

## EQUILIBRIO QUÍMICO EN FASE GAS

### ◊ PROBLEMAS

#### ● Con datos del equilibrio

1. A 670 K, un recipiente de 2 dm<sup>3</sup> contiene una mezcla gaseosa en equilibrio de 0,003 moles de hidrógeno, 0,003 moles de yodo y 0,024 moles de yoduro de hidrógeno, según la reacción:  
 $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{HI}(\text{g})$ . En estas condiciones, calcula:  
 a) El valor de  $K_c$  y  $K_p$ .  
 b) La presión total en el recipiente y las presiones parciales de los gases en la mezcla.  
 Datos:  $R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{dm}^3\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; 1 atm = 101,3 kPa (P.A.U. sep. 10)  
 Rta.: a)  $K_p = K_c = 64$ ; b)  $p_t = 83,5 \text{ kPa}$ ;  $p(\text{H}_2) = p(\text{I}_2) = 8,4 \text{ kPa}$ ;  $p(\text{HI}) = 66,8 \text{ kPa}$ .

#### Datos

Gas: Volumen

Temperatura

Cantidad en el equilibrio de I<sub>2</sub>

Cantidad en el equilibrio de H<sub>2</sub>

Cantidad en el equilibrio de HI

Constante de los gases ideales

#### Cifras significativas: 3

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

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

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

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

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

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

#### Incógnitas

Constante del equilibrio  $K_c$

$K_c$

Constante del equilibrio  $K_p$

$K_p$

Presión total

$p_t$

Presiones parciales del H<sub>2</sub>, I<sub>2</sub> e HI

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

#### Ecuaciones

Ecuación de estado de los gases ideales

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

Concentración de la sustancia X

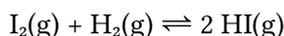
$$[\text{X}] = n(\text{X}) / V$$

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

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

#### Solución:

La ecuación química es:



La constante de equilibrio en función de las concentraciones es:

$$K_c = \frac{[\text{HI}]_e^2}{[\text{I}_2]_e [\text{H}_2]_e} = \frac{\left(\frac{0,024}{2,00}\right)^2}{\left(\frac{0,00300}{2,00}\right) \cdot \left(\frac{0,00300}{2,00}\right)} = 64,0 \quad (\text{concentraciones en mol/dm}^3)$$

Si consideramos comportamiento ideal para los gases, podemos escribir:

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

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

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

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

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

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

2. El cloro gas se puede obtener según la reacción:  $4 \text{HCl}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{Cl}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ . Se introducen 0,90 moles de HCl y 1,2 moles de  $\text{O}_2$  en un recipiente cerrado de  $10 \text{ dm}^3$  en el que previamente se hizo el vacío. Se calienta la mezcla a  $390 \text{ }^\circ\text{C}$  y, cuando se alcanza el equilibrio a esta temperatura, se observa la formación de 0,40 moles de  $\text{Cl}_2$ .

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:  $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $1 \text{ atm} = 101,3 \text{ kPa}$ . (A.B.A.U. ord. 19)

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

### Datos

Gas: Volumen

Temperatura

Cantidad inicial de HCl

Cantidad inicial de  $\text{O}_2$

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

### Cifras significativas: 3

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

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

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

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

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

### Incógnitas

Constante del equilibrio  $K_c$

Presiones parciales de cada componente

Constante del equilibrio  $K_p$

$$K_c$$

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

$$K_p$$

### Ecuaciones

Ecuación de estado de los gases ideales

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

Concentración de la sustancia X

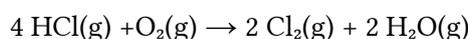
$$[\text{X}] = n(\text{X}) / V$$

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

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

### Solución:

a) De la estequiometría de la reacción:



Reaccionaron 0,800 mol de HCl y 0,200 mol de  $\text{O}_2$  y se formó la misma cantidad de  $\text{H}_2\text{O}$  que de  $\text{Cl}_2$ . Representamos en un cuadro las cantidades (moles) de cada gas en cada fase:

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

En el equilibrio habrá:

$$n_e(\text{HCl}) = 0,100 \text{ mol}; n_e(\text{O}_2) = 1,00 \text{ mol}; n_e(\text{Cl}_2) = n_e(\text{H}_2\text{O}) = 0,400 \text{ mol}$$

Las concentraciones serán:

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

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

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

La constante de equilibrio en función de las concentraciones es:

$$K_c = \frac{[\text{Cl}_2]_e^2 [\text{H}_2\text{O}]_e^2}{[\text{HCl}]_e^4 [\text{O}_2]_e} = \frac{0,0400^2 \cdot 0,0400^2}{0,0100^4 \cdot 0,100} = 2,56 \cdot 10^3 \text{ (concentraciones en mol/dm}^3\text{)}$$

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

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

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

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

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

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

3. En un recipiente de 2,0 L se introducen 2,1 moles de CO<sub>2</sub> y 1,6 moles de H<sub>2</sub> y se calienta a 1800 °C.

Una vez alcanzado el siguiente equilibrio:



se analiza la mezcla y se encuentran 0,90 moles de CO<sub>2</sub>. Calcula:

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

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

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

#### Datos

Gas: Volumen

Temperatura

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

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

#### Cifras significativas: 3

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

$$T = 1800 \text{ °C} = 2073 \text{ K}$$

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

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

**Datos**Cantidad de CO<sub>2</sub> en el equilibrio**Cifras significativas: 3**

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

**Incógnitas**

Cantidad (moles) de cada componente en el equilibrio

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

Constantes de equilibrio

$$K_c, K_p$$

**Ecuaciones**

Concentración de la sustancia X

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

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

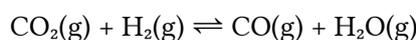
$$K_c = \frac{[C]_e^c \cdot [D]_e^d}{[A]_e^a \cdot [B]_e^b} \quad K_p = \frac{p_e^c(C) \cdot p_e^d(D)}{p_e^a(A) \cdot p_e^b(B)}$$

**Solución:**

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

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

De la estequiometría de la reacción:

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 <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	⇌	H <sub>2</sub> O	CO	
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:

$$n_e(\text{CO}_2) = 0,90 \text{ mol}; n_e(\text{H}_2) = 0,40 \text{ mol}; n_e(\text{CO}) = n_e(\text{H}_2\text{O}) = 1,20 \text{ mol}$$

Las concentraciones serán:

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

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

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

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

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

La relación entre  $K_p$  y  $K_c$  para esta reacción es

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

Por lo que

$$K_p = K_c = 4,0$$

4. En un recipiente de 10,0 dm<sup>3</sup> se introducen 0,61 moles de CO<sub>2</sub> y 0,39 moles de H<sub>2</sub> calentando hasta 1250 °C. Una vez alcanzado el equilibrio según la reacción: CO<sub>2</sub>(g) + H<sub>2</sub>(g) ⇌ CO(g) + H<sub>2</sub>O(g) se analiza la mezcla de gases, encontrándose 0,35 moles de CO<sub>2</sub>
- Calcula los moles de los demás gases en el equilibrio.
  - Calcula el valor de K<sub>c</sub> a esa temperatura.

(P.A.U. jun. 08)

**Rta.:** a) n<sub>e</sub>(CO<sub>2</sub>) = 0,35 mol; n<sub>e</sub>(H<sub>2</sub>) = 0,13 mol; n<sub>e</sub>(CO) = n<sub>e</sub>(H<sub>2</sub>O) = 0,26 mol; b) K<sub>c</sub> = 1,5.

**Datos**

Gas: Volumen

Temperatura

Cantidad inicial de CO<sub>2</sub>Cantidad inicial de H<sub>2</sub>Cantidad de CO<sub>2</sub> en el equilibrio**Incógnitas**

Cantidad (moles) de cada componente en el equilibrio

Constante de equilibrio

**Ecuaciones**

Concentración de la sustancia X

Constante del equilibrio: a A + b B ⇌ c C + d D

**Cifras significativas: 2**

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

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

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

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

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

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

$$K_c$$

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

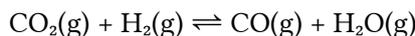
$$K_c = \frac{[C]_e^c \cdot [D]_e^d}{[A]_e^a \cdot [B]_e^b}$$

**Solución:**

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

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

De la estequiometría de la reacción:

han reaccionado 0,26 mol de H<sub>2</sub> y se han formado los mismos de CO y H<sub>2</sub>O.

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

		CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	⇌	H <sub>2</sub> O	CO	
Cantidad inicial	n <sub>0</sub>	0,61	0,39		0,0	0,0	mol
Cantidad que reacciona o se forma	n <sub>r</sub>	0,26	0,26		0,26	0,26	mol
Cantidad en el equilibrio	n <sub>e</sub>	0,35	0,13		0,26	0,26	mol

En el equilibrio habrá:

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

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

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

5. En un recipiente de 5 dm<sup>3</sup> se introducen 1,0 mol de SO<sub>2</sub> y 1,0 mol de O<sub>2</sub> y se calienta a 727 °C, produciéndose la siguiente reacción: 2 SO<sub>2</sub>(g) + O<sub>2</sub>(g) ⇌ 2 SO<sub>3</sub>(g). Una vez alcanzado el equilibrio, se analiza la mezcla encontrando que hay 0,15 moles de SO<sub>2</sub>. Calcula:
- Los gramos de SO<sub>3</sub> que se forman.
  - El valor de la constante de equilibrio K<sub>c</sub>.

