

EQUILIBRIO QUÍMICO EN FASE GAS

◇ PROBLEMAS

● Con datos del equilibrio

1. En un recipiente cerrado y vacío de 10 L de capacidad se introducen 0,04 moles de monóxido carbono e igual cantidad de cloro gas. Cuando a 525 °C se alcanza el equilibrio, se observa que ha reaccionado el 37,5 % del cloro inicial, según la reacción: $\text{CO(g)} + \text{Cl(g)} \rightleftharpoons \text{COCl}_2\text{(g)}$. Calcula:
- El valor de K_p y de K_c .
 - La cantidad, en gramos, de monóxido de carbono existente cuando se alcanza el equilibrio.
- Dato: $R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{dm}^3\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} = 8,31 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$. (P.A.U. sep. 16)
- Rta.:** $K_c = 240$; $K_p = 3,66$; b) $m = 0,700 \text{ g CO}$.

Datos

Gas: volumen

temperatura

Cantidad de CO inicial

Cantidad de Cl_2 inicial

Cantidad de Cl_2 que ha reaccionado

Constante de los gases ideales

Masa molar del monóxido de carbono

Cifras significativas: 3

$$V = 10,0 \text{ dm}^3 = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3$$

$$T = 525 \text{ °C} = 798 \text{ K}$$

$$n_0(\text{CO}) = 0,0400 \text{ mol CO}$$

$$n_0(\text{Cl}_2) = 0,0400 \text{ mol Cl}_2$$

$$n_r(\text{Cl}_2) = 37,5 \% \cdot n_0 = 0,0150 \text{ mol Cl}_2$$

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

$$M(\text{CO}) = 28,0 \text{ g/mol}$$

Incógnitas

Constantes de equilibrio

$$K_c, K_p$$

Masa de CO en el equilibrio

$$m_e$$

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

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

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) La cantidad de Cl_2 que reacciona es el 37,5 % de la cantidad inicial:

$$n_r(\text{Cl}_2) = 37,5 \% \cdot n_0(\text{Cl}_2) = 0,375 \cdot 0,0400 [\text{mol}] = 0,0150 \text{ mol Cl}_2$$

Por la estequiometría de la reacción:

		CO	Cl_2	\rightleftharpoons	COCl_2	
Cantidad inicial	n_0	0,0400	0,0400		0	mol
Cantidad que reacciona o se forma	n_r	0,0150	0,0150	\rightarrow	0,0150	mol
Cantidad en el equilibrio	n_e	0,0250	0,0250		0,0150	mol

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

$$K_c = \frac{[\text{COCl}_2]_e}{[\text{Cl}_2]_e \cdot [\text{CO}]_e} = \frac{\frac{0,015 \text{ mol COCl}_2}{10,0 \text{ dm}^3}}{\frac{0,025 \text{ mol Cl}_2}{10,0 \text{ dm}^3} \cdot \frac{0,025 \text{ mol CO}}{10,0 \text{ dm}^3}} = 240$$

La relación entre K_p y K_c para esta reacción es:

$$K_p = \frac{p_e(\text{COCl}_2)}{p_e(\text{Cl}_2) \cdot p_e(\text{CO})} = \frac{\frac{n_e(\text{COCl}_2) \cdot R \cdot T}{V}}{\frac{n_e(\text{Cl}_2) \cdot R \cdot T}{V} \cdot \frac{n_e(\text{CO}) \cdot R \cdot T}{V}} = \frac{[\text{COCl}_2]_e}{[\text{Cl}_2]_e \cdot [\text{CO}]_e} \cdot \frac{1}{R \cdot T} = \frac{K_c}{R \cdot T}$$

La constante K_p vale:

$$K_p = \frac{240}{0,082 \cdot 798} = 3,66$$

b) La masa de CO en el equilibrio es:

$$m_e = 0,0250 \text{ mol CO} \cdot 28,0 \text{ g/mol} = 0,700 \text{ g CO}$$

2. En un matraz de un litro de capacidad se introducen 0,387 moles de nitrógeno y 0,642 moles de hidrógeno, se calienta a 800 K y se establece el equilibrio: $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3(\text{g})$ encontrándose que se han formado 0,061 moles de amoníaco. Calcula:

a) La composición de la mezcla gaseosa en equilibrio.

b) K_c y K_p a la citada temperatura.

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

(P.A.U. jun. 16)

Rta.: a) $n(\text{N}_2) = 0,356 \text{ mol}$; $n(\text{H}_2) = 0,550 \text{ mol}$; b) $K_c = 0,0623$; $K_p = 1,45 \cdot 10^{-5}$.

Datos

Gas: volumen

temperatura

Cantidad inicial de N_2

Cantidad inicial de H_2

Cantidad de NH_3 en el equilibrio

Constante de los gases ideales

Incógnitas

Composición de la mezcla gaseosa en equilibrio.

Constante de equilibrio K_c

Constante de equilibrio K_p

Otros símbolos

Cantidad de la sustancia X que ha reaccionado

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

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

$$T = 800 \text{ K}$$

$$n_0(\text{N}_2) = 0,387 \text{ mol N}_2$$

$$n_0(\text{H}_2) = 0,642 \text{ mol H}_2$$

$$n_e(\text{NH}_3) = 0,0610 \text{ mol NH}_3$$

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

$$n_e(\text{N}_2), n_e(\text{H}_2)$$

$$K_c$$

$$K_p$$

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

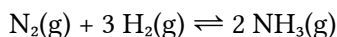
$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow p = \frac{n \cdot R \cdot T}{V}$$

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

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

Solución:

La ecuación química es:



De la estequiometría de la reacción, los moles de I_2 e H_2 que han reaccionado son:

$$n_r(\text{N}_2) = 0,0610 [\text{mol NH}_3] \cdot 1 [\text{mol N}_2] / 2 [\text{mol NH}_3] = 0,0305 \text{ mol N}_2 \text{ que han reaccionado}$$

$$n_r(\text{H}_2) = 0,0610 [\text{mol NH}_3] \cdot 3 [\text{mol H}_2] / 2 [\text{mol NH}_3] = 0,0915 \text{ mol H}_2 \text{ que han reaccionado.}$$

En el equilibrio quedaron:

$$n_e(\text{N}_2) = n_0(\text{N}_2) - n_r(\text{N}_2) = 0,387 - 0,031 = 0,356 \text{ mol N}_2 \text{ que quedaron en el equilibrio}$$

$$n_e(\text{H}_2) = n_0(\text{H}_2) - n_r(\text{H}_2) = 0,642 - 0,092 = 0,550 \text{ mol H}_2 \text{ que quedaron en el equilibrio}$$

b)

		N_2	3H_2	\rightleftharpoons	2NH_3	
Cantidad inicial	n_0	0,387	0,642		0	mol
Cantidad que reacciona o se forma	n_r	0,031	0,092	\rightarrow	0,0610	mol
Cantidad en el equilibrio	n_e	0,356	0,550		0,0610	mol
Concentración en el equilibrio	$[\text{X}]_e$	0,356	0,550		0,0610	mol/dm ³

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

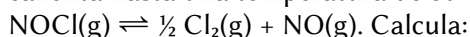
$$K_c = \frac{[\text{NH}_3]_e^2}{[\text{N}_2]_e \cdot [\text{H}_2]_e^3} = \frac{0,061^2}{0,356 \cdot 0,550^3} = 0,062 \quad (\text{concentraciones en mol/dm}^3)$$

Si consideramos comportamiento ideal para los gases, podemos escribir:

$$K_p = \frac{p_e^2(\text{NH}_3)}{p_e(\text{N}_2) \cdot p_e^3(\text{H}_2)} = \frac{([\text{NH}_3]_e \cdot R \cdot T)^2}{[\text{N}_2]_e \cdot R \cdot T \cdot ([\text{H}_2]_e \cdot R \cdot T)^3} = \frac{[\text{NH}_3]_e^2}{[\text{N}_2]_e \cdot [\text{H}_2]_e^3} \cdot \frac{1}{(R \cdot T)^2} = \frac{K_c}{(R \cdot T)^2}$$

$$K_p = \frac{0,062 \cdot 3}{(0,082 \cdot 0800)^2} = 1,45 \cdot 10^{-5} \quad (\text{presiones en atm})$$

3. En un recipiente de 2,0 L se introducen 0,043 moles de $\text{NOCl}(\text{g})$ y 0,010 moles de $\text{Cl}_2(\text{g})$. Se cierra, se calienta hasta una temperatura de 30 °C y se deja que alcance el equilibrio:



a) El valor de K_c sabiendo que en el equilibrio se encuentran 0,031 moles de $\text{NOCl}(\text{g})$.

b) La presión total y las presiones parciales de cada gas en el equilibrio.

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

(P.A.U. jun. 15)

Rta.: a) $K_c = 0,035$; b) $p = 74 \text{ kPa}$; $p(\text{NOCl}) = 39 \text{ kPa}$; $p(\text{Cl}_2) = 20 \text{ kPa}$; $p(\text{NO}) = 15 \text{ kPa}$.

