



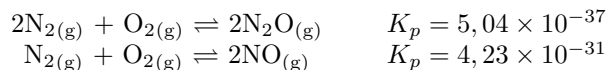
Equilibrio Químico

Guía de Problemas N°12

Constantes de equilibrio

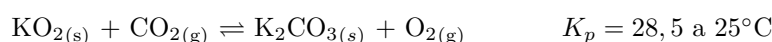
Silberberg 17.1, 17.2, 17.3 - Chang 14.1, 14.2

1. Dadas las reacciones:



¿Cuál será el K_p para la reacción: $2\text{N}_2\text{O}_{(\text{g})} + \text{O}_{2(\text{g})} \rightleftharpoons 4\text{NO}_{(\text{g})}$?

- a) $3,55 \times 10^{-25}$
 - b) $2,13 \times 10^{-67}$
 - c) $1,19 \times 10^{-6}$
 - d) $8,39 \times 10^5$
 - e) No se puede determinar
2. La siguiente reacción se utiliza en algunos dispositivos para respirar como fuente de $\text{O}_{2(\text{g})}$.



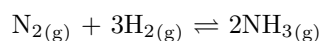
Suponga que añade una muestra de $\text{CO}_{2(\text{g})}$ a un matraz conteniendo $\text{KO}_{2(\text{s})}$ en el que se ha hecho previamente el vacío y que se establece el equilibrio. Si la presión parcial de equilibrio del $\text{CO}_{2(\text{g})}$ resulta ser 0,0721 atm, ¿cuáles serán la presión parcial del $\text{O}_{2(\text{g})}$ y la presión total del gas en el equilibrio?

- a) 0,176 atm O_2 y 0,248 atm total
- b) 0,424 atm O_2 y 0,496 atm total
- c) 0,529 atm O_2 y 0,601 atm total
- d) 0,608 atm O_2 y 0,680 atm total
- e) 0,721 atm O_2 y 0,793 atm total

Problemas de equilibrio químico

Silberberg 17.4, 17.5 - Chang 14.4

3. A una temperatura de 473°C , la reacción:



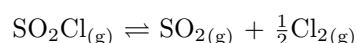
tiene una constante de equilibrio $K_p = 1,736 \times 10^{-4}$. En un reactor de 2 L se introducen 0,06 moles de N_2 , 0,18 moles de H_2 y 0,08 moles de NH_3 .

- 1. Halle el cociente de reacción y analice el sistema.
 - 2. Calcule las concentraciones de las especies en el equilibrio.
 - 3. Calcule la presión total del sistema en el equilibrio.
4. La reacción de descomposición del trióxido de azufre gaseoso (SO_3) en dióxido de azufre gaseoso (SO_2) y oxígeno molecular se describe como:



En un recipiente se introduce una masa de trióxido de azufre a una determinada temperatura, donde la constante para el equilibrio tiene el valor $K_p = 0,29$. Si en el equilibrio la razón entre el número de moles de SO_3 y O_2 es 0,9, calcular la presión total del sistema.

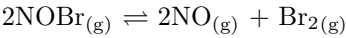
- a) 0,23 atm
 - b) 0,31 atm
 - c) 1,00 atm
 - d) 0,90 atm
 - e) 0,69 atm
5. En un reactor cerrado de volumen constante, se colocan inicialmente 0,5 moles de SO_2Cl a la temperatura de 100°C . El equilibrio es:



y la constante de equilibrio para la reacción a dicha temperatura toma el valor $K_p = 0,2$. ¿Cuál debe ser el volumen del reactor para tener un grado de disociación del 50 %, una vez alcanzado el equilibrio?

- a) 0,01 L
- b) 9,78 L
- c) 19,15 L
- d) 54,15 L
- e) 95,74 L

6. Considere el equilibrio:



Si el bromuro de nitrosilo, NOBr, se disocia en 34 % a 25°C y la presión total en el equilibrio es 0,25 atm, los valores de K_p y K_c para la disociación a esta temperatura son, respectivamente:

- a) $3,86 \times 10^{-2}$; $9,3 \times 10^{-3}$
- b) 0,34; $3,9 \times 10^{-4}$
- c) $9,6 \times 10^{-3}$; $3,9 \times 10^{-4}$
- d) $9,8 \times 10^{-2}$; $4,7 \times 10^{-3}$
- e) $9,6 \times 10^{-3}$; $4,7 \times 10^{-3}$

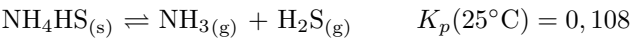
7. A 80°C, $K_p = 5,42 \times 10^{-2}$ en la siguiente reacción:



Si usted dispone de un matraz de 0,5 L, ¿cuál es la masa mínima de PH_3BCl_3 que se debe colocar en el matraz para alcanzar el equilibrio?

