------------------------------|-------------|-------------------------------|----------------------|-------------------|-----|
| Cantidad inicial | n_0 | 0,0800 | | 0 | mol |
| Cantidad que reacciona o se forma | $n_{ m r}$ | х | \rightarrow | 2 x | mol |
| Cantidad en el equilibrio | $n_{\rm e}$ | 0,0800 - x | | 2 x | mol |

Se escribe la cantidad total de gas en el equilibrio en función de x:

$$n_{\rm t} = 0.0800 - x + 2 \ x = 0.0800 + x$$

Por otra parte, se puede calcular la cantidad de gas a partir de la presión total, suponiendo comportamiento ideal:

$$n_{\rm t} = \frac{p \cdot V}{R \cdot T} = \frac{2,30 \cdot 10^5 \text{ Pa} \cdot 1,50 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3}{8.31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 308 \text{ K}} = 0,135 \text{ mol gas}$$

Comparando con la ecuación anterior, se calcula la cantidad de N₂O₄ que se disoció:

$$x = 0.135 - 0.080 = 0.055$$
 mol de N₂O₄

Se calcula el porcentaje de N₂O₄ disociado:

$$\alpha = \frac{n_{\rm r}}{n_{\rm o}} = \frac{0.055}{0.080} = 0.69 = 69 \%$$

- 8. El cloro gas se puede obtener según la reacción: $4 \text{ HCl}(g) + O_2(g) \rightarrow 2 \text{ Cl}_2(g) + 2 \text{ H}_2O(g)$. Se introducen 0,90 moles de HCl y 1,2 moles de O_2 en un recipiente cerrado de 10 dm³ en el que previamente se hizo el vacío. Se calienta la mezcla a 390 °C y, cuando se alcanza el equilibrio a esta temperatura, se observa la formación de 0,40 moles de Cl_2 . Calcula:
 - a) El valor de la constante K_c .
 - b) 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 atm = 101,3 kPa. (A.B.A.U. ord. 19)

Rta.: a) $K_c = 2.56 \cdot 10^3$; b) p(HCl) = 0.544; $p(O_2) = 5.44$ atm; $p(Cl_2) = p(H_2O) = 2.18$ atm; $K_p = 47.0$.

Datos Cifras significativas: 3

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

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

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

Cantidad inicial de O_2 $n_0(O_2) = 1,20 \text{ mol } O_2$

Cantidad en el equilibrio de Cl_2 $n_e(Cl_2) = 0,400 \text{ mol } Cl_2$

Incógnitas

Constante del equilibrio K_c K_c

Presiones parciales de cada componente p(HCl), $p(O_2)$, $p(Cl_2)$, $p(H_2O)$

Constante del equilibrio K_p K_p

Ecuaciones

Ecuación de estado de los gases ideales $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$

Concentración de la sustancia X [X] = n(X) / V

Constantes del equilibrio: $a A + b B \rightleftharpoons c C + d D$ $K_{c} = \frac{\left[C\right]_{e}^{c} \cdot \left[D\right]_{e}^{d}}{\left[A\right]_{e}^{c} \cdot \left[B\right]_{e}^{b}} \quad K_{p} = \frac{p_{e}^{c}(C) \cdot p_{e}^{d}(D)}{p_{e}^{d}(A) \cdot p_{e}^{b}(B)}$

Solución:

a) Se construye una tabla bajo la ecuación, en la que se escriben las cantidades iniciales y las cantidades que reaccionan y se forman, atendiendo a la estequiometría de la reacción. Se calculan las cantidades en el equilibrio, restando las cantidades que han reaccionado de las cantidades iniciales de los reactivos, y sumándolas a las de los productos.

| | | 4 HCl | O_2 | = | 2 Cl ₂ | 2 H ₂ O | |
|------------------|-------|-------|-------|---|-------------------|--------------------|-----|
| Cantidad inicial | n_0 | 0,900 | 1,20 | | 0,0 | 0,0 | mol |

| | | 4 HCl | O_2 | \rightleftharpoons | 2 Cl ₂ | 2 H ₂ O | |
|-----------------------------------|-------------|-----------------------|---------------------|----------------------|-------------------|--------------------|-----|
| Cantidad que reacciona o se forma | $n_{\rm r}$ | 0,800 | 0,200 | | 0,400 | 0,400 | mol |
| Cantidad en el equilibrio | $n_{\rm e}$ | 0,900 - 0,800 = 0,100 | 1,20 - 0,200 = 1,00 | | 0,400 | 0,400 | mol |

Se calculan las concentraciones en el equilibrio, dividiendo las cantidades entre el volumen del recipiente:

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

$$[O_2] = \frac{n_e(O_2)}{V} = \frac{1,00 \text{ mol } O_2}{10,0 \text{ dm}^3} = 0,100 \text{ mol/dm}^3$$

$$[Cl_2] = [H_2O] = \frac{n_e(Cl_2)}{V} = \frac{0,400 \text{ mol}}{10,0 \text{ dm}^3} = 0,040 \text{ 0mol/dm}^3$$

Se calcula la constante de equilibrio en función de las concentraciones:

$$K_{c} = \frac{\left[\text{Cl}_{2}\right]_{e}^{2}\left[\text{H}_{2}\text{O}\right]_{e}^{2}}{\left[\text{HCl}\right]_{e}^{4}\left[\text{O}_{2}\right]_{e}} = \frac{0.040 \cdot 0.040 \cdot 0}{0.010 \cdot 0.00100} = 2,56 \cdot 10^{3} \text{ (concentraciones en mol/dm}^{3}\text{)}$$

b) La presión parcial de un gas en una mezcla es la que ejercería el gas si se encontrara solo en el recipiente. Se calculan las presiones parciales suponiendo comportamiento ideal.

