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

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

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

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

Datos Cifras significativas: 3 Gas: volumen  $V = 5,00 \text{ dm}^3$  $T = 300 \text{ }^{\circ}\text{C} = 573 \text{ K}$ temperatura Masa inicial: disulfuro de carbono  $m_0(CS_2) = 15.3 \text{ g}$ hidrógeno  $m_0(H_2) = 0.820 \text{ g}$ Concentración de metano en el equilibrio  $[CH_4]_e = 0.0100 \text{ mol/dm}^3$ Masa molar: disulfuro de carbono  $M(CS_2) = 76.1 \text{ g/mol}$ hidrógeno  $M(H_2) = 2,02 \text{ g/mol}$ Constante de los gases ideales  $R = 0.082 \text{ atm} \cdot \text{dm}^{3} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ Incógnitas Concentración molar de cada especie en el equilibrio  $[CS_2]_e$ ,  $[H_2]_e$ ,  $[H_2S]_e$ Constante de equilibrio de las concentraciones  $K_c$ Otros símbolos Concentración de una especie X [X]Cantidad de la substancia X en el equilibrio  $n_{\rm e}({\rm X})$ **Ecuaciones** 

# Solución:

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

Concentración de la substancia X

Ecuación de estado de los gases ideales

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

$$n_0(\text{CS}_2) = \frac{15.3 \text{ g}}{76.1 \text{ g/mol}} = 0,201 \text{ mol CS}_2$$
  
 $n_0(\text{H}_2) = \frac{0,820 \text{ g}}{2.02 \text{ g/mol}} = 0,407 \text{ mol H}_2$ 

[X] = n(X) / V $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$ 

 $K_{c} = \frac{\left[C\right]_{e}^{c} \cdot \left[D\right]_{e}^{a}}{\left[A\right]_{e}^{a} \cdot \left[B\right]_{e}^{b}}$ 

Si en el equilibrio hay 0,0100 mol/dm³ de CH<sub>4</sub>, 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 <sub>2</sub>	4 H <sub>2</sub>	<b>=</b>	2 H <sub>2</sub> S	CH <sub>4</sub>	
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:

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

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

$$K_{c} = \frac{\left[H_{2}S\right]_{e}^{2} \cdot \left[CH_{4}\right]_{e}}{\left[CS_{2}\right]_{e} \cdot \left[H_{2}\right]_{e}^{4}} = \frac{\left(0.020\ \right)^{2} \cdot 0.010\ 0}{0.030\ 2\left(0.041\ \right)^{4}} = 45.3 = 0.016\ \varepsilon \text{ (concentraciones en mol/dm}^{3}\text{)}$$

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;  $p(O_2) = 5,44 \text{ atm}$ ;  $p(Cl_2) = p(H_2O) = 2,18 \text{ atm}$ ;  $K_p = 47,0$ .

Datos

## Cifras significativas: 3

Gas: volumen	$V = 10.0 \text{ dm}^3$
temperatura	$T = 390  ^{\circ}\text{C} = 663  \text{K}$
Cantidad inicial de HCl	$n_0(\mathrm{HCl}) = 0,900 \; \mathrm{mol} \; \mathrm{HCl}$
Cantidad inicial de O <sub>2</sub>	$n_0(O_2) = 1,20 \text{ mol } O_2$
Cantidad en el equilibrio de Cl <sub>2</sub>	$n_{\rm e}({\rm Cl_2})$ = 0,400 mol Cl <sub>2</sub>
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	

Leunciones

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

#### **Ecuaciones**

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

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

#### Solución:

a) 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 O<sub>2</sub> y se formó la misma cantidad de H<sub>2</sub>O que de Cl<sub>2</sub>.