- a) 0,233 g
- b) 0,608 g
- c) 0,352 g
- d) 0,151 g
- e) 0,040 g

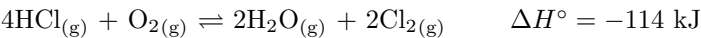
8. Se introduce una muestra de 1 g de NH_4HS en un matraz de 2,58 L que contiene 0,1 moles de NH_3 . ¿Cuál será la presión total del gas cuando se alcance el equilibrio a 25°C? Calcular el número de moles de amoníaco NH_3 que tendría que añadirse al matraz para reducir la descomposición del sólido a 1 %.



- a) 30,778 atm; 0,022 mol
- b) 15,410 atm; 0,831 mol
- c) 7,750 atm; 0,020 mol
- d) 3,858 atm; 1,154 mol
- e) 1,154 atm; 6,136 mol

Principio de Le Châtelier
Silberberg 17.6 - Chang 14.5

9. El proceso *Deacon* permite obtener gas cloro a partir de cloruro de hidrógeno y se utiliza cuando se dispone de HCl como subproducto de otros procesos químicos.



Se deja que una mezcla de HCl, O_2 , H_2O y Cl_2 alcance el equilibrio a 400°C. ¿Cuál de las siguientes operaciones aumentará la cantidad de $\text{Cl}_{2(g)}$ en el equilibrio?

- I) Añadir a la mezcla $\text{O}_{2(g)}$ a volumen constante.
- II) Extraer $\text{HCl}_{(g)}$ de la mezcla a volumen constante.
- III) Transferir la mezcla a un recipiente con el doble de volumen.
- IV) Añadir un catalizador a la mezcla de reacción.
- V) Elevar la temperatura a 500°C.

- a) Sólo I
- b) Sólo II
- c) III y IV
- d) III, IV y V
- e) I y V

10. Considere las reacciones siguientes. ¿En qué caso(s) la(s) reacción(es) se desplazará(n) hacia la izquierda al aumentar la temperatura y disminuir la presión simultáneamente?

- | | | |
|----|---|--------------------------------------|
| 1) | $\text{CO}_{(g)} + 3\text{H}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{CH}_{4(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)}$ | $\Delta H^\circ = -206,2 \text{ kJ}$ |
| 2) | $\text{CO}_{2(g)} + \text{C}_{(s)} \rightleftharpoons 2\text{CO}_{(g)}$ | $\Delta H^\circ = 172,5 \text{ kJ}$ |
| 3) | $\text{H}_{2(g)} + \text{I}_{2(g)} \rightleftharpoons 2\text{HI}_{(g)}$ | $\Delta H^\circ = -9,4 \text{ kJ}$ |
| 4) | $\text{O}_{2(g)} \rightleftharpoons 2\text{O}_{3(g)}$ | $\Delta H^\circ = 285 \text{ kJ}$ |
| 5) | $\text{H}_2\text{O}_{(g)} \rightleftharpoons 2\text{H}_{2(g)} + \text{O}_{2(g)}$ | $\Delta H^\circ = 484,6 \text{ kJ}$ |

- a) 2 y 5
- b) 2, 4 y 5
- c) 1, 2 y 5
- d) 1 y 3
- e) Sólo 1

Soluciones

1. a) $3,55 \times 10^{-25}$

Comparamos la expresión de K_p pedida con las de las otras reacciones cambiando direcciones y coeficientes para dejarla en función de las constantes proporcionadas. Para la primera y segunda reacción, denotamos $K_{p1} = 5,04 \times 10^{-37}$ y $K_{p2} = 4,23 \times 10^{-31}$ respectivamente.

