

Equilibrio químico

PRESENTACIÓN

- Para que los alumnos entiendan la importancia del equilibrio químico es conveniente plantearles el siguiente problema: las industrias del sector químico necesitan saber si una reacción concreta va a tener lugar con un rendimiento lo suficientemente alto como para ser técnicamente viable y económicamente rentable antes de llevarla a cabo. Para ello es imprescindible conocer cómo se pueden modificar los factores que influyen en dicho equilibrio, de forma que mediante la correcta elección de las condiciones experimentales se vea aumentado el rendimiento.
- La segunda parte del tema está dedicada a los equilibrios heterogéneos, que están presentes en muchos fenómenos de modelado del relieve (tanto la erosión como la formación de estructuras del tipo de las estalactitas y las estalagmitas), reacciones que tienen lugar a nivel bioquímico (formación de las estructuras esqueléticas, dientes, etc.), enfermedades que implican la precipitación de sales, como es el caso de los cálculos renales, etc.

OBJETIVOS

- Enunciar las características fundamentales de los procesos químicos reversibles.
- Deducir la expresión de K_c , K_p y K_x para equilibrios homogéneos y heterogéneos.
- Adquirir el concepto de grado de disociación y relacionarlo con las constantes de equilibrio.
- Comprender la relación entre K_p y ΔG y utilizarla para realizar cálculos.
- Entender el principio de Le Châtelier y aplicarlo para predecir la evolución de un sistema en equilibrio.
- Comprender el concepto de solubilidad y expresar correctamente su valor en distintas unidades.
- Identificar los factores que influyen en la solubilidad de los compuestos iónicos y razonar su influencia.
- Conocer las reglas de solubilidad de los principales compuestos iónicos.
- Predecir la posible precipitación de determinadas sustancias al mezclar dos disoluciones.
- Interpretar correctamente el efecto del ion común en los equilibrios de solubilidad.

CONTENIDOS

Conceptos

- Definición de equilibrio químico. Explicación cinética y termodinámica del equilibrio. Equilibrios homogéneos y heterogéneos.
- Expresión de las constantes de equilibrio: K_c y K_p . Relación entre ambas. Grado de disociación.
- Factores que modifican el equilibrio: principio de Le Châtelier. Modificación de la concentración de reactivos o productos, de la temperatura de la reacción y de la presión total o el volumen del sistema. Adición de un catalizador.
- Equilibrios heterogéneos. Expresión de K_c y K_p . Reacciones de precipitación. Solubilidad. Producto de solubilidad. Efecto ion común y efecto salino. Influencia del pH sobre el equilibrio.
- Proceso Haber-Bosch.

Procedimientos, destrezas y habilidades

- Aplicación de la ley de acción de masas a equilibrios homogéneos.
- Realización de cálculos de K_c y K_p a partir de las concentraciones en el equilibrio.
- Establecimiento de la relación entre K_c y K_p .
- Obtención de concentraciones en el equilibrio a partir de las concentraciones iniciales, la constante de equilibrio y α .
- Predicción de la evolución de sistemas en equilibrio tras una alteración, según el principio de Le Châtelier.
- Realización de cálculos de solubilidad en diferentes unidades.
- Predicción del efecto de determinados factores sobre la solubilidad de los compuestos.
- Identificación de compuestos solubles en agua.
- Establecimiento de la relación entre K_{ps} y la solubilidad de los iones.
- Justificación del orden de precipitación de cada ion en el supuesto de precipitación fraccionada.
- Predicción de la evolución de sistemas en equilibrio al adicionar un ion común.

Actitudes

- Comprensión del equilibrio químico como una «demostración» más de la tendencia universal de los sistemas físicos a alcanzar el estado de mínima energía.
- Valoración de la importancia de la optimización del rendimiento de un proceso industrial.
- Reconocimiento de la importancia del factor humano e industrial en la alteración del medio ambiente.
- Reconocimiento de la importancia de los equilibrios heterogéneos a nivel biológico, industrial y medioambiental.
- Toma de conciencia del efecto de la lluvia ácida sobre los materiales calizos.

EDUCACIÓN EN VALORES

1. Educación ambiental

En relación con la solubilidad de las sustancias, se debe hacer tomar conciencia a los alumnos del efecto perjudicial que tiene el vertido de aguas calientes en los ríos por parte de las centrales térmicas y nucleares. Este hecho aumenta la temperatura del agua, disminuyendo la solubilidad del oxígeno en ella, y pone en peligro la vida de todos los organismos acuáticos.

2. Educación para la salud

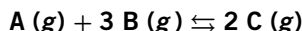
Es interesante que los alumnos conozcan la relación entre la formación de la caries dental y la precipitación y disolución de sales en determinadas condiciones de pH. Esto favorecerá que mejoren sus hábitos para prevenir su aparición.

CRITERIOS DE EVALUACIÓN

- Determinar las constantes de equilibrio K_c y K_p y realizar cálculos relacionados con ellas.
- Determinar el sentido del desplazamiento de un sistema por análisis de Q (cociente de reacción).
- Calcular el valor de K_p conocido el de K_c , y viceversa.
- Realizar cálculos de ΔG a partir de K_p , y viceversa.
- Deducir la evolución de un sistema en equilibrio al modificar P , T o la concentración.
- Predecir las condiciones óptimas para obtener una sustancia determinada en una reacción reversible y aplicarlo al proceso de Haber-Bosch de síntesis del amoníaco.
- Calcular la solubilidad de diferentes sales y expresarla en las unidades más habituales.
- Predecir el efecto de T , U_R y el calor de hidratación sobre la solubilidad de las sustancias.
- Clasificar determinados compuestos iónicos como solubles o insolubles.
- Deducir si se producirá la precipitación de una determinada especie en función de su K_{ps} .
- Comprender la influencia del efecto ion común sobre la solubilidad de los compuestos iónicos.

Equilibrio químico

1. En un recipiente de 10 litros de capacidad se introducen 2 moles del compuesto A y 1 mol del compuesto B. Se calienta a 300 °C y se establece el siguiente equilibrio:



Cuando se alcanza el equilibrio, el número de moles de B es igual al de C. Calcule:

- a) El número de moles de cada componente de la mezcla.
b) El valor de la constante K_c a esa temperatura.

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

(Andalucía, 2006)

En el equilibrio tendremos:

Sustancias		A (g)	+ 3 B (g)	\rightleftharpoons	2 C (g)
Moles	Iniciales	2,00	1,00		0
	Reaccionan	-x	-3x		2x
	En el equilibrio	2,00 - x	1,00 - 3x		2x
Molaridad	En el equilibrio	$\frac{2,00 - x}{10}$	$\frac{1,00 - 3x}{10}$		$\frac{2x}{10}$

Se cumple que $n(\text{B}) = n(\text{C})$. Por tanto:

$$1,00 - 3x = 2x \rightarrow x = 0,2 \text{ mol}$$

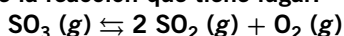
- a) Según lo anterior:

- $n(\text{A}) = 2 - x = 1,8 \text{ mol}$
- $n(\text{C}) = 2x = 0,4 \text{ mol}$
- $n(\text{B}) = 1 - 3x = 0,4$

b) $K_c = \frac{[\text{C}]^2}{[\text{A}] \cdot [\text{B}]^3}$. Sustituyendo los datos:

$$K_c = \frac{[\text{C}]^2}{[\text{A}] \cdot [\text{B}]^3} = \frac{\left(\frac{0,4}{10}\right)^2}{\frac{1,8}{10} \cdot \left(\frac{0,4}{10}\right)^3} = 138,9$$

2. En un recipiente de 3 L, en el que previamente se ha hecho el vacío, se introducen 0,04 moles de SO_3 (g) y se calienta a 900 K en presencia de un catalizador de Pt. Una vez alcanzado el equilibrio, se encuentra que hay presentes 0,028 moles de SO_3 (g) como consecuencia de la reacción que tiene lugar:



Calcular K_c .