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

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

En el equilibrio habrá:

$$n_{\rm e}({\rm HCl}) = 0.100~{\rm mol}; \; n_{\rm e}({\rm O_2}) = 1.00~{\rm mol}; \; n_{\rm e}({\rm Cl_2}) = n_{\rm e}({\rm H_2O}) = 0.400~{\rm mol}$$

Las concentraciones serán:

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

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

$$[Cl_2] = [H_2O] = \frac{n_e(Cl_2)}{V} = \frac{0,400 \text{ mol}}{10.0 \text{ dm}^3} = 0,0400 \text{ mol/dm}^3$$

La constante de equilibrio en función de las concentraciones es:

$$K_c = \frac{\left[\text{Cl}_2\right]_e^2 \left[\text{H}_2\text{O}\right]_e^2}{\left[\text{HCl}\right]_e^4 \left[\text{O}_2\right]_e} = \frac{0.0400^2 \cdot 0.0400^2}{0.0100^4 \cdot 0.00100} = 2.56 \cdot 10^3 \text{ (concentraciones en mol/dm}^3\text{)}$$

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

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

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

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

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

Datos Cifras significativas: 3

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

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

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

### Solución:

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

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

De la estequiometría de la reacción:

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

Reaccionaron 1,20 mol de H<sub>2</sub> y se formaron los mismos de CO y H<sub>2</sub>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	$n_{ m r}$	1,20	1,20		1,20	1,20	mol
Cantidad en el equilibrio	$n_{\rm e}$	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:

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

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

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

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

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

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

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

$$K_p = K_c = 4.0$$

- 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 H₂S 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.

**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

 $m_0(CO_2) = 4.40 \text{ g}$ Masa inicial de CO<sub>2</sub>

 $V = 2.00 \text{ dm}^3 = 2.00 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$ Gas: volumen

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

presión  $p_{\text{to}} = 10.0 \text{ atm} = 1.013 \cdot 10^6 \text{ Pa}$ 

 $n_{\rm e}({\rm H_2O}) = 0.0100 \; {\rm mol} \; {\rm H_2O}$ Cantidad de agua en el equilibrio

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

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

Incógnitas

Concentraciones de cada una dlas especies en el equilibrio  $[CO_2]_e$ ,  $[H_2S]_e$ ,  $[COS]_e$ ,  $[H_2O]_e$ 

Constantes de equilibrio  $K_c, K_p$ 

**Ecuaciones** 

Cantidad (número de moles) n = m / M

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

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

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

#### Solución:

a) La cantidad inicial de CO<sub>2</sub> 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 <sub>2</sub>	$H_2S$	$\rightleftharpoons$	COS	H <sub>2</sub> O	
Cantidad inicial	$n_0$	$n_1$	$n_2$		0,00	0,00	mol
Cantidad que reacciona o se forma	$n_{\rm r}$	х	х	$\rightarrow$	х	х	mol
Cantidad en el equilibrio	$n_{\mathrm{e}}$	$n_1 - x$	$n_2 - x$		х	х	mol

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

Se ve que es igual que la que había inicialmente.

Por tanto, la cantidad de H<sub>2</sub>S(g) que había inicialmente era:

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

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

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

Se ve que se formaron 0,0100 mol de H<sub>2</sub>O(g)

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

Las cantidades de todos los gases en el equilibrio son:

$$n_{\rm e}({\rm CO_2}) = 0.100$$
 [mol iniciales] – 0.0100 [mol que reaccionan] = 0.090 mol CO<sub>2</sub> en el equilibrio   
 $n_{\rm e}({\rm H_2S}) = 0.299$  [mol iniciales] – 0.0100 [mol que reaccionan] = 0.289 mol H<sub>2</sub>S en el equilibrio   
 $n_{\rm e}({\rm COS}) = 0.0100$  [mol formados] = 0.0100 mol COS en el equilibrio

Dividiendo cada una de ellas por el volumen (2 dm³) del recipiente, se obtiene la concentración de cada especie en el equilibrio.

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

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

$$[COS]_{e} = [H_{2}O]_{e} = \frac{0,0100 \text{ mol}}{2,00 \text{ dm}^{3}} = 0,00500 \text{ mol/dm}^{3}$$

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

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

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

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

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

Grado de disociación  $\alpha = 0,800$ 

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

Incógnitas

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

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

Otros símbolos

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

**Ecuaciones** 

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

Grado de disociación  $\alpha = \frac{n_d}{n}$ 

Grado de disociación  $\frac{\alpha - n_0}{n_0}$ 

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

#### Solución:

La ecuación de disociación química del bromo es:

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

Se han disociado:

$$n_d(Br_2) = \alpha \cdot n_0(Br_2) = 0.800 \cdot 0.200 \text{ [mol Br}_2\text{]} = 0.160 \text{ mol Br}_2 \text{ disociados}$$

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

		$Br_2$	1	2 Br	
Cantidad inicial	$n_0$	0,200		0	mol
Cantidad que reacciona o se forma	$n_{\mathrm{r}}$	0,160	$\rightarrow$	0,320	mol
Cantidad en el equilibrio	$n_{\rm e}$	0,200 - 0,160 = 0,040		0,320	mol

		Br <sub>2</sub>	$\rightleftharpoons$	2 Br	
Concentración en el equilibrio	[X] <sub>e</sub>	0,040 / 0,500 = 0,080		0,640	mol/dm³

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

$$K_c = \frac{[\text{Br}]_e^2}{[\text{Br}_2]_e} = \frac{(0.640)^2}{0.080} = 5.12$$
 (concentraciones en mol/dm³)

Si consideramos comportamiento ideal para los gases, podemos escribir:

$$K_{p} = \frac{p_{e}^{2}(Br)}{p_{e}(Br_{2})} = \frac{([Br]_{e} \cdot R \cdot T)^{2}}{[Br_{2}]_{e} \cdot R \cdot T} = \frac{[Br]_{e}^{2}}{[Br_{2}]_{e}} = K_{c} = \cdot R \cdot T = 5,12 \cdot 0,0820 \cdot 873 = 367 \text{ (presiones en atm)}$$

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
	<i>j</i> 3 <i>j</i>

Volumen  $V = 1.50 \text{ dm}^3 = 1.50 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$ 

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

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

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

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

Incógnitas

Porcentaje de  $N_2O_4$  disociado  $\alpha$ 

**Ecuaciones** 

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

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

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

# Solución:

b) La ecuación química es:

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

Llamando x a la cantidad de  $N_2O_4$  que se disocia hasta llegar al equilibrio, se puede escribir:

		N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$\rightleftharpoons$	2 NO <sub>2</sub>	
Cantidad inicial	$n_0$	0,0800		0	mol
Cantidad que reacciona o se forma	$n_{ m r}$	x	$\rightarrow$	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

$$n_t = 0.0800 - x + 2 x = 0.0800 + x$$

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 N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> que se disocian

El porcentaje de N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 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<sub>5</sub>  $n_0(PCl_5) = 2,50 \text{ mol}$ 

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 [PCl<sub>5</sub>], [PCl<sub>3</sub>], [Cl<sub>2</sub>]

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

## Solución:

a) Suponiendo comportamiento ideal para los gases:

$$n_{\rm et} = \frac{p \cdot V}{R \cdot T} = \frac{15.7 \text{ atm} \cdot 10.0 \text{ L}}{0.0820 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 543 \text{ K}} = 3.52 \text{ mol de gases en el equilibrio}$$

La ecuación de disociación es:

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

Se llama *x* a la cantidad de PCl₅ disociada. Por la estequiometría de la reacción,

		PCl <sub>5</sub>	$\rightleftharpoons$	PCl <sub>3</sub>	Cl <sub>2</sub>	
Cantidad inicial	$n_0$	$n_0$		0	0	mol
Cantidad que reacciona o se forma	$n_{ m r}$	х	$\rightarrow$	х	x	mol
Cantidad en el equilibrio	$n_{\rm e}$	$n_0 - x$		х	х	mol

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

$$3.52 = 2.50 + x$$

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

Las cantidades en el equilibrio serán:

$$n_{\rm e}({\rm PCl_5})=n_{\rm o}-x=2,50-1,02=1,48$$
 mol PCl $_{\rm 5}$  en el equilibrio 
$$n_{\rm e}({\rm Cl_2})=n_{\rm e}({\rm PCl_3})=x=1,02$$
 mol

Y las concentraciones serán:

$$[PCl_5]_e = 1,48 \text{ mol } PCl_5 / 10,0 \text{ dm}^3 = 0,148 \text{ mol/dm}^3$$
  
 $[Cl_2]_e = [PCl_3]_e = 1,02 \text{ mol/10},0 \text{ dm}^3 = 0,102 \text{ mol/dm}^3$ 

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

$$K_c = \frac{[PCl_3]_e \cdot [Cl_2]_e}{[PCl_5]_e} = \frac{0.102 \cdot 0.102}{0.148} = 0.0708$$
 (concentraciones en mol/dm³)

La constante de equilibrio en función de las presiones es

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

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

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

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

#### 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 SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 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.