Datos

Gas: volumen

temperatura

Cantidad inicial de NOCl

Cantidad inicial de Cl_2

Cantidad de NOCl en el equilibrio

Constante de los gases ideales

Incógnitas

Constante del equilibrio K_c

Presión total en el equilibrio

Presiones parciales de cada gas en el equilibrio

Cifras significativas: 3

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

$$T = 30 \text{ °C} = 303 \text{ K}$$

$$n_0(\text{NOCl}) = 0,0430 \text{ mol NOCl}$$

$$n_0(\text{Cl}_2) = 0,0100 \text{ mol Cl}_2$$

$$n_e(\text{NOCl}) = 0,0310 \text{ mol NOCl}$$

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

$$K_c$$

$$p$$

$$p(\text{NOCl}), p(\text{Cl}_2), p(\text{NO})$$

Otros símbolos

Cantidad de gas que ha reaccionado

 n_r **Ecuaciones**

Ecuación de estado de los gases ideales

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

Ley de Dalton de las presiones parciales

$$p_t = \sum p_i$$

Concentración de la sustancia X

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

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

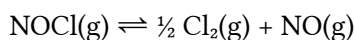
$$K_c = \frac{[C]_e^c [D]_e^d}{[A]_e^a [B]_e^b}$$

Solución:

a) Se calcula la cantidad de NOCl que ha reaccionado:

$$n_r = n_e - n_0 = 0,0310 - 0,0430 = -0,0120 \text{ mol NOCl}$$

y se construye una tabla para calcular las cantidades de productos y reactivos en el equilibrio a partir de la estequiometría de la reacción:



		NOCl	\rightleftharpoons	$\frac{1}{2} \text{Cl}_2$	NO	
Cantidad inicial	n_0	0,0430		0,0100	0	mol
Cantidad que reacciona o se forma	n_r	0,0120	\rightarrow	$0,0120 / 2 = 0,00600$	0,0120	mol
Cantidad en el equilibrio	n_e	0,0310		0,0160	0,0120	mol

Se calcula la constante de equilibrio:

$$K_c = \frac{[\text{NO}]_e \cdot [\text{Cl}_2]_e^{1/2}}{[\text{NOCl}]_e} = \frac{\frac{0,012}{2} \cdot \sqrt{\frac{0,016}{2}}}{\frac{0,031}{2}} = 0,034 \quad \text{€(concentraciones en mol/dm}^3\text{)}$$

b) Se calculan las presiones parciales de cada gas a partir de las cantidades en el equilibrio. Suponiendo comportamiento ideal para los gases:

$$p(\text{NOCl}) = \frac{n(\text{NOCl}) \cdot R \cdot T}{V} = \frac{0,031 \text{ mol} \cdot 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 303 \text{ K}}{2,00 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3} = 3,91 \cdot 10^4 \text{ Pa} = 39,1 \text{ kPa} \cdot \frac{1 \text{ atm}}{101,3 \text{ kPa}} = 0,386 \text{ atm}$$

$$p(\text{Cl}_2) = \frac{n(\text{Cl}_2) \cdot R \cdot T}{V} = \frac{0,016 \text{ mol} \cdot 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 303 \text{ K}}{2,00 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3} = 2,02 \cdot 10^4 \text{ Pa} = 20,2 \text{ kPa} \cdot \frac{1 \text{ atm}}{101,3 \text{ kPa}} = 0,199 \text{ atm}$$

$$p(\text{NO}) = \frac{n(\text{NO}) \cdot R \cdot T}{V} = \frac{0,012 \text{ mol} \cdot 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 303 \text{ K}}{2,00 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3} = 1,51 \cdot 10^4 \text{ Pa} = 15,1 \text{ kPa} \cdot \frac{1 \text{ atm}}{101,3 \text{ kPa}} = 0,149 \text{ atm}$$

Se calcula la presión total por la ley de Dalton:

$$p = p(\text{NOCl}) + p(\text{Cl}_2) + p(\text{NO}) = 39,1 \text{ [kPa]} + 20,2 \text{ [kPa]} + 15,1 \text{ [kPa]} = 74,4 \text{ kPa} \cdot \frac{1 \text{ atm}}{101,3 \text{ kPa}} = 0,734 \text{ atm}$$

4. Considera la siguiente reacción: $\text{Br}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{Br}(\text{g})$. Cuando 1,05 moles de Br_2 se colocan en un matraz de $0,980 \text{ dm}^3$ a una temperatura de 1873 K se disocia el 1,20 % de Br_2 . Calcula la constante de equilibrio K_c de la reacción.

(P.A.U. jun. 14)

Rta.: a) $K_c = 6,25 \cdot 10^{-4}$.

Datos

Gas: volumen
temperatura

Cantidad inicial de Br₂

Grado de disociación

Incógnitas

Constante del equilibrio K_c

Otros símbolos

Cantidad de Br₂ que se ha disociado

Ecuaciones

Concentración de la sustancia X

Grado de disociación

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

Cifras significativas: 3

$$V = 0,980 \text{ dm}^3$$

$$T = 1873 \text{ K}$$

$$n_0(\text{Br}_2) = 1,05 \text{ mol Br}_2$$

$$\alpha = 1,20 \% = 0,0120$$

$$K_c$$

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

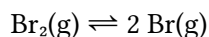
$$[X] = n(X) / V$$

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

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

Solución:

La ecuación de disociación química del bromo es:



Se han disociado:

$$n_d(\text{Br}_2) = \alpha \cdot n_0(\text{Br}_2) = 0,0120 \cdot 1,05 [\text{mol Br}_2] = 0,0126 \text{ mol Br}_2 \text{ disociados}$$

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

		Br ₂	\rightleftharpoons	2 Br	
Cantidad inicial	n_0	1,05		0	mol
Cantidad que reacciona o se forma	n_r	0,0126	\rightarrow	0,0252	mol
Cantidad en el equilibrio	n_e	1,05 - 0,01 = 1,04		0,0252	mol
Concentración en el equilibrio	$[X]_e$	1,04 / 0,980 = 1,06		0,0257	mol/dm ³

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

$$K_c = \frac{[\text{Br}]_e^2}{[\text{Br}_2]_e} = \frac{(0,0257)^2}{1,06} = 6,25 \cdot 10^{-4} \text{ (concentraciones en mol/dm}^3\text{)}$$

5. Se introduce PCl₅ en un recipiente cerrado de 1 dm³ de capacidad y se calienta a 493 K hasta descomponerse térmicamente según la reacción: $\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$. Una vez alcanzado el equilibrio, la presión total es de 1 atm (101,3 kPa) y el grado de disociación 0,32. Calcula:

a) Las concentraciones de las especies presentes en el equilibrio y sus presiones parciales

b) El valor de K_c y K_p .

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

(P.A.U. sep. 13)

Rta.: a) $[\text{PCl}_5]_e = 0,0127 \text{ mol/dm}^3$; $[\text{Cl}_2]_e = [\text{PCl}_3]_e = 0,0060 \text{ mol/dm}^3$; b) $p(\text{PCl}_5) = 0,515 \text{ atm} = 52,2 \text{ kPa}$; $p(\text{PCl}_3) = p(\text{Cl}_2) = 0,243 \text{ atm} = 24,6 \text{ kPa}$; b) $K_c = 2,82 \cdot 10^{-3}$; $K_p = 0,114 [p \text{ en atm}]$.

Datos

Gas: volumen
temperatura

Cifras significativas: 3

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

$$T = 493 \text{ K}$$

Datos

Presión total en el equilibrio

Grado de disociación

Constante de los gases ideales

Cifras significativas: 3

$$p = 1,00 \text{ atm}$$

$$\alpha = 0,320$$

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

Incógnitas

Concentraciones de cada especie en el equilibrio

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

Presiones parciales de cada especie en el equilibrio

$$p(\text{PCl}_5), p(\text{PCl}_3), p(\text{Cl}_2)$$

Constantes de equilibrio

$$K_c, K_p$$

Otros símbolos

Cantidad de la sustancia X en el equilibrio

$$n_e(X)$$

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

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

Solución:

a) Suponiendo comportamiento ideal para los gases:

$$n_{e,t} = \frac{p \cdot V}{R \cdot T} = \frac{1,00 \text{ atm} \cdot 1,0 \text{ L}}{0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 493 \text{ K}} = 0,0247 \text{ mol de gases en el equilibrio}$$

La ecuación de disociación es:



Como el grado de disociación es:

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

la cantidad de PCl_5 disociada será αn_0 . Por la estequiometría de la reacción:

		PCl_5	\rightleftharpoons	PCl_3	Cl_2	
Cantidad inicial	n_0	n_0		0	0	mol
Cantidad que reacciona o se forma	n_r	αn_0	\rightarrow	αn_0	αn_0	mol
Cantidad en el equilibrio	n_e	$n_0 - \alpha n_0$		αn_0	αn_0	mol

La cantidad de gas que hay en el equilibrio es: $n_{e,t} = n_0 - \alpha n_0 + \alpha n_0 + \alpha n_0 = n_0 + \alpha n_0 = (1 + \alpha) n_0$
 Comparando con el resultado anterior,

$$0,0247 = (1 + 0,320) \cdot n_0$$

$$n_0 = 0,0247 / 1,320 = 0,0187 \text{ mol PCl}_5 \text{ inicial}$$

Las cantidades en el equilibrio serán:

$$n_e(\text{PCl}_5) = n_0 - \alpha n_0 = (1 - \alpha) n_0 = (1 - 0,320) \cdot 0,0187 = 0,0127 \text{ mol PCl}_5 \text{ en el equilibrio}$$

$$n_e(\text{Cl}_2) = n_e(\text{PCl}_3) = \alpha \cdot n_0 = 0,320 \cdot 0,0187 = 0,00600 \text{ mol}$$

Y las concentraciones serán:

$$[\text{PCl}_5]_e = 0,0127 \text{ mol PCl}_5 / 1,0 \text{ dm}^3 = 0,0127 \text{ mol/dm}^3$$

$$[\text{Cl}_2]_e = [\text{PCl}_3]_e = 0,00600 \text{ mol/1,0 dm}^3 = 0,00600 \text{ mol/dm}^3$$

Y las presiones parciales:

$$p(\text{PCl}_5) = \frac{n(\text{PCl}_5) \cdot R \cdot T}{V} = [\text{PCl}_5] \cdot R \cdot T = 0,0127 \text{ mol} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 493 \text{ K} = 0,515 \text{ atm}$$

$$p(\text{PCl}_5) = 0,515 \text{ atm} = 52,2 \text{ kPa}$$

$$p(\text{Cl}_2) = p(\text{PCl}_3) = \frac{n(\text{PCl}_3) \cdot R \cdot T}{V} = [\text{PCl}_3] \cdot R \cdot T = 0,006 \text{ mol} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 493 \text{ K} = 0,243 \text{ atm}$$

$$p(\text{PCl}_3) = p(\text{Cl}_2) = 0,243 \text{ atm} = 24,6 \text{ kPa}$$

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

$$K_c = \frac{[\text{PCl}_3]_e \cdot [\text{Cl}_2]_e}{[\text{PCl}_5]_e} = \frac{0,006 \cdot 0,006}{0,0127} = 2,82 \cdot 10^{-3} \text{ (concentraciones en mol/dm}^3\text{)}$$

La constante de equilibrio en función de las presiones es

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

$$K_p = K_c \cdot R \cdot T = 2,82 \cdot 10^{-3} \cdot 0,082 \cdot 493 = 0,114 \text{ (presiones en atm)}$$

6. En un matraz de 5 dm³ se introduce una mezcla de 0,92 moles de N₂ y 0,51 moles de O₂ y se calienta hasta 2200 K, estableciéndose el equilibrio: N₂(g) + O₂(g) ⇌ 2 NO(g). Teniendo en cuenta que en estas condiciones reacciona el 1,09 % del nitrógeno inicial:

a) Calcula la concentración molar de todos los gases en el equilibrio a 2200 K.

b) Calcula el valor de las constantes K_c y K_p a esa temperatura.

