1

Equilibrio químico en fase gas

♦ PROBLEMAS

Con datos del equilibrio

- 1. En un reactor de 5 dm³ se introducen 15,3 g de CS_2 y 0,82 g de H_2 . Al elevar la temperatura hasta 300 °C se alcanza el siguiente equilibrio: $CS_2(g) + 4 H_2(g) \rightleftharpoons 2 H_2S(g) + CH_4(g)$, donde la concentración de metano en equilibrio es de 0,01 mol/dm³.
 - a) Calcula las concentraciones molares de las especies $CS_2(g)$, $H_2(g)$ y $H_2S(g)$ en el equilibrio.
 - b) Determina el valor de K_c y discute razonadamente qué le sucederá al sistema en equilibrio si añadimos más cantidad de $CS_2(g)$ manteniendo el volumen y la temperatura constantes. Dato: R = 0.082 atm·dm³·K⁻¹·mol⁻¹ = 8,31 J·K⁻¹·mol⁻¹. (A.B.A.U. ord. 23)

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

| Datos | | Cifras significativas: 3 |
|----------------|------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| | | |
| Gas: volum | en | $V = 5,00 \text{ dm}^3$ |
| tempe | ratura | $T = 300 ^{\circ}\text{C} = 573 \text{K}$ |
| Masa inicial: | disulfuro de carbono | $m_0(\text{CS}_2) = 15.3 \text{ g}$ |
| | hidrógeno | $m_0(\mathrm{H}_2) = 0.820 \mathrm{g}$ |
| Concentración | de metano en el equilibrio | $[CH_4]_e = 0.0100 \text{ mol/dm}^3$ |
| Masa molar: | disulfuro de carbono | $M(CS_2) = 76,1 \text{ g/mol}$ |
| | hidrógeno | $M(H_2) = 2,02 \text{ g/mol}$ |
| Constante de l | os gases ideales | $R = 0.082 \text{ atm} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ |
| Incógnitas | | |
| Concentración | n molar de cada especie en el equilibrio | $[CS_2]_e$, $[H_2]_e$, $[H_2S]_e$ |
| Constante de e | equilibrio de las concentraciones | K_c |
| Otros símbolo | os | |
| Concentración | ı de una especie X | [X] |
| Cantidad de la | substancia X en el equilibrio | $n_{ m e}({ m X})$ |
| Ecuaciones | | |
| Concentración | ı de la substancia X | [X] = n(X) / V |
| Ecuación de es | stado de los gases ideales | $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$ |
| | | $[C]^c \cdot [D]^d$ |

Solución:

a) Las cantidades iniciales de CS₂ y H₂ son:

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

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

 $n_0 (\text{H}_2) = \frac{0.820 \text{ g}}{2.02 \text{ g/mol}} = 0.407 \text{ mol H}_2$

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

Si en el equilibrio hay 0,0100 mol/dm³ de CH4, la cantidad de este que se formó fue:

$$n_{\rm e}({\rm CH_4}) = 0.0100 \; {\rm mol/dm^3 \cdot 5.00 \; dm^3} = 0.0500 \; {\rm mol}$$

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

| _ | | CS ₂ | 4 H ₂ | = | 2 H ₂ S | CH ₄ | |
|---------------------------|-------------|------------------------|-----------------------|---------------|--------------------|-----------------|-----|
| Cantidad inicial | n_0 | 0,201 | 0,407 | | 0 | 0 | mol |
| Cantidad que reacciona | $n_{ m r}$ | 0,0500 | 0,200 | \rightarrow | 0,100 | 0,0500 | mol |
| Cantidad en el equilibrio | $n_{\rm e}$ | 0,201 - 0,0500 = 0,151 | 0,407 - 0,200 = 0,207 | | 0,100 | 0,0500 | mol |

Las concentraciones en el equilibrio serán:

$$\begin{split} [CS_2]_e &= 00,151 \; mol \; CS_2/\; 5,00 \; dm^3 = 0,0302 \; mol \; / \; dm^3 \\ [H_2]_e &= 0,207 \; mol \; / \; 5,00 \; dm^3 = 0,0413 \; mol \; / \; dm^3 \\ [H_2S]_e &= 0,100 \; mol \; / \; 5,00 \; dm^3 = 0,0200 \; mol \; / \; dm^3 \end{split}$$

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

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

Según el principio de Lee Chatelier, si añadimos más CS_2 al sistema en equilibrio manteniendo el volumen y la temperatura constantes, el sistema se reajustará para minimizar el efecto de esta perturbación. En este caso, se consumirá más CS_2 y H_2 para formar más H_2S y CH_4 hasta que se alcance un nuevo estado de equilibrio. Por lo tanto, las concentraciones de CS_2 y H_2 disminuirán mientras que las concentraciones de H_2S y CH_4 aumentarán.

- 2. El cloro gas se puede obtener según la reacción: $4 \text{ HCl}(g) + O_2(g) \rightarrow 2 \text{ Cl}_2(g) + 2 \text{ H}_2O(g)$. Se introducen 0,90 moles de HCl y 1,2 moles de O_2 en un recipiente cerrado de 10 dm³ en el que previamente se hizo el vacío. Se calienta la mezcla a 390 °C y, cuando se alcanza el equilibrio a esta temperatura, se observa la formación de 0,40 moles de Cl_2 .
 - a) Calcula el valor de la constante K_c .
 - b) Calcula la presión parcial de cada componente en el equilibrio y a partir de ellas calcula el valor de K_p .