		$SO_2Cl_2$	#	$SO_2$	Cl <sub>2</sub>	
Cantidad inicial	$n_0$	0,400		0	0	mol
Cantidad que reacciona o se forma	$n_{\rm r}$	0,146	$\rightarrow$	0,146	0,146	mol
Cantidad en el equilibrio	$n_{\mathrm{e}}$	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:

$$p(SO_2Cl_2) = \frac{n(SO_2Cl_2) \cdot R \cdot T}{V} = [SO_2Cl_2] \cdot R \cdot T = 0,0508 \text{ mol} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 673 \text{ K} = 2,81 \text{ atm}$$

$$p(Cl_2) = p(SO_2) = \frac{n(Cl_2) \cdot R \cdot T}{V} = [Cl_2] \cdot R \cdot T = 0.0292 \text{ mol} \cdot 0.082 \text{ atm} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 673 \text{ K} = 1.61 \text{ atm}$$

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

$$K_c = \frac{[SO_2]_e \cdot [Cl_2]_e}{[SO_2Cl_2]_e} = \frac{0.0292 \cdot 0.0292}{0.0580} = 0.0168$$
 (concentraciones en mol/dm³)

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)  $K_p = 0.0079$ ;  $K_c = 1.2 \cdot 10^{-6}$ .

DatosCifras significativas: 3Temperatura $T = 727 \degree C = 1000 \degree K$ 

Cantidad inicial de metano  $n_0(\text{CH}_4) = 2,00 \text{ mol CH}_4$ 

Cantidad inicial de sulfuro de hidrógeno  $n_0(H_2S) = 1,00 \text{ mol } H_2S$ 

Presión parcial del hidrógeno en el equilibrio  $p_{\rm e}({\rm H_2})=0,200~{\rm atm}$ 

Presión total en el equilibrio  $p_e = 0.850$  atm

Incógnitas

Cantidad en el equilibrio de cada sustancia  $n_e(CH_4)$ ,  $n_e(H_2S)$ ,  $n_e(CS_2)$ ,  $n_e(H_2)$ 

Volumen del recipiente VConstante del equilibrio  $K_c$   $K_c$ 

Constante del equilibrio  $K_p$   $K_p$ 

**Ecuaciones** 

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

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

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

# Solución:

a) 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 <sub>4</sub>	$2 H_2S$	$\Rightarrow$	$CS_2$	4 H <sub>2</sub>	
Cantidad inicial	$n_0$	2,00	1,00		0,0	0,0	mol
Cantidad que reacciona o se forma	$n_{ m r}$	x	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:

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

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

De la presión total podemos deducir:

$$n_{\rm e} = \frac{p_{\rm e} \cdot V}{R \cdot T} = \frac{0.850 \text{ atm} \cdot V}{0.082 \text{ atm} \cdot \text{dm}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 1000 \text{ K}} = 0.0104 \cdot V \text{ mol}$$
$$3.00 + 2 x = 0.104 \cdot V$$

Del sistema de dos ecuaciones con dos incógnitas,

$$\begin{array}{c}
4 x = 0.00244 \cdot V \\
3.00 + 2 x = 0.0104 \cdot V
\end{array}$$

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

$$\frac{3,00+2x}{4x} = \frac{0,0104 \cdot V}{0,00244 \cdot V} = 4,25$$
$$3,00+2 \ x = 17,0 \ x$$
$$x = 0,200 \ \text{mol}$$
$$V = 328 \ \text{dm}^3$$

Las cantidades de las substancias en el equilibrio son:

$$n_{\rm e}({\rm CH_4}) = 2,00 - x = 2,00 - 0,200 = 1,80 \; {\rm mol} \; {\rm CH_4}$$
  