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

(P.A.U. sep. 12)

Rta.: a) [N₂] = 0,182 mol/dm³; [O₂] = 0,100 mol/dm³; [NO] = 0,0040 mol/dm³; b) K_c = K_p = 8,84·10⁻⁴.

Datos

Gas: volumen

temperatura

Cantidad inicial de N₂

Cantidad inicial de O₂

Grado de reacción

Constante de los gases ideales

Incógnitas

Concentraciones molares de todos los gases en el equilibrio

Constantes de equilibrio

Otros símbolos

Cantidad de gas que ha reaccionado

Ecuaciones

Ecuación de estado de los gases ideales

Grado de reacción

Concentración de la sustancia X

Cifras significativas: 3

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

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

$$n_0(\text{N}_2) = 0,920 \text{ mol N}_2$$

$$n_0(\text{O}_2) = 0,510 \text{ mol O}_2$$

$$\alpha = 0,0109$$

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

$$n(\text{N}_2), n(\text{O}_2), n(\text{NO})$$

$$K_c, K_p$$

$$n_r$$

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

$$\alpha = n_r / n_0$$

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

Ecuaciones

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

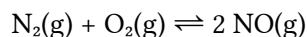
$$K_c = \frac{[C]_e^c \cdot [D]_e^d}{[A]_e^a \cdot [B]_e^b} \quad K_p = \frac{p_e^c(C) \cdot p_e^d(D)}{p_e^a(A) \cdot p_e^b(B)}$$

Solución:

a) Han reaccionado:

$$n_r(N_2) = \alpha \cdot n_0(N_2) = 0,0109 \cdot 0,920 [\text{mol } N_2] = 0,0100 \text{ mol } N_2$$

La reacción ajustada es:



De la estequiometría de la reacción:

$$n_r(O_2) = n_r(N_2) = 0,0100 \text{ mol } O_2$$

$$n_r(NO) = 2 n_r(N_2) = 0,0200 \text{ mol } NO$$

		N_2	O_2	\rightleftharpoons	$2 NO$	
Cantidad inicial	n_0	0,920	0,510		0	mol
Cantidad que reacciona o se forma	n_r	0,0100	0,0100	\rightarrow	0,0200	mol
Cantidad en el equilibrio	n_e	0,910	0,500		0,0200	mol
Concentración en el equilibrio	$[X]_e$	0,182	0,100		0,00400	mol/dm ³

b) La constante de equilibrio en función de las concentraciones

$$K_c = \frac{[NO]_e^2}{[N_2]_e \cdot [O_2]_e} = \frac{0,00400^2}{0,182 \cdot 0,100} = 8,84 \cdot 10^{-4} \text{ (concentraciones en mol/dm}^3\text{)}$$

La constante de equilibrio en función de las presiones

$$K_p = \frac{p_e^2(NO)}{p_e(N_2) \cdot p_e(O_2)} = \frac{([NO]_e R \cdot T)^2}{[N_2]_e \cdot R \cdot T \cdot [O_2]_e \cdot R \cdot T} = \frac{[NO]_e^2}{[N_2]_e \cdot [O_2]_e} = K_c = 8,84 \cdot 10^{-4} \text{ (presiones en atm)}$$

7. El CO_2 reacciona con el H_2S a altas temperaturas según: $CO_2(g) + H_2S(g) \rightleftharpoons COS(g) + H_2O(g)$. Se introducen 4,4 g de CO_2 en un recipiente de 2,55 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 (1013,1 kPa). Si en la mezcla en equilibrio hay 0,01 moles de agua, calcula:

a) El número de moles de cada una de las especies en el equilibrio.

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

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

(P.A.U. jun. 12)

Rta.: a) $n_e(CO_2) = 0,090 \text{ mol}$; $n_e(H_2S) = 0,399 \text{ mol}$; $n_e(COS) = 0,0100 \text{ mol}$; b) $K_p = K_c = 2,8 \cdot 10^{-3}$.

Datos

Masa inicial de 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

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

$$V = 2,55 \text{ dm}^3 = 2,55 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$$

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

$$p_{t0} = 10 \text{ atm} = 1,0131 \cdot 10^6 \text{ Pa}$$

$$n_e(H_2O) = 0,0100 \text{ mol } H_2O$$

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

$$M(CO_2) = 44,0 \text{ g/mol}$$

Incógnitas

Cantidades de todas las especies en el equilibrio

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

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

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

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

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

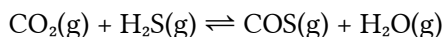
Solución:a) La cantidad inicial de CO_2 es:

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

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

$$n_{\text{et}} = \frac{p \cdot V}{R \cdot T} = \frac{1,013 \cdot 10^6 \text{ Pa} \cdot 2,55 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3}{8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 610 \text{ K}} = 0,509 \text{ mol total}$$

De la ecuación química



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

(Una forma de verlo es suponer que inicialmente hay n_1 moles 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,

		CO_2	H_2S	\rightleftharpoons	COS	H_2O	
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

se calcula que la cantidad final de gas es:

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

igual que la que había inicialmente).

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

$$n_0(\text{H}_2\text{S}) = 0,509 [\text{mol total}] - 0,100 [\text{mol CO}_2] = 0,409 \text{ mol H}_2\text{S}$$

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

		CO_2	H_2S	\rightleftharpoons	COS	H_2O	
Cantidad inicial	n_0	0,100	0,409		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 deduce que se han formado 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:

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

$$n_e(\text{H}_2\text{S}) = 0,409 [\text{moles iniciales}] - 0,0100 [\text{moles que reaccionan}] = 0,399 \text{ moles de H}_2\text{S en el equilibrio}$$

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

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

$$K_c = \frac{[\text{H}_2\text{O}]_e \cdot [\text{COS}]_e}{[\text{H}_2\text{S}]_e \cdot [\text{CO}_2]_e} = \frac{\frac{0,010 \text{ mol H}_2\text{O}}{2,55 \text{ dm}^3} \cdot \frac{0,010 \text{ mol COS}}{2,55 \text{ dm}^3}}{\frac{0,399 \text{ mol H}_2\text{S}}{2,55 \text{ dm}^3} \cdot \frac{0,090 \text{ mol CO}_2}{2,55 \text{ dm}^3}} = 2,8 \cdot 10^{-3}$$

Como uno de los factores (0,090 mol CO₂) 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:

$$K_p = K_c = 2,8 \cdot 10^{-3}$$

8. En un recipiente de 2 dm³ de capacidad se dispone una cierta cantidad de N₂O₄(g) y se calienta el sistema hasta 298,15 K. La reacción que tiene lugar es: N₂O₄(g) ⇌ 2 NO₂(g). Sabiendo que se alcanza el equilibrio químico cuando la presión total dentro del recipiente es 1,0 atm (101,3 kPa) y la presión parcial del N₂O₄ es 0,70 atm (70,9 kPa), calcula:

a) El valor de K_p a 298,15 K.

b) El número de moles de cada uno de los gases en el equilibrio.

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

(P.A.U. sep. 11)

Rta.: a) $K_p = 0,13$; b) $n_1 = 0,025 \text{ mol NO}_2$; $n_2 = 0,057 \text{ mol N}_2\text{O}_4$.

Datos

Gas: volumen

temperatura

Presión total en el equilibrio

Presión parcial del N₂O₄ en el equilibrio

Constante de los gases ideales

Cifras significativas: 3

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

$$T = 298,15 \text{ K}$$

$$p_t = 1,00 \text{ atm} = 101,3 \text{ kPa}$$

$$p(\text{N}_2\text{O}_4) = 0,700 \text{ atm} = 70,9 \text{ kPa}$$

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

Incógnitas

Constante del equilibrio K_p

Cantidad de NO₂ y N₂O₄

K_p

$n(\text{NO}_2)$, $n(\text{N}_2\text{O}_4)$

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

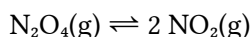
$$[X] = n(X) / V$$

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

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

Solución:

La ecuación química es:



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

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

La ley de Dalton de las presiones parciales dice que la presión total es la suma de estas presiones parciales.

$$p_t = \sum p_i$$

$$p(\text{NO}_2) = 1,00 \text{ [atm]} - 0,700 \text{ [atm]} = 0,30 \text{ atm}$$

$$K_p = \frac{p_e^2(\text{NO}_2)}{p_e(\text{N}_2\text{O}_4)} = \frac{0,30^2}{0,700} = 0,13$$

b) Suponiendo comportamiento ideal para los gases:

$$n(\text{NO}_2) = \frac{p(\text{NO}_2) \cdot V}{R \cdot T} = \frac{0,30 \text{ atm} \cdot 2,00 \text{ dm}^3}{0,082 \text{ atm} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 298,15 \text{ K}} = 0,025 \text{ mol NO}_2$$

$$n(\text{N}_2\text{O}_4) = \frac{p(\text{N}_2\text{O}_4) \cdot V}{R \cdot T} = \frac{0,700 \text{ atm} \cdot 2,00 \text{ dm}^3}{0,082 \text{ atm} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 298,15 \text{ K}} = 0,057 \text{ mol N}_2\text{O}_4$$

9. A 670 K, un recipiente de 2 dm³ contiene una mezcla gaseosa en equilibrio de 0,003 moles de hidrógeno, 0,003 moles de yodo y 0,024 moles de yoduro de hidrógeno, según la reacción:

$\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{HI}(\text{g})$. En estas condiciones, calcula:

a) El valor de K_c y K_p .

b) La presión total en el recipiente y las presiones parciales de los gases en la mezcla.

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

(P.A.U. sep. 10)

Rta.: a) $K_p = K_c = 64$; b) $p_t = 83,5 \text{ kPa}$; $p(\text{H}_2) = p(\text{I}_2) = 8,4 \text{ kPa}$; $p(\text{HI}) = 66,8 \text{ kPa}$.

