

## Equilibrio químico en fase gas

### ♦ PROBLEMAS

#### ● Con datos del equilibrio

1. Se introducen en un reactor 0,5 moles de  $\text{SbCl}_5(\text{g})$  a  $25^\circ\text{C}$ , y tras alcanzar el siguiente equilibrio,  $\text{SbCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{SbCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$ , se obtienen 0,15 moles de  $\text{Cl}_2(\text{g})$ , siendo la presión total de 3 atm. Calcule:
- La presión parcial de cada gas en el equilibrio.
  - El valor de  $K_p$  y  $K_c$ .

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

**Rta.:** a)  $p(\text{SbCl}_5)_e = 1,62 \text{ atm}$ ;  $p(\text{SbCl}_3)_e = p(\text{Cl}_2)_e = 0,692 \text{ atm}$ ; b)  $K_c = 0,0121$ ;  $K_p = 0,297$ .

#### Datos

Cantidad inicial de  $\text{PCl}_5$

Temperatura

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

Presión total en el equilibrio

Constante de los gases ideales

#### Cifras significativas: 3

$n_0(\text{SbCl}_5) = 0,500 \text{ mol}$

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

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

$p = 3,00 \text{ atm}$

$R = 0,0820 \text{ atm}\cdot\text{dm}^3\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

#### Incógnitas

Presiones parciales de cada especie en el equilibrio

Constantes de equilibrio

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

$K_c$ ,  $K_p$

#### Otros símbolos

Cantidad de la sustancia A en el equilibrio

$n_e(\text{A})$

#### Ecuaciones

Fracción molar de la sustancia A

Ley de Dalton: presión parcial de la sustancia A

$x(\text{A}) = n(\text{A}) / n_t$

$p(\text{A}) = x(\text{A}) \cdot p_t$

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

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

#### Solución:

a) Se construye una tabla, bajo la ecuación de disociación, en la que se llama  $x$  a la cantidad de  $\text{SbCl}_5$  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:

		$\text{SbCl}_5$	$\rightleftharpoons$	$\text{SbCl}_3$	$\text{Cl}_2$	
Cantidad inicial	$n_0$	0,500		0	0	mol
Cantidad que reacciona o se forma	$n_r$	$x$	$\rightarrow$	$x$	$x$	mol
Cantidad en el equilibrio	$n_e$				0,150	mol

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

$$n_e(\text{SbCl}_5) = 0,500 - x = 0,500 - 0,150 = 0,350 \text{ mol SbCl}_5$$

$$n_e(\text{Cl}_2) = n_e(\text{SbCl}_3) = x = 0,150 \text{ mol}$$

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

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

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

$$x(\text{Cl}_2) = \frac{n(\text{Cl}_2)}{n_t} = \frac{0,150 \text{ [mol Cl}_2\text{]}}{0,650 \text{ [mol total]}} = 0,231$$

$$x_e(\text{SbCl}_3) = x_e(\text{Cl}_2) = 0,231$$

$$x_e(\text{SbCl}_5) = 1 - x_e(\text{Cl}_2) - x_e(\text{SbCl}_3) = 1 - 0,231 - 0,231 = 0,538$$

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

$$p(\text{SbCl}_5)_e = 0,538 \cdot 3,00 \text{ [atm]} = 1,62 \text{ atm}$$

$$p(\text{SbCl}_3)_e = p(\text{Cl}_2)_e = 0,231 \cdot 3,00 \text{ [atm]} = 0,692 \text{ atm}$$

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:

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

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

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

$$K_c = \frac{K_p}{R \cdot T} = \frac{0,297}{0,082 \cdot 298} = 0,012 \text{ (concentraciones en mol/dm}^3\text{)}$$

2. En un matraz de 5 dm<sup>3</sup> se introducen 0,80 moles de N<sub>2</sub> y 0,40 moles de O<sub>2</sub> y se calienta a 2200 K, estableciéndose el siguiente equilibrio: N<sub>2</sub>(g) + O<sub>2</sub>(g) ⇌ 2 NO(g). Teniendo en cuenta que en esas condiciones reacciona el 1,1 % del N<sub>2</sub> 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

Gas: volumen

temperatura

Cantidad inicial: nitrógeno

oxígeno

Porcentaje de nitrógeno que reacciona

Constante de los gases ideales

### Incógnitas

Constante de equilibrio de las concentraciones

Constante de equilibrio de las presiones

### Otros símbolos

Concentración de una especie X

Cantidad de la sustancia X en el equilibrio

### Cifras significativas: 3

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

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

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

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

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

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

$$K_c$$

$$K_p$$

$$[X]$$

$$n_e(X)$$

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

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

**Solución:**a) Se calcula la cantidad de N<sub>2</sub> que reacciona:

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

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.