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

(P. Asturias, 2007)

En el equilibrio tendremos:

		Sustancias		
		SO₃ (g) ⇌ 2 SO₂ (g) + O₂ (g)		
Moles	Iniciales	0,04	0	0
	Reaccionan	-x	2x	x
	En el equilibrio	0,04 - x	2x	x
Molaridad	En el equilibrio	$\frac{0,04 - x}{3}$	$\frac{2x}{3}$	$\frac{x}{3}$

Se cumple que en el equilibrio hay 0,028 moles de SO₃;
luego:

$$0,04 - x = 0,028 \rightarrow x = 0,012 \text{ mol}$$

Utilizamos la expresión de K_c y sustituimos los datos:

$$K_c = \frac{[\text{SO}_2]^2 \cdot [\text{O}_2]}{[\text{SO}_3]} = \frac{\left(\frac{0,024}{3}\right)^2 \cdot \frac{0,012}{3}}{\frac{0,028}{3}} = 2,74 \cdot 10^{-5}$$

3. Una mezcla gaseosa de 1 L, constituida inicialmente por 7,94 mol de hidrógeno y 5,30 mol de yodo, se calienta a 445 °C, con lo que se forman en el equilibrio 9,52 mol de HI según la reacción:
- $$\text{I}_2 (\text{g}) + \text{H}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{HI} (\text{g})$$

- a) Calcula razonadamente el valor de la constante de equilibrio a dicha temperatura.
- b) Si hubiésemos partido de 4 mol de hidrógeno gas y 2 mol de yodo gas, ¿cuántos mol de yoduro de hidrógeno habría en el equilibrio?
Razona tus respuestas.

(País Vasco, 2007)

a) En el equilibrio tendremos:

		Sustancias		
		I₂ (g) + H₂ (g) ⇌ 2 HI (g)		
Moles	Iniciales	5,30	7,94	0
	Reaccionan	-x	-x	2x
	En el equilibrio	5,30 - x	7,94 - x	2x
Molaridad	En el equilibrio	$\frac{5,30 - x}{1}$	$\frac{7,94 - x}{1}$	$\frac{2x}{1}$

En el enunciado nos dicen que en el equilibrio hay 9,52 moles de HI; luego:

$$2x = 9,52 \rightarrow x = 4,76 \text{ mol}$$

Equilibrio químico

Según la expresión de K_c y sustituyendo valores:

$$K_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{I}_2] \cdot [\text{H}_2]} = \frac{\left(\frac{9,52}{1}\right)^2}{\frac{0,54}{1} \cdot \frac{3,18}{1}} = 52,78$$

b) En el nuevo equilibrio tendremos:

	Sustancias	$\text{I}_2 (\text{g})$	$+$	$\text{H}_2 (\text{g})$	\rightleftharpoons	$2 \text{HI} (\text{g})$
Moles	Iniciales	4		2		0
	Reaccionan	$-x$		$-x$		$2x$
	En el equilibrio	$4 - x$		$2 - x$		$2x$
Molaridad	En el equilibrio	$\frac{4 - x}{1}$		$\frac{2 - x}{1}$		$\frac{2x}{1}$

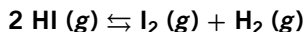
Sustituyendo en la constante:

$$K_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{I}_2] \cdot [\text{H}_2]} \rightarrow 52,78 = \frac{\left(\frac{2x}{1}\right)^2}{\frac{4 - x}{1} \cdot \frac{2 - x}{1}}$$

Resolvemos la ecuación de segundo grado, obteniendo dos posibles valores: $x_1 = 4,62$ y $x_2 = 1,9$. Está claro que el único posible es $x_2 = 1,9$. Según esto, los moles de HI en el equilibrio serán:

$$n(\text{HI}) = 2x = 3,8 \text{ mol}$$

4. En un recipiente cerrado y vacío de 200 mL se introducen 2,56 g de yoduro de hidrógeno. Se eleva la temperatura a 400 °C y se alcanza el equilibrio:



El valor de K_c para este equilibrio a 400 °C es 0,017. Calcular:

- La presión total en el equilibrio.
- Los gramos de yoduro de hidrógeno en el equilibrio.

Datos: masas atómicas: H = 1; I = 127;

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

(Cantabria, 2005)

En primer lugar calculamos los moles de HI que corresponden a 2,56 g, teniendo en cuenta que la masa molecular es: $Mm(\text{HI}) = 128 \text{ g/mol}$:

$$n = \frac{m}{Mm} = \frac{2,56 \text{ g}}{128 \text{ g/mol}} = 0,02 \text{ mol}$$

En el equilibrio tendremos:

Sustancias		$2 \text{ HI (g)} \rightleftharpoons \text{I}_2 \text{ (g)} + \text{H}_2 \text{ (g)}$		
Moles	Iniciales	0,02	0	0
	Reaccionan	$-2x$	x	x
	En el equilibrio	$0,02 - 2x$	x	x
Molaridad	En el equilibrio	$\frac{0,02 - 2x}{0,2}$	$\frac{x}{0,2}$	$\frac{x}{0,2}$

Sustituyendo en la expresión de la constante de equilibrio y resolviendo la ecuación de segundo grado obtenemos:

$$K_c = \frac{[\text{I}_2] \cdot [\text{H}_2]}{[\text{HI}]^2} \rightarrow 0,017 = \frac{\frac{x}{0,2} \cdot \frac{x}{0,2}}{\frac{0,02 - 2x}{0,2}} \rightarrow x = 4,52 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

El número total de moles será:

$$n_T = (0,02 - 2x) + x + x = 0,02$$

a) Para calcular la presión total utilizamos la ecuación de los gases ideales:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \rightarrow P_T = \frac{n_T \cdot R \cdot T}{V} = \frac{0,02 \cdot 0,082 \cdot (400 + 273)}{0,2} = 5,5 \text{ atm}$$

b) Los moles de HI en el equilibrio serán:

$$n(\text{HI}) = 0,02 - 2x = 0,02 - 2 \cdot 4,52 \cdot 10^{-3} = 0,011 \text{ mol}$$

Para hallar la masa:

$$n = \frac{m}{Mm} \rightarrow m = n \cdot Mm = 0,011 \text{ mol} \cdot 128 \text{ g/mol} \rightarrow m = 1,4 \text{ g}$$

5. Para el equilibrio $\text{H}_2 \text{ (g)} + \text{CO}_2 \text{ (g)} \rightleftharpoons \text{H}_2 \text{O (g)} + \text{CO (g)}$, $K_c = 4,40$ a 2000 K . Si se introducen simultáneamente $1,00 \text{ mol}$ de H_2 , $1,00 \text{ mol}$ de CO_2 y $1,00 \text{ mol}$ de H_2O en un recipiente de $4,68 \text{ litros}$ a 2000 K , determine la composición de todas las sustancias presentes en el equilibrio final. (Aragón, 2007)

En el equilibrio tendremos:

Sustancias		$\text{H}_2 \text{ (g)} + \text{CO}_2 \text{ (g)} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O (g)} + \text{CO (g)}$			
Moles	Iniciales	1,00	1,00	1,00	0
	Reaccionan	$-x$	$-x$	x	x
	En el equilibrio	$1,00 - x$	$1,00 - x$	$1,00 + x$	x
Molaridad	En el equilibrio	$\frac{1,00 - x}{4,68}$	$\frac{1,00 - x}{4,68}$	$\frac{1,00 + x}{4,68}$	$\frac{x}{4,68}$

Equilibrio químico

Sustituyendo en la expresión de la constante de equilibrio y resolviendo la ecuación de segundo grado obtenemos:

$$K_c = \frac{[\text{H}_2\text{O}] \cdot [\text{CO}]}{[\text{H}_2] \cdot [\text{CO}_2]} \rightarrow 4,40 = \frac{\frac{1,00 + x}{4,68} \cdot \frac{x}{4,68}}{\frac{1,00 - x}{4,68} \cdot \frac{1,00 - x}{4,68}} \rightarrow$$

$$\rightarrow x = 0,55 \text{ mol}$$

Utilizando el valor hallado de x calculamos los moles de todas las especies en el equilibrio:

- $n(\text{H}_2) = n(\text{CO}_2) = 1,00 - x = 0,45 \text{ mol}$
- $n(\text{H}_2\text{O}) = 1,00 + x = 1,55 \text{ mol} \rightarrow n(\text{CO}) = 0,55 \text{ mol}$

6. En un matraz de 5 litros se introduce una mezcla de 0,92 moles de N_2 y 0,51 mol de O_2 . Se calienta la mezcla 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 (con el oxígeno correspondiente), calcula:
- La concentración de todos los compuestos en el equilibrio a 2200 K.
 - El valor de la constante de equilibrio K_c .