(P.A.U. sep. 08)

**Rta.:** a) m(SO<sub>3</sub>) = 68 g; b) K<sub>c</sub> = 280.

**Datos**

Gas: Volumen

Temperatura

Cantidad inicial de SO<sub>2</sub>Cantidad inicial de O<sub>2</sub>Cantidad de SO<sub>2</sub> en el equilibrio

Masa molar del trióxido de azufre

**Incógnitas**Masa de SO<sub>3</sub> que se forma

Constante de equilibrio

**Ecuaciones**

Cantidad (número de moles)

Concentración de la sustancia X

Constante del equilibrio: a A + b B ⇌ c C + d D

**Cifras significativas: 3**V = 5,00 dm<sup>3</sup>

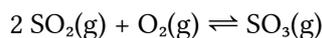
T = 727 °C = 1000 K

n<sub>0</sub>(SO<sub>2</sub>) = 1,00 mol SO<sub>2</sub>n<sub>0</sub>(O<sub>2</sub>) = 1,00 mol O<sub>2</sub>n<sub>e</sub>(SO<sub>2</sub>) = 0,150 mol SO<sub>2</sub>M(SO<sub>3</sub>) = 80,0 g/molm<sub>e</sub>(SO<sub>3</sub>)K<sub>c</sub> $n = m / M$  $[X] = n(X) / V$  $K_c = \frac{[C]_e^c \cdot [D]_e^d}{[A]_e^a \cdot [B]_e^b}$ **Solución:**

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

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

De la estequiometría de la reacción:



han reaccionado 0,85 / 2 = 0,43 mol de O<sub>2</sub> y se han formado 0,85 mol SO<sub>3</sub>

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

		2 SO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	⇌	2 SO <sub>3</sub>	
Cantidad inicial	n <sub>0</sub>	1,00	1,00		0,00	mol
Cantidad que reacciona o se forma	n <sub>r</sub>	0,85	0,43	→	0,85	mol
Cantidad en el equilibrio	n <sub>e</sub>	0,15	0,57		0,85	mol

En el equilibrio habrá:

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

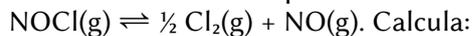
y la masa de SO<sub>3</sub> será:

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

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

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

6. En un recipiente de 2,0 L se introducen 0,043 moles de NOCl(g) y 0,010 moles de Cl<sub>2</sub>(g). Se cierra, se calienta hasta una temperatura de 30 °C y se deja que alcance el equilibrio:



a) El valor de K<sub>c</sub> sabiendo que en el equilibrio se encuentran 0,031 moles de NOCl(g).

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

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

(P.A.U. jun. 15)

Rta.: a) K<sub>c</sub> = 0,035; b) p = 74 kPa; p(NOCl) = 39 kPa; p(Cl<sub>2</sub>) = 20 kPa; p(NO) = 15 kPa.

**Datos**

Gas: Volumen

Temperatura

Cantidad inicial de NOCl

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

Cantidad de NOCl en el equilibrio

Constante de los gases ideales

**Cifras significativas: 3**

V = 2,00 dm<sup>3</sup>

T = 30 °C = 303 K

n<sub>0</sub>(NOCl) = 0,0430 mol NOCl

n<sub>0</sub>(Cl<sub>2</sub>) = 0,0100 mol Cl<sub>2</sub>

n<sub>e</sub>(NOCl) = 0,0310 mol NOCl

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>

**Incógnitas**

Constante del equilibrio K<sub>c</sub>

K<sub>c</sub>

Presión total en el equilibrio

p

Presiones parciales de cada gas en el equilibrio

p(NOCl), p(Cl<sub>2</sub>), p(NO)

**Otros símbolos**

Cantidad de gas que ha reaccionado

n<sub>r</sub>

**Ecuaciones**

Ecuación de estado de los gases ideales

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

Ley de Dalton de las presiones parciales

$$p_t = \sum p_i$$

Concentración de la sustancia X

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

Constante del equilibrio: a A + b B ⇌ c C + d D

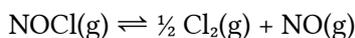
$$K_c = \frac{[C]_e^c [D]_e^d}{[A]_e^a [B]_e^b}$$

**Solución:**

a) Se calcula la cantidad de NOCl que ha reaccionado

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

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



		NOCl	⇌	½ Cl <sub>2</sub>	NO	
Cantidad inicial	n <sub>0</sub>	0,0430		0,0100	0	mol

		NOCl	⇌	$\frac{1}{2}$ Cl <sub>2</sub>	NO	
Cantidad que reacciona o se forma	$n_r$	0,0120	→	0,0120 / 2 = 0,00600	0,0120	mol
Cantidad en el equilibrio	$n_e$	0,0310		0,0160	0,0120	mol

Se calcula la constante de equilibrio:

$$K_c = \frac{[\text{NO}]_e \cdot [\text{Cl}_2]_e^{1/2}}{[\text{NOCl}]_e} = \frac{\frac{0,0120}{2} \cdot \sqrt{\frac{0,0160}{2}}}{\frac{0,0310}{2}} = 0,034 \text{ } \epsilon \text{ (concentraciones en mol/dm}^3\text{)}$$

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

$$p(\text{NOCl}) = \frac{n(\text{NOCl}) \cdot R \cdot T}{V} = \frac{0,0310 \text{ mol} \cdot 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 303 \text{ K}}{2,00 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3} = 3,91 \cdot 10^4 \text{ Pa} = 39,1 \text{ kPa} \cdot \frac{1 \text{ atm}}{101,3 \text{ kPa}} = 0,386 \text{ atm}$$

$$p(\text{Cl}_2) = \frac{n(\text{Cl}_2) \cdot R \cdot T}{V} = \frac{0,0160 \text{ mol} \cdot 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 303 \text{ K}}{2,00 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3} = 2,02 \cdot 10^4 \text{ Pa} = 20,2 \text{ kPa} \cdot \frac{1 \text{ atm}}{101,3 \text{ kPa}} = 0,199 \text{ atm}$$

$$p(\text{NO}) = \frac{n(\text{NO}) \cdot R \cdot T}{V} = \frac{0,0120 \text{ mol} \cdot 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 303 \text{ K}}{2,00 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3} = 1,51 \cdot 10^4 \text{ Pa} = 15,1 \text{ kPa} \cdot \frac{1 \text{ atm}}{101,3 \text{ kPa}} = 0,149 \text{ atm}$$

Se calcula la presión total por la ley de Dalton:

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

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

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

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

### Datos

Masa inicial de  $\text{CO}_2$

Gas: Volumen

Temperatura

Presión

Cantidad de agua en el equilibrio

Constante de los gases ideales

Masa molar del dióxido de carbono

### Incógnitas

Concentraciones de cada una de las especies en el equilibrio

Constantes de equilibrio

### Ecuaciones

Cantidad (número de moles)

### Cifras significativas: 3

$$m_0(\text{CO}_2) = 4,40 \text{ g}$$

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

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

$$p_{\text{to}} = 10,0 \text{ atm} = 1,013 \cdot 10^6 \text{ Pa}$$

$$n_e(\text{H}_2\text{O}) = 0,0100 \text{ mol H}_2\text{O}$$

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

$$M(\text{CO}_2) = 44,0 \text{ g/mol}$$

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

$$K_c, K_p$$

$$n = m / M$$

**Ecuaciones**

Ecuación de estado de los gases ideales

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

Concentración de la sustancia X

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

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

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

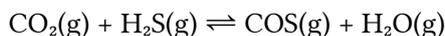
**Solución:**a) La cantidad inicial de  $\text{CO}_2$  es:

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

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

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

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



Una forma de comprobarlo es suposición que inicialmente hay  $n_1$  mols de  $\text{CO}_2(\text{g})$  y  $n_2$  moles de  $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ . Llamando  $x$  a la cantidad de  $\text{CO}_2(\text{g})$  que reacciona hasta que se alcanza el equilibrio, se calcula la cantidad final de gas:

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

$$n_{e,t} = (n_1 - x) + (n_2 - x) + x + x = n_1 + n_2$$

Se ve que es igual que la que había inicialmente.

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

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

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

		$\text{CO}_2$	$\text{H}_2\text{S}$	$\rightleftharpoons$	$\text{COS}$	$\text{H}_2\text{O}$	
Cantidad inicial	$n_0$	0,100	0,299		0,00	0,00	mol
Cantidad que reacciona o se forma	$n_r$	$x$	$x$	$\rightarrow$	$x$	$x$	mol
Cantidad en el equilibrio	$n_e$					0,0100	mol

Se ve que se formaron 0,0100 mol de  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 

$$x = 0,0100 \text{ mol}$$

Las cantidades de todos los gases en el equilibrio son:

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

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

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

Dividiendo cada una de ellas por el volumen ( $2 \text{ dm}^3$ ) del recipiente, se obtiene la concentración de cada especie en el equilibrio.

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

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

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

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

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

Como uno de los factores (0,090 mol CO<sub>2</sub>) tiene solo dos cifras significativas, la constante solo puede tener dos cifras significativas.

La relación entre  $K_p$  y  $K_c$  para esta reacción es:

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

Por lo que

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

8. El CO<sub>2</sub> reacciona con el H<sub>2</sub>S a altas temperaturas según: CO<sub>2</sub>(g) + H<sub>2</sub>S(g) ⇌ COS(g) + H<sub>2</sub>O(g). Se introducen 4,4 g de CO<sub>2</sub> en un recipiente de 2,55 dm<sup>3</sup> a 337 °C, y una cantidad suficiente de H<sub>2</sub>S para que, una vez alcanzado el equilibrio, la presión total sea de 10 atm (1013,1 kPa). Si en la mezcla en equilibrio hay 0,01 moles de agua, calcula:

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

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

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

(P.A.U. jun. 12)

Rta.: a)  $n_e(\text{CO}_2) = 0,090 \text{ mol}$ ;  $n_e(\text{H}_2\text{S}) = 0,399 \text{ mol}$ ;  $n_e(\text{COS}) = 0,0100 \text{ mol}$ ; b)  $K_p = K_c = 2,8 \cdot 10^{-3}$ .

### Datos

Masa inicial de CO<sub>2</sub>

Gas: Volumen

Temperatura

Presión

Cantidad de agua en el equilibrio

Constante de los gases ideales

Masa molar del dióxido de carbono

### Incógnitas

Cantidades de todas las especies en el equilibrio

Constantes de equilibrio

### Ecuaciones

Cantidad (número de moles)

Ecuación de estado de los gases ideales

Concentración de la sustancia X

### Cifras significativas: 3

$$m_0(\text{CO}_2) = 4,40 \text{ g}$$

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

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

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

$$n_e(\text{H}_2\text{O}) = 0,0100 \text{ mol H}_2\text{O}$$

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

$$M(\text{CO}_2) = 44,0 \text{ g/mol}$$

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

$$K_c, K_p$$

$$n = m / M$$

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

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

**Ecuaciones**

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

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

**Solución:**

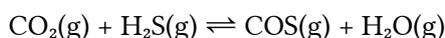
a) La cantidad inicial de CO<sub>2</sub> es:

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

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

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

De la ecuación química



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

(Una forma de verlo es suponer que inicialmente hay  $n_1$  moles de CO<sub>2</sub>(g) y  $n_2$  moles de H<sub>2</sub>S(g). Llamando  $x$  a la cantidad de CO<sub>2</sub>(g) que reacciona hasta que se alcanza el equilibrio,

		CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S	⇌	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	$n_r$	$x$	$x$	→	$x$	$x$	mol
Cantidad en el equilibrio	$n_e$	$n_1 - x$	$n_2 - x$		$x$	$x$	mol

se calcula que la cantidad final de gas es:

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

igual que la que había inicialmente).