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

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

$$K_c = \frac{[NO]_e^2}{[N_2]_e \cdot [O_2]_e} = \frac{\left(\frac{0,0176}{5,00}\right)^2}{\left(\frac{0,791}{5,00}\right) \cdot \left(\frac{0,391}{5,00}\right)} = 1,00 \cdot 10^{-3} \text{ (concentraciones en mol/dm}^3\text{)}$$

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

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

$$K_p = \frac{p_e^2(NO)}{p_e(N_2) \cdot p_e(O_2)} = \frac{[NO]_e^2 \cdot (R \cdot T)^2}{[N_2]_e \cdot R \cdot T \cdot [O_2]_e \cdot R \cdot T} = \frac{[NO]_e^2}{[N_2]_e [O_2]_e} = K_c$$

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

a) Calcula las concentraciones molares de las especies CS<sub>2</sub>(g), H<sub>2</sub>(g) y H<sub>2</sub>S(g) en el equilibrio.b) Determina el valor de  $K_c$  y discute razonadamente qué le sucederá al sistema en equilibrio si añadimos más cantidad de CS<sub>2</sub>(g) manteniendo el volumen y la temperatura constantes.Dato:  $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

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

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

**Datos**

Gas: volumen

temperatura

Masa inicial: disulfuro de carbono

hidrógeno

Concentración de metano en el equilibrio

Masa molar: disulfuro de carbono

hidrógeno

Constante de los gases ideales

**Cifras significativas: 3**

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

$$T = 300 \text{ °C} = 573 \text{ K}$$

$$m_0(\text{CS}_2) = 15,3 \text{ g}$$

$$m_0(\text{H}_2) = 0,820 \text{ g}$$

$$[\text{CH}_4]_e = 0,0100 \text{ mol/dm}^3$$

$$M(\text{CS}_2) = 76,1 \text{ g/mol}$$

$$M(\text{H}_2) = 2,02 \text{ g/mol}$$

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

**Incógnitas**

Concentración molar de cada especie en el equilibrio

$$[\text{CS}_2]_e, [\text{H}_2]_e, [\text{H}_2\text{S}]_e$$

Constante de equilibrio de las concentraciones

$$K_c$$

**Otros símbolos**

Concentración de una especie X

$$[\text{X}]$$

Cantidad de la sustancia X en el equilibrio

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

**Ecuaciones**

Concentración de la sustancia X

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

Ecuación de estado de los gases ideales

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

Constante de 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) Se calculan las cantidades iniciales de  $\text{CS}_2$  y  $\text{H}_2$ :

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

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

Se calcula la cantidad de  $\text{CH}_4$  que se formó, a partir de su concentración en el equilibrio:

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

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.

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

Se calculan las concentraciones en el equilibrio:

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

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

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

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

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

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

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

Se introducen 0,90 moles de  $\text{HCl}$  y 1,2 moles de  $\text{O}_2$  en un recipiente cerrado de  $10 \text{ dm}^3$  en el que previamente se hizo el vacío. Se calienta la mezcla a  $390^\circ\text{C}$  y, cuando se alcanza el equilibrio a esta temperatura, se observa la formación de 0,40 moles de  $\text{Cl}_2$ . 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:  $R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{dm}^3\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $1 \text{ atm} = 101,3 \text{ kPa}$ .

(A.B.A.U. ord. 19)

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

### Datos

Gas: volumen

temperatura

Cantidad inicial de  $\text{HCl}$

Cantidad inicial de  $\text{O}_2$

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

### Cifras significativas: 3

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

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

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

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

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

### Incógnitas

Constante del equilibrio  $K_c$

Presiones parciales de cada componente

Constante del equilibrio  $K_p$

$$K_c$$

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

$$K_p$$

### Ecuaciones

Ecuación de estado de los gases ideales

Concentración de la sustancia X

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

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

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

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

### Solución:

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

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

$$[\text{HCl}] = \frac{n_e(\text{HCl})}{V} = \frac{0,100 \text{ mol HCl}}{10,0 \text{ dm}^3} = 0,0100 \text{ mol/dm}^3$$

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

$$[\text{Cl}_2] = [\text{H}_2\text{O}] = \frac{n_e(\text{Cl}_2)}{V} = \frac{0,400 \text{ mol}}{10,0 \text{ dm}^3} = 0,0400 \text{ mol/dm}^3$$

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

$$K_c = \frac{[\text{Cl}_2]_e^2 [\text{H}_2\text{O}]_e^2}{[\text{HCl}]_e^4 [\text{O}_2]_e} = \frac{0,0400^2 \cdot 0,0400^2}{0,0100^4 \cdot 0,00100} = 2,56 \cdot 10^3 \text{ (concentraciones en mol/dm}^3\text{)}$$

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.