(Castilla-La Mancha, 2006)

El problema nos dice que $\alpha = 0,0109$, respecto al nitrógeno inicial. En el equilibrio tendremos:

	Sustancias	$\text{N}_2(\text{g})$	+	$\text{O}_2(\text{g})$	\rightleftharpoons	$2 \text{NO}(\text{g})$
Moles	Iniciales	0,92		0,51		0
	Reaccionan	$-0,92\alpha$		$-0,92\alpha$		$2 \cdot 0,92\alpha$
	En el equilibrio	$0,92 \cdot (1 - \alpha)$		$0,51 - 0,92\alpha$		$2 \cdot 0,92\alpha$
Molaridad	En el equilibrio	$\frac{0,92 \cdot (1 - \alpha)}{5}$		$\frac{0,51 - 0,92\alpha}{5}$		$\frac{2 \cdot 0,92\alpha}{5}$

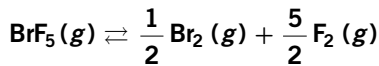
- a) Sustituyendo el valor del grado de disociación calculamos la concentración de todas las especies en el equilibrio:

- $[\text{N}_2] = \frac{0,92 \cdot (1 - \alpha)}{5} = \frac{0,92 \cdot (1 - 0,0109)}{5} = 0,182 \text{ M}$
- $[\text{O}_2] = \frac{0,51 - 0,92\alpha}{5} = \frac{0,51 - 0,92 \cdot 0,0109}{5} = 0,1 \text{ M}$
- $[\text{NO}] = \frac{2 \cdot 0,92\alpha}{5} = \frac{2 \cdot 0,92 \cdot 0,0109}{5} = 4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

b) Según la expresión de K_c y sustituyendo valores:

$$K_c = \frac{[\text{NO}]^2}{[\text{N}_2] \cdot [\text{O}_2]} = \frac{(4 \cdot 10^{-3})^2}{0,182 \cdot 0,1} = 8,79 \cdot 10^{-4}$$

7. Una muestra de 0,10 moles de BrF_5 se introduce en un recipiente de 10 litros que, una vez cerrado, se calienta a 1500°C estableciéndose el siguiente equilibrio:



Cuando se alcanza el equilibrio la presión total es de 2,46 atmósferas. Calcule:

- a) El grado de disociación del BrF_5 .
b) El valor de la constante de equilibrio K_c .

(Castilla y León, 2005)

En el equilibrio tendremos:

	Sustancias	$\text{BrF}_5(g)$	\rightleftharpoons	$\frac{1}{2} \text{Br}_2(g)$	$+$	$\frac{5}{2} \text{F}_2(g)$
Moles	Iniciales	0,1		0		0
	Reaccionan	$-0,1\alpha$		$\frac{1}{2} \cdot 0,1\alpha$		$\frac{5}{2} \cdot 0,1\alpha$
	En el equilibrio	$0,1 \cdot (1 - \alpha)$		$\frac{1}{2} \cdot 0,1\alpha$		$\frac{5}{2} \cdot 0,1\alpha$
Molaridad	En el equilibrio	$\frac{0,1 \cdot (1 - \alpha)}{10}$		$\frac{\frac{1}{2} \cdot 0,1\alpha}{10}$		$\frac{\frac{5}{2} \cdot 0,1\alpha}{10}$

Los moles totales serán:

$$n_T = (0,1 - 0,1\alpha) + 0,05\alpha + 0,25\alpha = 0,1 + 0,2\alpha$$

- a) Para calcular el grado de disociación calculamos los moles totales a través de la ecuación de los gases ideales:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \rightarrow n_T = \frac{P_T \cdot V}{R \cdot T} = \frac{2,46 \cdot 10}{0,082 \cdot (1500 + 273)} = 0,169 \text{ mol}$$

$$n_T = 0,1 + 0,2\alpha \rightarrow \alpha = \frac{n_T - 0,1}{0,2} = \frac{0,169 - 0,1}{0,2} = 0,35$$

- b) Calculamos las concentraciones de las especies en el equilibrio y sustituimos en la expresión de la constante de equilibrio:

- $[\text{Br}_2] = 1,75 \cdot 10^{-3} \text{ M}$
- $[\text{F}_2] = 8,75 \cdot 10^{-3} \text{ M}$
- $[\text{BrF}_5] = 6,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

$$K_c = \frac{[\text{Br}_2]^{1/2} \cdot [\text{F}_2]^{5/2}}{[\text{BrF}_5]} = \frac{(1,75 \cdot 10^{-3})^{1/2} \cdot (8,75 \cdot 10^{-3})^{5/2}}{6,5 \cdot 10^{-3}} = 1,8 \cdot 10^{-7}$$

8. Considérese el siguiente sistema en equilibrio:



A 200 °C K_c vale 0,022. En un momento dado las concentraciones de las sustancias presentes son: $[\text{MX}_5] = 0,04 \text{ M}$, $[\text{MX}_3] = 0,40 \text{ M}$ y $[\text{X}_2] = 0,20 \text{ M}$.

Razone si, en esas condiciones, el sistema está en equilibrio. En el caso en que no estuviera en equilibrio, ¿cómo evolucionaría para alcanzarlo?

(Andalucía, 2006)

Calculamos el cociente de reacción en las condiciones del enunciado:

$$Q_c = \frac{[\text{MX}_3] \cdot [\text{X}_2]}{[\text{MX}_5]} = \frac{0,4 \cdot 0,2}{0,04} = 2$$

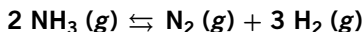
$Q_c > K_c$: el sistema no está en equilibrio. Al haber mayor concentración de productos que en el equilibrio, la reacción evolucionará hacia la izquierda para alcanzarlo.

9. Si en una mezcla de reacción el valor del cociente de reacción es mayor que el valor de la constante de equilibrio, indica razonadamente si la reacción se producirá hacia la derecha o hacia la izquierda (tomando como referencia la ecuación química representativa de la misma).

(Castilla-La Mancha, 2007)

Al igual que en el problema anterior, $Q_c > K_c$: el sistema no está en equilibrio. Al haber mayor concentración de productos que en el equilibrio, la reacción evolucionará hacia la izquierda para alcanzarlo y compensar el exceso de productos.

10. A 400 °C el amoníaco se encuentra disociado un 40 % en nitrógeno e hidrógeno cuando la presión del sistema es de 710 mm Hg. Calcular para el equilibrio:



- a) Las presiones parciales de cada especie en el equilibrio, cuando la cantidad inicial de NH_3 es de 4 mol.
b) K_p .

(Extremadura, 2006)

En primer lugar expresamos la presión en atmósferas:

$$P = 710 \text{ mmHg} \cdot \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mmHg}} = 0,93 \text{ atm}$$

En el equilibrio tendremos:

	Sustancias	$2 \text{ NH}_3 (\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2 (\text{g}) + 3 \text{ H}_2 (\text{g})$		
Moles	Iniciales	4	0	0
	Reaccionan	$-2 \cdot 4\alpha$	4α	$3 \cdot 4\alpha$
	En el equilibrio	$4 \cdot (1 - 2\alpha)$	4α	12α

Los moles totales serán:

$$n_T = 4 \cdot (1 - 2\alpha) + 4\alpha + 12\alpha = 4 \cdot (1 + 2\alpha)$$

a) Sustituimos el valor de α en las expresiones de las presiones parciales:

$$\bullet P_{\text{NH}_3} = \chi_{\text{NH}_3} \cdot P_T = \frac{n_{\text{NH}_3}}{n_T} \cdot P_T = \frac{4 \cdot (1 - 2\alpha)}{4 \cdot (1 + 2\alpha)} \cdot P_T \rightarrow$$

$$\rightarrow P_{\text{NH}_3} = \frac{1 - 2 \cdot 0,4}{1 + 2 \cdot 0,4} \cdot 0,93 = 0,1 \text{ atm}$$

$$\bullet P_{\text{N}_2} = \chi_{\text{N}_2} \cdot P_T = \frac{n_{\text{N}_2}}{n_T} \cdot P_T = \frac{4\alpha}{4 \cdot (1 + 2\alpha)} \cdot P_T \rightarrow$$

$$\rightarrow P_{\text{N}_2} = \frac{0,4}{1 + 2 \cdot 0,4} \cdot 0,93 = 0,2 \text{ atm}$$

$$\bullet P_{\text{H}_2} = \chi_{\text{H}_2} \cdot P_T = \frac{n_{\text{H}_2}}{n_T} \cdot P_T = \frac{12\alpha}{4 \cdot (1 + 2\alpha)} \cdot P_T \rightarrow$$