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

$$p(\text{O}_{2}) = \frac{n(\text{O}_{2}) \cdot R \cdot T}{V_{\text{T}}} = \frac{1,00 \text{ mol} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{dm}^{3} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 663 \text{ K}}{10,0 \text{ dm}^{3}} = 5,44 \text{ atm}$$

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

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

Se calcula la constante de equilibrio en función de las presiones:

$$K_p = \frac{p_e^2(\text{Cl}_2) \cdot p_e^2(\text{H}_2\text{O})}{p_e^4(\text{HCl}) \cdot p_e(\text{O}_2)} = \frac{2.18^2 \cdot 2.18^2}{0.544^4 \cdot 5.44} = 47.0 \text{ (presiones en atm)}$$

- Al calentar HgO(s) en un recipiente cerrado en el que se hizo el vacío, se disocia según la reacción: 2 HgO(s) \rightleftharpoons 2 Hg(g) + O₂(g). Cuando se alcanza el equilibrio a 380 °C,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 atm = 101,3 kPa. (A.B.A.U. extr. 18) **Rta.**: a) p(Hg) = 0.123 atm; $p(O_2) = 0.0617$ atm; b) $K_c = 6.1 \cdot 10^{-9}$; $K_p = 9.4 \cdot 10^{-4}$.

Datos Cifras significativas: 3 $t = 380 \,^{\circ}\text{C} = 653 \,^{\circ}\text{K}$ Temperatura p = 0.185 atmPresión total en el equilibrio Constante de los gases ideales $R = 0.082 \text{ atm} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ Incógnitas Presiones parciales de las especies en el equilibrio $p(HgO), p(Hg), p(O_2)$

Constantes de equilibrio K_c, K_p

Otros símbolos

Cantidad de la sustancia X en el equilibrio $n_{\rm e}({\rm X})$

Ecuaciones

| Concentración de la sustancia X | [X] = n(X) / V |
|---------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Ecuación de los gases ideales | $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$ |
| Ley de Dalton de las presiones parciales | $p_{\rm t} = \sum p_i$ |
| Constantes del equilibrio: $a A + b B \rightleftharpoons c C + d D$ | $K_c = \frac{\left[C\right]_e^c \cdot \left[D\right]_e^d}{\left[A\right]_e^a \cdot \left[B\right]_e^b} K_p = \frac{p_e^c(C) \cdot p_e^d(D)}{p_e^a(A) \cdot p_e^b(B)}$ |

Solución:

a) Se construye una tabla bajo la ecuación de reacción, en la que se llama n_0 a la cantidad inicial de HgO y x a la cantidad de HgO que reacciona,, y se completa atendiendo a la estequiometría de la reacción. Se escriben las cantidades en el equilibrio en función de x, restando las cantidades que han reaccionado de las cantidades iniciales en el caso de los reactivos, y sumándolas en el caso de los productos:

| | | HgO | = | Hg | O_2 | |
|-----------------------------------|------------------|-----------|---------------|-----|-------|-----|
| Cantidad inicial | n_0 | n_0 | | 0 | 0 | mol |
| Cantidad que reacciona o se forma | $n_{ m r}$ | х | \rightarrow | 2 x | х | mol |
| Cantidad en el equilibrio | n_{e} | $n_0 - x$ | | 2 x | х | mol |

En el equilibrio, la presión total es la suma de las presiones parciales de los gases Hg y O₂.

$$p = p(Hg) + p(O_2)$$

La presión parcial del Hg es el doble que la presión parcial de O₂. Llamando y a la presión parcial del oxígeno, queda:

$$0.185 = 2 \cdot y + y = 3 y$$

 $y = 0.0617 \text{ atm}$

Por tanto, las presiones son:

$$p(O_2) = 0.0617$$
 atm
 $p(Hg) = 0.123$ atm

La presión del HgO es nula, porque no es un gas.

b) Se calcula la constante de equilibrio en función de las presiones:

$$K_p = p_e^2(\text{Hg}) \cdot p_e(O_2) = 0.123^2 \cdot 0.061 \neq 9.38 \cdot 10^{-4} \text{ (presiones en atm)}$$

Se deduce la relación entre K_p y K_c , suponiendo comportamiento ideal para los gases y se calcula la constante de equilibrio en función de las concentraciones:

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

$$K_c = [Hg]_e^2 \cdot [O_2]_e = \left(\frac{p_e(Hg)}{R \cdot T}\right)^2 \cdot \frac{p_e(O_2)}{R \cdot T} = \frac{K_c}{(R \cdot T)^3} = \frac{9.38 \cdot 10^{-4}}{(0.082 \cdot 653)^3} = 6.1 \cdot 10^{-9} \text{ (concentraciones en mol/dm}^3)$$

- 10. En un reactor de 10 L se introducen 2,5 moles de PCl_5 y se calienta hasta 270 °C, produciéndose la siguiente reacción: PCl_5 (g) \rightleftharpoons PCl_3 (g) + Cl_2 (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_c y K_p a dicha temperatura.

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 atm = 101,3 kPa. (A.B.A.U. ord. 18)

Rta.: a) $n(PCl_5) = 1,48 \text{ mol } PCl_5$; $n(PCl_3) = n(Cl_2) = 1,02 \text{ mol}$; b) $K_c = 0,0708$; $K_p = 3,15$.

| fras significativas: 3 |
|------------------------|
| |

Cantidad inicial de PCl_5 $n_0(PCl_5) = 2,50 \text{ mol}$

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

temperatura $t = 270 \text{ }^{\circ}\text{C} = 543 \text{ K}$

Presión total en el equilibrio p = 15,7 atm

Constante de los gases ideales $R = 0.082 \text{ atm} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

Incógnitas

Concentraciones de cada especie en el equilibrio [PCl₅], [PCl₃], [Cl₂]

Constantes de equilibrio K_c, K_p

Otros símbolos

Cantidad de la sustancia X en el equilibrio $n_{\rm e}({\rm X})$

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: $a A + b B \rightleftharpoons c C + d D$ $K_{c} = \frac{\left[C\right]_{e}^{c} \cdot \left[D\right]_{e}^{d}}{\left[A\right]_{e}^{a} \cdot \left[B\right]_{e}^{b}} \quad K_{p} = \frac{p_{e}^{c}(C) \cdot p_{e}^{d}(D)}{p_{e}^{d}(A) \cdot p_{e}^{b}(B)}$

Solución:

a) Se calcula la cantidad total de gas en el equilibrio, suponiendo comportamiento ideal para los gases:

$$n_{\rm et} = \frac{p \cdot V}{R \cdot T} = \frac{15.7 \text{ atm} \cdot 10.0 \text{ L}}{0.082 \text{ 0atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 543 \text{ K}} = 3,52 \text{ mol de gases en el equilibrio}$$