Datos

Gas: volumen

temperatura

Cantidad en el equilibrio de I_2

Cantidad en el equilibrio de H_2

Cantidad en el equilibrio de HI

Constante de los gases ideales

Incógnitas

Constante del equilibrio K_c

Constante del equilibrio K_p

Presión total

Presiones parciales del H_2 , I_2 e HI

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

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

$$T = 670 \text{ K}$$

$$n_e(\text{I}_2) = 0,00300 \text{ mol I}_2$$

$$n_e(\text{H}_2) = 0,00300 \text{ mol H}_2$$

$$n_e(\text{HI}) = 0,0240 \text{ mol HI}$$

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

$$K_c$$

$$K_p$$

$$p_t$$

$$p(\text{H}_2), p(\text{I}_2), p(\text{HI})$$

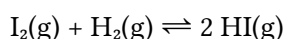
$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow p = \frac{n \cdot R \cdot T}{V}$$

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

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

Solución:

La ecuación química es:



La constante de equilibrio en función de las concentraciones es:

$$K_c = \frac{[\text{HI}]_e^2}{[\text{I}_2]_e [\text{H}_2]_e} = \frac{\left(\frac{0,0240}{2,00}\right)^2}{\left(\frac{0,00300}{2,00}\right) \cdot \left(\frac{0,00300}{2,00}\right)} = 64,0 \quad (\text{concentraciones en mol/dm}^3)$$

Si consideramos comportamiento ideal para los gases, podemos escribir:

$$K_p = \frac{p_e^2(\text{HI})}{p_e(\text{H}_2) \cdot p_e(\text{I}_2)} = \frac{([\text{HI}]_e \cdot R \cdot T)^2}{[\text{H}_2]_e \cdot R \cdot T \cdot [\text{I}_2]_e \cdot R \cdot T} = \frac{[\text{HI}]_e^2}{[\text{H}_2]_e \cdot [\text{I}_2]_e} = K_c = 64,0 \quad (\text{presiones en atm})$$

b) La presión parcial de cada uno de los gases, supuesto comportamiento ideal, es la que ejercería si se encontrara solo en el recipiente. La presión total será la suma de estas presiones parciales (Ley de Dalton)

$$p(\text{HI}) = \frac{n(\text{HI}) \cdot R \cdot T}{V_T} = \frac{0,0240 \text{ mol} \cdot 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 670 \text{ K}}{2,00 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3} = 6,68 \cdot 10^4 \text{ Pa} = 66,8 \text{ kPa} = \frac{1 \text{ atm}}{101,3 \text{ kPa}} = 0,659 \text{ atm}$$

$$p(\text{I}_2) = \frac{n(\text{I}_2) \cdot R \cdot T}{V_T} = \frac{0,00300 \text{ mol} \cdot 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 670 \text{ K}}{2,00 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3} = 8,35 \cdot 10^3 \text{ Pa} = 8,35 \text{ kPa} = \frac{1 \text{ atm}}{101,3 \text{ kPa}} = 0,0824 \text{ atm}$$

$$p(\text{H}_2) = p(\text{I}_2) = 8,35 \text{ kPa} \cdot 1 \text{ atm} / 101,3 \text{ kPa} = 0,0824 \text{ atm}$$

$$p_t = p(\text{H}_2) + p(\text{I}_2) + p(\text{HI}) = 8,35 \text{ [kPa]} + 8,35 \text{ [kPa]} + 66,8 \text{ [kPa]} = 83,5 \text{ kPa} \cdot 1 \text{ atm} / 101,3 \text{ kPa} = 0,824 \text{ atm}$$

10. Un recipiente cerrado de 1 dm³, en el que se ha hecho previamente el vacío, contiene 1,998 g de yodo (sólido). Seguidamente, se calienta hasta alcanzar la temperatura de 1200 °C. La presión en el interior del recipiente es de 1,33 atm. En estas condiciones, todo el yodo se halla en estado gaseoso y parcialmente dissociado en átomos: $\text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{I}(\text{g})$

a) Calcula el grado de disociación del yodo molecular.

b) Calcula las constantes de equilibrio K_c y K_p para la dicha reacción a 1200 °C.

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

(P.A.U. sep. 09)

Rta.: a) $\alpha = 39,8 \%$ b) $K_c = 8,26 \cdot 10^{-3}$; $K_p = 0,999$.

Datos

Gas: volumen

temperatura

Masa inicial de I_2

Presión total en el equilibrio

Constante de los gases ideales

Masa molar I_2

Incógnitas

Grado de disociación

Constantes de equilibrio

Ecuaciones

Presión de una mezcla de gases

Concentración de la sustancia X

Grado de disociación

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

Cifras significativas: 4

$$V = 1,000 \text{ dm}^3$$

$$T = 1200 \text{ °C} = 1473 \text{ K}$$

$$m_0(\text{I}_2) = 1,998 \text{ g I}_2$$

$$p = 1,330 \text{ atm}$$

$$R = 0,08206 \text{ atm} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$M(\text{I}_2) = 253,8 \text{ g/mol}$$

$$\alpha$$

$$K_c, K_p$$

$$p_t \cdot V = n_t \cdot R \cdot T$$

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

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

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

Ecuaciones

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) Inicialmente hay:

$$n_0(I_2) = 1,998 \text{ g } I_2 \cdot \frac{1 \text{ mol } I_2}{253,8 \text{ g } I_2} = 7,872 \cdot 10^{-3} \text{ mol } I_2$$

Si se llama x a la cantidad de yodo molecular que se disocia y se representa en un cuadro las cantidades (moles) de cada gas:

		I_2	\rightleftharpoons	$2 I$	
Cantidad inicial	n_0	$7,872 \cdot 10^{-3}$		0,00	mol
Cantidad que reacciona o se forma	n_r	x	\rightarrow	$2 x$	mol
Cantidad en el equilibrio	n_e	$7,872 \cdot 10^{-3} - x$		$2 x$	mol

La cantidad total de gas en el equilibrio será:

$$n_t = 7,872 \cdot 10^{-3} - x + 2 x = 7,872 \cdot 10^{-3} + x$$

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

$$n_t = \frac{p \cdot V}{R \cdot T} = \frac{1,330 \text{ atm} \cdot 1,00 \text{ dm}^3}{0,08206 \text{ atm} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 1473 \text{ K}} = 0,01100 \text{ mol gas}$$

Despejando:

$$x = 0,01100 - 7,872 \cdot 10^{-3} = 3,130 \cdot 10^{-3} \text{ mol de } I_2 \text{ que reaccionó}$$

Las cantidades de cada especie en el equilibrio son:

$$n_e(I) = 2 \cdot x = 6,260 \cdot 10^{-3} \text{ mol I en el equilibrio}$$

$$n_e(I_2) = 7,872 \cdot 10^{-3} - x = 0,01100 - 3,130 \cdot 10^{-3} = 4,742 \cdot 10^{-3} \text{ mol } I_2 \text{ en el equilibrio}$$

El grado de disociación, por lo tanto, fue:

$$\alpha = \frac{n_r}{n_0} = \frac{3,130 \cdot 10^{-3}}{7,872 \cdot 10^{-3}} = 0,397 \approx 39,76 \%$$

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

$$K_c = \frac{[I]_e^2}{[I_2]_e} = \frac{\left(\frac{6,280 \cdot 10^{-3} \text{ mol I}}{1,00 \text{ dm}^3} \right)^2}{\left(\frac{4,742 \cdot 10^{-3} \text{ mol } I_2}{1,00 \text{ dm}^3} \right)} = 8,264 \cdot 10^{-3}$$

Para calcular la constante en función de las presiones, podemos emplear la relación:

$$K_p = \frac{p_C^c \cdot p_D^d}{p_A^a \cdot p_B^b} = \frac{([C] \cdot R \cdot T)^c ([D] \cdot R \cdot T)^d}{([A] \cdot R \cdot T)^a ([B] \cdot R \cdot T)^b} = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} \cdot (R \cdot T)^{c+d-(a+b)} = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n}$$

$$K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{(2-1)} = 8,264 \cdot 10^{-3} \cdot (0,08206 \cdot 1473) = 0,9989$$

11. En un recipiente de 5 dm^3 se introducen $1,0 \text{ mol}$ de SO_2 y $1,0 \text{ mol}$ de O_2 y se calienta a 727°C , produciéndose la siguiente reacción: $2 \text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{SO}_3(\text{g})$. Una vez alcanzado el equilibrio, se analiza la mezcla encontrando que hay $0,15 \text{ moles}$ de SO_2 . Calcula:

- a) Los gramos de SO_3 que se forman.
 b) El valor de la constante de equilibrio K_c .

(P.A.U. sep. 08)

Rta.: a) $m(\text{SO}_3) = 68 \text{ g}$; b) $K_c = 280$.

Datos

Gas: volumen

temperatura

Cantidad inicial de SO_2

Cantidad inicial de O_2

Cantidad de SO_2 en el equilibrio

Masa molar del trióxido de azufre

Incógnitas

Masa de SO_3 que se forma

Constante de equilibrio

Ecuaciones

Cantidad (número de moles)

Concentración de la sustancia X

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

Cifras significativas: 3

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

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

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

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

$$n_e(\text{SO}_2) = 0,150 \text{ mol SO}_2$$

$$M(\text{SO}_3) = 80,0 \text{ g/mol}$$

$$m_e(\text{SO}_3)$$

$$K_c$$

$$n = m / M$$

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

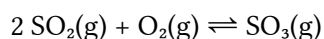
$$K_c = \frac{[C]_e^c \cdot [D]_e^d}{[A]_e^a \cdot [B]_e^b}$$

Solución:

a) Si quedan 0,15 mol del 1,00 mol que había inicialmente, es que han reaccionado:

$$n_r(\text{SO}_2) = 1,00 - 0,15 = 0,85 \text{ mol SO}_2 \text{ que han reaccionado}$$

De la estequiometría de la reacción:



han reaccionado $0,85 / 2 = 0,43 \text{ mol}$ de O_2 y se han formado 0,85 mol SO_3

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

		2 SO ₂	O ₂	⇌	2 SO ₃	
Cantidad inicial	n_0	1,00	1,00		0,00	mol
Cantidad que reacciona o se forma	n_r	0,85	0,43	→	0,85	mol
Cantidad en el equilibrio	n_e	0,15	0,57		0,85	mol

En el equilibrio habrá:

$$n_e(\text{SO}_2) = 0,15 \text{ mol}; n_e(\text{O}_2) = 0,57 \text{ mol}; n_e(\text{SO}_3) = 0,85 \text{ mol}$$

y la masa de SO_3 será:

$$m_e(\text{SO}_3) = 0,85 \text{ mol} \cdot 80 \text{ g/mol} = 68 \text{ g SO}_3 \text{ en el equilibrio}$$

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

$$K_c = \frac{[\text{SO}_3]_e^2}{[\text{O}_2]_e \cdot [\text{SO}_2]_e^2} = \frac{\left(\frac{0,85 \text{ mol SO}_3}{5,0 \text{ dm}^3} \right)^2}{\frac{0,57 \text{ mol O}_2}{5,0 \text{ dm}^3} \left(\frac{0,15 \text{ mol SO}_2}{5,0 \text{ dm}^3} \right)^2} = 280$$

12. En un recipiente de 10,0 dm³ se introducen 0,61 moles de CO₂ y 0,39 moles de H₂ calentando hasta 1250 °C. Una vez alcanzado el equilibrio según la reacción: CO₂(g) + H₂(g) ⇌ CO(g) + H₂O(g) se analiza la mezcla de gases, encontrándose 0,35 moles de CO₂
- Calcula los moles de los demás gases en el equilibrio.
 - Calcula el valor de K_c a esa temperatura.