Datos: $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$; 1 atm = 101,3 kPa. (A.B.A.U. ord. 19) **Rta.**: a) $K_c = 2,56 \cdot 10^3$; b) p(HCl) = 0,544; $p(O_2) = 5,44 \text{ atm}$; $p(Cl_2) = p(H_2O) = 2,18 \text{ atm}$; $K_p = 47,0$.

| Gas: | volumen | $V = 10,0 \text{ dm}^3$ |
|--------|------------------------------|------------------------------------------------------------|
| | temperatura | $T = 390 ^{\circ}\text{C} = 663 \text{K}$ |
| Cantid | ad inicial de HCl | $n_0(\text{HCl}) = 0,900 \text{ mol HCl}$ |
| Cantid | ad inicial de O ₂ | $n_0(O_2) = 1,20 \text{ mol } O_2$ |
| Cantid | ad en el equilibrio de Cl2 | $n_{\rm e}({\rm Cl_2}) = 0.400 \; {\rm mol} \; {\rm Cl_2}$ |

Incógnitas

| Constante del equilibrio K_c | K_c |
|----------------------------------------|------------------------------------|
| Presiones parciales de cada componente | $p(HCl), p(O_2), p(Cl_2), p(H_2O)$ |
| Constante del equilibrio K_p | K_p |

Ecuaciones

| Ecuación de estado de los gases ideales | $p \cdot V = n \cdot R \cdot T \Longrightarrow p = \frac{n \cdot R \cdot T}{V}$ |
|-----------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------|
| Concentración de la sustancia X | [X] = n(X) / V |
| | [0]0 [D]d 0(0) |

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

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

Solución:

a) De la estequiometría de la reacción:

$$4 \text{ HCl}(g) + O_2(g) \rightarrow 2 \text{ Cl}_2(g) + 2 \text{ H}_2O(g)$$

Reaccionaron 0,800 mol de HCl y 0,200 mol de O₂ y se formó la misma cantidad de H₂O que de Cl₂. Representamos en un cuadro las cantidades (moles) de cada gas en cada fase:

| | | 4 HCl | O_2 | \rightleftharpoons | 2 Cl ₂ | 2 H ₂ O | |
|-----------------------------------|-------------|-----------------------|---------------------|----------------------|-------------------|--------------------|-----|
| Cantidad inicial | n_0 | 0,900 | 1,20 | | 0,0 | 0,0 | mol |
| Cantidad que reacciona o se forma | $n_{\rm r}$ | 0,800 | 0,200 | | 0,400 | 0,400 | mol |
| Cantidad en el equilibrio | $n_{\rm e}$ | 0,900 - 0,800 = 0,100 | 1,20 - 0,200 = 1,00 | | 0,400 | 0,400 | mol |

En el equilibrio habrá:

$$n_e(HCl) = 0.100 \text{ mol}; n_e(O_2) = 1.00 \text{ mol}; n_e(Cl_2) = n_e(H_2O) = 0.400 \text{ mol}$$

Las concentraciones serán:

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

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

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

La constante de equilibrio en función de las concentraciones es:

$$K_{c} = \frac{\left[\text{Cl}_{2}\right]_{e}^{2}\left[\text{H}_{2}\text{O}\right]_{e}^{2}}{\left[\text{HCl}\right]_{e}^{4}\left[\text{O}_{2}\right]_{e}} = \frac{0,040 \ \text{\^{0}} \cdot 0,040 \ \text{\^{0}}}{0,010 \ \text{\^{0}} \cdot 0,00100} = 2,56 \cdot 10^{3} \ \text{(concentraciones en mol/dm³)}$$

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

$$\begin{split} p(\text{HCl}) &= \frac{n(\text{HCl}) \cdot R \cdot T}{V_{\text{T}}} = \frac{0,100 \text{ mol} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 663 \text{ K}}{10,0 \text{ dm}^3} = 0,544 \text{ atm} \\ p(\text{O}_2) &= \frac{n(\text{O}_2) \cdot R \cdot T}{V_{\text{T}}} = \frac{1,00 \text{ mol} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 663 \text{ K}}{10,0 \text{ dm}^3} = 5,44 \text{ atm} \\ p(\text{Cl}_2) &= \frac{n(\text{Cl}_2) \cdot R \cdot T}{V_{\text{T}}} = \frac{0,400 \text{ mol} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 663 \text{ K}}{10,0 \text{ dm}^3} = 2,18 \text{ atm} \\ p(\text{H}_2\text{O}) &= p(\text{Cl}_2) = 2,18 \text{ atm} \\ K_p &= \frac{p_{\text{e}}^2(\text{Cl}_2) \cdot p_{\text{e}}^2(\text{H}_2\text{O})}{p_{\text{e}}^4(\text{HCl}) \cdot p_{\text{e}}(\text{O}_2)} = \frac{2,18^2 \cdot 2,18^2}{0,544^4 \cdot 5,44} = 47,0 \text{ (presiones en atm)} \end{split}$$

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

Datos

b) El valor de las constantes K_c y K_p la esa temperatura.

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

Cifras significativas: 3

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

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

Datos Cifras significativas: 3

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

Cantidad inicial de CO_2 $n_0(CO_2) = 2,10 \text{ mol } CO_2$

Cantidad inicial de H_2 $n_0(H_2) = 1,60 \text{ mol } H_2$

Cantidad de CO_2 en el equilibrio $n_e(CO_2) = 0,900 \text{ mol } CO_2$

Incógnitas

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

Constantes de equilibrio K_c , K_p

Ecuaciones

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

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

Solución:

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

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

De la estequiometría de la reacción:

$$CO_2(g) + H_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2O(g)$$

Reaccionaron 1,20 mol de H_2 y se formaron los mismos de CO y $\mathrm{H}_2\mathrm{O}$.