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

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

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

		CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S	⇌	COS	H <sub>2</sub> O	
Cantidad inicial	$n_0$	0,100	0,409		0,00	0,00	mol
Cantidad que reacciona o se forma	$n_r$	$x$	$x$	→	$x$	$x$	mol
Cantidad en el equilibrio	$n_e$					0,0100	mol

se deduce que se han formado 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:

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

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

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

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

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

Como uno de los factores (0,090 mol CO<sub>2</sub>) tiene solo dos cifras significativas, la constante solo puede tener dos cifras significativas.

La relación entre  $K_p$  y  $K_c$  para esta reacción es

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

Por lo que

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

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

a) La composición de la mezcla gaseosa en equilibrio.

b)  $K_c$  y  $K_p$  a la citada temperatura.

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

(P.A.U. jun. 16)

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

### Datos

Gas: Volumen

Temperatura

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

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

Cantidad de NH<sub>3</sub> en el equilibrio

Constante de los gases ideales

### Incógnitas

Composición de la mezcla gaseosa en equilibrio.

Constante de equilibrio  $K_c$

Constante de equilibrio  $K_p$

### Otros símbolos

Cantidad de la sustancia X que ha reaccionado

### Ecuaciones

Ecuación de estado de los gases ideales

Concentración de la sustancia X

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

### Cifras significativas: 3

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

$T = 800 \text{ K}$

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

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

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

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

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

$K_c$

$K_p$

$n_r(\text{X})$

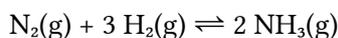
$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow p = \frac{n \cdot R \cdot T}{V}$$

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

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

### Solución:

La ecuación química es:



De la estequiometría de la reacción, los moles de I<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> que han reaccionado son:

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

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

En el equilibrio quedaron:

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

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

b)

		N <sub>2</sub>	3 H <sub>2</sub>	⇌	2 NH <sub>3</sub>	
Cantidad inicial	<i>n</i> <sub>0</sub>	0,387	0,642		0	mol
Cantidad que reacciona o se forma	<i>n</i> <sub>r</sub>	0,031	0,092	→	0,0610	mol
Cantidad en el equilibrio	<i>n</i> <sub>e</sub>	0,356	0,550		0,0610	mol
Concentración en el equilibrio	[X] <sub>e</sub>	0,356	0,550		0,0610	mol/dm <sup>3</sup>

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

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

Si consideramos comportamiento ideal para los gases, podemos escribir:

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

$$K_p = \frac{0,062^3}{(0,082 \cdot 600)^2} = 1,45 \cdot 10^{-5} \text{ (presiones en atm)}$$

10. Se introducen 0,2 moles de Br<sub>2</sub> en un recipiente de 0,5 L de capacidad a 600 °C. Una vez establecido el equilibrio Br<sub>2</sub>(g) ⇌ 2 Br(g) en estas condiciones, el grado de disociación es 0,8.

a) Calcula *K<sub>c</sub>* y *K<sub>p</sub>*.

b) Determina las presiones parciales ejercidas por cada componente de la mezcla en el equilibrio.

Datos: *R* = 0,082 atm·L·K<sup>-1</sup>·mol<sup>-1</sup> = 8,31 J·K<sup>-1</sup>·mol<sup>-1</sup>.

(A.B.A.U. extr. 17)

**Rta.:** a) *K<sub>c</sub>* = 5,12; *K<sub>p</sub>* = 367; b) *p*(Br<sub>2</sub>) = 5,7 atm; *p*(Br) = 45,9 atm.

#### Datos

Gas: Volumen

Temperatura

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

Grado de disociación

Constante de los gases ideales

#### Incógnitas

Constantes del equilibrio *K<sub>c</sub>* y *K<sub>p</sub>*

Presión parcial ejercida por cada componente

#### Otros símbolos

Cantidad de Br<sub>2</sub> que se ha disociado

#### Ecuaciones

Concentración de la sustancia X

Grado de disociación

#### Cifras significativas: 3

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

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

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

$$\alpha = 0,800$$

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

$$K_c, K_p$$

$$p(\text{Br}_2), p(\text{Br})$$

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

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

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

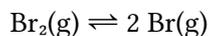
**Ecuaciones**

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

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

**Solución:**

La ecuación de disociación química del bromo es:



Se han disociado:

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

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

		Br <sub>2</sub>	⇌	2 Br	
Cantidad inicial	$n_0$	0,200		0	mol
Cantidad que reacciona o se forma	$n_r$	0,160	→	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/dm <sup>3</sup>

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

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

Si consideramos comportamiento ideal para los gases, podemos escribir:

$$K_p = \frac{p_e^2(\text{Br})}{p_e(\text{Br}_2)} = \frac{([\text{Br}]_e \cdot R \cdot T)^2}{[\text{Br}_2]_e \cdot R \cdot T} = \frac{[\text{Br}]_e^2}{[\text{Br}_2]_e} = K_c = \cdot R \cdot T = 5,12 \cdot 0,0820 \cdot 873 = 367 \text{ (presiones en atm)}$$

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

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

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

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

(P.A.U. jun. 14)

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

**Datos**

Gas: Volumen

Temperatura

Cantidad inicial de  $\text{Br}_2$

Grado de disociación

**Incógnitas**

Constante del equilibrio  $K_c$

**Cifras significativas: 3**

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

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

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

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

$K_c$

**Otros símbolos**Cantidad de Br<sub>2</sub> que se ha disociado

$n_d(\text{Br}_2)$

**Ecuaciones**

Concentración de la sustancia X

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

Grado de disociación

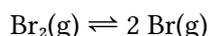
$\alpha = \frac{n_d}{n_0}$

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

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

**Solución:**

La ecuación de disociación química del bromo es:



Se han disociado:

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

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

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

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

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

12. En un recipiente cerrado y vacío de 10 L de capacidad se introducen 0,04 moles de monóxido carbono e igual cantidad de cloro gas. Cuando a 525 °C se alcanza el equilibrio, se observa que ha reaccionado el 37,5 % del cloro inicial, según la reacción:  $\text{CO}(\text{g}) + \text{Cl}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{COCl}_2(\text{g})$ . Calcula:

a) El valor de  $K_p$  y de  $K_c$ .

b) La cantidad, en gramos, de monóxido de carbono existente cuando se alcanza el equilibrio.

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

(P.A.U. sep. 16)

**Rta.:**  $K_c = 240$ ;  $K_p = 3,66$ ; b)  $m = 0,700 \text{ g CO}$ .**Datos**

Gas: Volumen

Temperatura

Cantidad de CO inicial

Cantidad de Cl<sub>2</sub> inicialCantidad de Cl<sub>2</sub> que ha reaccionado

Constante de los gases ideales

Masa molar del monóxido de carbono

**Incógnitas**

Constantes de equilibrio

**Cifras significativas: 3**

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

$T = 525 \text{ }^\circ\text{C} = 798 \text{ K}$

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

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

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

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

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

$K_c, K_p$

**Incógnitas**

Masa de CO en el equilibrio

 $m_e$ **Ecuaciones**

Cantidad (número de moles)

$$n = m / M$$

Ecuación de estado de los gases ideales

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

Concentración de la sustancia X

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

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

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

**Solución:**a) La cantidad de  $\text{Cl}_2$  que reacciona es el 37,5 % de la cantidad inicial:

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

Por la estequiometría de la reacción,

		CO	$\text{Cl}_2$	$\rightleftharpoons$	$\text{COCl}_2$	
Cantidad inicial	$n_0$	0,0400	0,0400		0	mol
Cantidad que reacciona o se forma	$n_r$	0,0150	0,0150	$\rightarrow$	0,0150	mol
Cantidad en el equilibrio	$n_e$	0,0250	0,0250		0,0150	mol

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

$$K_c = \frac{[\text{COCl}_2]_e}{[\text{Cl}_2]_e \cdot [\text{CO}]_e} = \frac{\frac{0,0150 \text{ mol COCl}_2}{10,0 \text{ dm}^3}}{\frac{0,0250 \text{ mol Cl}_2}{10,0 \text{ dm}^3} \cdot \frac{0,0250 \text{ mol CO}}{10,0 \text{ dm}^3}} = 240$$

La relación entre  $K_p$  y  $K_c$  para esta reacción es

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

La constante  $K_p$  vale:

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

b) La masa de CO en el equilibrio es:

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

13. En un matraz de  $5 \text{ dm}^3$  se introduce una mezcla de 0,92 moles de  $\text{N}_2$  y 0,51 moles de  $\text{O}_2$  y se calienta hasta 2200 K, estableciéndose el equilibrio:  $\text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}(\text{g})$ . Teniendo en cuenta que en estas condiciones reacciona el 1,09 % del nitrógeno inicial:

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

b) Calcula el valor de las constantes  $K_c$  y  $K_p$  a esa temperatura.Dato:  $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

(P.A.U. sep. 12)

**Rta.:** a)  $[\text{N}_2] = 0,182 \text{ mol/dm}^3$ ;  $[\text{O}_2] = 0,100 \text{ mol/dm}^3$ ;  $[\text{NO}] = 0,0040 \text{ mol/dm}^3$ ; b)  $K_c = K_p = 8,84 \cdot 10^{-4}$ .