(P.A.U. jun. 08)

Rta.: a) $n_e(\text{CO}_2) = 0,35 \text{ mol}$; $n_e(\text{H}_2) = 0,13 \text{ mol}$; $n_e(\text{CO}) = n_e(\text{H}_2\text{O}) = 0,26 \text{ mol}$; b) $K_c = 1,5$.

Datos

Gas: volumen

temperatura

Cantidad inicial de CO₂Cantidad inicial de H₂Cantidad de CO₂ en el equilibrio**Incógnitas**

Cantidad (moles) de cada componente en el equilibrio

Constante de equilibrio

Ecuaciones

Concentración de la sustancia X

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

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

$$T = 1250 \text{ °C} = 1523 \text{ K}$$

$$n_0(\text{CO}_2) = 0,61 \text{ mol CO}_2$$

$$n_0(\text{H}_2) = 0,39 \text{ mol H}_2$$

$$n_e(\text{CO}_2) = 0,35 \text{ mol CO}_2$$

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

$$K_c$$

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

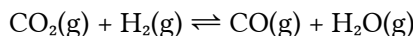
$$K_c = \frac{[C]_e^c \cdot [D]_e^d}{[A]_e^a \cdot [B]_e^b}$$

Solución:

- a) Si quedan 0,35 mol de los 0,61 mol que había inicialmente, es que han reaccionado:

$$n_r(\text{CO}_2) = 0,61 - 0,35 = 0,26 \text{ mol CO}_2 \text{ que han reaccionado}$$

De la estequiometría de la reacción:

han reaccionado 0,26 mol de H₂ y se han formado los mismos de CO y H₂O.

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

		CO ₂	H ₂	⇌	H ₂ O	CO	
Cantidad inicial	n_0	0,61	0,39		0,0	0,0	mol
Cantidad que reacciona o se forma	n_r	0,26	0,26		0,26	0,26	mol
Cantidad en el equilibrio	n_e	0,35	0,13		0,26	0,26	mol

En el equilibrio habrá:

$$n_e(\text{CO}_2) = 0,35 \text{ mol}; n_e(\text{H}_2) = 0,13 \text{ mol}; n_e(\text{CO}) = n_e(\text{H}_2\text{O}) = 0,26 \text{ mol}$$

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

$$K_c = \frac{[\text{H}_2\text{O}]_e \cdot [\text{CO}]_e}{[\text{H}_2]_e \cdot [\text{CO}_2]_e} = \frac{\frac{0,26 \text{ mol H}_2\text{O}}{10 \text{ dm}^3} \cdot \frac{0,26 \text{ mol CO}}{10 \text{ dm}^3}}{\frac{0,35 \text{ mol CO}_2}{10 \text{ dm}^3} \cdot \frac{0,13 \text{ mol CO}_2}{10 \text{ dm}^3}} = 1,5$$

13. A la temperatura de 35 °C disponemos, en un recipiente de 310 cm³ de capacidad, de una mezcla gaseosa que contiene 1,660 g de N₂O₄ en equilibrio con 0,385 g de NO₂.

- a) Calcula la K_c de la reacción de disociación del tetraóxido de dinitrógeno a la temperatura de 35 °C.

b) A 150 °C, el valor numérico de K_c es de 3,20. ¿Cuál debe ser el volumen del recipiente para que estén en equilibrio 1 mol de tetraóxido y dos moles de dióxido de nitrógeno?

Dato: $R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{dm}^3/(\text{K}\cdot\text{mol})$.

(P.A.U. jun. 07)

Rta.: a) $K_c = 0,0125$; b) $V = 1,25 \text{ dm}^3$.

Datos

volumen

Temperatura del apartado a)

Masa en el equilibrio N_2O_4 a 35 °C

Masa en el equilibrio NO_2 a 35 °C

Constante del equilibrio K_c' a 150 °C

Cantidad en el equilibrio N_2O_4 a 150 °C

Cantidad en el equilibrio NO_2 a 150 °C

Masa molar: dióxido de nitrógeno

tetraóxido de dinitrógeno

Cifras significativas: 3

$$V = 310 \text{ cm}^3 = 0,310 \text{ dm}^3$$

$$T = 35 \text{ °C} = 308 \text{ K}$$

$$m_e(\text{N}_2\text{O}_4) = 1,660 \text{ g N}_2\text{O}_4$$

$$m_e(\text{NO}_2) = 0,385 \text{ g NO}_2$$

$$K_c' = 3,20$$

$$n_e(\text{N}_2\text{O}_4) = 1,00 \text{ mol N}_2\text{O}_4$$

$$n_e(\text{NO}_2) = 2,00 \text{ mol NO}_2$$

$$M(\text{NO}_2) = 46,0 \text{ g/mol}$$

$$M(\text{N}_2\text{O}_4) = 92,0 \text{ g/mol}$$

Incógnitas

Constante del equilibrio K_c a 35 °C

Volumen del recipiente

$$K_c$$

$$V$$

Ecuaciones

Cantidad (número de moles)

$$n = m / M$$

Concentración de la sustancia X

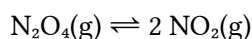
$$[X] = n(X) / V$$

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

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

Solución:

La ecuación química es:



La expresión de la constante de equilibrio:

$$K_c = \frac{[\text{NO}_2]_e^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]_e}$$

Las concentraciones de las especies en el equilibrio son:

$$[\text{NO}_2]_e = \frac{0,385 \text{ g NO}_2}{0,310 \text{ dm}^3} \cdot \frac{1 \text{ mol NO}_2}{46,0 \text{ g NO}_2} = 0,027 \text{ mol/dm}^3$$

$$[\text{N}_2\text{O}_4]_e = \frac{1,660 \text{ g N}_2\text{O}_4}{0,310 \text{ dm}^3} \cdot \frac{1 \text{ mol N}_2\text{O}_4}{92,0 \text{ g N}_2\text{O}_4} = 0,058 \text{ mol/dm}^3$$

y el valor de la constante de equilibrio a 35 °C es:

$$K_c = \frac{[\text{NO}_2]_e^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]_e} = \frac{(0,027)^2}{0,058} = 0,012$$

b) Al variar la temperatura, varía la constante de equilibrio. Volviendo a escribir la expresión de la constante a la temperatura de 150 °C:

$$K'_c = 3,20 = \frac{[\text{NO}_2]_e^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]_e} = \frac{\left(\frac{2,00}{V}\right)^2}{\left(\frac{1,00}{V}\right)} = \frac{4,00}{V}$$

de donde:

$$V = 4,00 / 3,20 = 1,25 \text{ dm}^3$$

14. El COCl_2 gaseoso se disocia a una temperatura de 1000 K, según la siguiente reacción:
 $\text{COCl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$. Cuando la presión de equilibrio es de 1 atm el porcentaje de disociación de COCl_2 es del 49,2 %. Calcula:

- a) El valor de K_p
 b) El porcentaje de disociación de COCl_2 cuando la presión de equilibrio sea 5 atm a 1000 K.

(P.A.U. jun. 05)

Rta.: a) $K_p = 0,32$; b) $\alpha' = 24,5 \%$.

Datos

Temperatura

Presión total en el equilibrio inicial

Grado de disociación

Presión total en el equilibrio final

Constante de los gases ideales

Cifras significativas: 3

$$T = 1000 \text{ K}$$

$$p = 1,00 \text{ atm}$$

$$\alpha = 49,2 \% = 0,492$$

$$p_b = 5,00 \text{ atm}$$

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

Incógnitas

Constante de equilibrio

$$K_p$$

Porcentaje de disociación a 5 atm

$$\alpha_b$$

Otros símbolos

Cantidad de la sustancia X en el equilibrio

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

Ecuaciones

Fracción molar de una sustancia i

$$x_i = n_i / \sum n_i = n_i / n_t$$

Ley de Dalton de las presiones parciales

$$p_i = x_i \cdot p_t$$

Grado de disociación

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

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

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

Solución:

- a) Se llama n_0 a la cantidad inicial de COCl_2 . La cantidad de COCl_2 disociada será:

$$n_{\text{dis}}(\text{COCl}_2) = \alpha \cdot n_0$$

Por la estequiometría de la reacción,

		COCl_2	\rightleftharpoons	CO	Cl_2	
Cantidad inicial	n_0	n_0		0	0	mol
Cantidad que reacciona o se forma	n_r	αn_0	\rightarrow	αn_0	αn_0	mol
Cantidad en el equilibrio	n_e	$(1 - \alpha) n_0$		αn_0	αn_0	mol

La cantidad de gas que hay en el equilibrio es:

$$n_{\text{et}} = (1 - \alpha) n_0 + \alpha n_0 + \alpha n_0 = (1 + \alpha) n_0$$

Las fracciones molares y las presiones parciales de cada gas en el equilibrio son:

		COCl_2	\rightleftharpoons	CO	Cl_2	
fracción molar	x_e	$\frac{1-\alpha}{1+\alpha}$		$\frac{\alpha}{1+\alpha}$	$\frac{\alpha}{1+\alpha}$	
presión	p_e	$\frac{1-\alpha}{1+\alpha} p_t$		$\frac{\alpha}{1+\alpha} p_t$	$\frac{\alpha}{1+\alpha} p_t$	atm

La constante de equilibrio en función de las presiones es

$$K_p = \frac{p_e(\text{CO}) \cdot p_e(\text{Cl}_2)}{p_e(\text{COCl}_2)} = \frac{\frac{\alpha}{1+\alpha} \cdot p_t \cdot \frac{\alpha}{1+\alpha} \cdot p_t}{\frac{1-\alpha}{1+\alpha} \cdot p_t} = \frac{\alpha \cdot \alpha}{(1+\alpha)(1-\alpha)} \cdot p_t = \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2} \cdot p_t$$

Sustituyendo los valores

$$K_p = \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2} \cdot p_t = \frac{0,492^2}{1-0,492^2} \cdot 1,00 = 0,319 \text{ (presiones en atm)}$$

(Si la presión inicial solo tiene una cifra significativa, $p = 1 \text{ atm}$, la constante valdrá $K_p = 0,3$)

b) Cuando la presión sea de $p_b = 5,00 \text{ atm}$, la cantidad de gas en la nueva situación de equilibrio será menor (el equilibrio se habrá desplazado hacia la formación de COCl_2). La cantidad n'_{dis} de COCl_2 disociada en estas condiciones será menor y el nuevo grado de disociación $\alpha_b = n'_{\text{dis}} / n_0$ también.