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

| | | CO ₂ | H ₂ | \rightleftharpoons | H_2O | СО | |
|-----------------------------------|------------------|-----------------|----------------|----------------------|--------|------|-----|
| Cantidad inicial | n_0 | 2,10 | 1,60 | | 0,0 | 0,0 | mol |
| Cantidad que reacciona o se forma | n_{r} | 1,20 | 1,20 | | 1,20 | 1,20 | mol |
| Cantidad en el equilibrio | n_{e} | 0,90 | 0,40 | | 1,20 | 1,20 | mol |

En el equilibrio habrá:

$$n_e(CO_2) = 0.90 \text{ mol}; n_e(H_2) = 0.40 \text{ mol}; n_e(CO) = n_e(H_2O) = 1.20 \text{ mol}$$

Las concentraciones serán:

$$[CO_2] = \frac{n_e(CO_2)}{V} = \frac{0.90 \text{ mol } CO_2}{2.00 \text{ dm}^3} = 0.45 \text{ mol/dm}^3$$

$$[H_2] = \frac{n_e(H_2)}{V} = \frac{0.40 \text{ mol } H_2}{2.00 \text{ dm}^3} = 0.20 \text{ mol/dm}^3$$

[CO]=[H₂O]=
$$\frac{n_e(H_2O)}{V}$$
= $\frac{1,20 \text{ mol}}{2,00 \text{ dm}^3}$ =0,60 mol/dm³

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

$$K_{c} = \frac{[\text{H}_{2}\text{O}]_{\text{e}} \cdot [\text{CO}]_{\text{e}}}{[\text{H}_{2}]_{\text{e}} \cdot [\text{CO}_{2}]_{\text{e}}} = \frac{\frac{1,20 \text{ mol H}_{2}\text{O}}{2,00 \text{ dm}^{3}} \frac{1,20 \text{ mol CO}}{2,00 \text{ dm}^{3}}}{\frac{0,90 \text{ mol CO}_{2}}{2,00 \text{ dm}^{3}} \frac{0,40 \text{ mol CO}_{2}}{2,00 \text{ dm}^{3}}} = 4,0$$

La relación entre K_p y K_c para esta reacción es

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

Por lo que

$$K_p = K_c = 4.0$$

- 4. Considera lo siguiente equilibrio: $CO_2(g) + H_2S(g) \rightleftharpoons COS(g) + H_2O(g)$. Se introducen 4,4 g de CO_2 en un recipiente de 2 dm³ a 337 °C y una cantidad suficiente de H_2S para que, una vez alcanzado el equilibrio, la presión total sea de 10 atm. Si en la mezcla en equilibrio hay 0,01 moles de agua, calculla:
 - a) Las concentraciones de cada una de las especies en el equilibrio.
 - b) Los valores de K_c y K_p a la dicha temperatura.

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

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

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

Datos Cifras significativas: 3

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

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

temperatura T = 337 °C = 610 K

presión $p_{t0}=10,0~{\rm atm}=1,013\cdot 10^6~{\rm Pa}$ Cantidad de agua en el equilibrio $n_{\rm e}({\rm H_2O})=0,0100~{\rm mol~H_2O}$

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

Masa molar del dióxido de carbono $M(CO_2) = 44.0 \text{ g/mol}$

Incógnitas

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

Constantes de equilibrio K_c, K_p

Ecuaciones

Cantidad (número de moles) n = m / M

Ecuación de estado de los gases ideales $p \cdot V = n \cdot R \cdot T \implies p = \frac{n \cdot R \cdot T}{V}$

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

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

Solución:

a) La cantidad inicial de CO₂ es:

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

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

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

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

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

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

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

| | | CO ₂ | H ₂ S | \rightleftharpoons | COS | H ₂ O | |
|-----------------------------------|------------------|-----------------|------------------|----------------------|------|------------------|-----|
| Cantidad inicial | n_0 | 0,100 | 0,299 | | 0,00 | 0,00 | mol |
| Cantidad que reacciona o se forma | n_{r} | х | х | \rightarrow | х | х | mol |
| Cantidad en el equilibrio | $n_{\rm e}$ | | | | | 0,0100 | mol |

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

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

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

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

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

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

La relación entre K_p y K_c para esta reacción es:

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

Por lo que

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

- 5. Se introducen 0,2 moles de Br_2 en un recipiente de 0,5 L de capacidad a 600 °C. Una vez establecido el equilibrio $Br_2(g) \rightleftharpoons 2$ Br(g) en estas condiciones, el grado de disociación es 0,8.
 - a) Calcula K_c y K_p .
 - b) Determina las presiones parciales ejercidas por cada componente de la mezcla en el equilibrio. Datos: $R = 0.082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 8.31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. (A.B.A.U. extr. 17)

Rta.: a) $K_c = 5.12$; $K_p = 367$; b) $p(Br_2) = 5.7$ atm; p(Br) = 45.9 atm.