Se construye una tabla, bajo la ecuación de disociación, en la que se llama n_0 a la cantidad inicial de PCl₅, x a la cantidad de PCl₅ que se disocia, y se completa atendiendo a la estequiometría de la reacción. Se calculan las cantidades en el equilibrio, restando las cantidades que han reaccionado de las cantidades iniciales en el caso de los reactivos, y sumándolas en el caso de los productos:

| | | PCl ₅ | = | PCl ₃ | Cl2 | |
|-----------------------------------|-------------|------------------|---------------|------------------|-----|-----|
| Cantidad inicial | n_0 | n_0 | | 0 | 0 | mol |
| Cantidad que reacciona o se forma | $n_{ m r}$ | x | \rightarrow | x | x | mol |
| Cantidad en el equilibrio | $n_{\rm e}$ | $n_0 - x$ | | х | х | mol |

La cantidad de gas que hay en el equilibrio es: $n_{\rm et} = n_0 - x + x + x = n_0 + x$ Comparando con el resultado anterior, se calcula la cantidad de PCl₅ que se disoció:

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

$$x = 3.52 - 2.50 = 1.02 \text{ mol}$$

Se calculan las cantidades de cada gas en el equilibrio:

$$n_e(PCl_5) = n_0 - x = 2,50 - 1,02 = 1,48 \text{ mol PCl}_5$$
 en el equilibrio
$$n_e(Cl_2) = n_e(PCl_3) = x = 1,02 \text{ mol}$$

Se calculan las concentraciones dividiendo las cantidades entre el volumen del recipiente:

$$[PCl_5]_e = 1,48 \text{ mol } PCl_5 / 10,0 \text{ dm}^3 = 0,148 \text{ mol/dm}^3$$

 $[Cl_2]_e = [PCl_3]_e = 1,02 \text{ mol/}10,0 \text{ dm}^3 = 0,102 \text{ mol/dm}^3$

b) Se calcula la constante de equilibrio en función de las concentraciones:

$$K_c = \frac{[PCl_3]_e \cdot [Cl_2]_e}{[PCl_5]_e} = \frac{0,102 \cdot 0,102}{0,148} = 0,070 \text{ (concentraciones en mol/dm³)}$$

Se deduce la relación entre K_p y K_c , suponiendo comportamiento ideal para los gases:

$$\begin{aligned} p \cdot V &= n \cdot R \cdot T \quad \Rightarrow \quad p = \frac{n}{V} \cdot R \cdot T \\ K_p &= \frac{p_e(\text{PCl}_3) \cdot p_e(\text{Cl}_2)}{p_e(\text{PCl}_5)} = \frac{[\text{PCl}_3]_e \cdot R \cdot T[\text{Cl}_2]_e \cdot R \cdot T}{[\text{PCl}_5]_e \cdot R \cdot T} = \frac{[\text{PCl}_3]_e \cdot [\text{Cl}_2]_e}{[\text{PCl}_5]_e} \cdot R \cdot T = K_c \cdot R \cdot T \end{aligned}$$

Se calcula la constante de equilibrio en función de las presiones:

$$K_p = K_c \cdot R \cdot T = 0.0708 \cdot 0.082 \cdot 543 = 3.15$$
 (presiones en atm)

- 11. Se introducen 0,2 moles de Br_2 en un recipiente de 0,5 L de capacidad a 600 °C. Una vez establecido el equilibrio $Br_2(g) \rightleftharpoons 2$ Br(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) $p(Br_2) = 5.7$ atm; p(Br) = 45.9 atm.

Datos Cifras significativas: 3

Gas: volumen $V = 0,500 \text{ dm}^3$ temperatura $T = 600 \text{ }^{\circ}\text{C} = 873 \text{ K}$

Cantidad inicial de Br_2 $n_0(Br_2) = 0,200 \text{ mol } Br_2$

Grado de disociación $\alpha = 0.800$

Constante de los gases ideales $R = 0.0820 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 8.31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

Incógnitas

Constantes del equilibrio K_c y K_p K_c , K_p

Presión parcial ejercida por cada componente $p(Br_2)$, p(Br)

Otros símbolos

Cantidad de Br_2 que se ha disociado $n_d(Br_2)$

Ecuaciones

Concentración de la sustancia X [X] = n(X) / V

Grado de disociación $\alpha = \frac{n_{\rm d}}{n}$

Constantes del equilibrio: $a A + b B \rightleftharpoons c C + d D$ $K_{c} = \frac{[C]_{e}^{c} \cdot [D]_{e}^{d}}{[A]_{e}^{d} \cdot [B]_{e}^{b}} \quad K_{p} = \frac{p_{e}^{c}(C) \cdot p_{e}^{d}(D)}{p_{e}^{d}(A) \cdot p_{e}^{b}(B)}$

Solución:

Se calcula la cantidad de bromo que se ha disociado:

$$n_{\rm d}({\rm Br_2}) = \alpha \cdot n_0({\rm Br_2}) = 0.800 \cdot 0.200 \; [{\rm mol \; Br_2}] = 0.160 \; {\rm mol \; Br_2} \; {\rm disociados}$$

Se construye una tabla bajo la ecuación, en la que se escriben las cantidades iniciales y las cantidades que reaccionan y se forman, atendiendo a la estequiometría de la reacción. Se calculan las cantidades en el equilibrio, restando las cantidades que han reaccionado de las cantidades iniciales en el caso de los reactivos, y sumándolas en el caso de los productos. Se calculan las concentraciones en el equilibrio, dividiendo las cantidades entre el volumen del recipiente.

| | | 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 | [X] _e | 0,040 / 0,500 = 0,080 | | 0,640 | mol/dm³ |

Se calcula la constante de equilibrio en función de las concentraciones:

$$K_c = \frac{[\text{Br}]_c^2}{[\text{Br}_2]_c} = \frac{(0.640)^2}{0.080} = 5.12 \text{ (concentraciones en mol/dm}^3)$$

Se deduce la relación entre K_p y K_c , suponiendo comportamiento ideal para los gases:

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

$$K_{p} = \frac{p_{e}^{2}(Br)}{p_{e}(Br_{2})} = \frac{([Br]_{e} \cdot R \cdot T)^{2}}{[Br_{2}]_{e} \cdot R \cdot T} = \frac{[Br]_{e}^{2}}{[Br_{2}]_{e}} = K_{c} \cdot R \cdot T = 5,12 \cdot 0,082 \quad 9873 = 367 \text{ (presiones en atm)}$$

b) La presión parcial de un gas en una mezcla es la que ejercería el gas si se encontrara solo en el recipiente. Se calculan las presiones parciales suponiendo comportamiento ideal.

$$p(Br) = \frac{n(Br) \cdot R \cdot T}{V_T} = \frac{0.640 \text{ mol} \cdot 8.31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 873 \text{ K}}{0.500 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3} = 4,65 \cdot 10^6 \text{ Pa} = 45,9 \text{ atm}$$

$$p(Br_2) = \frac{n(Br_2) \cdot R \cdot T}{V_T} = \frac{0,080 \text{ mol} \cdot 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 873 \text{ K}}{0,500 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3} = 5,8 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 5,7 \text{ atm}$$

- 12. En un recipiente de 2,0 L se introducen 2,1 moles de CO_2 y 1,6 moles de H_2 y se calienta a 1800 °C. Una vez alcanzado el siguiente equilibrio: $CO_2(g) + H_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2O(g)$ se analiza la mezcla y se encuentran 0,90 moles de CO_2 . Calcula:
 - a) La concentración de cada especie en el equilibrio.
 - b) El valor de las constantes K_c y K_p la esa temperatura.

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

Rta.: a) $[CO_2] = 0.45 \text{ mol/dm}^3$; $[H_2] = 0.20 \text{ mol/dm}^3$; $[CO] = [H_2O] = 0.60 \text{ mol/dm}^3$; b) $K_p = K_c = 4.0$.

Datos Cifras significativas: 3

Gas: volumen $V=2,00~{\rm dm^3}$ temperatura $T=1800~{\rm ^{\circ}C}=2073~{\rm K}$ Cantidad inicial de ${\rm CO_2}$ $n_0({\rm CO_2})=2,10~{\rm mol}~{\rm CO_2}$ Cantidad inicial de ${\rm H_2}$ $n_0({\rm H_2})=1,60~{\rm mol}~{\rm H_2}$ Cantidad de ${\rm CO_2}$ en el equilibrio $n_{\rm e}({\rm CO_2})=0,900~{\rm mol}~{\rm CO_2}$

Incógnitas

Cantidad (moles) de cada componente en el equilibrio $n_e(H_2), n_e(CO), n_e(H_2O)$ Constantes de equilibrio K_c, K_p

Ecuaciones

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

$$n_{\rm r}({\rm CO_2}) = 2{,}10 - 0{,}900 = 1{,}20 \;{\rm mol}\;{\rm CO_2}$$

Se construye una tabla bajo la ecuación, en la que se escriben las cantidades iniciales y las cantidades que reaccionan y se forman, atendiendo a la estequiometría de la reacción. Se calculan las cantidades en el equilibrio, restando las cantidades que han reaccionado de las cantidades iniciales de los reactivos, y sumándolas a las de los productos.

| | | CO ₂ | H ₂ | \rightleftharpoons | H ₂ O | СО | |
|-----------------------------------|------------------|-----------------|----------------|----------------------|------------------|------|-----|
| Cantidad inicial | n_0 | 2,10 | 1,60 | | 0,0 | 0,0 | mol |
| Cantidad que reacciona o se forma | $n_{ m r}$ | 1,20 | 1,20 | | 1,20 | 1,20 | mol |
| Cantidad en el equilibrio | n_{e} | 0,90 | 0,40 | | 1,20 | 1,20 | mol |

Se calculan las concentraciones en el equilibrio:

$$[CO_{2}] = \frac{n_{e}(CO_{2})}{V} = \frac{0.90 \text{ mol } CO_{2}}{2.00 \text{ dm}^{3}} = 0.45 \text{ mol/dm}^{3}$$

$$[H_{2}] = \frac{n_{e}(H_{2})}{V} = \frac{0.40 \text{ mol } H_{2}}{2.00 \text{ dm}^{3}} = 0.20 \text{ mol/dm}^{3}$$

$$[CO] = [H_{2}O] = \frac{n_{e}(H_{2}O)}{V} = \frac{1.20 \text{ mol}}{2.00 \text{ dm}^{3}} = 0.60 \text{ mol/dm}^{3}$$

b) Se calcula la constante de equilibrio en función de las concentraciones:

$$K_{c} = \frac{[\text{H}_{2}\text{O}]_{e} \cdot [\text{CO}]_{e}}{[\text{H}_{2}]_{e} \cdot [\text{CO}_{2}]_{e}} = \frac{\frac{1,20 \text{ mol H}_{2}\text{O}}{2,00 \text{ dm}^{3}} \frac{1,20 \text{ mol CO}}{2,00 \text{ dm}^{3}}}{\frac{0,40 \text{ mol CO}_{2}}{2,00 \text{ dm}^{3}}} = 4,0$$

Se deduce la relación entre K_p y K_c , suponiendo comportamiento ideal para los gases:

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

$$K_{p} = \frac{p_{e}(H_{2}O) \cdot p_{e}(CO)}{p_{e}(H_{2}) \cdot p_{e}(CO_{2})} = \frac{\frac{n_{e}(H_{2}O) \cdot R \cdot T}{V} \cdot \frac{n_{e}(CO) \cdot R \cdot T}{V}}{\frac{n_{e}(CO_{2}) \cdot R \cdot T}{V}} = \frac{[H_{2}O]_{e} \cdot [CO]_{e}}{[H_{2}]_{e} \cdot [CO_{2}]_{e}} = K_{c}$$

Por lo tanto:

$$K_p = K_c = 4.0$$

• Con la constante como dato

- 1. Para la reacción $CO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2(g)$, el valor de $K_c = 5$ a 530 °C. Si reaccionan 2,0 moles de CO(g) con 2,0 moles de $H_2O(g)$ en un reactor de 2 dm³:
 - a) Calcula la concentración molar de cada especie en el equilibrio a dicha temperatura.
 - b) 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) [CO] = 0,309; [H₂O] = 0,309; [CO₂] = 0,691; [H₂] = 0,691 mol/dm³; b) $K_p = 5,00$.