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

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

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

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

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

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

5. En un recipiente de 2,0 L se introducen 2,1 moles de  $\text{CO}_2$  y 1,6 moles de  $\text{H}_2$  y se calienta a  $1800^\circ\text{C}$ . Una vez alcanzado el siguiente equilibrio:  $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$  se analiza la mezcla y se encuentran 0,90 moles de  $\text{CO}_2$ . Calcula:

- a) La concentración de cada especie en el equilibrio.  
b) El valor de las constantes  $K_c$  y  $K_p$  a esa temperatura.

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

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

### Datos

Gas: volumen

temperatura

Cantidad inicial de  $\text{CO}_2$

Cantidad inicial de  $\text{H}_2$

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

### Incógnitas

Cantidad (moles) de cada componente en el equilibrio

Constantes de equilibrio

### Ecuaciones

Concentración de la sustancia X

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

### Cifras significativas: 3

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

$$T = 1800^\circ\text{C} = 2073 \text{ K}$$

$$n_0(\text{CO}_2) = 2,10 \text{ mol CO}_2$$

$$n_0(\text{H}_2) = 1,60 \text{ mol H}_2$$

$$n_e(\text{CO}_2) = 0,900 \text{ mol CO}_2$$

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

$$K_c, K_p$$

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

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

**Solución:**

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

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

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 <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	⇌	H <sub>2</sub> O	CO	
Cantidad inicial	$n_o$	2,10	1,60		0,0	0,0	mol
Cantidad que reacciona o se forma	$n_r$	1,20	1,20		1,20	1,20	mol
Cantidad en el equilibrio	$n_e$	0,90	0,40		1,20	1,20	mol

Se calculan las concentraciones en el equilibrio:

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

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

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

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

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

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

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

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

Por lo tanto:

$$K_p = K_c = 4,0$$

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

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

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

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

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

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

**Datos**

Masa inicial de  $\text{CO}_2$

Gas: volumen

**Cifras significativas: 3**

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

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

**Datos**

temperatura  
 presión  
 Cantidad de agua en el equilibrio  
 Constante de los gases ideales  
 Masa molar del dióxido de carbono

**Cifras significativas: 3**

$T = 337\text{ °C} = 610\text{ K}$   
 $p_{t0} = 10,0\text{ atm} = 1,013 \cdot 10^6\text{ Pa}$   
 $n_e(\text{H}_2\text{O}) = 0,0100\text{ mol H}_2\text{O}$   
 $R = 0,082\text{ atm}\cdot\text{dm}^3\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} = 8,31\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$   
 $M(\text{CO}_2) = 44,0\text{ g/mol}$

**Incógnitas**

Concentraciones de cada una dlas especies en el equilibrio  $[\text{CO}_2]_e, [\text{H}_2\text{S}]_e, [\text{COS}]_e, [\text{H}_2\text{O}]_e$   
 Constantes de equilibrio  $K_c, K_p$

**Ecuaciones**

Cantidad (número de moles)  $n = m / M$   
 Ecuación de estado de los gases ideales  $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$   
 Concentración de la sustancia X  $[X] = n(X) / V$   
 Constantes del equilibrio:  $a\text{ A} + b\text{ B} \rightleftharpoons c\text{ C} + d\text{ D}$

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

**Solución:**

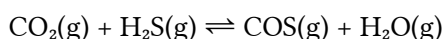
a) Se calcula la cantidad inicial de  $\text{CO}_2$ :

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

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

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

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



Una forma de comprobarlo es 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, se calcula la cantidad final de gas:

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

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

Se ve que es igual que la que había inicialmente.