Datos

Cifras significativas: 3

Gas: volumen temperatura

 $V = 0.500 \text{ dm}^3$

 $T = 600 \,^{\circ}\text{C} = 873 \,^{\circ}\text{K}$

Datos Cifras significativas: 3

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

Grado de disociación $\alpha = 0,800$

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

Incógnitas

Constantes del equilibrio K_c y K_p K_c , K_p

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

Otros símbolos

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

Ecuaciones

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

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

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:

La ecuación de disociación química del bromo es:

$$Br_2(g) \rightleftharpoons 2 Br(g)$$

Se han disociado:

$$n_d(Br_2) = \alpha \cdot n_0(Br_2) = 0.800 \cdot 0.200$$
 [mol Br₂] = 0.160 mol Br₂ disociados

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

| | | Br ₂ | = | 2 Br | |
|-----------------------------------|------------------|-----------------------|---------------|-------|---------|
| Cantidad inicial | n_0 | 0,200 | | 0 | mol |
| Cantidad que reacciona o se forma | $n_{ m r}$ | 0,160 | \rightarrow | 0,320 | mol |
| Cantidad en el equilibrio | n_{e} | 0,200 - 0,160 = 0,040 | | 0,320 | mol |
| Concentración en el equilibrio | [X] _e | 0,040 / 0,500 = 0,080 | | 0,640 | mol/dm³ |

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

$$K_c = \frac{[Br]_e^2}{[Br_2]_e} = \frac{(0.640)^2}{0.080} = 5.12$$
 (concentraciones en mol/dm³)

Si consideramos comportamiento ideal para los gases, podemos escribir:

$$K_{p} = \frac{p_{e}^{2}(Br)}{p_{e}(Br_{2})} = \frac{([Br]_{e} \cdot R \cdot T)^{2}}{[Br_{2}]_{e} \cdot R \cdot T} = \frac{[Br]_{e}^{2}}{[Br_{2}]_{e}} = K_{c} = \cdot R \cdot T = 5,12 \cdot 0,082 \quad 0873 = 367 \quad \text{(presiones en atm)}$$

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

$$p(Br) = \frac{n(Br) \cdot R \cdot T}{V_{T}} = \frac{0.640 \text{ mol} \cdot 8.31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 873 \text{ K}}{0.500 \cdot 10^{-3} \text{ m}^{3}} = 4.65 \cdot 10^{6} \text{ Pa} = 45.9 \text{ atm}$$

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

6. b) En un matraz de 1,5 dm³, en el que se hizo el vacío, se introducen 0,08 moles de N_2O_4 y se calienta a 35 °C. Parte del N_2O_4 se disocia según la reacción: $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2 \ NO_2(g)$ y cuando se alcanza el equilibrio la presión total es de 2,27 atm. Calcula el porcentaje de N_2O_4 disociado. Datos: $R=8,31 \ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}=0,082 \ \text{atm}\cdot\text{dm}^3\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$; 1 atm = 101,3 kPa.

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

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

b)

Datos Cifras significativas: 3

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

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

Cantidad inicial de tetraóxido de dinitrógeno $n_0(N_2O_4) = 0,0800$ mol

Presión en el equilibrio p = 2,27 atm = $2,30\cdot10^5$ Pa

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

Incógnitas

Porcentaje de N₂O₄ disociado α

Ecuaciones

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

Ecuación de estado de los gases ideales $p \cdot V = n \cdot R \cdot T \implies p = \frac{n \cdot R \cdot T}{V}$

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

Solución:

b) La ecuación química es:

$$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2 NO_2(g)$$

Llamando x a la cantidad de N₂O₄ que se disocia hasta llegar al equilibrio, se puede escribir:

| | | N_2O_4 | = | 2 NO ₂ | |
|-----------------------------------|------------------|------------|---------------|-------------------|-----|
| Cantidad inicial | n_0 | 0,0800 | | 0 | mol |
| Cantidad que reacciona o se forma | n_{r} | х | \rightarrow | 2 x | mol |
| Cantidad en el equilibrio | $n_{\rm e}$ | 0,0800 - x | | 2 x | mol |

La cantidad total de gas en el equilibrio será

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

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

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

Despejando

$$x = 0.135 - 0.080 = 0.055$$
 mol de N₂O₄ que se disocian

El porcentaje de N₂O₄ disociado es:

$$\alpha = \frac{n_{\rm r}}{n_0} = \frac{0.055}{0.080} = 0.69 = 69 \%$$

7. En un reactor de 10 L se introducen 2,5 moles de PCl_5 y se calienta hasta 270 °C, produciéndose la siguiente reacción: PCl_5 (g) \rightleftharpoons PCl_3 (g) + Cl_2 (g). Una vez alcanzado el equilibrio se comprueba que la presión en el reactor es de 15,7 atm. Calcula:

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

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

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

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

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

Datos Cifras significativas: 3

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

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

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

Presión total en el equilibrio p = 15,7 atm

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

Incógnitas

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

Constantes de equilibrio K_c, K_p

Otros símbolos

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

Ecuaciones

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

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

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

Solución:

a) Suponiendo comportamiento ideal para los gases:

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

La ecuación de disociación es:

$$PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$$

Se llama x a la cantidad de PCl₅ disociada. 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} | x | \rightarrow | x | x | mol |
| Cantidad en el equilibrio | n_{e} | $n_0 - x$ | | х | x | mol |

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

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

$$x = 3.52 - 2.50 = 1.02$$
 moles disociados

Las cantidades en el equilibrio serán:

$$n_{\rm e}({\rm PCl_5})=n_0-x=2,50-1,02=1,48$$
 mol ${\rm PCl_5}$ en el equilibrio
$$n_{\rm e}({\rm Cl_2})=n_{\rm e}({\rm PCl_3})=x=1,02$$
 mol

Y las concentraciones serán:

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

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

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

$$K_c = \frac{[PCl_3]_e \cdot [Cl_2]_e}{[PCl_5]_e} = \frac{0.102 \cdot 0.102}{0.148} = 0.070 \ \epsilon \text{ (concentraciones en mol/dm}^3\text{)}$$

La constante de equilibrio en función de las presiones es

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

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

- 8. En un recipiente cerrado de 5 dm³, en el que previamente se hizo el vacío, se introducen 0,4 moles de SO_2Cl_2 y se calienta a 400 °C, descomponiéndose según la reacción: $SO_2Cl_2(g) \rightleftharpoons SO_2(g) + Cl_2(g)$. Cuando se alcanza el equilibrio, se observa que se descompuso el 36,5 % del SO_2Cl_2 inicial. Calcula:
 - a) Las presiones parciales de cada componente de la mezcla en el equilibrio.
 - b) El valor de K_c y K_p a dicha temperatura.