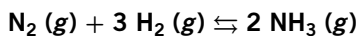
$$\rightarrow P_{\text{H}_2} = \frac{3 \cdot 0,4}{1 + 2 \cdot 0,4} \cdot 0,93 = 0,62 \text{ atm}$$

b) Sustituimos los datos de las presiones parciales en la expresión de K_p :

$$K_p = \frac{P_{\text{N}_2} \cdot P_{\text{H}_2}^3}{P_{\text{NH}_3}^2} \rightarrow$$

$$\rightarrow K_p = \frac{0,2 \cdot 0,62^3}{0,1^2} = 4,8$$

11. En un recipiente de 10,0 litros se introduce una mezcla de 4,0 moles de nitrógeno y 12,0 moles de hidrógeno. Se eleva la temperatura hasta 100 K estableciéndose el equilibrio:



En ese instante se observa que hay 0,8 moles de amoníaco.

- a) Calcula el valor de K_c .
b) Calcula el valor de K_p y la presión total.

(País Vasco, 2006)

En el nuevo equilibrio tendremos:

		Sustancias		
		$\text{N}_2 (\text{g}) + 3 \text{H}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3 (\text{g})$		
Moles	Iniciales	4,0	12,0	0
	Reaccionan	$-x$	$-3x$	$2x$
	En el equilibrio	$4,0 - x$	$12 - 3x$	$2x$
Molaridad	En el equilibrio	$\frac{4,0 - x}{10}$	$\frac{12 - 3x}{10}$	$\frac{2x}{10}$

En el enunciado del problema nos dicen que hay 0,8 mol de NH_3 en el equilibrio; luego:

$$2x = 0,8 \rightarrow x = 0,4 \text{ mol}$$

a) Según la expresión de K_c y sustituyendo valores:

$$K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2] \cdot [\text{H}_2]^3} = \frac{\left(\frac{0,8}{10}\right)^2}{\frac{4 - 0,4}{10} \cdot \left(\frac{12 - 3 \cdot 0,4}{10}\right)^3} = 0,0141$$

b) Según la relación entre K_p y K_c , hallamos el valor de la primera teniendo en cuenta que $\Delta n = -2$:

$$K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta n} \rightarrow K_p = 0,0141 \cdot (0,082 \cdot 100)^{-2} = 2,097 \cdot 10^{-4}$$

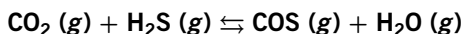
Para hallar la presión total, en primer lugar calculamos los moles totales en el equilibrio y a continuación aplicamos la ecuación de los gases ideales:

$$n_T = (4 - x) + (12 - 3x) + 2x = 4 - 0,4 + 12 - 1,2 + 0,8 = 15,2 \text{ mol}$$

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \rightarrow$$

$$\rightarrow P_T = \frac{n_T \cdot R \cdot T}{V} = \frac{15,2 \cdot 0,082 \cdot 100}{10} = 12,46 \text{ atm}$$

12. El CO_2 reacciona rápidamente con H_2S a altas temperaturas según la reacción:



En un experimento se colocaron 4,4 g de CO_2 en una vasija de 2,5 L a 337°C y una cantidad suficiente de H_2S para que la presión total, una vez alcanzado el equilibrio, fuese de 10 atm. Sabiendo que en la mezcla final, una vez alcanzado el equilibrio, había 0,01 mol de agua:

a) Determine el número de moles de cada especie presente en el equilibrio.

b) Calcule la constante de equilibrio K_p .

(Aragón, 2007)

Calculamos los moles de CO_2 que se corresponden con 4,4 g teniendo en cuenta que $Mm(\text{CO}_2) = 44 \text{ g/mol}$.

$$n = \frac{m}{Mm} = \frac{4,4 \text{ g}}{44 \text{ g/mol}} = 0,1 \text{ mol}$$

En el equilibrio tendremos:

	Sustancias	$\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{S}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{COS}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$			
Moles	Iniciales	0,1	y	0	0
	Reaccionan	-x	-x	x	x
	En el equilibrio	0,1 - x	y - x	x	x

En el enunciado nos dicen que en el equilibrio hay 0,01 mol de agua, luego $x = 0,01 \text{ mol}$.

a) En primer lugar calculamos los moles totales:

$$\begin{aligned} n_T &= (0,1 - x) + (y - x) + x + x = \\ &= 0,1 - 0,01 + y - 0,01 + 0,01 + 0,01 = 0,1 + y \end{aligned}$$

A través de la ley de los gases calculamos los moles totales en el equilibrio, teniendo en cuenta que la presión total en el equilibrio es 10 atm.

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \rightarrow n_T = \frac{P_T \cdot V}{R \cdot T} = \frac{10 \cdot 2,5}{0,082 \cdot (337 + 273)} = 0,5 \text{ mol}$$

$$n_T = 0,1 + y \rightarrow 0,5 = 0,1 + y \rightarrow y = 0,4 \text{ mol}$$

Conocido el valor de y , calculamos los moles de todas las especies en el equilibrio:

- $n(\text{CO}_2) = 0,1 - x = 0,1 - 0,01 = 0,09 \text{ mol}$
- $n(\text{H}_2\text{S}) = y - x = 0,4 - 0,01 = 0,39 \text{ mol}$
- $n(\text{COS}) = n(\text{H}_2\text{O}) = x = 0,01 \text{ mol}$

b) Para calcular K_p , primero hallamos la presión parcial de todas las especies en el equilibrio:

$$\bullet P_{\text{CO}_2} = \chi_{\text{CO}_2} \cdot P_T = \frac{n_{\text{CO}_2}}{n_T} \cdot P_T \rightarrow P_{\text{CO}_2} = \frac{0,09}{0,5} \cdot 10 = 1,8 \text{ atm}$$

$$\bullet P_{\text{H}_2\text{S}} = \chi_{\text{H}_2\text{S}} \cdot P_T = \frac{n_{\text{H}_2\text{S}}}{n_T} \cdot P_T \rightarrow P_{\text{H}_2\text{S}} = \frac{0,39}{0,5} \cdot 10 = 7,8 \text{ atm}$$

$$\bullet P_{\text{COS}} = \chi_{\text{COS}} \cdot P_T = \frac{n_{\text{COS}}}{n_T} \cdot P_T \rightarrow P_{\text{COS}} = \frac{0,01}{0,5} \cdot 10 = 0,2 \text{ atm}$$

Sustituyendo en la expresión de K_p ($P_{\text{H}_2\text{O}} = P_{\text{COS}}$):

$$K_p = \frac{P_{\text{COS}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{H}_2\text{S}}} \rightarrow K_p = \frac{0,2 \cdot 0,2}{1,8 \cdot 7,8} = 2,85 \cdot 10^{-3}$$

13. En un matraz se introducen inicialmente 9,2 g de tetraóxido de dinitrógeno (N_2O_4) a 25 °C, con lo que dicho compuesto se disocia en dióxido de nitrógeno (NO_2) según el equilibrio: $\text{N}_2\text{O}_4 (g) \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2 (g)$. Sabiendo que la constante de equilibrio, K_p , vale 0,142 a dicha temperatura y que la presión total en el equilibrio es de 1,2 atmósferas, calcular:
- El grado de disociación.
 - Las presiones parciales de cada uno de los gases en el equilibrio.
 - El valor de K_c .

Datos: $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$;

masas atómicas: $\text{N} = 14$; $\text{O} = 16$.