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

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

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

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



		CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S	⇌	COS	H <sub>2</sub> O	
Cantidad en el equilibrio	$n_e$					0,0100	mol

Como en el equilibrio hay 0,0100 mol de H<sub>2</sub>O(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:

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

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

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

Se calcula la concentración de cada especie en el equilibrio:

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

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

$$[\text{COS}]_e = [\text{H}_2\text{O}]_e = \frac{0,0100 \text{ mol}}{2,00 \text{ dm}^3} = 0,00500 \text{ mol/dm}^3$$

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

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

Como uno de los factores (0,045 mol CO<sub>2</sub>) 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:

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

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

Por lo tanto:

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

7. Se introducen 0,2 moles de Br<sub>2</sub> en un recipiente de 0,5 L de capacidad a 600 °C. Una vez establecido el equilibrio Br<sub>2</sub>(g) ⇌ 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)  $p(\text{Br}_2) = 5,7 \text{ atm}$ ;  $p(\text{Br}) = 45,9 \text{ atm}$ .

#### Datos

Gas: volumen

temperatura

Cantidad inicial de Br<sub>2</sub>

Grado de disociación

Constante de los gases ideales

#### Cifras significativas: 3

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

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

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

$$\alpha = 0,800$$

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

**Incógnitas**Constantes del equilibrio  $K_c$  y  $K_p$  $K_c, K_p$ 

Presión parcial ejercida por cada componente

 $p(\text{Br}_2), p(\text{Br})$ **Otros símbolos**Cantidad de  $\text{Br}_2$  que se ha disociado $n_d(\text{Br}_2)$ **Ecuaciones**

Concentración de la sustancia X

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

Grado de disociación

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

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

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

**Solución:**

Se calcula la cantidad de bromo que se ha disociado:

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

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.

		$\text{Br}_2$	$\rightleftharpoons$	$2 \text{ Br}$	
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	$\text{mol/dm}^3$

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

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

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

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

$$K_p = \frac{p_e^2(\text{Br})}{p_e(\text{Br}_2)} = \frac{([\text{Br}]_e \cdot R \cdot T)^2}{[\text{Br}_2]_e \cdot R \cdot T} = \frac{[\text{Br}]_e^2}{[\text{Br}_2]_e} = K_c \cdot R \cdot T = 5,12 \cdot 0,082 \cdot 0873 = 367 \text{ (presiones en atm)}$$

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.

$$p(\text{Br}) = \frac{n(\text{Br}) \cdot R \cdot T}{V_T} = \frac{0,640 \text{ mol} \cdot 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 873 \text{ K}}{0,500 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3} = 4,65 \cdot 10^6 \text{ Pa} = 45,9 \text{ atm}$$

$$p(\text{Br}_2) = \frac{n(\text{Br}_2) \cdot R \cdot T}{V_T} = \frac{0,080 \text{ mol} \cdot 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 873 \text{ K}}{0,500 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3} = 5,8 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 5,7 \text{ atm}$$

8. b) En un matraz de  $1,5 \text{ dm}^3$ , en el que se hizo el vacío, se introducen  $0,08$  moles de  $\text{N}_2\text{O}_4$  y se calienta a  $35^\circ\text{C}$ . Parte del  $\text{N}_2\text{O}_4$  se disocia según la reacción:  $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2(\text{g})$  y cuando se alcanza el equilibrio la presión total es de  $2,27 \text{ atm}$ . Calcula el porcentaje de  $\text{N}_2\text{O}_4$  disociado.

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

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

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

b)

#### Datos

Volumen

**Cifras significativas: 3**

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

Temperatura

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

Cantidad inicial de tetraóxido de dinitrógeno

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

Presión en el equilibrio

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

Constante de los gases ideales

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

#### Incógnitas

Porcentaje de  $\text{N}_2\text{O}_4$  disociado

$\alpha$

#### 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 de 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:

b) Se construye una tabla, bajo la ecuación de disociación, en la que se llama  $x$  a la cantidad de  $\text{N}_2\text{O}_4$  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:

		$\text{N}_2\text{O}_4$	$\rightleftharpoons$	$2 \text{ NO}_2$	
Cantidad inicial	$n_0$	0,0800		0	mol
Cantidad que reacciona o se forma	$n_r$	$x$	$\rightarrow$	$2x$	mol
Cantidad en el equilibrio	$n_e$	$0,0800 - x$		$2x$	mol

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

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

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

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

Comparando con la ecuación anterior, se calcula la cantidad de  $\text{N}_2\text{O}_4$  que se disoció:

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

Se calcula el porcentaje de  $\text{N}_2\text{O}_4$  disociado:

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

9. En un reactor de 10 L se introducen 2,5 moles de  $\text{PCl}_5$  y se calienta hasta  $270 \text{ }^\circ\text{C}$ , produciéndose la siguiente reacción:  $\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$ . 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:  $R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{dm}^3\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $1 \text{ atm} = 101,3 \text{ kPa}$ .