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

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

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

Datos Cifras significativas: 3

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

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

Cantidad inicial de SO_2Cl_2 $n_0 = 0,400 \text{ mol}$

Grado de disociación $\alpha = 36.5 \% = 0.365$

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

Incógnitas

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

Constantes de equilibrio K_c, K_p

Otros símbolos

Concentración de una especie X [X]

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

Ecuaciones

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

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 $\alpha = \frac{n_{\rm d}}{n_{\rm d}}$

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

Solución:

a) La ecuación de disociación es:

$$SO_2Cl_2(g) \rightleftharpoons SO_2(g) + Cl_2(g)$$

Como el grado de disociación es:

$$\alpha = \frac{n_{\rm d}}{n_{\rm o}}$$

La cantidad de SO₂Cl₂ disociada será:

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

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

| | | SO ₂ Cl ₂ | 1 | SO ₂ | Cl ₂ | |
|-----------------------------------|------------------|---------------------------------|---------------|-----------------|-----------------|-----|
| Cantidad inicial | n_0 | 0,400 | | 0 | 0 | mol |
| Cantidad que reacciona o se forma | n_{r} | 0,146 | \rightarrow | 0,146 | 0,146 | mol |
| Cantidad en el equilibrio | $n_{\rm e}$ | 0,400 - 0,146 = 0,254 | | 0,146 | 0,146 | mol |

Las concentraciones serán:

$$[SO_2Cl_2]_e = 0.254 \text{ mol } SO_2Cl_2/5.00 \text{ dm}^3 = 0.0508 \text{ mol } / \text{ dm}^3$$

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

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

$$p(SO_2Cl_2) = \frac{n(SO_2Cl_2) \cdot R \cdot T}{V} = [SO_2Cl_2] \cdot R \cdot T = 0,050 \text{ &mol} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 673 \text{ K} = 2,81 \text{ atm}$$

$$p(Cl_2) = p(SO_2) = \frac{n(Cl_2) \cdot R \cdot T}{V} = [Cl_2] \cdot R \cdot T = 0,029 \text{ 2mol} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 673 \text{ K} = 1,61 \text{ atm}$$

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

$$K_{c} = \frac{[\mathrm{SO}_{2}]_{e} \cdot [\mathrm{Cl}_{2}]_{e}}{[\mathrm{SO}_{2}\mathrm{Cl}_{2}]_{e}} = \frac{0,029 + 20,029 + 2}{0,058 + 0} = 0,016 + (\text{concentraciones en mol/dm}^{3})$$

La constante de equilibrio en función de las presiones es

$$K_{p} = \frac{p_{e}(SO_{2}) \cdot p_{e}(Cl_{2})}{p_{e}(SO_{2}Cl_{2})} = \frac{[SO_{2}]_{e} \cdot R \cdot T [Cl_{2}]_{e} \cdot R \cdot T}{[SO_{2}Cl_{2}]_{e} \cdot R \cdot T} = \frac{[SO_{2}]_{e} \cdot [Cl_{2}]_{e}}{[SO_{2}Cl_{2}]_{e}} \cdot R \cdot T = K_{c} \cdot R \cdot T$$

$$K_{p} = K_{c} \cdot R \cdot T = 0.0168 \cdot 0.082 \cdot 673 = 0.927 \text{ (presiones en atm)}$$

- 9. En un recipiente cerrado se introducen 2,0 moles de CH_4 y 1,0 mol de H_2S a la temperatura de 727 °C, estableciéndose el siguiente equilibrio: $CH_4(g) + 2 H_2S(g) \rightleftharpoons CS_2(g) + 4 H_2(g)$. Una vez alcanzado el equilibrio, la presión parcial del H_2 es 0,20 atm y la presión total es de 0,85 atm. Calcula:
 - a) Los moles de cada sustancia en el equilibrio y el volumen del recipiente.
 - b) El valor de K_c y K_p .

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

Rta.: a) $n_e(CH_4) = 1.80 \text{ mol}$; $n_e(H_2S) = 0.60 \text{ mol}$; $n_e(CS_2) = 0.200 \text{ mol}$; $n_e(H_2) = 0.800 \text{ mol}$; $V = 328 \text{ dm}^3$; b) $K_p = 0.0079$; $K_c = 1.2 \cdot 10^{-6}$.