(Canarias, 2006)

Calculamos los moles de N_2O_4 que se corresponden con 9,2 g teniendo en cuenta que $Mm(\text{N}_2\text{O}_4) = 92 \text{ g/mol}$.

$$n = \frac{m}{Mm} = \frac{9,2 \text{ g}}{92 \text{ g/mol}} = 0,1 \text{ mol}$$

En el equilibrio tendremos:

		Sustancias	
		$\text{N}_2\text{O}_4 (g)$	$\rightleftharpoons 2 \text{NO}_2 (g)$
Moles	Iniciales	0,1	0
	Reaccionan	$-0,1\alpha$	$2 \cdot 0,1\alpha$
	En el equilibrio	$0,1 \cdot (1 - \alpha)$	$0,2\alpha$

Los moles totales serán:

$$n_T = (0,1 - 0,1\alpha) + 0,2\alpha = 0,1 \cdot (1 + \alpha)$$

- a) Teniendo en cuenta que $P_T = 1,2 \text{ atm}$, obtenemos las expresiones de las presiones parciales de ambas especies:

$$\begin{aligned} \bullet P_{\text{N}_2\text{O}_4} &= \chi_{\text{N}_2\text{O}_4} \cdot P_T = \frac{n_{\text{N}_2\text{O}_4}}{n_T} \cdot P_T \rightarrow \\ \rightarrow P_{\text{N}_2\text{O}_4} &= \frac{0,1 \cdot (1 - \alpha)}{0,1 \cdot (1 + \alpha)} \cdot 1,2 = \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha} \cdot 1,2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \bullet P_{\text{NO}_2} &= \chi_{\text{NO}_2} \cdot P_T = \frac{n_{\text{NO}_2}}{n_T} \cdot P_T \rightarrow \\ \rightarrow P_{\text{NO}_2} &= \frac{0,2\alpha}{0,1 \cdot (1 + \alpha)} \cdot 1,2 = \frac{2\alpha}{1 + \alpha} \cdot 1,2 \end{aligned}$$

Sustituimos las presiones parciales en la expresión de K_p y resolvemos la ecuación de segundo grado, obteniendo el valor del grado de disociación:

$$K_p = \frac{P_{\text{NO}_2}^2}{P_{\text{N}_2\text{O}_4}} \rightarrow 0,142 = \frac{\left(\frac{2\alpha}{1 + \alpha} \cdot 1,2 \right)^2}{\frac{1 - \alpha}{1 + \alpha} \cdot 1,2} \rightarrow \alpha = 0,17$$

b) Conocido el valor de α sustituimos en las expresiones de las presiones parciales:

$$\bullet P_{\text{N}_2\text{O}_4} = \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha} \cdot 1,2 = \frac{1 - 0,17}{1 + 0,17} \cdot 1,2 = 0,85 \text{ atm}$$

$$\bullet P_{\text{NO}_2} = \frac{2\alpha}{1 + \alpha} \cdot 1,2 = \frac{2 \cdot 0,17}{1 + 0,17} \cdot 1,2 = 0,35 \text{ atm}$$

c) Según la relación entre K_p y K_c , hallamos el valor de K_c , teniendo en cuenta que $\Delta n = 1$:

$$K_c = K_p \cdot (RT)^{-\Delta n} \rightarrow \\ \rightarrow K_c = 0,142 \cdot [0,082 \cdot (25 + 273)]^{-1} = 5,81 \cdot 10^{-3}$$

14. El producto de solubilidad del bromuro de plata a 25 °C es de $4,6 \cdot 10^{-13}$. Calcule los g de AgBr que habrá disueltos en 500 mL de disolución saturada de AgBr a esa temperatura.

Masas atómicas: Na = 23; Ag = 108; Br = 80.

(La Rioja, 2006)

Según la estequiometría de la reacción:

	AgBr (s) \rightleftharpoons Ag⁺ (aq) + Br⁻ (aq)		
Moles		s	s

$$K_{ps} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Br}^-] \rightarrow K_{ps} = s^2 \rightarrow s = \sqrt{K_{ps}}$$

Sustituyendo el valor del producto de solubilidad:

$$s = \sqrt{4,6 \cdot 10^{-13}} \rightarrow s = 6,78 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Calculamos la masa de AgBr disuelto en medio litro de disolución teniendo en cuenta el valor de la solubilidad, la masa molecular $Mm(\text{AgBr}) = 188 \text{ g/mol}$ y utilizando factores de conversión:

$$m(\text{AgBr}) = 6,78 \cdot 10^{-7} \frac{\text{mol AgBr}}{1 \cancel{\text{L}}} \cdot \frac{188 \text{ g AgBr}}{1 \cancel{\text{mol AgBr}}} \cdot 0,5 \cancel{\text{L}} = \\ = 6,37 \cdot 10^{-5} \text{ g AgBr}$$

15. Calcule el producto de solubilidad del cloruro de plomo (II) sabiendo que su solubilidad en 100 mL de agua a 20 °C es 0,99 g.

Datos: masas atómicas: Pb = 207,19; Cl = 35,5.

(C. F. Navarra, 2006)

En primer lugar calculamos la solubilidad en mol/L teniendo en cuenta que $Mm(\text{PbCl}_2) = 278,19 \text{ g/mol}$:

$$s = \frac{0,99 \text{ g PbCl}_2}{100 \cancel{\text{ mL}}} \cdot \frac{1000 \cancel{\text{ mL}}}{1 \text{ L}} \cdot \frac{1 \text{ mol PbCl}_2}{278,19 \text{ g PbCl}_2} = 0,036 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Equilibrio químico

Según la estequiometría de la reacción:

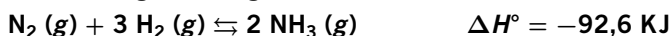
	$\text{PbCl}_2 (\text{s}) \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} (\text{aq}) + 2 \text{Cl}^- (\text{aq})$		
Moles		s	$2s$

$$K_{\text{ps}} = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{Cl}^-]^2 \rightarrow K_{\text{ps}} = s \cdot (2s)^2 = 4s^3$$

Sustituyendo el valor de la solubilidad:

$$K_{\text{ps}} = 4s^3 = 4 \cdot (0,036)^3 = 1,8 \cdot 10^{-4}$$

16. En el proceso Haber-Bosch para la síntesis de amoníaco tiene lugar la reacción en fase gaseosa siguiente:



- a) Explique cómo deben variar la presión, el volumen y la temperatura para que el equilibrio se desplace hacia la formación de amoníaco.
b) Comente las condiciones reales de obtención del compuesto en la industria.

(Castilla y León, 2005)

- a) Al tratarse de una reacción donde disminuyen los moles gaseosos, un aumento de presión favorecerá el desplazamiento hacia la formación de amoníaco.

Una disminución de volumen provocará un aumento de concentración y también desplazará el equilibrio hacia donde existan menos moles gaseosos; es decir, hacia la formación de amoníaco.

Una disminución de temperatura favorece el sentido en que la reacción es exotérmica. La reacción es exotérmica, por lo que al disminuir la temperatura favoreceremos la síntesis del amoníaco.

- b) Ver páginas de teoría en el libro.

17. En la siguiente reacción: $\text{N}_2 (\text{g}) + 3 \text{H}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3 (\text{g})$, la constante de este equilibrio a 500 K es $0,9 \text{ M}^{-2}$. Sabemos que en un recipiente de 2 L hay 1 mol de nitrógeno, 3 mol de hidrógeno y 1 mol de amoníaco. ¿Estará el sistema en equilibrio en esas condiciones?

(La Rioja, 2007)

Calculamos el cociente de reacción en las condiciones del enunciado:

$$Q_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2] \cdot [\text{H}_2]^3} = \frac{\left(\frac{1}{2}\right)^2}{\frac{1}{2} \cdot \left(\frac{3}{2}\right)^3} = 0,148$$

$Q_c > K_c$: el sistema no está en equilibrio. Al haber menor concentración de productos que en el equilibrio, la reacción evolucionará hacia la derecha para alcanzarlo.

18. La reacción: $\text{CO (g)} + \text{H}_2\text{O (g)} \rightleftharpoons \text{H}_2 \text{(g)} + \text{CO}_2 \text{(g)}$ tiene una constante K_c de 8,25 a 900 °C. En un recipiente de 25 litros se mezclan 10 mol de CO y 5 mol de H₂O a 900 °C. Calcule en el equilibrio:

- a) Las concentraciones de todos los compuestos.
b) La presión total de la mezcla.