 $n_{\rm e}({\rm H_2S}) = 1,00 - 2 \; x = 1,00 - 2 \cdot 0,200 = 0,60 \; {\rm mol} \; {\rm H_2S}$   
 $n_{\rm e}({\rm CS_2}) = x = 0,200 \; {\rm mol} \; {\rm CS_2}$   
 $n_{\rm e}({\rm H_2}) = 4 \cdot x = 0,800 \; {\rm mol} \; {\rm H_2}$ 

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:

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

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

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

Datos Cifras significativas: 3

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

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  $n_{\rm e}({\rm X})$ 

**Ecuaciones** 

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

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

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 <sub>2</sub>	
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	$n_{\mathrm{e}}$	$n_0 - x$		2 x	x	mol

En el equilibrio a presión total es la suma de las presiones parciales de los gases  $Hg y O_2$ . La presión del Hg es el doble que la presión de  $O_2$ . 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

$$K_p = p_e^2(\text{Hg}) \cdot p_e(O_2) = 0.123^2 \cdot 0.0617 = 9.38 \cdot 10^{-4}$$
 (presiones en atm)

La constante de equilibrio en función de las concentraciones es

$$K_{c} = [Hg]_{e}^{2} \cdot [O_{2}]_{e} = \left(\frac{p_{e}(Hg)}{R \cdot T}\right)^{2} \cdot \frac{p_{e}(O_{2})}{R \cdot T} = \frac{K_{c}}{(R \cdot T)^{3}} = \frac{9,38 \cdot 10^{-4}}{(0,082 \cdot 653)^{3}} = 6,1 \cdot 10^{-9} \text{ (concentraciones en mol/dm}^{3})$$

### • 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; [H<sub>2</sub>O] = 0,309; [CO<sub>2</sub>] = 0,691; [H<sub>2</sub>] = 0,691 mol/dm<sup>3</sup>; b)  $K_p = 5,00$ .

Datos Cifras significativas: 2

Constante de equilibrio  $K_c = 5.0$ 

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

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

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

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

Incógnitas

Concentraciones en el equilibrio [H<sub>2</sub>]<sub>e</sub>, [CO<sub>2</sub>]<sub>e</sub>, [H<sub>2</sub>O]<sub>e</sub>, [CO]<sub>e</sub>

Constante de equilibrio en función de las presiones

**Ecuaciones** 

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

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

#### Solución:

a) Las concentraciones iniciales son:

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

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

		CO	H <sub>2</sub> O	=	$CO_2$	$H_2$	
Concentración inicial	[X] <sub>0</sub>	1,0	1,0		0	0	mol/dm³
Concentración que reacciona o se forma	[X] <sub>r</sub>	x	x	$\rightarrow$	x	x	mol/dm³
Concentración en el equilibrio	[X] <sub>eb</sub>	1,0-x	1,0 - x		x	x	mol/dm³

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

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

Resolviendo la ecuación de segundo grado da dos soluciones.

$$\frac{x}{(1,0-x)} = \pm\sqrt{5,0} = \pm2,2$$

$$x = \pm2,2 \ (1,0-x)$$

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

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

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:

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

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**

Gas: volumen

temperatura

Cantidad inicial de tetraóxido de dinitrógeno

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

Constante de los gases ideales

# Incógnitas

Concentraciones de los dos gases en el equilibrio

Presión parcial de cada gas y presión total en el equilibrio

#### **Ecuaciones**

Ley de Dalton de las presiones parciales

Concentración de la substancia X

Grado de disociación

Ecuación de estado de los gases ideales

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

### Cifras significativas: 3

 $V = 10.0 \text{ dm}^3$ 

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

 $n_0(N_2O_4) = 2,00 \text{ mol } N_2O_4$ 

 $K_c = 1,06$ 

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

 $[N_2O_4]_e, [NO_2]_e$ 

 $p_{\rm e}({\rm N}_2{\rm O}_4), p_{\rm e}({\rm NO}_2), p_{\rm et}$ 

 $p_{\rm t} = \sum p_i$ 

[X] = n(X) / V

 $\alpha = \frac{n_{\rm d}}{n_{\rm 0}}$ 

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

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

#### Solución:

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 <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$\rightleftharpoons$	2 NO <sub>2</sub>	
Presión inicial	$p_0$	5,30		0	atm
Presión que reacciona o se forma	$p_{\mathrm{r}}$	x		2 x	atm
Presión en el equilibrio	$p_{\mathrm{e}}$	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:

$$p_e(NO_2) = 2 \ x = 2,12 \ atm$$
  
 $p_e(N_2O_4) = 5,30 - x = 5,30 - 1,06 = 4,24 \ atm$ 

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:

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

$$[NO_2]_e = \frac{2,12 \text{ atm}}{0,082 \cdot \text{atm} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 323 \text{ K}} = 0,0800 \text{ mol/dm}^3$$

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

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<sub>2</sub>] = [Br<sub>2</sub>] =  $4.63 \cdot 10^{-5}$  mol/dm<sup>3</sup>; [IBr] =  $5.07 \cdot 10^{-4}$  mol/dm<sup>3</sup>; b)  $p(I_2) = p(Br_2) = 163$  Pa = 0.00161 atm;  $p(IBr) = 1.79 \cdot 10^3$  Pa = 0.0176 atm;  $K_p = 120$ .

Datos Cifras significativas: 3

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

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

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  $[I_2]_e$ ,  $[Br_2]_e$ ,  $[Br]_e$ Presión parcial de cada gas en el equilibrio  $p(I_2)$ ,  $p(Br_2)$ , p(Br)

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

# Solución:

a) La ecuación 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 <sub>2</sub>	$\rightleftharpoons$	2 IBr	
Cantidad inicial	$n_0$	0,00150	0,00150		0	mol
Cantidad que reacciona o se forma	$n_{\mathrm{r}}$	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:

$$K_{c} = \frac{[\operatorname{IBr}]_{e}^{2}}{[\operatorname{I}_{2}]_{e} \cdot [\operatorname{Br}_{2}]_{e}}$$

La concentración en mol·dm<sup>-3</sup> se obtiene dividiendo la cantidad entre el volumen (en dm<sup>3</sup>):

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

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

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

Las cantidades en el equilibrio serán:

$$n_{\rm e}({\rm IBr}) = 2~x = 0,00254~{
m mol~IBr}$$
 
$$n_{\rm e}({\rm Br}_2) = n_{\rm e}({\rm I}_2) = 0,00150 - x = 2,3\cdot 10^{-4}~{
m mol}$$

Las concentraciones serían:

$$[IBr]_e = \frac{0,00254 \text{ mol } IBr}{5.00 \text{ dm}^3} = 5,07 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$$

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

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

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

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

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

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

$$p(\text{Br}_{2}) = p(\text{I}_{2}) = 160 \text{ Pa} \cdot \frac{0,082 \text{ atm} \cdot \text{dm}^{3} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}}{8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}} \cdot \frac{\text{J}}{\text{Pa} \cdot \text{m}^{3}} \cdot \frac{1 \text{ m}^{3}}{10^{3} \text{ dm}^{3}} = 0,0016 \text{ atm}$$

La constante de equilibrio en función de las presiones será:

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

- 4. Se introduce fosgeno (COCl<sub>2</sub>) en un recipiente vacío de 2 dm³ de volumen a una presión de 0,82 atm y una temperatura de 227 °C, produciéndose su descomposición segundo el equilibrio:
  - $COCl_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + Cl_2(g)$ . Sabiendo que en estas condiciones el valor de  $K_p$  es 0,189; calcula: a) La concentración de todas las especies presentes en el equilibrio.
  - b) La presión parcial de cada una de las especies presentes en el equilibrio.