Datos

Temperatura

Cantidad inicial de metano

Cantidad inicial de sulfuro de hidrógeno

Presión parcial del hidrógeno en el equilibrio

Presión total en el equilibrio

Incógnitas

Cantidad en el equilibrio de cada sustancia

Volumen del recipiente

Cifras significativas: 3

 $T = 727 \,^{\circ}\text{C} = 1000 \,\text{K}$

 $n_0(CH_4) = 2,00 \text{ mol } CH_4$

 $n_0(H_2S) = 1,00 \text{ mol } H_2S$

 $p_{\rm e}({\rm H}_2) = 0.200 {\rm atm}$

 $p_{\rm e} = 0.850 {\rm atm}$

 $n_{\rm e}({\rm CH_4}), n_{\rm e}({\rm H_2S}), n_{\rm e}({\rm CS_2}), n_{\rm e}({\rm H_2})$

V

Incógnitas

Constante del equilibrio K_c

 K_c

Constante del equilibrio K_p

 K_p

Ecuaciones

Ecuación de estado de los gases ideales

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

Concentración de la sustancia X

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

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

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

Solución:

a) La ecuación química es:

$$CH_4(g) + 2 H_2S(g) \rightleftharpoons CS_2(g) + 4 H_2(g)$$

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

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

En el equilibrio habrá en total:

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

De la presión parcial del hidrógeno podemos deducir:

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow n_{e}(H_{2}) = \frac{p_{e}(H_{2}) \cdot V}{R \cdot T} = \frac{0,200 \text{ atm} \cdot V}{0,082 \text{ atm} \cdot \text{dm}^{3} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 1000 \text{ K}} = 0,00244 \cdot V \text{ mol } H_{2}$$
$$4 \times x = 0,0244 \cdot V$$

De la presión total podemos deducir:

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

$$3.00 + 2 x = 0.104 \cdot V$$

Del sistema de dos ecuaciones con dos incógnitas,

$$4 x = 0,00244 \cdot V 3,00+2 x = 0,010 \ 4V$$

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

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

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

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

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

Las cantidades de las substancias en el equilibrio son:

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

 $n_{\rm e}({\rm H_2S}) = 1,00 - 2 \times 1,00 - 2 \cdot 0,200 = 0,60 \text{ mol H_2S}$

$$n_{\rm e}({\rm CS_2}) = x = 0,200 \; {\rm mol} \; {\rm CS_2}$$

 $n_{\rm e}({\rm H_2}) = 4 \cdot x = 0,800 \; {\rm mol} \; {\rm H_2}$

La constante de equilibrio en función de las concentraciones es:

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

(concentraciones en mol/dm³)

Si consideramos comportamiento ideal para los gases, podemos escribir:

$$K_{p} = \frac{p_{e}(CS_{2}) \cdot p_{e}^{4}(H_{2})}{p_{e}(CH_{4}) \cdot p_{e}^{2}(H_{2}S)} = \frac{[CS_{2}]_{e} \cdot R \cdot T \cdot ([H_{2}]_{e} \cdot R \cdot T)^{4}}{[CH_{4}]_{e} \cdot R \cdot T \cdot ([H_{2}S]_{e} \cdot R \cdot T)^{2}} = \frac{[CS_{2}]_{e} \cdot ([H_{2}]_{e})^{4}}{[CH_{4}]_{e} \cdot ([H_{2}S]_{e})^{2}} \cdot (R \cdot T)^{2} = K_{c} \cdot (R \cdot T)^{2}$$

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

- 10. Al calentar HgO(s) en un recipiente cerrado en el que se hizo el vacío, se disocia según la reacción: $2 HgO(s) \rightleftharpoons 2 Hg(g) + O_2(g)$. 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(Hg) = 0,123 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 Cifras significativas: 3

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

Presión total en el equilibrio p = 0,185 atm

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

Incógnitas

Presiones parciales de las especies en el equilibrio p(HgO), p(Hg), $p(O_2)$

Constantes de equilibrio K_c, K_p

Otros símbolos

Cantidad de la sustancia X en el equilibrio $n_e(X)$

Ecuaciones

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

Ecuación de los gases ideales $p \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow p_i = [i] \cdot R \cdot T$

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

Solución:

a) La ecuación de disociación es:

$$HgO(s) \rightleftharpoons 2 Hg(g) + O_2(g)$$

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

En el equilibrio a presión total es la suma de las presiones parciales de los gases Hg y O₂. La presión del Hg es el doble que la presión de O₂. Llamando y a la presión del oxígeno, queda:

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

 $0.185 = 2 \cdot y + y = 3 y$
 $y = 0.0617 \text{ atm}$

Y las presiones serán:

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

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

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

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

La constante de equilibrio en función de las concentraciones es

$$K_c = [Hg]_e^2 \cdot [O_2]_e = \left(\frac{p_e(Hg)}{R \cdot T}\right)^2 \cdot \frac{p_e(O_2)}{R \cdot T} = \frac{K_c}{(R \cdot T)^3} = \frac{9.38 \cdot 10^{-4}}{(0.082 \cdot 653)^3} = 6.1 \cdot 10^{-9}$$
 (concentraciones en mol/dm³)

• Con la constante como dato

- 1. Para la reacción $CO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2(g)$, el valor de $K_c = 5$ a 530 °C. Si reaccionan 2,0 moles de CO(g) con 2,0 moles de $H_2O(g)$ en un reactor de 2 dm³:
 - a) Calcula la concentración molar de cada especie en el equilibrio a dicha temperatura.
 - b) Determina el valor de K_p y razona cómo se verá afectado el equilibrio si introducimos en el reactor más cantidad de CO(g) sin variar la temperatura ni el volumen.

Datos: $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$; 1 atm= 101,3 kPa. (A.B.A.U. extr. 23) **Rta.**: a) [CO] = 0,309; [H₂O] = 0,309; [CO₂] = 0,691; [H₂] = 0,691 mol/dm³; b) $K_p = 5,00$.