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

(Canarias, 2007)

En el equilibrio tendremos:

	Sustancias	$\text{CO (g)} + \text{H}_2\text{O (g)} \rightleftharpoons \text{H}_2 \text{(g)} + \text{CO}_2 \text{(g)}$			
Moles	Iniciales	10	5	0	0
	Reaccionan	-x	-x	x	x
	En el equilibrio	10 - x	5 - x	x	x
Molaridad	En el equilibrio	$\frac{10 - x}{25}$	$\frac{5 - x}{25}$	$\frac{x}{25}$	$\frac{x}{25}$

- a) Sustituimos en la expresión de K_c y resolviendo la ecuación de segundo grado hallamos el valor de x:

$$K_c = \frac{[\text{H}_2] \cdot [\text{CO}_2]}{[\text{CO}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]} \rightarrow 8,25 = \frac{\frac{x}{25} \cdot \frac{x}{25}}{\frac{10 - x}{25} \cdot \frac{5 - x}{25}} \rightarrow x = 4,54 \text{ mol}$$

Conocido el valor de x, calculamos las concentraciones de todas las especies en el equilibrio:

- $[\text{CO}] = \frac{10 - x}{25} = \frac{10 - 4,54}{25} = 0,218 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- $[\text{H}_2\text{O}] = \frac{5 - x}{25} = \frac{5 - 4,54}{25} = 0,018 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- $[\text{CO}_2] = [\text{H}_2] = \frac{x}{25} = \frac{4,54}{25} = 0,18 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

- b) Calculamos los moles totales y, a través de la ecuación de los gases ideales, la presión total:

$$n_T = (10 - x) + (5 - x) + x + x = 15 \text{ mol}$$

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \rightarrow$$

$$\rightarrow P_T = \frac{n_T \cdot R \cdot T}{V} = \frac{15 \cdot 0,082 \cdot (900 + 273)}{25} = 57,7 \text{ atm}$$

19. Para el proceso $\text{PCl}_5(g) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(g) + \text{Cl}_2(g)$, la constante de equilibrio a 760 K vale $K_c = 33,3$. Si se inyectan simultáneamente 1,50 g de PCl_5 y 15,0 g de PCl_3 en un recipiente de 36,3 cm³, calcula las concentraciones de todas las sustancias en el equilibrio a esa temperatura.

Masas molares: $M(\text{P}) = 31,0 \text{ g/mol}$; $M(\text{Cl}) = 35,5 \text{ g/mol}$.

(Aragón, 2006)

En primer lugar calculamos los moles que se corresponden con 1,50 g de PCl_5 y 15,0 g de PCl_3 sabiendo que $Mm(\text{PCl}_5) = 208,5 \text{ g/mol}$ y $Mm(\text{PCl}_3) = 137,5 \text{ g/mol}$.

$$n = \frac{m}{Mm} \rightarrow \begin{cases} n(\text{PCl}_5) = \frac{1,5 \text{ g}}{208,5 \text{ g/mol}} = 7,19 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \\ n(\text{PCl}_3) = \frac{15 \text{ g}}{137,5 \text{ g/mol}} = 0,109 \text{ mol} \end{cases}$$

En el equilibrio tendremos:

Sustancias		$\text{PCl}_5(g)$	\rightleftharpoons	$\text{PCl}_3(g)$	+	$\text{Cl}_2(g)$
Moles	Iniciales	$7,19 \cdot 10^{-3}$		0,109		0
	Reaccionan	$-x$		x		x
	En el equilibrio	$7,19 \cdot 10^{-3} - x$		$0,109 + x$		x
Molaridad	En el equilibrio	$\frac{7,19 \cdot 10^{-3} - x}{0,0363}$		$\frac{0,109 + x}{0,0363}$		$\frac{x}{0,0363}$

Sustituimos en la expresión de K_c y tras resolver la ecuación de segundo grado obtenemos el valor de x :

$$K_c = \frac{[\text{PCl}_3] \cdot [\text{Cl}_2]}{[\text{PCl}_5]} \rightarrow 33,3 = \frac{\frac{0,109 + x}{0,0363} \cdot \frac{x}{0,0363}}{\frac{7,19 \cdot 10^{-3} - x}{0,0363}} \rightarrow$$

$$\rightarrow x = 6,54 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Sustituimos el valor de x para calcular las concentraciones de todas las especies en el equilibrio:

- $[\text{PCl}_5] = \frac{7,19 \cdot 10^{-3} - x}{0,0363} = \frac{7,19 \cdot 10^{-3} - 6,54 \cdot 10^{-3}}{0,0363} = 0,018 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- $[\text{PCl}_3] = \frac{0,109 + x}{0,0363} = \frac{0,109 + 6,54 \cdot 10^{-3}}{0,0363} = 3,18 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- $[\text{Cl}_2] = \frac{x}{0,0363} = \frac{6,54 \cdot 10^{-3}}{0,0363} = 0,18 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

20. El hidrógeno y el yodo reaccionan según el siguiente equilibrio:
 $I_2(g) + H_2(g) \rightleftharpoons 2 HI(g)$. En un matraz de 1 litro se introducen inicialmente 200 g de yodo y 6 g de hidrógeno. Después de cerrar el matraz y calentar hasta 300 K para alcanzar el equilibrio, quedan 4,46 g de hidrógeno. Calcula:

a) Los moles de cada especie en el equilibrio.

b) K_c y K_p a esa temperatura.

Datos: $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$;
 masas atómicas: I = 127; H = 1.

(Castilla-La Mancha, 2005)

a) En primer lugar calculamos los moles iniciales que se corresponden con 200 g de I_2 y 6 g de H_2 sabiendo que $Mm(I_2) = 254 \text{ g/mol}$ y $Mm(H_2) = 2 \text{ g/mol}$.

$$n = \frac{m}{Mm} \rightarrow \begin{cases} n(I_2) = \frac{200 \text{ g}}{254 \text{ g/mol}} = 0,79 \text{ mol} \\ n(H_2) = \frac{6 \text{ g}}{2 \text{ g/mol}} = 3 \text{ mol} \end{cases}$$

En el equilibrio tendremos:

	Sustancias	$I_2(g)$	+ $H_2(g)$	\rightleftharpoons	$2 HI(g)$
Moles	Iniciales	0,79	3		0
	Reaccionan	-x	-x		2x
	En el equilibrio	$0,79 - x$	$3 - x$		2x
Molaridad	En el equilibrio	$\frac{0,79 - x}{1}$	$\frac{3 - x}{1}$		$\frac{2x}{1}$

El enunciado nos dice que en el equilibrio nos encontramos con 4,46 g de H_2 . Hallamos los moles que se corresponden con ellos:

$$n = \frac{m}{M} \rightarrow n(H_2) = \frac{4,46 \text{ g}}{2 \text{ g/mol}} = 2,23 \text{ mol}$$

Por tanto:

$$3 - x = 2,23 \rightarrow x = 0,77 \text{ mol}$$

Sustituimos el valor de x para calcular los moles de cada especie en el equilibrio:

- $n(I_2) = 0,79 - x = 0,79 - 0,77 = 0,02 \text{ mol}$
- $n(H_2) = 3 - x = 3 - 0,77 = 2,23 \text{ mol}$
- $n(HI) = 2x = 2 \cdot 0,77 = 1,54 \text{ mol}$

b) Sustituimos los valores en la expresión de K_c .

$$K_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{I}_2] \cdot [\text{H}_2]} = \frac{1,54^2}{0,02 \cdot 2,23} = 53,17$$

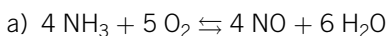
Para hallar K_p utilizamos la expresión que relaciona K_c y K_p .

$$K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n}$$

Como $\Delta n = 0$, $K_p = K_c = 53,17$.

- 21. El amoníaco reacciona a 298 K con oxígeno molecular y se oxida a monóxido de nitrógeno y agua, siendo su entalpía de reacción negativa.**
- Formule la ecuación química correspondiente con coeficientes estequiométricos enteros.
 - Escriba la expresión de la constante de equilibrio K_c .
 - Razone cómo se modificará el equilibrio al aumentar la presión total a 298 K si son todos los compuestos gaseosos a excepción del H_2O , que se encuentra en estado líquido.
 - Explique razonadamente cómo se podría aumentar el valor de la constante de equilibrio.