 $K_c = 5.0$

Datos Cifras significativas: 2

Constante de equilibrio

Datos Cifras significativas: 2

Temperatura $T = 530 \text{ }^{\circ}\text{C} = 803 \text{ K}$

Cantidad inicial de CO $n_0(CO) = 2.0 \text{ mol CO}$

Concentración inicial de H_2O $n_0(H_2O) = 2,0 \text{ mol } H_2O$

Volumen $V = 2.0 \text{ dm}^3$

Incógnitas

Concentraciones en el equilibrio [H₂]_e, [CO₂]_e, [H₂O]_e, [CO]_e

Constante de equilibrio en función de las presiones K_p

Ecuaciones

Concentración de la sustancia X [X] = n(X) / V

Constantes del equilibrio: $a \, A + b \, B \Longrightarrow c \, C + d \, D$ $K_c = \frac{\left[C\right]_e^c \cdot \left[D\right]_e^d}{\left[A\right]_e^a \cdot \left[B\right]_e^b} \quad K_p = \frac{p_e^c(C) \cdot p_e^d(D)}{p_e^a(A) \cdot p_e^b(B)}$

Solución:

a) Las concentraciones iniciales son:

$$[H_2O]_0 = [CO]_0 = 2.0 \text{ mol} / 2 \text{ dm}^3 = 1 \text{ mol/dm}^3$$

Se construye una tabla, bajo la ecuación de la reacción, en la que se llama x a la concentración de CO que reacciona, y se completa atendiendo a la estequiometría de la reacción. Se escriben las concentraciones en el equilibrio en función de x, restando las concentraciones que han reaccionado de las concentraciones iniciales de los reactivos, y sumándolas a las de los productos:

| | | СО | H ₂ O | \rightleftharpoons | CO ₂ | H_2 | |
|----------------------------------------|-------------------|-------|------------------|----------------------|-----------------|-------|---------|
| Concentración inicial | [X] ₀ | 1,0 | 1,0 | | 0 | 0 | mol/dm³ |
| Concentración que reacciona o se forma | [X] _r | x | x | \rightarrow | x | x | mol/dm³ |
| Concentración en el equilibrio | [X] _{eb} | 1,0-x | 1,0 - x | | х | x | mol/dm³ |

Se escribe la expresión de la constante de equilibrio en función de las concentraciones.

Para calcular las concentraciones en el equilibrio, se sustituyen las concentraciones por las expresiones en función de x.

$$K_c = \frac{[CO_2]_e \cdot [H_2]_e}{[H_2O]_e \cdot [CO]_e} \Rightarrow 5.0 = \frac{x \cdot x}{(1.0 - x) \cdot (1.0 - x)}$$

Al resolver la ecuación de segundo grado, extrayendo la raíz cuadrada en ambos lados, se obtienen dos soluciones.

$$\frac{x}{(1,0-x)} = \pm\sqrt{5,0} = \pm2,2 \implies x = \pm2,2(1,0-x) \implies \begin{cases} x_1 + 2,2x = 2,2 \implies x_1 = 2,2/3,2 = 0,69 \\ x_2 - 2,2x = -2,2 \implies x_2 = -2,2/-1,2 = 1,8 \end{cases}$$

Se toma la primera solución (x = 0.69), porque la otra daría concentraciones negativas en el equilibrio. 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) Se deduce la relación entre K_p y K_c , suponiendo comportamiento ideal para los gases y se calcula la constante de equilibrio en función de las presiones:

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

$$K_{p} = \frac{p_{e}(\text{CO}_{2}) \cdot p_{e}(\text{H}_{2})}{p_{e}(\text{H}_{2}O) \cdot p_{e}(\text{CO})} = \frac{\left(\frac{n_{e}(\text{CO}_{2}) \cdot R \cdot T}{V}\right) \cdot \left(\frac{n_{e}(\text{H}_{2}) \cdot R \cdot T}{V}\right)}{\left(\frac{n_{e}(\text{H}_{2}O) \cdot R \cdot T}{V}\right) \cdot \left(\frac{n_{e}(\text{CO}) \cdot R \cdot T}{V}\right)} = \frac{[\text{CO}_{2}]_{e} \cdot [\text{H}_{2}]_{e}}{[\text{H}_{2}O]_{e} \cdot [\text{CO}]_{e}} \cdot \frac{R \cdot T \cdot R \cdot T}{R \cdot T \cdot R \cdot T} = K_{c} = 5,0$$

La constante de equilibrio solo 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 $n_{\rm e}({\rm CO_2})$ y $n_{\rm e}({\rm H_2})$, o disminuir la cantidad de agua en el denominador $n_{\rm e}({\rm H_2O})$. El equilibrio se desplazará (hacia la derecha) hasta alcanzar un nuevo estado de equilibrio en el que habrá más ${\rm CO_2}$ y ${\rm H_2}$ y menos ${\rm H_2O}$.

- 2. En un recipiente de 10 litros se introducen 2 moles de N_2O_4 gaseoso a 50 °C produciéndose el siguiente equilibrio de disociación: $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2 NO_2(g)$. Si la constante K_p a dicha temperatura es de 1,06. Calcula:
 - a) Las concentraciones de los dos gases tras alcanzar el equilibrio y el porcentaje de disociación del N_2O_4 .
 - b) Las presiones parciales de cada gas y la presión total en el equilibrio.