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

Datos Cifras significativas: 2

Constante de equilibrio $K_c = 5,0$ Temperatura $T = 530 \,^{\circ}\text{C} = 803 \,^{\circ}\text{K}$ Cantidad inicial de CO $n_0(\text{CO}) = 2,0 \,^{\circ}\text{mol CO}$ Concentración inicial de $H_2\text{O}$ $n_0(H_2\text{O}) = 2,0 \,^{\circ}\text{mol } H_2\text{O}$

Incógnitas

Volumen

Concentraciones en el equilibrio $[H_2]_e$, $[CO_2]_e$, $[H_2O]_e$, $[CO]_e$ Constante de equilibrio en función de las presiones K_p

Ecuaciones

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

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

Solución:

a) Las concentraciones iniciales son:

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

Llamando x a las concentraciones en mol/dm³ de CO que reaccionan se pode escribir:

| | | CO | H ₂ O | = | CO_2 | H_2 | |
|----------------------------------------|-------------------|-------|------------------|---------------|--------|-------|---------|
| Concentración inicial | [X] ₀ | 1,0 | 1,0 | | 0 | 0 | mol/dm³ |
| Concentración que reacciona o se forma | [X] _r | x | х | \rightarrow | х | x | mol/dm³ |
| Concentración en el equilibrio | [X] _{eb} | 1,0-x | 1,0 - x | | х | x | mol/dm³ |

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

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

Resolviendo la ecuación de segundo grado da dos soluciones.

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

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

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

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

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

Las concentraciones en el equilibrio son:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Datos Cifras significativas: 3

Gas: volumen $V = 10.0 \text{ dm}^3$

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

Cantidad inicial de tetraóxido de dinitrógeno $n_0(N_2O_4) = 2,00 \text{ mol } N_2O_4$

Constante de equilibrio (en función de las presiones en atm) $K_c = 1,06$

Datos Cifras significativas: 3

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

Incógnitas

Concentraciones de los dos gases en el equilibrio $[N_2O_4]_e$, $[NO_2]_e$

Presión parcial de cada gas y presión total en el equilibrio $p_e(N_2O_4), p_e(NO_2), p_{et}$

Ecuaciones

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

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

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

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

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

Solución:

b) La ecuación química es:

$$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2 NO_2(g)$$

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

$$K_p = \frac{p_e^2(NO_2)}{p_e(N_2O_4)}$$

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

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

La presión inicial del tetraóxido de dinitrógeno es:

$$p(N_2O_4) = \frac{2,00 \text{ mol } N_2O_4 \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 323 \text{ K}}{10,0 \text{ dm}^3} = 5,30 \text{ atm}$$

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

| | | N ₂ O ₄ | 1 | 2 NO ₂ | |
|----------------------------------|------------------|-------------------------------|---|-------------------|-----|
| Presión inicial | p_0 | 5,30 | | 0 | atm |
| Presión que reacciona o se forma | $p_{ m r}$ | x | | 2 x | atm |
| Presión en el equilibrio | p_{e} | 5,30 - x | | 2 x | atm |

Sustituyendo en la ecuación de la constante obtenemos:

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

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

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

Las presiones parciales serían:

$$p_{\rm e}({\rm NO_2}) = 2 \ x = 2.12 \ {\rm atm}$$

$$p_e(N_2O_4) = 5.30 - x = 5.30 - 1.06 = 4.24$$
 atm

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

$$p_{\text{et}} = p(\text{NO}_2) + p(\text{N}_2\text{O}_4) = 2.12 + 4.24 = 6.36 \text{ atm}$$

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

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

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

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

El grado de disociación es:

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

- 3. Considera el siguiente equilibrio que tiene lugar a 150 °C: $I_2(g) + Br_2(g) \rightleftharpoons 2 IBr(g)$, con una $K_c = 120$. En un recipiente de 5,0 dm³ de capacidad se introducen 0,0015 moles de yodo y 0,0015 moles de bromo. Calcula:
 - a) La concentración de cada especie cuando se alcanza el equilibrio.
 - b) Las presiones parciales y la constante K_p .

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

Rta.: a) $[I_2] = [Br_2] = 4,63 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$; $[IBr] = 5,07 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$; b) $p(I_2) = p(Br_2) = 163 \text{ Pa} = 0,00161 \text{ atm}$; $p(IBr) = 1,79 \cdot 10^3 \text{ Pa} = 0,0176 \text{ atm}$; $K_p = 120$.

Datos Cifras significativas: 3

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

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

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

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

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

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

Incógnitas

Concentración de cada especie en el equilibrio $[I_2]_{\text{e}}, \, [\text{Br}_2]_{\text{e}}, \, [\text{IBr}]_{\text{e}}$

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

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

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

Solución:

a) La ecuación química es:

$$I_2(g) + Br_2(g) \rightleftharpoons 2 \ IBr(g)$$

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

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

La ecuación de la constante de equilibrio es:

$$K_c = \frac{\left[\text{IBr} \right]_e^2}{\left[\text{I}_2 \right]_e \cdot \left[\text{Br}_2 \right]_e}$$

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

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

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

$$x = 0.00127 \text{ mol}$$

Las cantidades en el equilibrio serán:

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

$$n_{\rm e}({\rm Br}_2) = n_{\rm e}({\rm I}_2) = 0,00150 - x = 2,3\cdot 10^{-4}~{\rm mol}$$

Las concentraciones serían:

[IBr]_e =
$$\frac{0,00254 \text{ mol IBr}}{5,00 \text{ dm}^3}$$
 = 5,07 · 10⁻⁴ mol/dm³
[Br₂]_e = [I₂]_e = $\frac{2,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol}}{5,00 \text{ dm}^3}$ = 4,6 · 10⁻⁴ mol/dm³

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

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

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

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

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

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

La constante de equilibrio en función de las presiones será:

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

- 4. Se introduce fosgeno (COCl₂) en un recipiente vacío de 2 dm³ de volumen a una presión de 0,82 atm y una temperatura de 227 °C, produciéndose su descomposición segundo el equilibrio: COCl₂(g) ⇌ CO(g) + Cl₂(g). Sabiendo que en estas condiciones el valor de Kp es 0,189; calcula:
 - a) La concentración de todas las especies presentes en el equilibrio.
 - b) La presión parcial de cada una de las especies presentes en el equilibrio.