$$K_p = \frac{P_{\text{NO}}^4}{P_{\text{N}_2\text{O}}^2 \cdot P_{\text{O}_2}} = \left(\frac{P_{\text{NO}}^2}{P_{\text{N}_2} \cdot P_{\text{O}_2}} \right)^2 \cdot \left(\frac{P_{\text{N}_2}^2 \cdot P_{\text{O}_2}}{P_{\text{N}_2\text{O}}^2} \right)$$

$$K_p = \frac{K_{p2}^2}{K_{p1}} = \frac{(4,23 \times 10^{-31})^2}{5,04 \times 10^{-37}} = 3,55 \times 10^{-25}$$

2. c) 0,529 atm O_2 y 0,601 atm total

Balanceamos la ecuación: $4\text{KO}_2(\text{s}) + 2\text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{K}_2\text{CO}_3(\text{s}) + 3\text{O}_2(\text{g})$ y de la expresión de K_p despejamos la presión parcial del O_2 en el equilibrio.

$$K_p = \frac{P_{\text{O}_2}^3}{P_{\text{CO}_2}^2} \Rightarrow P_{\text{O}_2} = \sqrt[3]{P_{\text{CO}_2}^2 \cdot K_p} = 0,529 \text{ atm}$$

Aplicamos la ley de Dalton de las presiones parciales (o la ley de gases ideales) que establece que la presión total de un gas corresponde a la suma de sus presiones parciales. ($P_T = \sum_i P_i$)

$$n_T = \sum_i n_i \Rightarrow \frac{P_T}{RT} = \sum_i \frac{P_i}{RT}$$

$$P_T = P_{\text{CO}_2} + P_{\text{O}_2} = 0,0721 \text{ atm} + 0,529 \text{ atm} = 0,601 \text{ atm}$$

3. Calculamos K_c , y determinamos las concentraciones iniciales.

$$K_c = K_p(RT)^{-\Delta n} = 1,736 \times 10^{-4} \cdot (0,082 \cdot 746,15)^2 = 0,65$$

$$[\text{N}_2] = 0,06 \text{ mol/2 L} = 0,03 \text{ M} \quad [\text{H}_2] = 0,18 \text{ mol/2 L} = 0,09 \text{ M} \quad [\text{NH}_3] = 0,08 \text{ mol/2 L} = 0,04 \text{ M}$$

1. Debemos saber en qué dirección procederá la reacción. Calculamos Q_c :

$$Q_c = \frac{(0,04)^2}{0,03 \cdot (0,09)^3} = 73,1596 \Rightarrow Q_c > K_c$$

Entonces los productos deben transformarse en reactivos, por lo tanto para alcanzar el equilibrio, el sistema procederá hacia la izquierda.

2. Hacemos el cálculo de concentraciones:

	$\text{N}_2(\text{g})$	+	$3\text{H}_2(\text{g})$	\rightleftharpoons	$2\text{NH}_3(\text{g})$
$M_{t=0}$	0,03		0,09		0,04
$M_{t=eq}$	$0,03 + x$		$0,09 + 3x$		$0,04 - 2x$

$$\frac{(0,04 - 2x)^2}{(0,03 + x) \cdot (0,09 + 3x)^3} = 0,65$$

$$\frac{(0,04 - 2x)^2}{27 \cdot (0,03 + x)^4} = 0,65$$

$$\frac{0,04 - 2x}{(0,03 + x)^2} = \sqrt{17,55} = 4,1893$$

$$4,1893x^2 + 2,2514x - 0,0362 = 0$$

Descartamos la solución negativa, pues el sistema procede hacia la izquierda.

$$x_{(+)} = \frac{-2,2514 + \sqrt{2,2514^2 + 4(4,1893)(0,0362)}}{2(4,1893)} = 0,016 \text{ M}$$