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

**Rta.:** a)  $n(\text{PCl}_5) = 1,48 \text{ mol PCl}_5$ ;  $n(\text{PCl}_3) = n(\text{Cl}_2) = 1,02 \text{ mol}$ ; b)  $K_c = 0,0708$ ;  $K_p = 3,15$ .

### Datos

Cantidad inicial de  $\text{PCl}_5$

Gas: volumen

temperatura

Presión total en el equilibrio

Constante de los gases ideales

### Incógnitas

Concentraciones de cada especie en el equilibrio

Constantes de equilibrio

### Otros símbolos

Cantidad de la sustancia X en el equilibrio

### Ecuaciones

Concentración de la sustancia X

Ecuación de estado de los gases ideales

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

### Cifras significativas: 3

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

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

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

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

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

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

$$K_c, K_p$$

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

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

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

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

### Solución:

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

$$n_{e,t} = \frac{p \cdot V}{R \cdot T} = \frac{15,7 \text{ atm} \cdot 10,0 \text{ L}}{0,0820 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1} \cdot 543 \text{ K}} = 3,52 \text{ mol de gases en el equilibrio}$$

Se construye una tabla, bajo la ecuación de disociación, en la que se llama  $n_0$  a la cantidad inicial de  $\text{PCl}_5$ ,  $x$  a la cantidad de  $\text{PCl}_5$  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:

		$\text{PCl}_5$	$\rightleftharpoons$	$\text{PCl}_3$	$\text{Cl}_2$	
Cantidad inicial	$n_0$	$n_0$		0	0	mol
Cantidad que reacciona o se forma	$n_r$	$x$	$\rightarrow$	$x$	$x$	mol
Cantidad en el equilibrio	$n_e$	$n_0 - x$		$x$	$x$	mol

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

Comparando con el resultado anterior, se calcula la cantidad de  $\text{PCl}_5$  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:

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

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

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

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

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

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

$$K_c = \frac{[\text{PCl}_3]_e \cdot [\text{Cl}_2]_e}{[\text{PCl}_5]_e} = \frac{0,102 \cdot 0,102}{0,148} = 0,0708 \text{ (concentraciones en mol}/\text{dm}^3\text{)}$$

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

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

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

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

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

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

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

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

b) El valor de  $K_c$  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)  $p(\text{SO}_2\text{Cl}_2) = 2,81 \text{ atm}$ ;  $p(\text{SO}_2) = p(\text{Cl}_2) = 1,61 \text{ atm}$ ; b)  $K_c = 0,0168$ ;  $K_p = 0,927$ .

### Datos

Gas: volumen

temperatura

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

Grado de disociación

Constante de los gases ideales

### Incógnitas

Presiones parciales de cada especie en el equilibrio

Constantes de equilibrio

### Otros símbolos

Concentración de una especie X

Cantidad de la sustancia X en el equilibrio

### Ecuaciones

Ley de Dalton de las presiones parciales

Concentración de la sustancia X

Ecuación de estado de los gases ideales

Grado de disociación

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

### Cifras significativas: 3

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

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

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

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

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

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

$$K_c, K_p$$

$$[\text{X}]$$

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

$$p_t = \sum p_i$$

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

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

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

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

### Solución:

a) Se calcula la cantidad de SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> disociada:

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

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 <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	⇌	SO <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub>	
Cantidad inicial	$n_0$	0,400		0	0	mol
Cantidad que reacciona o se forma	$n_r$	0,146	→	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.

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

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

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.

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

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

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

$$K_c = \frac{[\text{SO}_2]_e \cdot [\text{Cl}_2]_e}{[\text{SO}_2\text{Cl}_2]_e} = \frac{0,0292 \cdot 0,0292}{0,0580} = 0,0168 \text{ (concentraciones en mol/dm}^3\text{)}$$

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

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

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

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

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

11. En un recipiente cerrado se introducen 2,0 moles de CH<sub>4</sub> y 1,0 mol de H<sub>2</sub>S a la temperatura de 727 °C, estableciéndose el siguiente equilibrio: CH<sub>4</sub>(g) + 2 H<sub>2</sub>S(g) ⇌ CS<sub>2</sub>(g) + 4 H<sub>2</sub>(g). Una vez alcanzado el equilibrio, la presión parcial del H<sub>2</sub> es 0,20 atm y la presión total es de 0,85 atm. Calcula:

- a) Los moles de cada sustancia en el equilibrio y el volumen del recipiente.  
b) El valor de  $K_c$  y  $K_p$ .