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

Rta.: a) $[N_2O_4] = 0.160 \text{ mol/dm}^3$; $[NO_2] = 0.0800 \text{ mol/dm}^3$; $\alpha = 20.0 \%$; b) $p(N_2O_4) = 4.24 \text{ atm} = 430 \text{ kP}$; $p(N_2O_4) = 2.12 \text{ atm} = 215 \text{ kPa}$; $p_{\text{et}} = 6.36 \text{ atm} = 645 \text{ kPa}$.

| Datos | | Cifras significativas: 3 |
|----------|-------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| Gas: | volumen | $V = 10.0 \text{ dm}^3$ |
| f | temperatura | $T = 50 ^{\circ}\text{C} = 323 \text{K}$ |
| Cantida | d inicial de tetraóxido de dinitrógeno | $n_0(N_2O_4) = 2,00 \text{ mol } N_2O_4$ |
| Constan | te de equilibrio (en función de las presiones en atm) | $K_c = 1,06$ |
| Constan | ite de los gases ideales | $R = 0.082 \text{ atm} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ |
| Incógni | itas | |
| Concent | traciones de los dos gases en el equilibrio | $[N_2O_4]_e, [NO_2]_e$ |
| Presión | parcial de cada gas y presión total en el equilibrio | $p_{\rm e}({\rm N_2O_4}), p_{\rm e}({\rm NO_2}), p_{\rm et}$ |
| Ecuacio | ones | |
| Ley de I | Dalton de las presiones parciales | $p_{\rm t} = \sum p_i$ |
| Concent | tración de la sustancia X | [X] = n(X) / V |
| Grado d | e disociación | $\alpha = \frac{n_d}{n_d}$ |

Solución:

Ecuación de estado de los gases ideales

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

b) Se calcula a presión inicial del tetraóxido de dinitrógeno, suponiendo comportamiento ideal:

$$p(N_2O_4) = \frac{2,00 \text{ mol } N_2O_4 \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 323 \text{ K}}{10.0 \text{ dm}^3} = 5,30 \text{ atm}$$

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

 $K_{c} = \frac{\left[\mathbf{C}\right]_{e}^{c} \cdot \left[\mathbf{D}\right]_{e}^{d}}{\left[\mathbf{A}\right]_{a}^{a} \cdot \left[\mathbf{B}\right]_{b}^{b}} \quad K_{p} = \frac{\boldsymbol{p}_{e}^{c}(\mathbf{C}) \cdot \boldsymbol{p}_{e}^{d}(\mathbf{D})}{\boldsymbol{p}^{a}(\mathbf{A}) \cdot \boldsymbol{p}^{b}(\mathbf{B})}$

Se construye una tabla, bajo la ecuación de la reacción, en la que se llama x a la presión parcial de tetraóxido de dinitrógeno que se transforma en dióxido de nitrógeno, y se completa atendiendo a la estequiometría

de la reacción. Se escriben las presiones en el equilibrio en función de x, restando las presiones que han reaccionado de las presiones iniciales de los reactivos, y sumándolas a las de los productos:

| | | N ₂ O ₄ | \rightleftharpoons | 2 NO ₂ | |
|----------------------------------|------------------|-------------------------------|----------------------|-------------------|-----|
| Presión inicial | p_0 | 5,30 | | 0 | atm |
| Presión que reacciona o se forma | p_{r} | x | | 2 x | atm |
| Presión en el equilibrio | p_{e} | 5,30 - x | | 2 x | atm |

Se sustituyen las presiones en el equilibrio en la ecuación de la constante de equilibrio en función de las presiones:

$$K_p = \frac{p_e^2(NO_2)}{p_e(N_2O_4)} \Rightarrow 1,06 = \frac{(2x)^2}{5,30-x}$$

Se resuelve la ecuación de segundo grado:

$$x = \frac{-1,06 \pm \sqrt{1,06^2 - 4 \cdot 4 \cdot (-5,62)}}{2 \cdot 4} \Rightarrow \begin{cases} x_1 = 1,06 \\ x_2 = -1,33 \end{cases}$$

Se toma la solución positiva (x = 1,06 atm), porque la otra daría presiones negativas en el equilibrio. Se calculan las presiones parciales en el equilibrio:

$$p_{\rm e}({\rm NO_2}) = 2~x = 2{,}12~{\rm atm}$$

 $p_{\rm e}({\rm N_2O_4}) = 5{,}30 - x = 5{,}30 - 1{,}06 = 4{,}24~{\rm atm}$

Se calcula la presión total con 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) Las concentraciones se calcula con la ecuación de los gases ideales:

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

$$[NO_2]_e = \frac{2,12 \text{ atm}}{0,082 \cdot \text{atm} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 323 \text{ K}} = 0,080 \text{ 0mol/dm}^3$$

$$[N_2O_4]_e = \frac{4,24 \text{ atm}}{0,082 \cdot \text{atm} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 323 \text{ K}} = 0,160 \text{ mol/dm}^3$$

Se calcula el grado de disociación:

$$\alpha = \frac{n_{\rm d}}{n_0} = \frac{p_{\rm d}}{p_0} = \frac{1,06}{5,30} = 0,200 = 20 \%$$

- 3. Considera el siguiente equilibrio que tiene lugar a 150 °C: $I_2(g) + Br_2(g) \rightleftharpoons 2 IBr(g)$, con una $K_c = 120$. En un recipiente de 5,0 dm³ 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)
$$[I_2] = [Br_2] = 4,63 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$$
; $[IBr] = 5,07 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$; b) $p(I_2) = p(Br_2) = 163 \text{ Pa} = 0,00161 \text{ atm}$; $p(IBr) = 1,79 \cdot 10^3 \text{ Pa} = 0,0176 \text{ atm}$; $K_p = 120$.

Datos Cifras significativas: 3

Gas: volumen $V = 5,00 \text{ dm}^3$ temperatura $T = 150 \text{ }^{\circ}\text{C} = 423 \text{ K}$

Datos Cifras significativas: 3

Cantidad inicial de yodo $n_0(I_2) = 0,00150 \text{ mol } I_2$

Cantidad inicial de bromo $n_0(Br_2) = 0,00150 \text{ mol } Br_2$

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

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

Concentración de cada especie en el equilibrio [I₂]_e, [Br₂]_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: $a \, A + b \, B \Longrightarrow c \, C + d \, D$ $K_c = \frac{\left[C\right]_e^c \cdot \left[D\right]_e^d}{\left[A\right]_e^c \cdot \left[B\right]_e^b} \quad K_p = \frac{p_e^c(C) \cdot p_e^d(D)}{p_e^d(A) \cdot p_e^b(B)}$