Por lo tanto, las concentraciones en el equilibrio serán:

$$[\text{N}_2]_{eq} = 0,03 + x = 0,03 + 0,016 = 0,046 \text{ M}$$

$$[\text{H}_2]_{eq} = 0,09 + 3x = 0,09 + 3(0,016) = 0,138 \text{ M}$$

$$[\text{NH}_3]_{eq} = 0,04 - 2x = 0,04 - 2(0,016) = 0,008 \text{ M}$$

3. Para calcular la presión total, usamos la ley de gases ideales: $P_TV = n_T RT$.

$$P_T = \sum_i \frac{n_i}{V} RT \Rightarrow P_T = \sum_i [i] RT$$

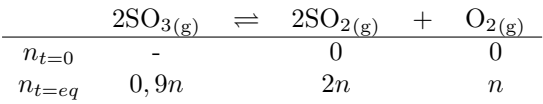
Corresponde a la suma de las concentraciones en el equilibrio, multiplicadas por RT . La temperatura es $T = 473 + 273,15 \text{ K} = 746,15 \text{ K}$.

$$P_T = (0,046 + 0,138 + 0,008) \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 0,082 \frac{\text{atm L}}{\text{mol K}} \cdot 746,15 \text{ K}$$

$$P_T = 11,747 \text{ atm}$$

4. a) 0,23 atm

Inicialmente, se tiene cierta cantidad de SO_3 , y dado que no hay productos, en el equilibrio estos se encuentran a razón de 2:1. Del enunciado sabemos que $n_{\text{SO}_3}/n_{\text{O}_2} = 0,9$. Luego construimos la tabla de reacción:



Planteamos la ecuación de equilibrio de K_p usando para cada componente $P_A V = n_A RT$.

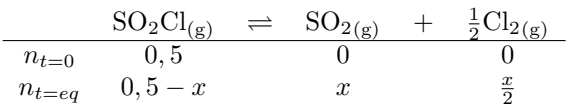
$$\frac{(2n)^2 \cdot n}{(0,9n)^2} \left(\frac{RT}{V} \right)^{2+1-2} = 0,29$$
$$\frac{4n}{0,81} = 0,29 \left(\frac{V}{RT} \right) \Rightarrow n = \frac{0,29 \cdot 0,81}{4} \left(\frac{V}{RT} \right)$$

Luego, la presión total viene dada por $P_T V = n_T RT$, donde los moles totales son: $n_T = 0,9n + 2n + n = 3,9n$ y reemplazamos n en función de los parámetros R , T y V .

$$P_T = 3,9 \cdot \frac{0,29 \cdot 0,81}{2} \left(\frac{V}{RT} \right) \left(\frac{RT}{V} \right) = \frac{3,9 \cdot 0,29 \cdot 0,81}{4}$$
$$P_T = 0,23 \text{ atm}$$

5. e) 95,74 L

Dado que no conocemos el volumen del reactor, trabajamos la tabla de reacción en moles.

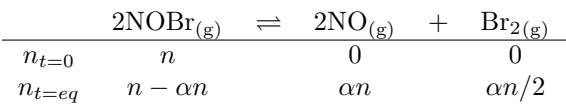


Imponemos un grado de disociación $\alpha = 0,5$. Lo que reacciona de SO_2Cl (x) es el 50 % de la cantidad inicial para alcanzar el equilibrio: $x = \alpha \cdot 0,5 = 0,5 \cdot 0,5 = 0,25$. Luego, las presiones parciales de cada especie quedan en función de los moles de acuerdo con: $P_A = n_A RT/V$.

$$\frac{P_{\text{SO}_2} \sqrt{P_{\text{Cl}_2}}}{P_{\text{SO}_2\text{Cl}}} = K_p \Rightarrow \frac{0,25\sqrt{0,125}}{0,25} \left(\frac{RT}{V} \right)^{1+\frac{1}{2}-1} = 0,2$$
$$\sqrt{\frac{0,125RT}{V}} = 0,2 \Rightarrow V = \frac{0,125RT}{(0,2)^2}$$
$$V = \frac{0,125 \cdot 0,082 \cdot (100 + 273,15)}{(0,2)^2} = 95,62 \text{ L}$$

6. c) $9,6 \times 10^{-3}$; $3,9 \times 10^{-4}$

Planteamos la reacción en equilibrio. Tomamos una base de n moles iniciales de NOBr , de los cuales se descomponen αn moles en productos, donde $\alpha = 0,34$. La tabla de reacción sería:



Conociendo la cantidad de moles en el equilibrio podemos determinar las presiones parciales mediante la ley de Dalton que establece que para el compuesto A su presión parcial P_A será función de la presión total P_T según su fracción molar X_A : (por la ley de gases ideales)

$$P_A = X_A P_T = \frac{n_A}{n_T} P_T = \frac{n_A}{\sum_i n_i} P_T$$

En este caso el número de moles totales es: $n_T = n - \alpha n + \alpha n + \alpha n/2 = n(1 + \alpha/2)$. Luego las presiones parciales serán:

$$P_{\text{NOBr}} = \frac{n(1 - \alpha)}{n(1 + \alpha/2)} P_T = \frac{1 - 0,34}{1 + 0,17} \cdot 0,25 = 0,141 \text{ atm}$$
$$P_{\text{NO}} = \frac{\alpha n}{n(1 + \alpha/2)} P_T = \frac{0,34}{1 + 0,17} \cdot 0,25 = 0,073 \text{ atm}$$
$$P_{\text{Br}_2} = P_T - P_{\text{NOBr}} - P_{\text{NO}} = 0,036 \text{ atm}$$

De aquí concluimos que:

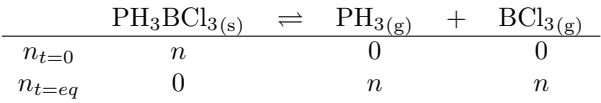
$$K_p = \frac{P_{\text{NO}}^2 \cdot P_{\text{Br}_2}}{P_{\text{NOBr}}^2} = \frac{(0,073)^2 \cdot 0,036}{(0,141)^2} = 9,6 \times 10^{-3}$$

Finalmente calculamos K_c a partir de K_p y los datos del enunciado:

$$K_c = K_p (RT)^{-\Delta n} = 9,6 \times 10^{-3} (0,082 \times 298,15)^{-1} = 3,9 \times 10^{-4}$$

7. b) 0,608 g

Trabajamos la tabla de reacción en moles. Sean n son los moles iniciales de $\text{PH}_3\text{BCl}_{3(\text{s})}$, como nos piden encontrar la masa mínima necesaria para alcanzar el equilibrio, imponemos que se consume todo el reactivo y las presiones parciales de los productos satisfacen la relación de K_p .



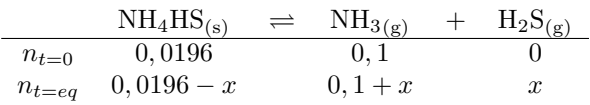
$$P_{\text{PH}_3} \cdot P_{\text{BCl}_3} = K_p$$

Considerando a los gases como ideales, tenemos que la presión parcial del gas A cumple que: $P_A V = n_A RT$.

$$\left(\frac{n_{\text{PH}_3} RT}{V}\right) \cdot \left(\frac{n_{\text{BCl}_3} RT}{V}\right) = K_p \Rightarrow \left(\frac{n RT}{V}\right)^2 = K_p$$
$$n = \frac{V \sqrt{K_p}}{RT} = \frac{0,5 \text{ L} \cdot \sqrt{5,42 \times 10^{-2}}}{0,082 \text{ atm L/mol K} \cdot 353,15 \text{ K}} = 4,02 \times 10^{-3} \text{ mol}$$
$$\Rightarrow m_{\text{PH}_3\text{BCl}_3} = 4,02 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot 151,28 \text{ g/mol} = 0,608 \text{ g}$$

8. e) 1,154 atm; 6,136 mol

La tabla de reacción es la siguiente. Los moles iniciales de NH_4HS son: $n = 1 \text{ g}/51 \text{ g/mol} = 0,0196 \text{ mol}$.



$$P_{\text{NH}_3} \cdot P_{\text{H}_2\text{S}} = K_p$$

Considerando a los gases como ideales, tenemos que la presión parcial del gas A cumple que: $P_A V = n_A RT$.

$$\left(\frac{n_{\text{NH}_3} RT}{V}\right) \cdot \left(\frac{n_{\text{H}_2\text{S}} RT}{V}\right) = K_p \Rightarrow n_{\text{NH}_3} \cdot n_{\text{H}_2\text{S}} = K_p \left(\frac{V}{RT}\right)^2$$
$$(0,1 + x)x = K_p \left(\frac{V}{RT}\right)^2 = 0,108 \cdot \left(\frac{2,58}{0,082 \cdot 298,15}\right)^2 = 1,203 \times 10^{-3}$$
$$x^2 + 0,1x - 1,203 \times 10^{-3} = 0$$