De la expresión obtenida en el apartado anterior y con el mismo valor para la constante de equilibrio, ya que la temperatura no cambia:

$$0,319 = \frac{\alpha_b^2}{1-\alpha_b^2} \cdot 5,00$$

$$0,0639 (1 - \alpha_b^2) = \alpha_b^2$$

$$\alpha_b = \sqrt{\frac{0,0639}{1,0639}} = 0,245 = 24,5 \%$$

que es inferior al valor inicial, tal como se esperaba.

● Con la constante como dato

1. Considera el siguiente proceso en equilibrio a 686°C : $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$. Las concentraciones en equilibrio de las especies son:

$$[\text{CO}_2] = 0,086 \text{ mol/dm}^3; [\text{H}_2] = 0,045 \text{ mol/dm}^3; [\text{CO}] = 0,050 \text{ mol/dm}^3 \text{ y } [\text{H}_2\text{O}] = 0,040 \text{ mol/dm}^3.$$

a) Calcula K_c para la reacción a 686°C .

b) Si se añadiera CO_2 para aumentar su concentración a $0,50 \text{ mol/dm}^3$, ¿cuáles serían las concentraciones de todos los gases una vez restablecido el equilibrio?

(P.A.U. sep. 14)

Rta.: a) $K_c = 0,517$; b) $[\text{CO}_2] = 0,47$; $[\text{H}_2] = 0,020$; $[\text{CO}] = 0,075$ y $[\text{H}_2\text{O}] = 0,065 \text{ mol/dm}^3$.

Datos

Temperatura

Concentración en el equilibrio de H_2

Concentración en el equilibrio de CO_2

Concentración en el equilibrio de H_2O

Cifras significativas: 2

$T = 686^\circ\text{C} = 959 \text{ K}$

$[\text{H}_2]_e = 0,045 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2$

$[\text{CO}_2]_e = 0,086 \text{ mol/dm}^3 \text{ CO}_2$

$[\text{H}_2\text{O}]_e = 0,040 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{O}$

Datos

Concentración en el equilibrio de CO

Concentración inicial de CO₂ en el apartado b)**Incógnitas**

Constante de equilibrio

Concentraciones en el nuevo equilibrio

Ecuaciones

Concentración de la sustancia X

Constantes del equilibrio: $a A + b B \rightleftharpoons c C + d D$ **Cifras significativas: 2** $[CO]_e = 0,050 \text{ mol/dm}^3 \text{ CO}$ $[CO_2]_0 = 0,50 \text{ mol/dm}^3 \text{ CO}_2$ K_c $[H_2]_{eb}, [CO_2]_{eb}, [H_2O]_{eb}, [CO]_{eb}$ $[X] = n(X) / V$

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

Solución:a) La constante de equilibrio K_c vale

$$K_c = \frac{[H_2O]_e \cdot [CO]_e}{[H_2]_e \cdot [CO_2]_e} = \frac{0,040 \text{ mol/dm}^3 \cdot 0,050 \text{ mol/dm}^3}{0,045 \text{ mol/dm}^3 \cdot 0,086 \text{ mol/dm}^3} = 0,52 \text{ (concentraciones en mol/dm}^3\text{)}$$

b) Llamando x a las concentraciones en mol/dm³ de CO₂ que reaccionan desde que la concentración de CO₂ es 0,50 mol/dm³ hasta alcanzar el equilibrio, se puede escribir:

		CO ₂	H ₂	\rightleftharpoons	CO	H ₂ O	
Concentración inicial	$[X]_0$	0,50	0,045		0,050	0,040	mol/dm ³
Concentración que reacciona o se forma	$[X]_r$	x	x	\rightarrow	x	x	mol/dm ³
Concentración en el equilibrio	$[X]_{eb}$	$0,50 - x$	$0,045 - x$		$0,050 + x$	$0,040 + x$	mol/dm ³

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

$$K_c = \frac{[H_2O]_{eb} \cdot [CO]_{eb}}{[CO_2]_{eb} \cdot [H_2]_{eb}} = \frac{(0,040 + x) \cdot (0,050 + x)}{(0,50 - x) \cdot (0,045 - x)} = 0,52$$

Resolviendo la ecuación de segundo grado da dos soluciones. Una de ellas (-0,79) no es válida, ya que supondría la existencia de concentraciones negativas en el equilibrio. La otra solución es $x = 0,025 \text{ mol/dm}^3$. Las concentraciones en el equilibrio son:

$$[CO_2]_{eb} = 0,475 \text{ mol/dm}^3$$

$$[H_2]_{eb} = 0,020 \text{ mol/dm}^3$$

$$[CO]_{eb} = 0,075 \text{ mol/dm}^3$$

$$[H_2O]_{eb} = 0,065 \text{ mol/dm}^3$$

2. La reacción $I_2(g) + H_2(g) \rightleftharpoons 2 HI(g)$ tiene, a 448 °C, un valor de la constante de equilibrio K_c igual a 50. A esa temperatura un recipiente cerrado de 1 dm³ contiene inicialmente 1,0 mol de I₂ y 1,0 mol de H₂.

a) Calcula los moles de HI(g) presentes en el equilibrio.

b) Calcula la presión parcial de cada gas en el equilibrio.

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

(P.A.U. jun. 11)

Rta.: a) $n_e(HI) = 1,56 \text{ mol HI}$; b) $p(I_2) = p(H_2) = 1,3 \text{ MPa}$; $p(HI) = 9,3 \text{ MPa}$.**Datos**

Gas: volumen

temperatura

Cantidad inicial de yodo

Cifras significativas: 3 $V = 1,00 \text{ dm}^3$ $T = 448 \text{ °C} = 721 \text{ K}$ $n_0(I_2) = 1,00 \text{ mol I}_2$

Datos

Cantidad inicial de hidrógeno

Constante de equilibrio (en función de las concentraciones en mol·dm⁻³)

Constante de los gases ideales

Cifras significativas: 3

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

$$K_c = 50,0$$

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

Incógnitas

Cantidad de HI en el equilibrio

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

Presión parcial de cada gas en el equilibrio

$$p(\text{I}_2), p(\text{H}_2), p(\text{HI})$$

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

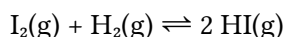
$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

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

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

Solución:

a) La ecuación química es:



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

		I ₂	H ₂	⇌	2 HI	
Cantidad inicial	n_0	1,00	1,00		0	mol
Cantidad que reacciona o se forma	n_r	x	x	→	2 x	mol
Cantidad en el equilibrio	n_e	1,00 - x	1,00 - x		2 x	mol

La ecuación de la constante de equilibrio es:

$$K_c = \frac{[\text{NO}_2]_e^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]_e}$$

La concentración en mol·dm⁻³ se obtiene dividiendo la cantidad entre el volumen (en dm³):

$$K_c = 50,0 = \frac{\left(\frac{n_e(\text{HI})}{V}\right)^2}{\left(\frac{n_e(\text{I}_2)}{V}\right) \cdot \left(\frac{n_e(\text{H}_2)}{V}\right)} = \frac{\left(\frac{2x}{1,00}\right)^2}{\left(\frac{1,00-x}{1,00}\right) \left(\frac{1,00-x}{1,00}\right)} = \frac{(2x)^2}{(1,00-x)^2}$$

$$\pm \sqrt{50,0} = \frac{2x}{1,00-x} = \pm 7,07$$

$$x = 0,780 \text{ mol}$$

Las cantidades en el equilibrio son:

$$n_e(\text{HI}) = 2x = 1,56 \text{ mol HI}$$

$$n_e(\text{H}_2) = n_e(\text{I}_2) = 1,00 - x = 0,22 \text{ mol HI}$$

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

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

$$p(\text{HI}) = \frac{1,56 \text{ mol HI} \cdot 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 721 \text{ K}}{1,00 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3} = 9,34 \cdot 10^6 \text{ Pa} = 9,34 \text{ MPa} = 92,2 \text{ atm}$$

$$p(\text{H}_2) = p(\text{I}_2) = \frac{0,22 \text{ mol} \cdot 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 721 \text{ K}}{1,00 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3} = 1,3 \cdot 10^6 \text{ Pa} = 1,3 \text{ MPa} = 13 \text{ atm}$$

◇ CUESTIONES

- Para el equilibrio: $2 \text{ SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{ SO}_3(\text{g})$ $\Delta H < 0$; explica razonadamente:
 - ¿Hacia qué lado se desplazará el equilibrio si se aumenta la temperatura?
 - ¿Cómo afectará a la cantidad de producto obtenido un aumento de la concentración de oxígeno?

(P.A.U. sep. 16)

Solución:

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

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

Una aumento de temperatura favorece el sentido endotérmico. Si $T_2 > T_1$:

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

Para una reacción exotérmica ($\Delta H^\circ < 0$):

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

$$K_2 < K_1$$

La constante disminuye al aumentar la temperatura.

De la expresión de K_c :

$$K_c = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2 \cdot [\text{O}_2]}$$

Para que disminuya el valor de K_c deberá aumentar la cantidad de SO_2 y O_2 y disminuir la cantidad de SO_3 . El equilibrio se desplazará (hacia la izquierda) hasta alcanzar un nuevo estado de equilibrio en el que habrá menos SO_3 y más SO_2 y O_2 .

- c) De la expresión de K_c , si aumenta la cantidad (y concentración) de O_2 , para que K_c permanezca constante, deberá disminuir la cantidad de SO_2 y aumentar la cantidad de SO_3 .

El equilibrio se desplazará (hacia la derecha) hasta alcanzar un nuevo estado de equilibrio en el que habrá más SO_3 y menos SO_2 .

- Para la siguiente reacción en equilibrio: $2 \text{ BaO}_2(\text{s}) \rightleftharpoons 2 \text{ BaO}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g})$ $\Delta H^\circ > 0$
 - Escribe la expresión para las constantes de equilibrio K_c y K_p , así como la relación entre ambas.
 - Razona cómo afecta al equilibrio un aumento de presión a temperatura constante.

(P.A.U. sep. 15)

Solución:

- a) La concentración o la presión de sólidos no aparecen en la expresión de la constante de equilibrio. Las expresiones de las constantes de equilibrio son:

$$K_c = [\text{O}_2] \quad K_p = p(\text{O}_2)$$

De la ecuación de los gases ideales: $p \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow p = [n / V] \cdot R \cdot T$

$$K_p = K_c \cdot R \cdot T$$

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

Si se aumenta la presión total, para que K_c permanezca constante, la concentración de O_2 debe mantenerse. Si el aumento de presión se produce por una disminución de volumen,

$$[O_2] = n(O_2) / V$$

La $[O_2]$ se mantiene si disminuye la cantidad $n(O_2)$ de oxígeno.