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

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

# Datos Cifras significativas: 3

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

temperatura T = 227 °C = 500 K

Presión inicial de fosgeno  $p_0(COCl_2) = 0,820 \text{ atm } COCl_2$ 

Constante de equilibrio (en función de las presiones en atm)  $K_p = 0,189$ 

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

Incógnitas

Concentración de cada una de las especies en el equilibrio [COCl<sub>2</sub>]<sub>e</sub>, [CO]<sub>e</sub>, [Cl<sub>2</sub>]<sub>e</sub>

#### Incógnitas

Presión parcial de cada una de las especies en el equilibrio

 $p_{\rm e}({\rm COCl_2}), p_{\rm e}({\rm CO}), p_{\rm e}({\rm Cl_2})$ 

#### **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

$$p_{\rm t} = \sum p_i$$

 $\lceil X \rceil = n(X) / V$ 

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

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

#### 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 <sub>2</sub>	#	СО	Cl <sub>2</sub>	
Presión inicial	$p_0$	0,820		0	0	atm
Presión que reacciona o se forma	$p_{\mathrm{r}}$	x	$\rightarrow$	x	x	atm
Presión en el equilibrio	$p_{\mathrm{e}}$	0,820 - x		x	x	atm

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

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

$$0.189 = \frac{x \cdot x}{0.820 - x}$$

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

$$x = 0.310$$
 atm

Se calculan primero las presiones parciales en el equilibrio:

$$p_{\rm e}({\rm CO}) = p_{\rm e}({\rm Cl}_2) = x = 0.310 \text{ atm}$$

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

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:

$$[CO]_e = [Cl_2]_e = \frac{p(Cl_2)}{R \cdot T} = \frac{0.310 \text{ atm}}{0.082 \text{ atm} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 500 \text{ K}} = 0.00756 \text{ mol/dm}^3$$

$$[COCl_2]_e = \frac{p(COCl_2)}{R \cdot T} = \frac{0.510 \text{ atm}}{0.082 \text{ atm} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 500 \text{ K}} = 0.0124 \text{ mol/dm}^3$$

### ♦ CUESTIONES

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

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

#### Solución:

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

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

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

a) Si se añade hidrógeno, para que  $K_c$  permanezca constante, o bien deberá aumentar el numerador  $n_{\rm e}({\rm NH_3})$ , o disminuir la cantidad de nitrógeno en el denominador  $n_{\rm e}({\rm N_2})$ . El equilibrio se desplazará (hacia la derecha) hasta alcanzar un nuevo estado de equilibrio en el que habrá más  ${\rm NH_3}$  y menos  ${\rm N_2}$ .

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

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

#### Solución:

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

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

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

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

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

$$K_2 < K_1$$

La constante disminuye al aumentar la temperatura.

#### **ACLARACIONES**

Los datos de los enunciados de los problemas no suelen tener un número adecuado de cifras significativas. Por eso he supuesto que los datos tienen un número de cifras significativas razonables, casi siempre tres cifras significativas. Menos cifras darían resultados, en ciertos casos, con amplio margen de incertidumbre. Así que cuando tomo un dato como V = 1 dm³ y lo reescribo como:

Cifras significativas: 3

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

lo que quiero indicar es que supongo que el dato original tiene tres cifras significativas (no que las tenga en realidad) para poder realizar los cálculos con un margen de incertidumbre más pequeño que el que tendría si lo tomara tal como lo dan. (1 dm³ tiene una sola cifra significativa, y una incertidumbre relativa del ¡100 %! Como las incertidumbres se acumulan a lo largo del cálculo, la incertidumbre final sería inadmisible. Entonces, ¿para qué realizar los cálculos? Con una estimación sería suficiente).

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

Respuestas y composición de Alfonso J. Barbadillo Marán.

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

Algunas ecuaciones y las fórmulas orgánicas se construyeron con la extensión  $\underline{\text{CLC09}}$  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 <u>recomendaciones</u> del Centro Español de Metrología (CEM)

Se consultó el chat de BING y se usaron algunas respuestas en las cuestiones.

Actualizado: 17/08/23

# Sumario

EQUILIBRIO QUÍMICO EN FASE GAS	
PROBLEMAS	
Con la constante como dato	
CUESTIONES.	
	21
Indice de pruebas A.B.A.U.	
2017	
1. (ord.)	4
2. (extr.)	7
2018	
1. (ord.)	9
2. (extr.)	13
2019	
1. (ord.)	
2. (extr.)	
2020	
1. (ord.)	
2. (extr.)	
2021	
1. (ord.)	
2. (extr.)	
2022	
1. (ord.)	
2. (extr.)	
2023	
1. (ord.)	
2. (extr.)	
4. (CALL.)	13