(C. Madrid, 2006)



b) $K_c = \frac{[\text{H}_2\text{O}]^6 \cdot [\text{NO}]^4}{[\text{NH}_3]^4 \cdot [\text{O}_2]^5}$

- c) Al aumentar la presión, disminuye el volumen, aumentando así la concentración. El equilibrio se desplazará hacia donde hay menos moles gaseosas para compensar este aumento. En este caso hay 9 moles gaseosas en los reactivos y 4 moles en los productos, por lo que se desplazará hacia la formación de productos.
- d) Modificando la temperatura, que es el único factor que influye en K_c . Al ser una reacción exotérmica, K_c aumentará si disminuimos la temperatura, ya que se desplazará el equilibrio hacia la formación de productos.

- 22. Al calentar pentacloruro de fósforo a 250 °C, en un reactor de 1 litro de capacidad, se descompone según:**



Si una vez alcanzado el equilibrio, el grado de disociación es 0,8, y la presión total, de una atmósfera, calcule:

- El número de moles de PCl_5 iniciales.
- La constante K_p a esa temperatura.

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

(Andalucía, 2006)

a) En el equilibrio tendremos:

	Sustancias	$\text{PCl}_5 (g)$	\rightleftharpoons	$\text{PCl}_3 (g)$	+	$\text{Cl}_2 (g)$
Moles	Iniciales	n_0		0		0
	Reaccionan	$-n_0 \cdot \alpha$		$n_0 \cdot \alpha$		$n_0 \cdot \alpha$
	En el equilibrio	$n_0 \cdot (1 - \alpha)$		$n_0 \cdot \alpha$		$n_0 \cdot \alpha$

Los moles totales serán:

$$n_T = n_0 \cdot (1 - \alpha) + n_0 \cdot \alpha + n_0 \cdot \alpha = n_0 \cdot (1 + \alpha)$$

Calculamos su valor a través de la ecuación de los gases ideales:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \rightarrow$$

$$\rightarrow n_T = \frac{P_T \cdot V}{R \cdot T} = \frac{1 \cdot 1}{0,082 \cdot (250 + 273)} = 0,023 \text{ mol}$$

Sustituyendo este valor en la expresión anterior:

$$n_T = n_0 \cdot (1 + \alpha) \rightarrow 0,023 = n_0 \cdot (1 + 0,8) \rightarrow n_0 = 0,013 \text{ mol}$$

b) En primer lugar calculamos las presiones parciales en el equilibrio:

$$\bullet P_{\text{PCl}_5} = \chi_{\text{PCl}_5} \cdot P_T = \frac{n_{\text{PCl}_5}}{n_T} \cdot P_T \rightarrow$$

$$\rightarrow P_{\text{PCl}_5} = \frac{\cancel{n_0} \cdot (1 - \alpha)}{\cancel{n_0} \cdot (1 + \alpha)} \cdot P_T = \frac{1 - 0,8}{1 + 0,8} \cdot 1 = 0,11 \text{ atm}$$

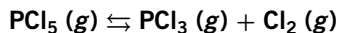
$$\bullet P_{\text{PCl}_3} = \chi_{\text{PCl}_3} \cdot P_T = \frac{n_{\text{PCl}_3}}{n_T} \cdot P_T \rightarrow$$

$$\rightarrow P_{\text{PCl}_3} = P_{\text{Cl}_2} = \frac{\cancel{n_0} \cdot \alpha}{\cancel{n_0} \cdot (1 + \alpha)} \cdot P_T = \frac{0,8}{1 + 0,8} \cdot 1 = 0,44 \text{ atm}$$

Sustituyendo en la expresión de K_p

$$K_p = \frac{P_{\text{PCl}_3} \cdot P_{\text{Cl}_2}}{P_{\text{PCl}_5}} \rightarrow K_p = \frac{0,44 \cdot 0,44}{0,11} = 1,76$$

23. En un recipiente de 5 L se introducen 2,0 mol de $\text{PCl}_5 (g)$ y 1,0 mol de $\text{PCl}_3 (g)$. La temperatura se eleva a 250 °C, estableciéndose el siguiente equilibrio:



Sabiendo que K_c para la reacción a esa misma temperatura vale 0,042, se pregunta:

- Calcular la concentración de Cl_2 en el equilibrio.
- Calcular el valor de K_p a esa misma temperatura.
- Calcular el porcentaje (%) de disociación alcanzado por el PCl_5 .

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

(P. Asturias, 2006)

En el equilibrio tendremos:

Sustancias		$\text{PCl}_5 (\text{g}) \rightarrow \text{PCl}_3 (\text{g}) + \text{Cl}_2 (\text{g})$		
Moles	Iniciales	2	1	0
	Reaccionan	$-x$	x	x
	En el equilibrio	$2 - x$	$1 + x$	x
Molaridad	En el equilibrio	$\frac{2 - x}{5}$	$\frac{1 + x}{5}$	$\frac{x}{5}$

Sustituimos en la expresión de K_c y, tras resolver la ecuación de segundo grado, obtenemos el valor de x :

$$K_c = \frac{[\text{PCl}_3] \cdot [\text{Cl}_2]}{[\text{PCl}_5]} \rightarrow 0,042 = \frac{\frac{1+x}{5} \cdot \frac{x}{5}}{\frac{2-x}{5}} \rightarrow x = 0,28 \text{ mol}$$

- a) Utilizamos el valor de x para hallar la concentración de cloro en el equilibrio:

$$[\text{Cl}_2] = \frac{x}{5} = \frac{0,28}{5} = 0,056 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

- b) Para hallar K_p utilizamos la expresión que relaciona K_c y K_p , teniendo en cuenta que $\Delta n = 1$.

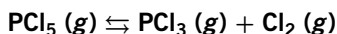
$$K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n} \rightarrow \\ \rightarrow K_p = 0,042 \cdot [0,082 \cdot (250 + 273)]^1 = 1,8$$

- c) Y entonces:

$$\alpha = \frac{x}{n_0} = \frac{0,28}{2} = 0,14$$

El PCl_5 se disociará en un 14 %.

- 24.** En un recipiente de 1,5 litros se introducen 3 mol de pentacloruro de fósforo (PCl_5). Cuando se alcanza el equilibrio a 390 K, el pentacloruro de fósforo se ha disociado un 60 %, según el siguiente equilibrio:



Calcular:

- Las concentraciones de cada una de las especies en equilibrio.
- K_c .
- K_p .

(Canarias, 2005)

En el equilibrio tendremos:

	Sustancias	$\text{PCl}_5 (\text{g}) \rightarrow \text{PCl}_3 (\text{g}) + \text{Cl}_2 (\text{g})$		
Moles	Iniciales	3	0	0
	Reaccionan	-3α	3α	3α
	En el equilibrio	$3 - 3\alpha$	3α	3α
Molaridad	En el equilibrio	$\frac{3 \cdot (1 - \alpha)}{1,5}$	$\frac{3\alpha}{1,5}$	$\frac{3\alpha}{1,5}$

a) Para hallar las concentraciones en el equilibrio sustituimos los valores de α :

$$\bullet [\text{PCl}_5] = \frac{3 \cdot (1 - \alpha)}{1,5} = \frac{3 \cdot (1 - 0,6)}{1,5} = 0,8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\bullet [\text{PCl}_3] = [\text{Cl}_2] = \frac{3\alpha}{1,5} = \frac{3 \cdot 0,6}{1,5} = 1,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

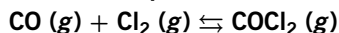
b) Sustituimos en la expresión de K_c :

$$K_c = \frac{[\text{PCl}_3] \cdot [\text{Cl}_2]}{[\text{PCl}_5]} \rightarrow K_c = \frac{1,2 \cdot 1,2}{0,8} = 1,8$$

c) Para hallar K_p utilizamos la expresión que relaciona K_c y K_p , teniendo en cuenta que $\Delta n = 1$.

$$K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n} \rightarrow K_p = 1,8 \cdot (0,082 \cdot 390)^1 = 57,6$$

25. En un recipiente cerrado y vacío de 10 litros se introducen 1,12 g de monóxido de carbono y 2,84 g de cloro. Se eleva la temperatura a 525 °C y, cuando se alcanza el equilibrio:



la presión total es de 328 mm Hg. Calcular:

- La constante K_c para este equilibrio a 525 °C.
- La constante K_p para este equilibrio a 525 °C.
- Los gramos de cloro en el equilibrio.