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

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

### Datos

Temperatura

Cantidad inicial de metano

Cantidad inicial de sulfuro de hidrógeno

Presión parcial del hidrógeno en el equilibrio

Presión total en el equilibrio

### Cifras significativas: 3

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

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

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

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

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

**Incógnitas**

Cantidad en el equilibrio de cada sustancia

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

Volumen del recipiente

$$V$$

Constante del equilibrio  $K_c$ 

$$K_c$$

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

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

**Solución:**

a) Se construye una tabla bajo la ecuación de reacción, en la que se llama  $x$  a la cantidad de  $\text{CH}_4$  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:

		$\text{CH}_4$	$2 \text{ H}_2\text{S}$	$\rightleftharpoons$	$\text{CS}_2$	$4 \text{ H}_2$	
Cantidad inicial	$n_0$	2,00	1,00		0,0	0,0	mol
Cantidad que reacciona o se forma	$n_r$	$x$	$2x$		$x$	$4x$	mol
Cantidad en el equilibrio	$n_e$	$2,00 - x$	$1,00 - 2x$		$x$	$4x$	mol

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

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

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  $\text{H}_2$  en función del volumen, a partir de la presión parcial del hidrógeno, suponiendo comportamiento ideal:

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

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

Análogamente con la presión total:

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

$$3,00 + 2x = 0,0104 \cdot V$$

Se resuelve el sistema de dos ecuaciones con dos incógnitas:

$$\left. \begin{array}{l} 4x = 0,00244 \cdot V \\ 3,00 + 2x = 0,0104 \cdot V \end{array} \right\}$$

Se divide la segunda ecuación entre la primera y se calcula el volumen  $V$  del recipiente y la cantidad  $x$  de  $\text{CH}_4$  que reaccionó hasta conseguir el equilibrio.

$$\frac{3,00 + 2x}{4x} = \frac{0,0104 \cdot V}{0,00244 \cdot V} = 4,25 \Rightarrow 3,00 + 2x = 17,0x \Rightarrow x = 0,200$$

$$V = \frac{4x}{0,00244} = \frac{4 \cdot 0,200}{0,00244} = 328$$



Las cantidades de las sustancias en el equilibrio son:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

12. Al calentar HgO(s) en un recipiente cerrado en el que se hizo el vacío, se disocia según la reacción:  
 $2 \text{HgO(s)} \rightleftharpoons 2 \text{Hg(g)} + \text{O}_2\text{(g)}$ . Cuando se alcanza el equilibrio a 380 °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)  $p(\text{Hg}) = 0,123 \text{ atm}$ ;  $p(\text{O}_2) = 0,0617 \text{ atm}$ ; b)  $K_c = 6,1 \cdot 10^{-9}$ ;  $K_p = 9,4 \cdot 10^{-4}$ .

### Datos

Temperatura

Presión total en el equilibrio

Constante de los gases ideales

### Cifras significativas: 3

$$t = 380 \text{ °C} = 653 \text{ K}$$

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

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

### Incógnitas

Presiones parciales de las especies en el equilibrio

Constantes de equilibrio

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

$$K_c, K_p$$

### Otros símbolos

Cantidad de la sustancia X en el equilibrio

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

### Ecuaciones

Concentración de la sustancia X

Ecuación de los gases ideales

Ley de Dalton de las presiones parciales

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

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

$$p_t = \sum p_i$$

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

En el equilibrio, la presión total es la suma de las presiones parciales de los gases Hg y O<sub>2</sub>.

$$p = p(\text{Hg}) + p(\text{O}_2)$$

La presión parcial del Hg es el doble que la presión parcial de O<sub>2</sub>. Llamando  $y$  a la presión parcial del oxígeno, queda:

$$0,185 = 2 \cdot y + y = 3y$$

$$y = 0,0617 \text{ atm}$$

Por tanto, las presiones son:

$$p(\text{O}_2) = 0,0617 \text{ atm}$$

$$p(\text{Hg}) = 0,123 \text{ atm}$$

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

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

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

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:

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

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

### ● Con la constante como dato

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

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

#### Datos

Constante de equilibrio

Temperatura

Cantidad inicial de CO

Concentración inicial de H<sub>2</sub>O

Volumen

#### Cifras significativas: 2

$$K_c = 5,0$$

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

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

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

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

**Incógnitas**

Concentraciones en el equilibrio

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

Constante de equilibrio en función de las presiones

 $K_p$ **Ecuaciones**

Concentración de la sustancia X

 $[\text{X}] = n(\text{X}) / V$ Constantes del equilibrio:  $a \text{ A} + b \text{ B} \rightleftharpoons c \text{ C} + d \text{ D}$ 

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

**Solución:**

a) Las concentraciones iniciales son:

$$[\text{H}_2\text{O}]_0 = [\text{CO}]_0 = 2,0 \text{ mol} / 2 \text{ dm}^3 = 1 \text{ mol/dm}^3$$

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:

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

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  $x$ .

$$K_c = \frac{[\text{CO}_2]_e \cdot [\text{H}_2]_e}{[\text{H}_2\text{O}]_e \cdot [\text{CO}]_e} \Rightarrow 5,0 = \frac{x \cdot x}{(1,0 - x) \cdot (1,0 - x)}$$

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

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

Se toma la primera solución ( $x = 0,69$ ), porque la otra daría concentraciones negativas en el equilibrio.

Las concentraciones en el equilibrio son:

$$[\text{CO}_2]_e = [\text{H}_2]_e = 0,69 \text{ mol/dm}^3$$

$$[\text{CO}]_e = [\text{H}_2\text{O}]_e = 1,0 - 0,69 = 0,3 \text{ mol/dm}^3$$

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:

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

$$K_p = \frac{p_e(\text{CO}_2) \cdot p_e(\text{H}_2)}{p_e(\text{H}_2\text{O}) \cdot p_e(\text{CO})} = \frac{\left(\frac{n_e(\text{CO}_2) \cdot R \cdot T}{V}\right) \cdot \left(\frac{n_e(\text{H}_2) \cdot R \cdot T}{V}\right)}{\left(\frac{n_e(\text{H}_2\text{O}) \cdot R \cdot T}{V}\right) \cdot \left(\frac{n_e(\text{CO}) \cdot R \cdot T}{V}\right)} = \frac{[\text{CO}_2]_e \cdot [\text{H}_2]_e}{[\text{H}_2\text{O}]_e \cdot [\text{CO}]_e} \cdot \frac{R \cdot T \cdot R \cdot T}{R \cdot T \cdot R \cdot T} = K_c = 5,0$$

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  $n_e(\text{CO}_2)$  y  $n_e(\text{H}_2)$ , o disminuir la cantidad de agua en el denominador  $n_e(\text{H}_2\text{O})$ . El equilibrio se desplazará (hacia la derecha) hasta alcanzar un nuevo estado de equilibrio en el que habrá más  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2$  y menos  $\text{H}_2\text{O}$ .

2. En un recipiente de 10 litros se introducen 2 moles de  $\text{N}_2\text{O}_4$  gaseoso a  $50^\circ\text{C}$  produciéndose el siguiente equilibrio de disociación:  $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2(\text{g})$ . Si la constante  $K_p$  a dicha temperatura es de 1,06. Calcula:
- Las concentraciones de los dos gases tras alcanzar el equilibrio y el porcentaje de disociación del  $\text{N}_2\text{O}_4$ .
  - Las presiones parciales de cada gas y la presión total en el equilibrio.

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

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

### Datos

Gas: volumen

temperatura

Cantidad inicial de tetraóxido de dinitrógeno

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

Constante de los gases ideales

### Cifras significativas: 3

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

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

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

$$K_c = 1,06$$

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

### Incógnitas

Concentraciones de los dos gases en el equilibrio

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

Presión parcial de cada gas y presión total en el equilibrio

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

### Ecuaciones

Ley de Dalton de las presiones parciales

$$p_t = \sum p_i$$

Concentración de la sustancia X

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

Grado de disociación

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

Ecuación de estado de los gases ideales

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

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

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

### Solución:

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

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

Se 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:

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

		$\text{N}_2\text{O}_4$	$\rightleftharpoons$	$2 \text{NO}_2$	
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:

$$K_p = \frac{p_e^2(\text{NO}_2)}{p_e(\text{N}_2\text{O}_4)} \Rightarrow 1,06 = \frac{(2x)^2}{5,30 - x}$$

Se resuelve la ecuación de segundo grado:

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

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

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:

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

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

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:

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

$$[\text{NO}_2]_e = \frac{2,12 \text{ atm}}{0,082 \cdot \text{atm} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 323 \text{ K}} = 0,0800 \text{ mol/dm}^3$$