**Datos**

Gas: Volumen

Temperatura

Cantidad inicial de N<sub>2</sub>Cantidad inicial de O<sub>2</sub>

Grado de reacción

Constante de los gases ideales

**Incógnitas**

Concentraciones molares de todos los gases en el equilibrio

Constantes de equilibrio

**Otros símbolos**

Cantidad de gas que ha reaccionado

**Ecuaciones**

Ecuación de estado de los gases ideales

Grado de reacción

Concentración de la sustancia X

Constantes del equilibrio:  $a A + b B \rightleftharpoons c C + d D$ **Cifras significativas: 3**

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

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

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

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

$$\alpha = 0,0109$$

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

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

$$K_c, K_p$$

$$n_r$$

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

$$\alpha = n_r / n_0$$

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

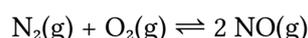
$$K_c = \frac{[\text{C}]_e^c \cdot [\text{D}]_e^d}{[\text{A}]_e^a \cdot [\text{B}]_e^b} \quad K_p = \frac{p_e^c(\text{C}) \cdot p_e^d(\text{D})}{p_e^a(\text{A}) \cdot p_e^b(\text{B})}$$

**Solución:**

a) Han reaccionado:

$$n_r(\text{N}_2) = \alpha \cdot n_0(\text{N}_2) = 0,0109 \cdot 0,920 [\text{mol N}_2] = 0,0100 \text{ mol N}_2$$

La reacción ajustada es:



De la estequiometría de la reacción:

$$n_r(\text{O}_2) = n_r(\text{N}_2) = 0,0100 \text{ mol O}_2$$

$$n_r(\text{NO}) = 2 n_r(\text{N}_2) = 0,0200 \text{ mol NO}$$

		N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	⇌	2 NO	
Cantidad inicial	$n_0$	0,920	0,510		0	mol
Cantidad que reacciona o se forma	$n_r$	0,0100	0,0100	→	0,0200	mol
Cantidad en el equilibrio	$n_e$	0,910	0,500		0,0200	mol
Concentración en el equilibrio	$[\text{X}]_e$	0,182	0,100		0,00400	mol/dm <sup>3</sup>

b) La constante de equilibrio en función de las concentraciones

$$K_c = \frac{[\text{NO}]_e^2}{[\text{N}_2]_e \cdot [\text{O}_2]_e} = \frac{0,00400^2}{0,182 \cdot 0,100} = 8,84 \cdot 10^{-4} \text{ (concentraciones en mol/dm}^3\text{)}$$

La constante de equilibrio en función de las presiones

$$K_p = \frac{p_e^2(\text{NO})}{p_e(\text{N}_2) \cdot p_e(\text{O}_2)} = \frac{([\text{NO}]_e R \cdot T)^2}{[\text{N}_2]_e \cdot R \cdot T \cdot [\text{O}_2]_e \cdot R \cdot T} = \frac{[\text{NO}]_e^2}{[\text{N}_2]_e \cdot [\text{O}_2]_e} = K_c = 8,84 \cdot 10^{-4} \text{ (presiones en atm)}$$

14. En un recipiente de 2 dm<sup>3</sup> de capacidad se dispone una cierta cantidad de N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(g) y se calienta el sistema hasta 298,15 K. La reacción que tiene lugar es: N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(g) ⇌ 2 NO<sub>2</sub>(g). Sabiendo que se alcanza el equilibrio químico cuando la presión total dentro del recipiente es 1,0 atm (101,3 kPa) y la presión parcial del N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> es 0,70 atm (70,9 kPa), calcula:

a) El valor de K<sub>p</sub> a 298,15 K.

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

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>.

(P.A.U. sep. 11)

Rta.: a) K<sub>p</sub> = 0,13; b) n<sub>1</sub> = 0,025 mol NO<sub>2</sub>; n<sub>2</sub> = 0,057 mol N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

### Datos

Gas: Volumen

Temperatura

Presión total en el equilibrio

Presión parcial del N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> en el equilibrio

Constante de los gases ideales

### Cifras significativas: 3

V = 2,00 dm<sup>3</sup>

T = 298,15 K

p<sub>t</sub> = 1,00 atm = 101,3 kPa

p(N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) = 0,700 atm = 70,9 kPa

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>

### Incógnitas

Constante del equilibrio K<sub>p</sub>

Cantidad de NO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

K<sub>p</sub>

n(NO<sub>2</sub>), n(N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)

### Ecuaciones

Ecuación de estado de los gases ideales

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

Concentración de la sustancia X

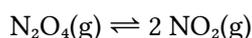
$$[X] = n(X) / V$$

Constantes del equilibrio: a A + b B ⇌ 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 química es:



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

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

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

$$p_t = \sum p_i$$

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

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

b) Suponiendo comportamiento ideal para los gases:

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

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

15. A la temperatura de 35 °C disponemos, en un recipiente de 310 cm<sup>3</sup> de capacidad, de una mezcla gaseosa que contiene 1,660 g de N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> en equilibrio con 0,385 g de NO<sub>2</sub>.
- a) Calcula la  $K_c$  de la reacción de disociación del tetraóxido de dinitrógeno a la temperatura de 35 °C.
- b) A 150 °C, el valor numérico de  $K_c$  es de 3,20. ¿Cuál debe ser el volumen del recipiente para que estén en equilibrio 1 mol de tetraóxido y dos moles de dióxido de nitrógeno?

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

(P.A.U. jun. 07)

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

### Datos

Volumen

Temperatura del apartado a)

Masa en el equilibrio N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> a 35 °C

Masa en el equilibrio NO<sub>2</sub> a 35 °C

Constante del equilibrio  $K_c'$  a 150 °C

Cantidad en el equilibrio N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> a 150 °C

Cantidad en el equilibrio NO<sub>2</sub> a 150 °C

Masa molar: dióxido de nitrógeno

tetraóxido de dinitrógeno

### Cifras significativas: 3

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

$$T = 35 \text{ °C} = 308 \text{ K}$$

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

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

$$K_c' = 3,20$$

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

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

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

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

### Incógnitas

Constante del equilibrio  $K_c$  a 35 °C

$K_c$

Volumen del recipiente

$V$

### Ecuaciones

Cantidad (número de moles)

$$n = m / M$$

Concentración de la sustancia X

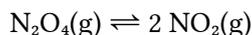
$$[X] = n(X) / V$$

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

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

### Solución:

La ecuación química es:



La expresión de la constante de equilibrio:

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

Las concentraciones de las especies en el equilibrio son:

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

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

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

$$K_c = \frac{[\text{NO}_2]_e^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]_e} = \frac{(0,027)^2}{0,058} = 0,0125$$

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

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

de donde:

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

16. b) En un matraz de 1,5 dm<sup>3</sup>, en el que se hizo el vacío, se introducen 0,08 moles de N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y se calienta a 35 °C. Parte del N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> se disocia según la reacción: N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(g) ⇌ 2 NO<sub>2</sub>(g) y cuando se alcanza el equilibrio la presión total es de 2,27 atm. Calcula el porcentaje de N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> disociado.  
 Datos: R= 8,31 J·K<sup>-1</sup>·mol<sup>-1</sup> = 0,082 atm·dm<sup>3</sup>·K<sup>-1</sup>·mol<sup>-1</sup>; 1 atm = 101,3 kPa.

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

**Rta.:** b) α = 69 %.

b)

**Datos**

Volumen

Temperatura

Cantidad inicial de tetraóxido de dinitrógeno

Presión en el equilibrio

Constante de los gases ideales

**Cifras significativas: 3**

V = 1,50 dm<sup>3</sup> = 1,50·10<sup>-3</sup> m<sup>3</sup>

T = 35 °C = 308 K

n<sub>0</sub>(N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) = 0,0800 mol

p = 2,27 atm = 2,30·10<sup>5</sup> Pa

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>

**Incógnitas**

Porcentaje de N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> disociado

α

**Ecuaciones**

Concentración de la sustancia X

[X] = n(X) / V

Ecuación de estado de los gases ideales

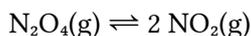
p · V = n · R · T ⇒ p =  $\frac{n \cdot R \cdot T}{V}$

Constante de equilibrio: a A + b B ⇌ 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:



Llamando x a la cantidad de N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> que se disocia hasta llegar al equilibrio, se puede escribir:

		N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	⇌	2 NO <sub>2</sub>	
Cantidad inicial	n <sub>0</sub>	0,0800		0	mol
Cantidad que reacciona o se forma	n <sub>r</sub>	x	→	2 x	mol
Cantidad en el equilibrio	n <sub>e</sub>	0,0800 - x		2 x	mol

La cantidad total de gas en el equilibrio será

n<sub>t</sub> = 0,0800 - x + 2 x = 0,0800 + x

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

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

Despejando

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

El porcentaje de  $\text{N}_2\text{O}_4$  disociado es:

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

17. Un recipiente cerrado de  $1 \text{ dm}^3$ , en el que se ha hecho previamente el vacío, contiene  $1,998 \text{ g}$  de yodo (sólido). Seguidamente, se calienta hasta alcanzar la temperatura de  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ . La presión en el interior del recipiente es de  $1,33 \text{ atm}$ . En estas condiciones, todo el yodo se halla en estado gaseoso y parcialmente disociado en átomos:  $\text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{ I}(\text{g})$

a) Calcula el grado de disociación del yodo molecular.

b) Calcula las constantes de equilibrio  $K_c$  y  $K_p$  para la dicha reacción a  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ .

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

(P.A.U. sep. 09)

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

### Datos

Gas: Volumen

Temperatura

Masa inicial de  $\text{I}_2$

Presión total en el equilibrio

Constante de los gases ideales

Masa molar  $\text{I}_2$

### Incógnitas

Grado de disociación

Constantes de equilibrio

### Ecuaciones

Presión de una mezcla de gases

Concentración de la sustancia X

Grado de disociación

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

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

### Cifras significativas: 4

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

$$T = 1200 \text{ }^\circ\text{C} = 1473 \text{ K}$$

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

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

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

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

$$\alpha$$

$$K_c, K_p$$

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

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

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

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

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

### Solución:

a) Inicialmente hay

$$n_0(\text{I}_2) = 1,998 \text{ g I}_2 \cdot \frac{1 \text{ mol I}_2}{253,8 \text{ g I}_2} = 7,872 \cdot 10^{-3} \text{ mol I}_2$$

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

		I <sub>2</sub>	⇌	2 I	
Cantidad inicial	n <sub>0</sub>	7,872·10 <sup>-3</sup>		0,00	mol
Cantidad que reacciona o se forma	n <sub>r</sub>	x	→	2 x	mol
Cantidad en el equilibrio	n <sub>e</sub>	7,872·10 <sup>-3</sup> - x		2 x	mol

La cantidad total de gas en el equilibrio será

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

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

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

Despejando

$$x = 0,01100 - 7,872 \cdot 10^{-3} = 3,130 \cdot 10^{-3} \text{ mol de I}_2 \text{ que reaccionó}$$

Las cantidades de cada especie en el equilibrio son:

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

$$n_e(\text{I}_2) = 7,872 \cdot 10^{-3} - x = 0,01100 - 3,130 \cdot 10^{-3} = 4,742 \cdot 10^{-3} \text{ mol I}_2 \text{ en el equilibrio}$$

El grado de disociación, por lo tanto, fue:

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

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

$$K_c = \frac{[\text{I}]_e^2}{[\text{I}_2]_e} = \frac{\left( \frac{6,280 \cdot 10^{-3} \text{ mol I}}{1,00 \text{ dm}^3} \right)^2}{\left( \frac{4,742 \cdot 10^{-3} \text{ mol I}_2}{1,00 \text{ dm}^3} \right)} = 8,264 \cdot 10^{-3}$$

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

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

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

18. En un reactor de 10 L se introducen 2,5 moles de PCl<sub>5</sub> y se calienta hasta 270 °C, produciéndose la siguiente reacción: PCl<sub>5</sub> (g) ⇌ PCl<sub>3</sub> (g) + Cl<sub>2</sub> (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<sub>c</sub> y K<sub>p</sub> a dicha temperatura.

Datos: R = 8,31 J·K<sup>-1</sup>·mol<sup>-1</sup> = 0,082 atm·dm<sup>3</sup>·K<sup>-1</sup>·mol<sup>-1</sup>; 1 atm = 101,3 kPa.

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

**Rta.:** a) n(PCl<sub>5</sub>) = 1,48 mol PCl<sub>5</sub>; n(PCl<sub>3</sub>) = n(Cl<sub>2</sub>) = 1,02 mol; b) K<sub>c</sub> = 0,0708; K<sub>p</sub> = 3,15.

#### Datos

Cantidad inicial de PCl<sub>5</sub>

Gas: Volumen

Temperatura

Presión total en el equilibrio

#### Cifras significativas: 3

n<sub>0</sub>(PCl<sub>5</sub>) = 2,50 mol

V = 10,0 dm<sup>3</sup>

t = 270 °C = 543 K

p = 15,7 atm

**Datos**

Constante de los gases ideales

**Cifras significativas: 3**

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

**Incógnitas**

Concentraciones de cada especie en el equilibrio

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

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 estado de los gases ideales

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

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

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

**Solución:**

a) Suponiendo comportamiento ideal para los gases:

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

La ecuación de disociación es:

Se llama  $x$  a la cantidad de  $\text{PCl}_5$  disociada. Por la estequiometría de la reacción,

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

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

Comparando con el resultado anterior,

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

$$x = 3,52 - 2,50 = 1,02 \text{ moles disociados}$$

Las cantidades en el equilibrio serán:

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

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

Y las concentraciones serán:

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

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

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

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

La constante de equilibrio en función de las presiones es

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

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

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

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

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

b) El valor de K<sub>c</sub> y K<sub>p</sub> a dicha temperatura.

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. 22)

**Rta.:** a) p(SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) = 2,81 atm; p(SO<sub>2</sub>) = p(Cl<sub>2</sub>) = 1,61 atm; b) K<sub>c</sub> = 0,0168; K<sub>p</sub> = 0,927.

### Datos

Gas: Volumen

Temperatura

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

Grado de disociación

Constante de los gases ideales

### Cifras significativas: 3

V = 5,00 dm<sup>3</sup>

T = 400 °C = 673 K

n<sub>0</sub> = 0,400 mol

α = 36,5 % = 0,365

R = 0,082 atm·dm<sup>3</sup>·K<sup>-1</sup>·mol<sup>-1</sup>

### Incógnitas

Presiones parciales de cada especie en el equilibrio

p(SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), p(SO<sub>2</sub>), p(Cl<sub>2</sub>)

Constantes de equilibrio

K<sub>c</sub>, K<sub>p</sub>

### Otros símbolos

Concentración de una especie X

[X]

Cantidad de la sustancia X en el equilibrio

n<sub>e</sub>(X)

### Ecuaciones

Ley de Dalton de las presiones parciales

p<sub>t</sub> = Σ p<sub>i</sub>

Concentración de la sustancia X

[X] = n(X) / V

Ecuación de estado de los gases ideales

p · V = n · R · T

Grado de disociación

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

Constantes del equilibrio: a A + b B ⇌ 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:



Como el grado de disociación es:

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

La cantidad de SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> disociada será:

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

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

		SO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	⇌	SO <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub>	
Cantidad inicial	$n_0$	0,400		0	0	mol
Cantidad que reacciona o se forma	$n_r$	0,146	→	0,146	0,146	mol
Cantidad en el equilibrio	$n_e$	0,400 - 0,146 = 0,254		0,146	0,146	mol

Las concentraciones serán:

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

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

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

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

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

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

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

La constante de equilibrio en función de las presiones es

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

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

20. Se introduce PCl<sub>5</sub> en un recipiente cerrado de 1 dm<sup>3</sup> de capacidad y se calienta a 493 K hasta descomponerse térmicamente según la reacción: PCl<sub>5</sub>(g) ⇌ PCl<sub>3</sub>(g) + Cl<sub>2</sub>(g). Una vez alcanzado el equilibrio, la presión total es de 1 atm (101,3 kPa) y el grado de disociación 0,32. Calcula:

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

b) El valor de K<sub>c</sub> y K<sub>p</sub>.

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

(P.A.U. sep. 13)

**Rta.:** a) [PCl<sub>5</sub>]<sub>e</sub> = 0,0127 mol/dm<sup>3</sup>; [Cl<sub>2</sub>]<sub>e</sub> = [PCl<sub>3</sub>]<sub>e</sub> = 0,0060 mol/dm<sup>3</sup>; b) p(PCl<sub>5</sub>) = 0,515 atm = 52,2 kPa; p(PCl<sub>3</sub>) = p(Cl<sub>2</sub>) = 0,243 atm = 24,6 kPa; b) K<sub>c</sub> = 2,82 · 10<sup>-3</sup>; K<sub>p</sub> = 0,114 [p en atm].

### Datos

Gas: Volumen

Temperatura

Presión total en el equilibrio

Grado de disociación

Constante de los gases ideales

### Incógnitas

Concentraciones de cada especie en el equilibrio

Presiones parciales de cada especie en el equilibrio

Constantes de equilibrio

### Otros símbolos

Cantidad de la sustancia X en el equilibrio

### Cifras significativas: 3

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

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

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

$$\alpha = 0,320$$

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

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

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

$$K_c, K_p$$

$$n_e(X)$$

**Ecuaciones**

Ley de Dalton de las presiones parciales

$$p_t = \sum p_i$$

Concentración de la sustancia X

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

Ecuación de estado de los gases ideales

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

Grado de disociación

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

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

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

**Solución:**

a) Suponiendo comportamiento ideal para los gases:

$$n_{e,t} = \frac{p \cdot V}{R \cdot T} = \frac{1,00 \text{ atm} \cdot 1,0 \text{ L}}{0,0820 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 493 \text{ K}} = 0,0247 \text{ mol de gases en el equilibrio}$$

La ecuación de disociación es:



Como el grado de disociación es

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

la cantidad de  $\text{PCl}_5$  disociada será  $\alpha n_0$ . Por la estequiometría de la reacción,

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

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

Comparando con el resultado anterior,

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

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

Las cantidades en el equilibrio serán:

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

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

Y las concentraciones serán:

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

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

Y las presiones parciales:

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

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

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

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

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

$$K_c = \frac{[\text{PCl}_3]_e \cdot [\text{Cl}_2]_e}{[\text{PCl}_5]_e} = \frac{0,006 \cdot 0,006}{0,012 \cdot 7} = 2,82 \cdot 10^{-3} \quad (\text{concentraciones en mol/dm}^3)$$

La constante de equilibrio en función de las presiones es

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

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

21. En un recipiente cerrado se introducen 2,0 moles de  $\text{CH}_4$  y 1,0 mol de  $\text{H}_2\text{S}$  a la temperatura de  $727^\circ\text{C}$ , estableciéndose el siguiente equilibrio:  $\text{CH}_4(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{S}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CS}_2(\text{g}) + 4 \text{H}_2(\text{g})$ . Una vez alcanzado el equilibrio, la presión parcial del  $\text{H}_2$  es 0,20 atm y la presión total es de 0,85 atm. Calcula:

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

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

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

### Datos

Temperatura

Cantidad inicial de metano

Cantidad inicial de sulfuro de hidrógeno

Presión parcial del hidrógeno en el equilibrio

Presión total en el equilibrio

### Incógnitas

Cantidad en el equilibrio de cada sustancia

Volumen del recipiente

Constante del equilibrio  $K_c$

Constante del equilibrio  $K_p$

### Ecuaciones

Ecuación de estado de los gases ideales

Concentración de la sustancia X

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

### Cifras significativas: 3

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

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

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

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

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

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

$V$

$K_c$

$K_p$

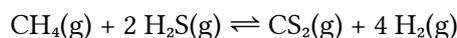
$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow p = \frac{n \cdot R \cdot T}{V}$$

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

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

### Solución:

a) La ecuación química es:



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

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

En el equilibrio habrá en total:

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

De la presión parcial del hidrógeno podemos deducir:

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

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

De la presión total podemos deducir:

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

$$3,00 + 2x = 0,104 \cdot V$$

Del sistema de dos ecuaciones con dos incógnitas,

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

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

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

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

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

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

Las cantidades de las sustancias en el equilibrio son:

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

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

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

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

La constante de equilibrio en función de las concentraciones es:

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

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

Si consideramos comportamiento ideal para los gases, podemos escribir:

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

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

22. El  $\text{COCl}_2$  gaseoso se disocia a una temperatura de 1000 K, según la siguiente reacción:  
 $\text{COCl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$ . Cuando la presión de equilibrio es de 1 atm el porcentaje de disociación de  $\text{COCl}_2$  es del 49,2 %. Calcula:
- El valor de  $K_p$
  - El porcentaje de disociación de  $\text{COCl}_2$  cuando la presión de equilibrio sea 5 atm a 1000 K.