Solución:

a) Se construye una tabla, bajo la ecuación de la reacción, en la que se llama *x* a la cantidad de yodo que se transforma en bromuro de yodo, y se completa atendiendo a la estequiometría de la reacción. Se escriben las cantidades en el equilibrio en función de *x*, restando las cantidades que han reaccionado de las cantidades iniciales de los reactivos, y sumándolas a las de los productos:

| | | I_2 | Br ₂ | = | 2 IBr | |
|-----------------------------------|-------------|-------------|-----------------|---|-------|-----|
| Cantidad inicial | n_0 | 0,00150 | 0,00150 | | 0 | mol |
| Cantidad que reacciona o se forma | $n_{ m r}$ | х | | | 2 x | mol |
| Cantidad en el equilibrio | $n_{\rm e}$ | 0,00150 - x | 0,00150 - x | | 2 x | mol |

Se sustituyen las concentraciones, que se obtienen dividiendo las cantidades entre el volumen, en la ecuación de la constante de equilibrio en función de las concentraciones:

$$K_{c} = \frac{[\text{IBr}]_{e}^{2}}{[\text{I}_{2}]_{e} \cdot [\text{Br}_{2}]_{e}} \Rightarrow 120 = \frac{\left(\frac{n_{e}(\text{IBr})}{V}\right)^{2}}{\left(\frac{n_{e}(\text{I}_{2})}{V}\right) \cdot \left(\frac{n_{e}(\text{Br}_{2})}{V}\right)} = \frac{\left(\frac{2x}{5,00}\right)^{2}}{\left(\frac{0,00150 - x}{5,00}\right) \left(\frac{0,00150 - x}{5,00}\right)} = \frac{(2x)^{2}}{(0,00150 - x)^{2}}$$

Se resuelve la ecuación que se obtiene al hacer la raíz cuadrada a los dos lados de la ecuación:

$$\pm\sqrt{120} = \pm 11,0 = \frac{2x}{0,00150 - x} \Rightarrow \begin{cases} x_1 = 0,00127 \\ x_2 = 0,00184 \end{cases}$$

Se toma la primera solución (x = 0,00127), porque la otra daría cantidades negativas en el equilibrio. Se calculan las cantidades en el equilibrio:

$$n_{\rm e}({\rm IBr}) = 2 \ x = 0,00254 \ {\rm mol \ IBr}$$

$$n_e(Br_2) = n_e(I_2) = 0.00150 - x = 2.3 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

Se obtienen las concentraciones, dividiendo las cantidades entre el volumen del recipiente:

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

$$[Br_2]_e = [I_2]_e = \frac{2.3 \cdot 10^{-4} \text{ mol}}{5.00 \text{ dm}^3} = 4.6 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$$

b) La presión parcial de un gas en una mezcla es la que ejercería el gas si se encontrara solo en el recipiente. Se calculan las presiones parciales suponiendo comportamiento ideal.

$$p_{i} = \frac{n_{i} \cdot R \cdot T}{V}$$

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

$$p(\text{IBr}) = 1,79 \cdot 10^{3} \text{ Pa} \cdot \frac{0,082 \text{ atm} \cdot \text{dm}^{3} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}}{8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}} \cdot \frac{\text{J}}{\text{Pa} \cdot \text{m}^{3}} \cdot \frac{1 \text{ m}^{3}}{10^{3} \text{ dm}^{3}} = 0,017 \text{ 6atm}$$

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

$$p(\text{Br}_{2}) = p(\text{I}_{2}) = 160 \text{ Pa} \cdot \frac{0,082 \text{ atm} \cdot \text{dm}^{3} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}}{8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}} \cdot \frac{\text{J}}{\text{Pa} \cdot \text{m}^{3}} \cdot \frac{1 \text{ m}^{3}}{10^{3} \text{ dm}^{3}} = 0,001 \text{ 6atm}$$

Se calcula la constante de equilibrio en función de las presiones:

$$K_p = \frac{p_e^2(\text{IBr})}{p_e(\text{Br}_2) \cdot p_e(\text{I}_2)} = \frac{(0.017 \text{ (atm)})^2}{0.001 \text{ (atm)} \cdot 0.001 \text{ (atm)}} = 120$$

Pero no sería necesario, ya que se puede deducir la relación entre K_p y K_c , suponiendo comportamiento ideal para los gases:

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

$$K_{p} = \frac{p_{e}^{2}(IBr)}{p_{e}(Br_{2}) \cdot p_{e}(I_{2})} = \frac{\left(\frac{n_{e}(IBr) \cdot R \cdot T}{V}\right)^{2}}{\left(\frac{n_{e}(Br_{2}) \cdot R \cdot T}{V}\right) \cdot \left(\frac{n_{e}(I_{2}) \cdot R \cdot T}{V}\right)} = \frac{[IBr]_{e}^{2}}{[Br_{2}]_{e} \cdot [I_{2}]_{e}} \cdot \frac{(R \cdot T)^{2}}{R \cdot T \cdot R \cdot T} = K_{c} = 120$$

- 4. Se introduce fosgeno (COCl₂) en un recipiente vacío de 2 dm³ de volumen a una presión de 0,82 atm y una temperatura de 227 °C, produciéndose su descomposición segundo el equilibrio: $COCl_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + Cl_2(g)$. 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) $[COCl_2]_e = 0.0124 \text{ mol/dm}^3$; $[CO]_e = [Cl_2]_e = 0.00756 \text{ mol/dm}^3$ b) $p_e(COCl_2) = 0.510 \text{ atm}$; $p_e(CO) = p_e(Cl_2) = 0.310 \text{ atm}$.