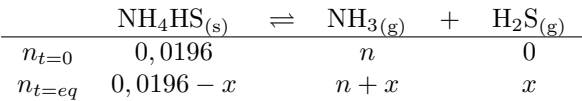
Tomamos la solución positiva, pues los moles no pueden ser negativos.

$$x_{(+)} = \frac{-0,1 + \sqrt{0,1^2 + 4(1,203 \times 10^{-3})}}{2} = 0,0109 \text{ mol}$$

Luego, la presión total del gas se calcula usando $P_T V = n_T RT$, donde los moles totales son $n_T = 0,1 + 2x$.

$$P_T = \frac{n_T RT}{V} = \frac{(0,1 + 2 \cdot 0,0109) \cdot 0,082 \cdot 298,15}{2,58} = 1,154 \text{ atm}$$

El grado de disociación en estas condiciones es: $\alpha = 0,0109/0,0196 = 55,61\%$. Debemos encontrar los moles de amoníaco (n) que se deben tener inicialmente para que $\alpha = 1\%$.



Imponemos $x = \alpha \cdot 0,0196 = 0,01 \cdot 0,0196 = 1,96 \times 10^{-4}$. Como el grado de disociación es muy bajo, supondremos que $n + x \approx n$. Con esto, los moles de amoníaco requeridos son:

$$(n + x)x \left(\frac{RT}{V}\right)^2 = K_p \Rightarrow n = \frac{K_p}{x} \left(\frac{V}{RT}\right)^2$$
$$n = \frac{0,108}{1,96 \times 10^{-4}} \left(\frac{2,58}{0,082 \cdot 298,15}\right)^2 = 6,136 \text{ mol}$$

9. a) Sólo I

En todos los casos, excepto V los valores de K_c y K_p no se modifican, pues sólo dependen de la temperatura. Aplicamos el principio de Le-Châtelier.

$$K_c = \frac{[\text{H}_2\text{O}]^2 \cdot [\text{Cl}_2]^2}{[\text{HCl}]^4 \cdot [\text{O}_2]}$$
$$K_p = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}^2 \cdot P_{\text{Cl}_2}^2}{P_{\text{HCl}}^4 \cdot P_{\text{O}_2}} = \frac{\left(\frac{n_{\text{H}_2\text{O}} RT}{V}\right)^2 \cdot \left(\frac{n_{\text{Cl}_2} RT}{V}\right)^2}{\left(\frac{n_{\text{HCl}} RT}{V}\right)^4 \cdot \left(\frac{n_{\text{O}_2} RT}{V}\right)} = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}^2 \cdot n_{\text{Cl}_2}^2}{n_{\text{HCl}}^2 \cdot \left(\frac{n_{\text{O}_2} RT}{V}\right)}$$

I) Correcto. Si se adiciona O_2 , el sistema en equilibrio responderá compensando el aumento de O_2 desplazando la reacción hacia la derecha.

II) Falso. Si se retira HCl , el sistema en equilibrio responderá compensando la disminución de HCl desplazando la reacción hacia la izquierda.

II) Falso. Si se aumenta el volumen (o se disminuye la presión) el sistema en equilibrio desplazará la reacción hacia el mayor número de moles gaseosos por la relación de K_p con el volumen.

IV) Falso. El catalizador sólo permite al sistema alcanzar más rápido el equilibrio, no lo modifica si ya se encuentra en ese estado.

V) Falso. El aumento de temperatura favorece a la reacción endotérmica, como la reacción directa tiene $\Delta H^\circ < 0$, es exotérmica y se puede considerar el calor como un producto, análogo al efecto de las concentraciones.

10. **d)** 1 y 3

El aumento de temperatura favorece a las reacciones endotérmicas, por lo que toda reacción que tenga $\Delta H^\circ < 0$ se desplazará a hacia la izquierda al aumentar la temperatura. Con esto, analizamos las reacciones 1 y 3. Si se disminuye la presión, el sistema en equilibrio desplazará la reacción hacia el mayor número de moles gaseosos, por lo que la reacción 1 se desplazará hacia la izquierda y en la reacción 2 no se altera el equilibrio con los cambios de presión.

Diego Bravo Riquelme
Dudas: Foro U-Cursos
diego.br.iq@gmail.com