(P.A.U. jun. 05)

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

**Datos**

Temperatura  
 Presión total en el equilibrio inicial  
 Grado de disociación  
 Presión total en el equilibrio final  
 Constante de los gases ideales

**Cifras significativas: 3**

$T = 1000 \text{ K}$   
 $p = 1,00 \text{ atm}$   
 $\alpha = 49,2 \% = 0,492$   
 $p_b = 5,00 \text{ atm}$   
 $R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{dm}^3\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

**Incógnitas**

Constante de equilibrio  
 Porcentaje de disociación a 5 atm

$K_p$

$\alpha_b$

**Otros símbolos**

Cantidad de la sustancia X en el equilibrio

$n_e(X)$

**Ecuaciones**

Fración molar de una sustancia i  
 Ley de Dalton de las presiones parciales  
 Grado de disociación

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

$$p_i = x_i \cdot p_t$$

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

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

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

**Solución:**

a) Se llama  $n_0$  a la cantidad inicial de  $\text{COCl}_2$ . La cantidad de  $\text{COCl}_2$  disociada será:

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

Por la estequiometría de la reacción,

		$\text{COCl}_2$	$\rightleftharpoons$	$\text{CO}$	$\text{Cl}_2$	
Cantidad inicial	$n_0$	$n_0$		0	0	mol
Cantidad que reacciona o se forma	$n_r$	$\alpha n_0$	$\rightarrow$	$\alpha n_0$	$\alpha n_0$	mol
Cantidad en el equilibrio	$n_e$	$(1 - \alpha) n_0$		$\alpha n_0$	$\alpha n_0$	mol

La cantidad de gas que hay en el equilibrio es:

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

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

		$\text{COCl}_2$	$\rightleftharpoons$	$\text{CO}$	$\text{Cl}_2$	
fracción molar	$x_e$	$\frac{1 - \alpha}{1 + \alpha}$		$\frac{\alpha}{1 + \alpha}$	$\frac{\alpha}{1 + \alpha}$	
presión	$p_e$	$\frac{1 - \alpha}{1 + \alpha} p_t$		$\frac{\alpha}{1 + \alpha} p_t$	$\frac{\alpha}{1 + \alpha} p_t$	atm

La constante de equilibrio en función de las presiones es

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

Sustituyendo los valores

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

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

b) Cuando la presión sea de  $p_b = 5,00$  atm, la cantidad de gas en la nueva situación de equilibrio será menor (el equilibrio se habrá desplazado hacia la formación de  $\text{COCl}_2$ ). La cantidad  $n'_{\text{dis}}$  de  $\text{COCl}_2$  disociada en estas condiciones será menor y el nuevo grado de disociación  $\alpha_b = n'_{\text{dis}} / n_0$  también.

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

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

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

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

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

23. Al calentar  $\text{HgO}(\text{s})$  en un recipiente cerrado en el que se hizo el vacío, se disocia según la reacción:  
 $2 \text{HgO}(\text{s}) \rightleftharpoons 2 \text{Hg}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ . Cuando se alcanza el equilibrio a  $380^\circ\text{C}$ , 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:  $R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{dm}^3\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $1 \text{ atm} = 101,3 \text{ kPa}$ .

(A.B.A.U. extr. 18)

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

#### Datos

Temperatura

Presión total en el equilibrio

Constante de los gases ideales

#### Incógnitas

Presiones parciales de las especies en el equilibrio

Constantes de equilibrio

#### Otros símbolos

Cantidad de la sustancia X en el equilibrio

#### Ecuaciones

Concentración de la sustancia X

Ecuación de los gases ideales

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

#### Cifras significativas: 3

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

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

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

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

$K_c, K_p$

$n_e(\text{X})$

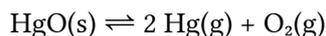
$[\text{X}] = n(\text{X}) / V$

$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow p_i = [i] \cdot R \cdot T$

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

**Solución:**

a) La ecuación de disociación es:



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

En el equilibrio a presión total es la suma de las presiones parciales de los gases Hg y O<sub>2</sub>. La presión del Hg es el doble que la presión de O<sub>2</sub>. Llamando  $y$  a la presión del oxígeno, queda:

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

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

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

Y las presiones serán:

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

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

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

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

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

La constante de equilibrio en función de las concentraciones es

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

### ● Con la constante como dato

1. En un recipiente de 10 litros se introducen 2 moles de N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> gaseoso a 50 °C produciéndose el siguiente equilibrio de disociación: N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(g)  $\rightleftharpoons$  2 NO<sub>2</sub>(g). Si la constante  $K_p$  a dicha temperatura es de 1,06. Calcula:

- Las concentraciones de los dos gases tras alcanzar el equilibrio y el porcentaje de disociación del N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.
- Las presiones parciales de cada gas y la presión total en el equilibrio.

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

**Rta.:** a) [N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>] = 0,160 mol/dm<sup>3</sup>; [NO<sub>2</sub>] = 0,0800 mol/dm<sup>3</sup>;  $\alpha$  = 20,0 %;

b)  $p(\text{N}_2\text{O}_4) = 4,24 \text{ atm} = 430 \text{ kPa}$ ;  $p(\text{NO}_2) = 2,12 \text{ atm} = 215 \text{ kPa}$ ;  $p_{\text{et}} = 6,36 \text{ atm} = 645 \text{ kPa}$ .

#### **Datos**

Gas: Volumen

Temperatura

Cantidad inicial de tetraóxido de dinitrógeno

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

Constante de los gases ideales

#### **Cifras significativas: 3**

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

$$T = 50 \text{ °C} = 323 \text{ K}$$

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

$$K_c = 1,06$$

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

#### **Incógnitas**

Concentraciones de los dos gases en el equilibrio

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

**Incógnitas**

Presión parcial de cada gas y presión total en el equilibrio

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

**Ecuaciones**

Ley de Dalton de las presiones parciales

$$p_t = \sum p_i$$

Concentración de la sustancia X

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

Grado de disociación

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

Ecuación de estado de los gases ideales

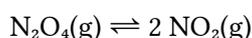
$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

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

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

**Solución:**

b) La ecuación química es:



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

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

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:

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

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

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

Sustituyendo en la ecuación de la constante obtenemos:

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

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

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

Las presiones parciales serían:

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

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

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

$$p_{et} = p(\text{NO}_2) + p(\text{N}_2\text{O}_4) = 2,12 + 4,24 = 6,36 \text{ atm}$$

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

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

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

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

El grado de disociación es:

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

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

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

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

**Rta.:** a)  $[\text{I}_2] = [\text{Br}_2] = 4,63 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$ ;  $[\text{IBr}] = 5,07 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ ;  
b)  $p(\text{I}_2) = p(\text{Br}_2) = 163 \text{ Pa} = 0,00161 \text{ atm}$ ;  $p(\text{IBr}) = 1,79 \cdot 10^3 \text{ Pa} = 0,0176 \text{ atm}$ ;  $K_p = 120$ .

#### Datos

Gas: Volumen

Temperatura

Cantidad inicial de yodo

Cantidad inicial de bromo

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

Constante de los gases ideales

#### Cifras significativas: 3

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

$T = 150 \text{ °C} = 423 \text{ K}$

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

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

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

#### Incógnitas

Concentración de cada especie en el equilibrio

$[\text{I}_2]_e, [\text{Br}_2]_e, [\text{IBr}]_e$

Presión parcial de cada gas en el equilibrio

$p(\text{I}_2), p(\text{Br}_2), p(\text{IBr})$

Constante de equilibrio en función de las presiones

$K_p$

#### Ecuaciones

Ley de Dalton de las presiones parciales

$p_t = \sum p_i$

Concentración de la sustancia X

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

Ecuación de estado de los gases ideales

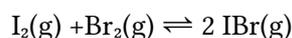
$p \cdot V = n \cdot R \cdot T$

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

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

#### Solución:

a) La ecuación química es:



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

		I <sub>2</sub>	Br <sub>2</sub>	⇌	2 IBr	
Cantidad inicial	n <sub>0</sub>	0,00150	0,00150		0	mol
Cantidad que reacciona o se forma	n <sub>r</sub>	x	x		2 x	mol
Cantidad en el equilibrio	n <sub>e</sub>	0,00150 - x	0,00150 - x		2 x	mol

La ecuación de la constante de equilibrio es:

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

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

$$K_c = 120 = \frac{\left(\frac{n_e(\text{IBr})}{V}\right)^2}{\left(\frac{n_e(\text{I}_2)}{V}\right) \cdot \left(\frac{n_e(\text{Br}_2)}{V}\right)} = \frac{\left(\frac{2x}{5,00}\right)^2}{\left(\frac{0,00150-x}{5,00}\right) \left(\frac{0,00150-x}{5,00}\right)} = \frac{(2x)^2}{(0,00150-x)^2}$$

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

$$x = 0,00127 \text{ mol}$$

Las cantidades en el equilibrio serán:

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

$$n_e(\text{Br}_2) = n_e(\text{I}_2) = 0,00150 - x = 2,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

Las concentraciones serían:

$$[\text{IBr}]_e = \frac{0,00254 \text{ mol IBr}}{5,00 \text{ dm}^3} = 5,07 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$$

$$[\text{Br}_2]_e = [\text{I}_2]_e = \frac{2,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol}}{5,00 \text{ dm}^3} = 4,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$$

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:

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

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

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

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

**Datos**

Gas: Volumen

Temperatura

Presión inicial de fosgeno

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

Constante de los gases ideales

**Incógnitas**

Concentración de cada una de las especies en el equilibrio

Presión parcial de cada una de las especies en el equilibrio

**Ecuaciones**

Ley de Dalton de las presiones parciales

Concentración de la sustancia X

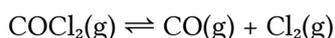
Ecuación de estado de los gases ideales

Constante de presiones del equilibrio:  $a \text{ A} + b \text{ B} \rightleftharpoons c \text{ C} + d \text{ D}$ **Cifras significativas: 3** $V = 2,00 \text{ dm}^3$  $T = 227 \text{ }^\circ\text{C} = 500 \text{ K}$  $p_0(\text{COCl}_2) = 0,820 \text{ atm COCl}_2$  $K_p = 0,189$  $R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{dm}^3\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  $[\text{COCl}_2]_e, [\text{CO}]_e, [\text{Cl}_2]_e$  $p_e(\text{COCl}_2), p_e(\text{CO}), p_e(\text{Cl}_2)$  $p_t = \sum p_i$  $[\text{X}] = n(\text{X}) / V$  $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$ 

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

**Solución:**

a) La ecuación química es:

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

		$\text{COCl}_2$	$\rightleftharpoons$	$\text{CO}$	$\text{Cl}_2$	
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:

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

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

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

$$x = 0,310 \text{ atm}$$

Se calculan primero las presiones parciales en el equilibrio:

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

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

b) 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:

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

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

4. La reacción  $\text{I}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{HI}(\text{g})$  tiene, a 448 °C, un valor de la constante de equilibrio  $K_c$  igual a 50. A esa temperatura un recipiente cerrado de 1 dm<sup>3</sup> contiene inicialmente 1,0 mol de I<sub>2</sub> y 1,0 mol de H<sub>2</sub>.