El equilibrio se desplazará (hacia la izquierda) hasta alcanzar un nuevo estado de equilibrio en el que habrá menos O_2 .

3. a) Para el siguiente sistema en equilibrio: $A(g) \rightleftharpoons 2 B(g)$ $\Delta H^\circ = +20,0$ kJ, justifica qué cambio experimentaría K_c si se elevara la temperatura de la reacción.

(P.A.U. sep. 14)

Solución:

a) La constante de equilibrio varía con la temperatura según 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 esta reacción endotérmica ($\Delta H^\circ > 0$), si $T_2 > T_1$:

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

La constante de equilibrio aumenta al aumentar la temperatura.

4. Considera el siguiente proceso en equilibrio: $N_2F_4(g) \rightleftharpoons 2 NF_2(g)$ $\Delta H^\circ = 38,5$ kJ. Razona que le ocurre al equilibrio si se disminuye la presión de la mezcla de reacción a temperatura constante.

(P.A.U. jun. 14)

Solución:

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

$$K_p = \frac{p_e^2(NF_2)}{p_e(N_2F_4)} = \frac{(x_e(NF_2) \cdot p_t)^2}{x_e(N_2F_4) \cdot p_t} = \frac{x_e^2(NF_2)}{x_e(N_2F_4)} p_t$$

en donde $x(\text{gas})$ es la fracción molar de cada gas y p_t es la presión total en el interior del recipiente.

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

Si se disminuye la presión total, para que K_p permanezca constante, o bien deberá aumentar la fracción molar del NF_2 que aparece en el numerador, o bien disminuir la fracción molar de N_2F_4 en el denominador. El equilibrio se desplazará (hacia la derecha) hasta alcanzar un nuevo estado de equilibrio en el que habrá más NF_2 y menos N_2F_4 .

5. Explica razonadamente el efecto sobre el equilibrio: $2 C(s) + O_2(g) \rightleftharpoons 2 CO(g)$ $\Delta H^\circ = -221$ kJ/mol
- Si se añade CO .
 - Si se añade C .

- c) Si se eleva la temperatura.
- d) Si aumenta la presión.

(P.A.U. sep. 13)

Solución:

a, b y d) La constante de equilibrio en función de las de las concentraciones puede escribirse así:

$$K_c = \frac{[\text{CO}]^2}{[\text{O}_2]} = \frac{\left(\frac{n(\text{CO})}{V}\right)^2}{\left(\frac{n(\text{O}_2)}{V}\right)} = \frac{n^2(\text{CO})}{n(\text{O}_2)} \cdot \frac{1}{V}$$

La constante de equilibrio solo depende de la temperatura. No varía aunque cambien las cantidades de reactivos o productos, o aumente la presión.

a) Si se añade monóxido de carbono sin variar el volumen, deberá aumentar la cantidad de oxígeno en el denominador para que el valor de la constante no varíe. El equilibrio se desplazará (hacia la izquierda) hasta alcanzar un nuevo estado de equilibrio en el que habrá más O_2 y menos CO .

b) La concentración o la presión de sólidos no aparecen en la expresión de la constante de equilibrio. Cualquier variación no afectará al resto de cantidades en el equilibrio.

d) La constante de equilibrio en función de las de las presiones puede escribirse así:

$$K_p = \frac{p^2(\text{CO})}{p(\text{O}_2)} = \frac{(x(\text{CO}) \cdot p_t)^2}{x(\text{O}_2) \cdot p_t} = \frac{x^2(\text{CO})}{x(\text{O}_2)} p_t$$

La constante de equilibrio solo depende de la temperatura. No varía aunque cambien las cantidades de reactivos o productos, o aumente la presión.

Si aumenta la presión, para que K_p permanezca constante, o bien deberá aumentar el denominador $x(\text{O}_2)$, o disminuir la cantidad de monóxido de carbono en el numerador $x(\text{CO})$. El equilibrio se desplazará (hacia la izquierda) hasta alcanzar un nuevo estado de equilibrio en el que habrá más O_2 y menos CO .

c) La constante de equilibrio varía con la temperatura según la ecuación de Van't Hoff:

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

Un aumento de temperatura favorece el sentido endotérmico. Si $T_2 > T_1$:

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

Para una reacción exotérmica ($\Delta H^\circ < 0$):

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

$$K_2 < K_1$$

la constante disminuye al aumentar la temperatura.

Si el volumen no varía, de la expresión de la constante del apartado a), se deduce que para que disminuya la constante debe disminuir el numerador $n(\text{CO})$, y/o aumentar el denominador $n(\text{O}_2)$

El equilibrio se desplazará (hacia la izquierda) hasta alcanzar un nuevo estado de equilibrio en el que habrá más O_2 y menos CO .

6. Para la siguiente reacción: $2 \text{NaHCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons 2 \text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ $\Delta H < 0$:

- a) Escribe la expresión para la constante de equilibrio K_p en función de las presiones parciales.
- b) Razona como afecta al equilibrio un aumento de temperatura.

(P.A.U. jun. 13)

Solución:

a) La constante de equilibrio en función de las presiones parciales es:

$$K_p = p(\text{CO}_2(\text{g})) \cdot p(\text{H}_2\text{O}(\text{g}))$$

ya que los sólidos no ejercen presión.

b) La constante de equilibrio varía con la temperatura según la ecuación de Van't Hoff:

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

Un aumento de temperatura favorece el sentido endotérmico. Si $T_2 > T_1$:

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

Para una reacción exotérmica ($\Delta H^\circ < 0$):

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

$$K_2 < K_1$$

la constante disminuye al aumentar la temperatura, y el equilibrio se desplaza hacia la izquierda. A una temperatura mayor se alcanza un nuevo estado de equilibrio con menor cantidad de CO_2 y H_2O en fase gas.

7. Considerando la reacción: $2 \text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{SO}_3(\text{g})$, razona si las afirmaciones son verdaderas o falsas.

- a) Un aumento de la presión conduce a una mayor producción de SO_3 .
- b) Una vez alcanzado el equilibrio, dejan de reaccionar las moléculas de SO_2 y O_2 entre sí.
- c) El valor de K_p es superior al de K_c a la misma temperatura.

d) La expresión de la constante de equilibrio K_p es: $K_p = \frac{p^2(\text{SO}_2) \cdot p(\text{O}_2)}{p^2(\text{SO}_3)}$

(P.A.U. sep. 11)

Solución:

a) Verdadero. La constante de equilibrio en función de las presiones puede escribirse así:

$$K_p = \frac{p_e^2(\text{SO}_3)}{p_e^2(\text{SO}_2) \cdot p_e(\text{O}_2)} = \frac{(x_e(\text{SO}_3) \cdot p_t)^2}{(x_e(\text{SO}_2) \cdot p_t)^2 \cdot x_e(\text{O}_2) \cdot p_t} = \frac{x_e^2(\text{SO}_3)}{x_e^2(\text{SO}_2) \cdot x_e(\text{O}_2)} \cdot \frac{1}{p_t}$$

en donde $x(\text{gas})$ es la fracción molar de cada gas y p_t es la presión total en el interior del recipiente.

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

Si se aumenta la presión total, para que K_p permanezca constante, o bien deberá aumentar la fracción molar del SO_3 que aparece en el numerador, o bien disminuir la fracción molar de SO_2 y de O_2 en el denominador. El equilibrio se desplazará (hacia la derecha) hasta alcanzar un nuevo estado de equilibrio en el que habrá más SO_3 y menos SO_2 y O_2 .

b) Falso. En una reacción reversible se producen los dos procesos indicados al leer la ecuación química de izquierda a derecha y de derecha a izquierda. En este caso la síntesis y descomposición del trióxido de azufre. El equilibrio químico es un equilibrio dinámico. Las moléculas individuales siguen chocando y reaccionando, pero las cantidades de los reactivos y productos permanecen constantes porque la cantidad de moléculas de SO_3 que se produce en un instante es igual a la de moléculas de SO_3 que se desintegra en el mismo tiempo.

c) Falso. La relación entre K_p y K_c es:

$$K_p = \frac{p^2(\text{SO}_3)}{p^2(\text{SO}_2) \cdot p(\text{O}_2)} = \frac{(n(\text{SO}_3) \cdot R \cdot T)^2}{(n(\text{SO}_2) \cdot R \cdot T)^2 \cdot n(\text{O}_2) \cdot R \cdot T} = \frac{n^2(\text{SO}_3)}{n^2(\text{SO}_2) \cdot n(\text{O}_2)} \frac{1}{R \cdot T} = \frac{K_c}{R \cdot T}$$

Si el denominador es mayor que 1, $K_p < K_c$.

Para temperaturas absolutas superiores a:

$$T = \frac{1}{0,082} = 12 \text{ K}$$

el valor de K_p será inferior al de K_c .

(Hasta 1982 la presión estándar era 1 atm y los valores de las presiones debían expresarse en atmósferas y la constante en las unidades apropiadas es $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Desde ese año la presión estándar es de 1 bar = $1,00 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 0,987 \text{ atm}$, pero el valor de la temperatura que se calcula es prácticamente el mismo)

d) Falso. La expresión correcta ya está escrita en los apartados a y c.

8. a) Escribe la expresión de K_c y K_p para cada uno de los siguientes equilibrios:



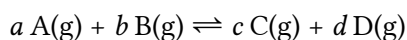
b) Indica, de manera razonada, en qué casos K_c coincide con K_p .