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

Se calcula el grado de disociación:

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

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

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

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

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

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

#### Datos

Gas: volumen

temperatura

Cantidad inicial de yodo

Cantidad inicial de bromo

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

Constante de los gases ideales

#### Cifras significativas: 3

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

$T = 150^\circ\text{C} = 423 \text{ K}$

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

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

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

**Incógnitas**

Concentración de cada especie en el equilibrio	$[I_2]_e, [Br_2]_e, [IBr]_e$
Presión parcial de cada gas en el equilibrio	$p(I_2), p(Br_2), p(IBr)$
Constante de equilibrio en función de las presiones	$K_p$

**Ecuaciones**

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

**Solución:**

a) Se construye una tabla, bajo la ecuación de 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:

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

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

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:

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

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

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.

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

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

$$p(\text{IBr}) = 1,79 \cdot 10^3 \text{ Pa} \cdot \frac{0,082 \text{ atm} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}}{8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}} \cdot \frac{\text{J}}{\text{Pa} \cdot \text{m}^3} \cdot \frac{1 \text{ m}^3}{10^3 \text{ dm}^3} = 0,0176 \text{ atm}$$

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

$$p(\text{Br}_2) = p(\text{I}_2) = 160 \text{ Pa} \cdot \frac{0,082 \text{ atm} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}}{8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}} \cdot \frac{\text{J}}{\text{Pa} \cdot \text{m}^3} \cdot \frac{1 \text{ m}^3}{10^3 \text{ dm}^3} = 0,0016 \text{ atm}$$

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

$$K_p = \frac{p_e^2(\text{IBr})}{p_e(\text{Br}_2) \cdot p_e(\text{I}_2)} = \frac{(0,0176 \text{ atm})^2}{0,0016 \text{ atm} \cdot 0,0016 \text{ atm}} = 120$$

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

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

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

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

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

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

### Datos

Gas: volumen

temperatura

Presión inicial de fosgeno

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

Constante de los gases ideales

### Incógnitas

Concentración de cada una de las especies en el equilibrio

Presión parcial de cada una de las especies en el equilibrio

### Ecuaciones

Ley de Dalton de las presiones parciales

Concentración de la sustancia X

Ecuación de estado de los gases ideales

### Cifras significativas: 3

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

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

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

$$K_p = 0,189$$

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

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

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

$$p_t = \sum p_i$$

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

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

**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) 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 <sub>2</sub>	$\rightleftharpoons$	CO	Cl <sub>2</sub>	
Presión inicial	$p_0$	0,820		0	0	atm
Presión que reacciona o se forma	$p_r$	$x$	$\rightarrow$	$x$	$x$	atm
Presión en el equilibrio	$p_e$	$0,820 - x$		$x$	$x$	atm

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:

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

$$x = \frac{-0,189 \pm \sqrt{0,189^2 - 4 \cdot 1 \cdot (-0,155)}}{2 \cdot 1} \Rightarrow \begin{cases} x_1 = 0,310 \\ x_2 = -0,500 \end{cases}$$

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:

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

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

b) 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.

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

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

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

**◇ CUESTIONES**

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

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

**Solución:**

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



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

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

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

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

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

### Solución:

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

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

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

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

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

$$K_2 < K_1$$

La constante disminuye al aumentar la temperatura.

### ACLARACIONES

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

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

Cifras significativas: 3

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

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

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

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

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

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

La traducción al/desde el gallego se realizó con la ayuda de [traducindote](#), y del [traductor de la CIXUG](#).

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: 23/07/24

## Sumario

### EQUILIBRIO QUÍMICO EN FASE GAS

PROBLEMAS.....	1
<i>Con datos del equilibrio.....</i>	<i>1</i>
<i>Con la constante como dato.....</i>	<i>18</i>
CUESTIONES.....	24

## Índice de pruebas A.B.A.U.

2017.....	.....
1. (ord.).....	6
2. (extr.).....	9
2018.....	.....
1. (ord.).....	12
2. (extr.).....	16
2019.....	.....
1. (ord.).....	5
2. (extr.).....	11, 24
2020.....	.....
1. (ord.).....	14, 23
2. (extr.).....	22
2021.....	.....
1. (ord.).....	20
2. (extr.).....	19
2022.....	.....
1. (ord.).....	13
2. (extr.).....	7
2023.....	.....
1. (ord.).....	3
2. (extr.).....	17
2024.....	.....
1. (ord.).....	2
2. (extr.).....	1