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

Rta.: a) $[COCl_2]_e = 0.0124 \text{ mol/dm}^3$; $[CO]_e = [Cl_2]_e = 0.00756 \text{ mol/dm}^3$ b) $p_e(COCl_2) = 0.510 \text{ atm}$; $p_e(CO) = p_e(Cl_2) = 0.310 \text{ atm}$.

Datos

Gas: volumen

temperatura

Presión inicial de fosgeno

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

Constante de los gases ideales

Incógnitas

Concentración de cada una de las especies en el equilibrio

Presión parcial de cada una de las especies en el equilibrio

Ecuaciones

Ley de Dalton de las presiones parciales

Concentración de la substancia X

Ecuación de estado de los gases ideales

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

Cifras significativas: 3

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

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

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

 $K_p = 0.189$

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

 $[COCl_2]_e$, $[CO]_e$, $[Cl_2]_e$

 $p_e(COCl_2), p_e(CO), p_e(Cl_2)$

 $p_t = \sum p_i$

[X] = n(X) / V

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

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

Solución:

a) La ecuación química es:

$$COCl_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + Cl_2(g)$$

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

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

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

$$K_{p} = \frac{p_{e}(CO) \cdot p_{e}(Cl_{2})}{p_{e}(COCl_{2})}$$

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

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

$$x = 0.310$$
 atm

Se calculan primero las presiones parciales en el equilibrio:

$$p_e(CO) = p_e(Cl_2) = x = 0.310 \text{ atm}$$

 $p_e(COCl_2) = 0.820 - x = 0.510 \text{ atm}$

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

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

Las concentraciones serán:

$$[CO]_{e} = [Cl_{2}]_{e} = \frac{p(Cl_{2})}{R \cdot T} = \frac{0,310 \text{ atm}}{0,082 \text{ atm} \cdot \text{dm}^{3} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 500 \text{ K}} = 0,00756 \text{ mol/dm}^{3}$$
$$[COCl_{2}]_{e} = \frac{p(COCl_{2})}{R \cdot T} = \frac{0,510 \text{ atm}}{0.082 \text{ atm} \cdot \text{dm}^{3} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 500 \text{ K}} = 0,012 \text{ 4mol/dm}^{3}$$

♦ CUESTIONES

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

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

Solución:

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

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

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

Si se añade hidrógeno, para que K_c permanezca constante, o bien deberá aumentar el numerador $n_e(NH_3)$, o disminuir la cantidad de nitrógeno en el denominador $n_e(N_2)$. 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 .

2. a) Dada la reacción: $N_2(g) + 3 H_2(g) \rightleftharpoons 2 NH_3(g)$, $\Delta H^o < 0$, razona cómo influye sobre el equilibrio un aumento de la temperatura.

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

Solución:

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

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

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

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

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

$$K_2 < K_1$$

La constante disminuye al aumentar la temperatura.

ACLARACIONES

Los datos de los enunciados de los problemas no suelen tener un número adecuado de cifras significativas. Por eso he supuesto que los datos tienen un número de cifras significativas razonables, casi siempre tres cifras significativas. Menos cifras darían resultados, en ciertos casos, con amplio margen de incertidumbre. Así que cuando tomo un dato como $V=1~{\rm dm^3}$ 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 dm³ tiene una sola cifra significativa, y una incertidumbre relativa del ¡100 %! Como las incertidumbres se acumulan a lo largo del cálculo, la incertidumbre final sería inadmisible. Entonces, ¿para qué realizar los cálculos? Con una estimación sería suficiente).

Cuestiones y problemas de las <u>Pruebas de evaluación de Bachillerato para el acceso a la Universidad</u> (A.B.A.U. y P.A.U.) en Galicia.

Respuestas y composición de Alfonso J. Barbadillo Marán.

Algunos cálculos se hicieron con una hoja de cálculo de LibreOffice del mismo autor.

Algunas ecuaciones y las fórmulas orgánicas se construyeron con la extensión <u>CLC09</u> de Charles Lalanne-Cassou. La traducción al/desde el gallego se realizó con la ayuda de <u>traducindote</u>, 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 | |
|--------------------------------|--------|
| PROBLEMAS | 1 |
| Con datos del equilibrio | 1 |
| Con la constante como dato | |
| <u>CUESTIONES</u> | 21 |
| | |
| Índice de pruebas A.B.A.U. | |
| 2017 | |
| 1. (ord.) | |
| 2. (extr.) | |
| 2018 | |
| 1. (ord.) | 9 |
| 2. (extr.) | 13 |
| 2019 | |
| 1. (ord.) | 2 |
| 2. (extr.) | 8, 21 |
| 2020 | |
| 1. (ord.) | 12, 21 |
| 2. (extr.) | |
| 2021 | |
| 1. (ord.) | |
| 2. (extr.) | |
| 2022 | |
| 1. (ord.) | |
| 2. (extr.) | |
| 2023 | |
| 1. (ord.) | |
| 2. (extr.) | |