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

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

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

(P.A.U. jun. 11)

**Rta.:** a)  $n_e(\text{HI}) = 1,56 \text{ mol HI}$ ; b)  $p(\text{I}_2) = p(\text{H}_2) = 1,3 \text{ MPa}$ ;  $p(\text{HI}) = 9,3 \text{ MPa}$ .

### Datos

Gas: Volumen

Temperatura

Cantidad inicial de yodo

Cantidad inicial de hidrógeno

Constante de equilibrio (en función de las concentraciones en mol·dm<sup>-3</sup>)

Constante de los gases ideales

### Incógnitas

Cantidad de HI en el equilibrio

Presión parcial de cada gas en el equilibrio

### Ecuaciones

Ley de Dalton de las presiones parciales

Concentración de la sustancia X

Ecuación de estado de los gases ideales

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

### Cifras significativas: 3

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

$T = 448 \text{ °C} = 721 \text{ K}$

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

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

$K_c = 50,0$

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

$n_e(\text{HI})$

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

$p_t = \sum p_i$

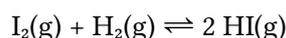
$[\text{X}] = n(\text{X}) / V$

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

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

### Solución:

a) La ecuación química es:



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

		I <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	⇌	2 HI	
Cantidad inicial	$n_0$	1,00	1,00		0	mol
Cantidad que reacciona o se forma	$n_x$	$x$	$x$	→	$2x$	mol
Cantidad en el equilibrio	$n_e$	$1,00 - x$	$1,00 - x$		$2x$	mol

La ecuación de la constante de equilibrio es:

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

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

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

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

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

Las cantidades en el equilibrio son:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

b) Si se añadiera  $\text{CO}_2$  para aumentar su concentración a 0,50 mol/dm<sup>3</sup>, ¿cuáles serían las concentraciones de todos los gases una vez restablecido el equilibrio?

(P.A.U. sep. 14)

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

### Datos

Temperatura

Concentración en el equilibrio de H<sub>2</sub>

Concentración en el equilibrio de CO<sub>2</sub>

Concentración en el equilibrio de H<sub>2</sub>O

Concentración en el equilibrio de CO

Concentración inicial de CO<sub>2</sub> en el apartado b)

### Incógnitas

Constante de equilibrio

Concentraciones en el nuevo equilibrio

### Ecuaciones

Concentración de la sustancia X

### Cifras significativas: 2

$$T = 686 \text{ °C} = 959 \text{ K}$$

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

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

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

$$[\text{CO}]_e = 0,050 \text{ mol/dm}^3 \text{ CO}$$

$$[\text{CO}_2]_0 = 0,50 \text{ mol/dm}^3 \text{ CO}_2$$

$$K_c$$

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

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

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

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

**Solución:**a) La constante de equilibrio  $K_c$  vale

$$K_c = \frac{[\text{H}_2\text{O}]_e \cdot [\text{CO}]_e}{[\text{H}_2]_e \cdot [\text{CO}_2]_e} = \frac{0,040 \text{ mol/dm}^3 \cdot 0,050 \text{ mol/dm}^3}{0,045 \text{ mol/dm}^3 \cdot 0,086 \text{ mol/dm}^3} = 0,52 \quad (\text{concentraciones en mol/dm}^3)$$

b) Llamando  $x$  a las concentraciones en mol/dm<sup>3</sup> de CO<sub>2</sub> que reaccionan desde que la concentración de CO<sub>2</sub> es 0,50 mol/dm<sup>3</sup> hasta alcanzar el equilibrio, se puede escribir:

		CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	$\rightleftharpoons$	CO	H <sub>2</sub> O	
Concentración inicial	[X] <sub>0</sub>	0,50	0,045		0,050	0,040	mol/dm <sup>3</sup>
Concentración que reacciona o se forma	[X] <sub>r</sub>	$x$	$x$	$\rightarrow$	$x$	$x$	mol/dm <sup>3</sup>
Concentración en el equilibrio	[X] <sub>eb</sub>	$0,50 - x$	$0,045 - x$		$0,050 + x$	$0,040 + x$	mol/dm <sup>3</sup>

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

$$K_c = \frac{[\text{H}_2\text{O}]_{eb} \cdot [\text{CO}]_{eb}}{[\text{CO}_2]_{eb} \cdot [\text{H}_2]_{eb}} = \frac{(0,040+x) \cdot (0,050+x)}{(0,50-x) \cdot (0,045-x)} = 0,52$$

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

$$[\text{CO}_2]_{eb} = 0,475 \text{ mol/dm}^3$$

$$[\text{H}_2]_{eb} = 0,020 \text{ mol/dm}^3$$

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

$$[\text{H}_2\text{O}]_{eb} = 0,065 \text{ mol/dm}^3$$

**◇ CUESTIONES**

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

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

(P.A.U. sep. 04)

**Rta.:** a)  $3/4 \text{ Fe(s)} + \text{H}_2\text{O(g)} \rightleftharpoons 1/4 \text{ Fe}_3\text{O}_4\text{(s)} + \text{H}_2\text{(g)}$ 

$$K_{ca} = \frac{[\text{H}_2]_e}{[\text{H}_2\text{O}]_e}$$

b)  $\text{N}_2\text{(g)} + 3 \text{ H}_2\text{(g)} \rightleftharpoons 2 \text{ NH}_3\text{(g)}$ 

$$K_{cb} = \frac{[\text{NH}_3]_e^2}{[\text{H}_2]_e^3 [\text{N}_2]_e}$$

c)  $\text{C(s)} + \text{O}_2\text{(g)} \rightleftharpoons \text{CO}_2\text{(g)}$ 

$$K_{cc} = \frac{[\text{CO}_2]_e}{[\text{O}_2]_e}$$

d)  $\text{S(s)} + \text{H}_2\text{(g)} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S(s)}$ 

$$K_{cd} = \frac{1}{[\text{H}_2]_e}$$

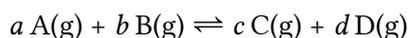
2. a) Escribe la expresión de  $K_c$  y  $K_p$  para cada uno de los siguientes equilibrios:
- $$\text{CO(g)} + \text{H}_2\text{O(g)} \rightleftharpoons \text{CO}_2\text{(g)} + \text{H}_2\text{(g)} \quad \text{CO(g)} + 2 \text{H}_2\text{(g)} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH(g)}$$
- $$2 \text{SO}_2\text{(g)} + \text{O}_2\text{(g)} \rightleftharpoons 2 \text{SO}_3\text{(g)} \quad \text{CO}_2\text{(g)} + \text{C(s)} \rightleftharpoons 2 \text{CO(g)}$$
- b) Indica, de manera razonada, en qué casos  $K_c$  coincide con  $K_p$ .

(P.A.U. jun. 11)

**Solución:**

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

b) En una reacción general como:



la constante de equilibrio  $K_p$  se puede expresar:

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

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

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

quedando

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

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

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

(P.A.U. jun. 06)

**Solución:**

La constante de equilibrio solo depende de la temperatura. No varía al adicionar  $\text{NO}$  al sistema.

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

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

El equilibrio se desplazará (hacia la izquierda) hasta alcanzar un nuevo estado de equilibrio en el que habrá más  $\text{N}_2\text{O}_3$  y menos  $\text{NO}_2$ .

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

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

(P.A.U. sep. 15)

**Solución:**

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

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

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

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

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

Si se aumenta la presión total, para que  $K_c$  permanezca constante, la concentración de  $\text{O}_2$  debe mantenerse. Si el aumento de presión se produce por una disminución de volumen,

$$[\text{O}_2] = n(\text{O}_2) / V$$

La  $[\text{O}_2]$  se mantiene si disminuye la cantidad  $n(\text{O}_2)$  de oxígeno.

El equilibrio se desplazará (hacia la izquierda) hasta alcanzar un nuevo estado de equilibrio en el que habrá menos  $\text{O}_2$ .

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

(P.A.U. sep. 14)

**Solución:**

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

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

Para esta reacción endotérmica ( $\Delta H^\circ > 0$ ), si  $T_2 > T_1$ :

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

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

$$K_2 > K_1$$

La constante de equilibrio aumenta al aumentar la temperatura.

6. Considerando la reacción:  $2 \text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{SO}_3(\text{g})$ , razona si las afirmaciones son verdaderas o falsas.
- Un aumento de la presión conduce a una mayor producción de  $\text{SO}_3$ .
  - Una vez alcanzado el equilibrio, dejan de reaccionar las moléculas de  $\text{SO}_2$  y  $\text{O}_2$  entre sí.
  - El valor de  $K_p$  es superior al de  $K_c$  a la misma temperatura.

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

(P.A.U. sep. 11)

**Solución:**

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

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

en donde  $x(\text{gas})$  es la fracción molar de cada gas y  $p_t$  es la presión total en el interior del recipiente. La constante de equilibrio solo depende de la temperatura. No varía aunque cambien las cantidades de reactivos o productos, el volumen o la presión.