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

Cifras significativas: 3

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

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

 $p_0(COCl_2) = 0.820$ atm $COCl_2$

 $K_p = 0.189$

 $R = 0.082 \text{ atm} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

 $[COCl_2]_e$, $[CO]_e$, $[Cl_2]_e$ $p_e(COCl_2)$, $p_e(CO)$, $p_e(Cl_2)$

Ecuaciones

| Ley de Dalton de las presiones parciales | $p_{\rm t} = \sum p_i$ |
|---------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|
| Concentración de la sustancia X | [X] = n(X) / V |
| Ecuación de estado de los gases ideales | $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$ |
| Constante de presiones del equilibrio: $a A + b B \rightleftharpoons c C + d D$ | $K_{p} = \frac{p_{e}^{c}(C) \cdot p_{e}^{d}(D)}{p_{e}^{a}(A) \cdot p_{e}^{b}(B)}$ |

Solución:

a) Se construye una tabla, bajo la ecuación de la reacción, en la que se llama *x* a la presión parcial de fosgeno que se disocia,, y se completa atendiendo a la estequiometría de la reacción. Se escriben las presiones en el equilibrio en función de *x*, restando las presiones que han reaccionado de las presiones iniciales de los reactivos, y sumándolas a las de los productos:

| _ | | COCl ₂ | \rightleftharpoons | СО | Cl ₂ | |
|----------------------------------|------------------|-------------------|----------------------|----|-----------------|-----|
| Presión inicial | p_0 | 0,820 | | 0 | 0 | atm |
| Presión que reacciona o se forma | p_{r} | х | \rightarrow | х | x | atm |
| Presión en el equilibrio | p_{e} | 0,820 - x | | x | x | atm |

Se sustituyen las presiones en el equilibrio en la ecuación de la constante de equilibrio en función de las presiones:

$$K_p = \frac{p_e(\text{CO}) \cdot p_e(\text{Cl}_2)}{p_e(\text{COCl}_2)} \Rightarrow 0.189 = \frac{x \cdot x}{0.820 - x}$$

Se resuelve la ecuación de segundo grado:

$$x^{2} + 0.189 x - 0.155 = 0$$

$$x = \frac{-0.189 \pm \sqrt{0.189^{2} - 4 \cdot 1 \cdot (-0.155)}}{2 \cdot 1} \Rightarrow \begin{cases} x_{1} = 0.310 \\ x_{2} = -0.500 \end{cases}$$

Se toma la solución positiva (x = 0.310), porque la otra daría presiones negativas en el equilibrio. Se calculan las presiones parciales en el equilibrio:

$$p_{e}(CO) = p_{e}(Cl_{2}) = x = 0.310 \text{ atm}$$

 $p_{e}(COCl_{2}) = 0.820 - x = 0.510 \text{ atm}$

b) La presión parcial de un gas en una mezcla es la que ejercería el gas si se encontrara solo en el recipiente. Se calculan las concentraciones suponiendo comportamiento ideal.

$$p_{i} \cdot V = n_{i} \cdot R \cdot T \implies \frac{n_{i}}{V} = \frac{p_{i}}{R \cdot T}$$

$$[CO]_{e} = [Cl_{2}]_{e} = \frac{p(Cl_{2})}{R \cdot T} = \frac{0,310 \text{ atm}}{0,082 \text{ atm} \cdot \text{dm}^{3} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 500 \text{ K}} = 0,00756 \text{ mol/dm}^{3}$$

$$[COCl_{2}]_{e} = \frac{p(COCl_{2})}{R \cdot T} = \frac{0,510 \text{ atm}}{0,082 \text{ atm} \cdot \text{dm}^{3} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 500 \text{ K}} = 0,012 \text{ 4nol/dm}^{3}$$

♦ CUESTIONES

1. Para la reacción en equilibrio: $N_2(g) + 3 H_2(g) \rightleftharpoons 2 NH_3(g) \Delta H^0 < 0$; explica razonadamente cómo se desplazará el equilibrio si se añade $H_2(g)$.

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

Solución:

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

$$K_{c} = \frac{[\mathrm{NH_{3}}]_{\mathrm{e}}^{2}}{[\mathrm{N_{2}}]_{\mathrm{e}} \cdot [\mathrm{H_{2}}]_{\mathrm{e}}^{3}} = \frac{\frac{n_{\mathrm{e}}^{2}(\mathrm{NH_{3}})}{V^{2}}}{\frac{n_{\mathrm{e}}(\mathrm{N_{2}})}{V} \cdot \frac{n_{\mathrm{e}}^{3}(\mathrm{H_{2}})}{V^{3}}} = \frac{n_{\mathrm{e}}^{2}(\mathrm{NH_{3}})}{n_{\mathrm{e}}(\mathrm{N_{2}}) \cdot n_{\mathrm{e}}^{3}(\mathrm{H_{2}})} V^{2}$$

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 $n_{\rm e}({\rm NH_3})$, o disminuir la cantidad de nitrógeno en el denominador $n_{\rm e}({\rm N_2})$. El equilibrio se desplazará (hacia la derecha) hasta alcanzar un nuevo estado de equilibrio en el que habrá más ${\rm NH_3}$ y menos ${\rm N_2}$.

2. a) Dada la reacción: $N_2(g) + 3 H_2(g) \rightleftharpoons 2 NH_3(g)$, $\Delta H^o < 0$, 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 $T_2 > T_1$:

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

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

$$K_2 < K_1$$

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 dm³ 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 dm³ 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 inadmisible. Entonces, ¿para qué realizar los cálculos? Con una estimación sería suficiente).

Cuestiones y problemas de las <u>Pruebas de evaluación de Bachillerato para el acceso a la Universidad</u> (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 <u>traducindote</u>, y del <u>traductor de la CIXUG</u>. Se procuró seguir las <u>recomendaciones</u> 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: 03/10/24

Sumario

| EQUILIBRIO QUÍMICO EN FASE GAS | |
|--------------------------------|----|
| PROBLEMAS | 1 |
| Con datos del equilibrio | |
| Con la constante como dato | |
| CUESTIONES | |
| Índice de pruebas A.B.A.U. | |
| 2017 | |
| 1. (ord.) | |
| 2. (extr.) | |
| 2018 | |
| 1. (ord.) | |
| 2. (extr.) | |
| 2019 | |
| 1. (ord.) | 11 |
| 2. (extr.) | |
| 2020 | • |
| 1. (ord.) | |
| 2. (extr.) | • |
| 2021 | |
| 1. (ord.) | 20 |
| 2. (extr.) | |
| 2022 | |
| 1. (ord.) | 7 |
| 2. (extr.) | 5 |
| 2023 | |
| 1. (ord.) | 3 |
| 2. (extr.) | 17 |
| 2024 | |
| 1. (ord.) | 2 |
| 2 (extr) | 1 |