(P.A.U. jun. 11)

Solución:

Equilibrio	K_c	K_p	$\Delta n(\text{gas})$
$\text{CO(g)} + \text{H}_2\text{O(g)} \rightleftharpoons \text{CO}_2\text{(g)} + \text{H}_2\text{(g)}$	$K_c = \frac{[\text{CO}_2]_e [\text{H}_2]_e}{[\text{CO}]_e [\text{H}_2\text{O}]_e}$	$K_p = \frac{p_e(\text{CO}_2) \cdot p_e(\text{H}_2)}{p_e(\text{CO}) \cdot p_e(\text{H}_2\text{O})}$	$1 + 1 - 1 - 1 = 0$
$\text{CO(g)} + 2 \text{H}_2\text{(g)} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH(g)}$	$K_c = \frac{[\text{CH}_3\text{OH}]_e}{[\text{CO}]_e [\text{H}_2]_e^2}$	$K_p = \frac{p_e(\text{CH}_3\text{OH})}{p_e(\text{CO}) \cdot p_e^2(\text{H}_2)}$	$1 - 1 - 2 = -2$
$2 \text{SO}_2\text{(g)} + \text{O}_2\text{(g)} \rightleftharpoons 2 \text{SO}_3\text{(g)}$	$K_c = \frac{[\text{SO}_3]_e^2}{[\text{SO}_2]_e^2 [\text{O}_2]_e}$	$K_p = \frac{p_e^2(\text{SO}_3)}{p_e^2(\text{SO}_2) \cdot p_e(\text{O}_2)}$	$2 - 2 - 1 = -1$
$\text{CO}_2\text{(g)} + \text{C(s)} \rightleftharpoons 2 \text{CO(g)}$	$K_c = \frac{[\text{CO}]_e^2}{[\text{CO}_2]_e}$	$K_p = \frac{p_e^2(\text{CO})}{p_e(\text{CO}_2)}$	$2 - 1 = 1$

b) En una reacción general como:



la constante de equilibrio K_p se puede expresar:

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

Suponiendo comportamiento ideal para los gases, la presión parcial de un gas «i» se puede sustituir por

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

quedando:

$$K_p = \frac{p_e^c(\text{C}) \cdot p_e^d(\text{D})}{p_e^a(\text{A}) \cdot p_e^b(\text{B})} = \frac{([C]_e \cdot R \cdot T)^c ([D]_e \cdot R \cdot T)^d}{([A]_e \cdot R \cdot T)^a ([B]_e \cdot R \cdot T)^b} = \frac{[C]_e^c [D]_e^d}{[A]_e^a [B]_e^b} \cdot (R \cdot T)^{c+d-(a+b)} = K_c (R \cdot T)^{\Delta n}$$

En aquellos casos que $\Delta n(\text{gas})$ fuese nulo, $K_p = K_c$. Solo se cumpliría en el primero caso de este ejercicio.

9. Considera el equilibrio: $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3(\text{g})$ $\Delta H = -46 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Razona qué le ocurre al equilibrio si:

- Se añade hidrógeno.
- Se aumenta la temperatura.
- Se aumenta la presión disminuyendo el volumen.
- Se extrae nitrógeno.

(P.A.U. sep. 10)

Solución:

a, c y d) La constante de equilibrio en función de las concentraciones puede escribirse así:

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

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

a) 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 NH_3 y menos N_2 .

c) Si el volumen V disminuye, para que K_c permanezca constante, o bien deberá disminuir el numerador $n_e(\text{NH}_3)$, o bien aumentar el denominador $[n_e(\text{N}_2) \cdot n_e^3(\text{H}_2)]$. El equilibrio se desplazará (hacia la derecha) hasta alcanzar un nuevo estado de equilibrio en el que habrá más NH_3 y menos N_2 e H_2 .

d) Si se extrae nitrógeno, para que K_c permanezca constante, o bien deberá disminuir el numerador $n_e(\text{NH}_3)$, o bien aumentar la cantidad de hidrógeno en el denominador $n_e(\text{H}_2)$. El equilibrio se desplazará (hacia la izquierda) hasta alcanzar un nuevo estado de equilibrio en el que habrá más N_2 y H_2 y menos NH_3 .

b) La constante de equilibrio varía con la temperatura según 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 $T_2 > T_1$:

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

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

$$K_2 < K_1$$

la constante disminuye al aumentar la temperatura.

Si el volumen no varía, de la expresión de la constante del apartado a), se deduce que para que disminuya la constante debe disminuir el numerador $n_e(\text{NH}_3)$, y/o aumentar el denominador $[n_e(\text{N}_2) \cdot n_e^3(\text{H}_2)]$.

El equilibrio se desplazará (hacia la izquierda) hasta alcanzar un nuevo estado de equilibrio en el que habrá más N_2 y H_2 y menos NH_3 .

10. Si consideramos la disociación del PCl_5 dada por la ecuación: $\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$ $\Delta H < 0$
Indica razonadamente qué le ocurre al equilibrio:

- Al aumentar la presión sobre el sistema sin variar la temperatura.
- Al disminuir la temperatura.

c) Al añadir cloro.

(P.A.U. jun. 09)

Solución:

a) La constante de equilibrio solo depende de la temperatura. No varía al aumentar la presión.

$$K_p = \frac{p(\text{Cl}_2) \cdot p(\text{PCl}_3)}{p(\text{PCl}_5)} = \frac{x(\text{Cl}_2) p_t \cdot x(\text{PCl}_3) p_t}{x(\text{PCl}_5) p_t} = \frac{x(\text{Cl}_2) \cdot x(\text{PCl}_3)}{x(\text{PCl}_5)} \cdot p_t$$

Para que K_p permanezca constante al aumentar la presión total p_t , el numerador $n(\text{Cl}_2) \cdot n(\text{PCl}_3)$ debe disminuir y el denominador $n(\text{PCl}_5)$ debe aumentar.

El equilibrio se desplazará (hacia la izquierda) hasta alcanzar un nuevo estado de equilibrio en el que habrá más PCl_5 y menos PCl_3 y Cl_2

b) La constante de equilibrio varía con la temperatura según la ecuación de Van't Hoff:

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

Una disminución de temperatura favorece el sentido exotérmico. Si $T_2 < T_1$:

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

Para una reacción exotérmica ($\Delta H^\circ < 0$):

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

$$K_2 > K_1$$

la constante aumenta al disminuir la temperatura.

De la expresión de K_c :

$$K_c = \frac{[\text{Cl}_2] \cdot [\text{PCl}_3]}{[\text{PCl}_5]} = \frac{\frac{n(\text{Cl}_2)}{V} \cdot \frac{n(\text{PCl}_3)}{V}}{\frac{n(\text{PCl}_5)}{V}} = \frac{n(\text{Cl}_2) \cdot n(\text{PCl}_3)}{n(\text{PCl}_5)} \cdot \frac{1}{V}$$

Si el volumen permanece constante, para que aumente el valor de K_c deberá aumentar la cantidad de Cl_2 o PCl_3 y disminuir la cantidad de PCl_5 .

El equilibrio se desplazará (hacia la derecha) hasta alcanzar un nuevo estado de equilibrio en el que habrá menos PCl_5 y más PCl_3 y Cl_2

c) De la expresión de K_c

$$K_c = \frac{[\text{Cl}_2]_e \cdot [\text{PCl}_3]_e}{[\text{PCl}_5]_e}$$

Si aumenta la cantidad (y concentración) de Cl_2 , para que K_c permanezca constante, deberá disminuir la cantidad de PCl_3 y aumentar la cantidad de PCl_5 .

El equilibrio se desplazará (hacia la izquierda) hasta alcanzar un nuevo estado de equilibrio en el que habrá más PCl_5 y menos PCl_3

11. Dado el siguiente equilibrio $\text{H}_2\text{S}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g}) + \text{S}(\text{s})$, indica si la concentración de sulfuro de hidrógeno aumentará, disminuirá o no se modificará si:

- Se añade $\text{H}_2(\text{g})$
- Disminuye el volumen del recipiente.

(P.A.U. sep. 07)

- Rta.:** a) Aumenta, para mantener el mismo valor de la constante: $K_c = [\text{H}_2] / [\text{H}_2\text{S}] = n(\text{H}_2) / n(\text{H}_2\text{S})$
b) Aumenta la concentración. No varía la cantidad $n(\text{H}_2\text{S})$ de gas, pero disminuye el volumen.

12. Para el sistema gaseoso en equilibrio $\text{N}_2\text{O}_3(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NO}(\text{g}) + \text{NO}_2(\text{g})$, ¿cómo afectaría la adición de $\text{NO}(\text{g})$ al sistema en equilibrio? Razona la respuesta.

(P.A.U. jun. 06)

Solución:

La constante de equilibrio solo depende de la temperatura. No varía al adicionar NO al sistema.

$$K_c = \frac{[\text{NO}]_e \cdot [\text{NO}_2]_e}{[\text{N}_2\text{O}_3]_e}$$

Si la concentración de monóxido de nitrógeno aumenta, para que K_c permanezca constante, o bien el numerador $[\text{NO}_2]$ disminuye, o bien el denominador $[\text{N}_2\text{O}_3]$ aumenta.

El equilibrio se desplazará (hacia la izquierda) hasta alcanzar un nuevo estado de equilibrio en el que habrá más N_2O_3 y menos NO_2 .

Históricamente, el principio de Le Chatelier dice que al variar algún factor el equilibrio se desplaza en el sentido de contrarrestar esa variación.

13. Escribe la expresión de la constante de equilibrio (ajustando antes las reacciones) para los siguientes casos:

- a) $\text{Fe}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g})$
- b) $\text{N}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{g})$
- c) $\text{C}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g})$
- d) $\text{S}(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}(\text{s})$

(P.A.U. sep. 04)

14. En una reacción $\text{A} + \text{B} \rightleftharpoons \text{AB}$, en fase gaseosa, la constante K_p vale 4,3 a la temperatura de 250 °C y tiene un valor de 1,8 a 275 °C.

- a) Enuncia el principio de Le Chatelier.
- b) Razona si dicha reacción es exotérmica o endotérmica.
- c) En qué sentido se desplazará el equilibrio al aumentar la temperatura.

(P.A.U. jun. 04)

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 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: 16/03/24

Sumario

EQUILIBRIO QUÍMICO EN FASE GAS

<u>PROBLEMAS</u>	1
<u>Con datos del equilibrio</u>	1
<u>Con la constante como dato</u>	19
<u>CUESTIONES</u>	21

Índice de pruebas P.A.U.

2004.....	
1. (jun.).....	29
2. (sep.).....	28
2005.....	
1. (jun.).....	17
2006.....	
1. (jun.).....	28
2007.....	
1. (jun.).....	16
2. (sep.).....	28
2008.....	
1. (jun.).....	15
2. (sep.).....	14
2009.....	
1. (jun.).....	27
2. (sep.).....	12
2010.....	
2. (sep.).....	11, 26
2011.....	
1. (jun.).....	20, 25
2. (sep.).....	10, 25
2012.....	
1. (jun.).....	8
2. (sep.).....	7
2013.....	
1. (jun.).....	24
2. (sep.).....	5, 23
2014.....	
1. (jun.).....	5, 23
2. (sep.).....	19, 22
2015.....	
1. (jun.).....	3
2. (sep.).....	22
2016.....	
1. (jun.).....	2
2. (sep.).....	1, 21