Si se aumenta la presión total, para que  $K_p$  permanezca constante, o bien deberá aumentar la fracción molar del  $\text{SO}_3$  que aparece en el numerador, o bien disminuir la fracción molar de  $\text{SO}_2$  y de  $\text{O}_2$  en el denominador. El equilibrio se desplazará (hacia la derecha) hasta alcanzar un nuevo estado de equilibrio en el que habrá más  $\text{SO}_3$  y menos  $\text{SO}_2$  y  $\text{O}_2$ .

b) Falso. En una reacción reversible se producen los dos procesos indicados al leer la ecuación química de izquierda a derecha y de derecha a izquierda. En este caso la síntesis y descomposición del trióxido de azufre. El equilibrio químico es un equilibrio dinámico. Las moléculas individuales siguen chocando y reaccionando, pero las cantidades de los reactivos y productos permanecen constantes porque la cantidad de moléculas de  $\text{SO}_3$  que se produce en un instante es igual a la de moléculas de  $\text{SO}_3$  que se desintegra en el mismo tiempo.

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

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

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

Para temperaturas absolutas superiores a

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

el valor de  $K_p$  será inferior al de  $K_c$ .

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

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

7. Considera el siguiente proceso en equilibrio:  $\text{N}_2\text{F}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NF}_2(\text{g}) \quad \Delta H^\circ = 38,5 \text{ kJ}$ . Razona que le ocurre al equilibrio si se disminuye la presión de la mezcla de reacción a temperatura constante.

(P.A.U. jun. 14)

**Solución:**

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

$$K_p = \frac{p_e^2(\text{NF}_2)}{p_e(\text{N}_2\text{F}_4)} = \frac{(x_e(\text{NF}_2) \cdot p_t)^2}{x_e(\text{N}_2\text{F}_4) \cdot p_t} = \frac{x_e^2(\text{NF}_2)}{x_e(\text{N}_2\text{F}_4)} p_t$$

en donde  $x(\text{gas})$  es la fracción molar de cada gas y  $p_t$  es la presión total en el interior del recipiente. La constante de equilibrio solo depende de la temperatura. No varía aunque cambien las cantidades de reactivos o productos, el volumen o la presión.

Si se disminuye la presión total, para que  $K_p$  permanezca constante, o bien deberá aumentar la fracción molar del  $\text{NF}_2$  que aparece en el numerador, o bien disminuir la fracción molar de  $\text{N}_2\text{F}_4$  en el denominador. El equilibrio se desplazará (hacia la derecha) hasta alcanzar un nuevo estado de equilibrio en el que habrá más  $\text{NF}_2$  y menos  $\text{N}_2\text{F}_4$ .

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

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

**Solución:**

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

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

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

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

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

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

**Solución:**

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

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

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

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

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

$$K_2 < K_1$$

La constante disminuye al aumentar la temperatura.

10. Considera el equilibrio:  $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3(\text{g})$   $\Delta H = -46 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Razona qué le ocurre al equilibrio si:
- Se añade hidrógeno.
  - Se aumenta la temperatura.
  - Se aumenta la presión disminuyendo el volumen.
  - Se extrae nitrógeno.

(P.A.U. sep. 10)

**Solución:**

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$K_2 < K_1$$

la constante disminuye al aumentar la temperatura.

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

El equilibrio se desplazará (hacia la izquierda) hasta alcanzar un nuevo estado de equilibrio en el que habrá más  $\text{N}_2$  y  $\text{H}_2$  y menos  $\text{NH}_3$ .

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

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

(P.A.U. jun. 04)

**Rta.:** b) Endotérmica; c) Mayor descomposición

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

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

(P.A.U. sep. 07)

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

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

- a) Al aumentar la presión sobre el sistema sin variar la temperatura.
- b) Al disminuir la temperatura.
- c) Al añadir cloro.

(P.A.U. jun. 09)

**Solución:**

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

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

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

El equilibrio se desplazará (hacia la izquierda) hasta alcanzar un nuevo estado de equilibrio en el que habrá más  $\text{PCl}_5$  y menos  $\text{PCl}_3$  y  $\text{Cl}_2$

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

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

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

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

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

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

$$K_2 > K_1$$

la constante aumenta al disminuir la temperatura.

De la expresión de  $K_c$

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

Si el volumen permanece constante, para que aumente el valor de  $K_c$  deberá aumentar la cantidad de  $\text{Cl}_2$  o  $\text{PCl}_3$  y disminuir la cantidad de  $\text{PCl}_5$ .

El equilibrio se desplazará (hacia la derecha) hasta alcanzar un nuevo estado de equilibrio en el que habrá menos  $\text{PCl}_5$  y más  $\text{PCl}_3$  y  $\text{Cl}_2$

c) De la expresión de  $K_c$

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

Si aumenta la cantidad (y concentración) de  $\text{Cl}_2$ , para que  $K_c$  permanezca constante, deberá disminuir la cantidad de  $\text{PCl}_3$  y aumentar la cantidad de  $\text{PCl}_5$ .

El equilibrio se desplazará (hacia la izquierda) hasta alcanzar un nuevo estado de equilibrio en el que habrá más  $\text{PCl}_5$  y menos  $\text{PCl}_3$

14. Para el equilibrio:  $2 \text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{SO}_3(\text{g}) \Delta H < 0$ ; explica razonadamente:

- a) ¿Hacia qué lado se desplazará el equilibrio si se aumente la temperatura?
- b) ¿Cómo afectará a la cantidad de producto obtenido un aumento de la concentración de oxígeno?

(P.A.U. sep. 16)

**Solución:**

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

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

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

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

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

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

$$K_2 < K_1$$

La constante disminuye al aumentar la temperatura.

De la expresión de  $K_c$

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

Para que disminuya el valor de  $K_c$  deberá aumentar la cantidad de  $\text{SO}_2$  y  $\text{O}_2$  y disminuir la cantidad de  $\text{SO}_3$ . El equilibrio se desplazará (hacia la izquierda) hasta alcanzar un nuevo estado de equilibrio en el que habrá menos  $\text{SO}_3$  y más  $\text{SO}_2$  y  $\text{O}_2$ .

c) De la expresión de  $K_c$ , si aumenta la cantidad (y concentración) de  $\text{O}_2$ , para que  $K_c$  permanezca constante, deberá disminuir la cantidad de  $\text{SO}_2$  y aumentar la cantidad de  $\text{SO}_3$ .

El equilibrio se desplazará (hacia la derecha) hasta alcanzar un nuevo estado de equilibrio en el que habrá más  $\text{SO}_3$  y menos  $\text{SO}_2$ .

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

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

(P.A.U. jun. 13)

**Solución:**

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

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

ya que los sólidos no ejercen presión.

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

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

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

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

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

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

$$K_2 < K_1$$

la constante disminuye al aumentar la temperatura, y el equilibrio se desplaza hacia la izquierda. A una temperatura mayor se alcanza un nuevo estado de equilibrio con menor cantidad de  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  en fase gas.

16. Explica razonadamente el efecto sobre el equilibrio:  $2 \text{C}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{CO}(\text{g}) \quad \Delta H^\circ = -221 \text{ kJ/mol}$

- Si se añade  $\text{CO}$ .
- Si se añade  $\text{C}$ .
- Si se eleva la temperatura.
- Si aumenta la presión.

(P.A.U. sep. 13)

**Solución:**

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

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

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

a) Si se añade monóxido de carbono sin variar el volumen, deberá aumentar la cantidad de oxígeno en el denominador para que el valor de la constante no varíe. El equilibrio se desplazará (hacia la izquierda) hasta alcanzar un nuevo estado de equilibrio en el que habrá más  $\text{O}_2$  y menos  $\text{CO}$ .

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$K_2 < K_1$$

la constante disminuye al aumentar la temperatura.

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

El equilibrio se desplazará (hacia la izquierda) hasta alcanzar un nuevo estado de equilibrio en el que habrá más O<sub>2</sub> y menos CO.

## ACLARACIONES

Los datos de los enunciados de los problemas no suelen tener un número adecuado de cifras significativas. Por eso he supuesto que los datos tienen un número de cifras significativas razonables, casi siempre tres cifras significativas. Menos cifras darían resultados, en ciertos casos, con amplio margen de incertidumbre. Así que cuando tomo un dato como  $V = 1 \text{ dm}^3$  y lo reescribo como:

Cifras significativas: 3

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

lo que quiero indicar es que supongo que el dato original tiene tres cifras significativas (no que las tenga en realidad) para poder realizar los cálculos con un margen de incertidumbre más pequeño que el que tendría si lo tomara tal como lo dan. (1 dm<sup>3</sup> 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 [Pruebas de evaluación de Bachillerato para el acceso a la Universidad](#) (A.B.A.U. y P.A.U.) en Galicia.

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

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

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

La traducción al/desde el gallego se realizó con la ayuda de [traducindote](#), de Óscar Hermida López.

Se procuró seguir las [recomendaciones](#) del Centro Español de Metrología (CEM)

Actualizado: 17/07/22

## Sumario

---

### EQUILIBRIO QUÍMICO EN FASE GAS

<u>PROBLEMAS</u> .....	1
<u>Con datos del equilibrio</u> .....	1
<u>Con la constante como dato</u> .....	31
<u>CUESTIONES</u> .....	38

## Índice de pruebas A.B.A.U. y P.A.U.

2004.....	
1. (jun.).....	43
2. (sep.).....	38
2005.....	
1. (jun.).....	29
2006.....	
1. (jun.).....	39
2007.....	
1. (jun.).....	19
2. (sep.).....	43
2008.....	
1. (jun.).....	5
2. (sep.).....	6
2009.....	
1. (jun.).....	44
2. (sep.).....	21
2010.....	
2. (sep.).....	1, 42
2011.....	
1. (jun.).....	36, 39
2. (sep.).....	18, 40
2012.....	
1. (jun.).....	10
2. (sep.).....	16
2013.....	
1. (jun.).....	45
2. (sep.).....	25, 46
2014.....	
1. (jun.).....	14, 41
2. (sep.).....	37, 40
2015.....	
1. (jun.).....	7
2. (sep.).....	40
2016.....	
1. (jun.).....	12
2. (sep.).....	15, 44
2017.....	
1. (ord.).....	3
2. (extr.).....	13
2018.....	
1. (ord.).....	22
2. (extr.).....	30
2019.....	
1. (ord.).....	2
2. (extr.).....	20, 42
2020.....	
1. (ord.).....	27, 42
2. (extr.).....	35
2021.....	
1. (ord.).....	33
2. (extr.).....	31
2022.....	
1. (ord.).....	24
2. (extr.).....	8