Datos: masas atómicas: C = 12; O = 16; Cl = 35,5;
 $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

(Cantabria, 2005)

En primer lugar calculamos los moles iniciales que se corresponden con 1,12 g de CO y 2,84 g de Cl_2 sabiendo que $Mm(\text{CO}) = 28 \text{ g/mol}$ y $Mm(\text{Cl}_2) = 71 \text{ g/mol}$.

$$n = \frac{m}{Mm} \rightarrow \begin{cases} n(\text{CO}) = \frac{1,12 \text{ g}}{28 \text{ g/mol}} = 0,04 \text{ mol} \\ n(\text{Cl}_2) = \frac{2,84 \text{ g}}{71 \text{ g/mol}} = 0,04 \text{ mol} \end{cases}$$

Equilibrio químico

En el equilibrio tendremos:

	Sustancias	CO (g)	+ Cl ₂ (g)	⇌	COCl ₂ (g)
Moles	Iniciales	0,04	0,04		0
	Reaccionan	-x	-x		x
	En el equilibrio	0,04 - x	0,04 - x		x
Molaridad	En el equilibrio	$\frac{0,04 - x}{10}$	$\frac{0,04 - x}{10}$		$\frac{x}{10}$

Los moles totales serán:

$$n_T = (0,04 - x) + (0,04 - x) + x = 0,08 - x$$

Calculamos su valor a través de la ecuación de los gases ideales, teniendo en cuenta que:

$$P_T = 328 \text{ mmHg} \cdot \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mmHg}} = 0,43 \text{ atm}$$

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \rightarrow$$

$$\rightarrow n_T = \frac{P_T \cdot V}{R \cdot T} = \frac{0,43 \cdot 10}{0,082 \cdot (525 + 273)} = 0,066 \text{ mol}$$

Sustituyendo este valor en la expresión anterior:

$$n_T = 0,08 - x \rightarrow 0,066 = 0,08 - x \rightarrow$$

$$\rightarrow x = 0,014 \text{ mol}$$

a) Sustituimos los valores en la expresión de K_c :

$$K_c = \frac{[\text{COCl}_2]}{[\text{CO}] \cdot [\text{Cl}_2]} =$$

$$= \frac{\frac{x}{10}}{\frac{0,04 - x}{10} \cdot \frac{0,04 - x}{10}} = \frac{\frac{0,014}{10}}{\left(\frac{0,04 - 0,014}{10}\right)^2} = 207,1$$

b) Para hallar K_p utilizamos la expresión que relaciona K_c y K_p , teniendo en cuenta que $\Delta n = -1$.

$$K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n} \rightarrow$$

$$\rightarrow K_p = 207,1 \cdot [0,082 \cdot (525 + 273)]^{-1} = 3,16$$

c) Los moles de Cl₂ en el equilibrio son:

$$n(\text{Cl}_2) = 0,04 - 0,014 = 0,026 \text{ mol}$$

$$n = \frac{m}{Mm} \rightarrow m = n \cdot Mm = 0,026 \text{ mol} \cdot 71 \text{ g/mol} = 1,846 \text{ g Cl}_2$$

26. Sea el equilibrio a 720 °C: $\text{SO}_3 (g) \rightleftharpoons \text{SO}_2 (g) + \frac{1}{2} \text{O}_2 (g)$.

Si a una presión total de 0,25 atm el trióxido de azufre se encuentra disociado en un 69 %, calcula: a) las presiones parciales de cada gas en el equilibrio; b) los valores de K_p y K_c .

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

(Castilla-La Mancha, 2007)

En el equilibrio tendremos:

	Sustancias	$\text{SO}_3 (g)$	\rightleftharpoons	$\text{SO}_2 (g)$	+	$1/2 \text{O}_2 (g)$
Moles	Iniciales	n_0		0		0
	Reaccionan	$-n_0 \cdot \alpha$		$n_0 \cdot \alpha$		$1/2 \cdot n_0 \cdot \alpha$
	En el equilibrio	$n_0 \cdot (1 - \alpha)$		$n_0 \cdot \alpha$		$1/2 \cdot n_0 \cdot \alpha$

Los moles totales serán:

$$n_T = n_0 \cdot (1 - \alpha) + n_0 \cdot \alpha + \frac{1}{2} \cdot n_0 \cdot \alpha = n_0 \cdot \left(1 + \frac{1}{2} \alpha\right)$$

a) Calculamos las presiones parciales en el equilibrio:

$$\begin{aligned} \bullet P_{\text{SO}_3} &= \chi_{\text{SO}_3} \cdot P_T = \frac{n_{\text{SO}_3}}{n_T} \cdot P_T \rightarrow P_{\text{SO}_3} = \frac{n_0 \cdot (1 - \alpha)}{n_0 \cdot (1 + 1/2\alpha)} \cdot P_T = \\ &= \frac{1 - 0,69}{1 + 1/2 \cdot 0,69} \cdot 0,25 = 0,058 \text{ atm} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \bullet P_{\text{SO}_2} &= \chi_{\text{SO}_2} \cdot P_T = \frac{n_{\text{SO}_2}}{n_T} \cdot P_T \rightarrow P_{\text{SO}_2} = \frac{n_0 \cdot \alpha}{n_0 \cdot (1 + 1/2 \cdot \alpha)} \cdot P_T = \\ &= \frac{0,69}{1 + 1/2 \cdot 0,69} \cdot 0,25 = 0,128 \text{ atm} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \bullet P_{\text{O}_2} &= \chi_{\text{O}_2} \cdot P_T = \frac{n_{\text{O}_2}}{n_T} \cdot P_T \rightarrow P_{\text{O}_2} = \frac{1/2 \cdot n_0 \cdot \alpha}{n_0 \cdot (1 + 1/2 \cdot \alpha)} \cdot P_T = \\ &= \frac{1/2 \cdot 0,69}{1 + 1/2 \cdot 0,69} \cdot 0,25 = 0,064 \text{ atm} \end{aligned}$$

b) Sustituyendo en la expresión de K_p :

$$K_p = \frac{P_{\text{SO}_2} \cdot P_{\text{Cl}_2}^{1/2}}{P_{\text{SO}_3}} \rightarrow K_p = \frac{0,128 \cdot (0,064)^{1/2}}{0,058} = 0,56$$

Según la relación entre K_p y K_c , hallamos el valor de K_c teniendo en cuenta que $\Delta n = 0,5$:

$$\begin{aligned} K_c &= K_p \cdot (R \cdot T)^{-\Delta n} \rightarrow \\ \rightarrow K_c &= 0,56 \cdot [0,082 \cdot (720 + 273)]^{-0,5} = 0,062 \end{aligned}$$

27. Una mezcla gaseosa está constituida inicialmente por 7,9 moles de hidrógeno y 5,3 moles de yodo en estado vapor. Se calienta hasta 450 °C y se llega al equilibrio habiéndose formado 9,52 moles de HI. Calcule la constante de equilibrio a 450 °C de la reacción:
 $\text{H}_2 (\text{g}) + \text{I}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{HI} (\text{g})$.

(Castilla y León, 2005)

En el equilibrio tendremos:

	Sustancias	$\text{I}_2 (\text{g})$	+ $\text{H}_2 (\text{g})$	\rightleftharpoons	$2 \text{HI} (\text{g})$
Moles	Iniciales	7,90			0
	Reaccionan	-x			2x
	En el equilibrio	7,9 - x			2x
Molaridad	En el equilibrio	$\frac{7,9 - x}{5}$			$\frac{2x}{5}$

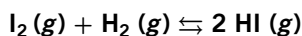
En el enunciado nos dicen que en el equilibrio hay 9,52 moles de HI; luego:

$$2x = 9,52 \rightarrow x = 4,76 \text{ mol}$$

Según la expresión de K_c y sustituyendo valores:

$$K_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{I}_2] \cdot [\text{H}_2]} = \frac{\left(\frac{9,52}{5}\right)^2}{\frac{7,9 - 4,76}{5} \cdot \frac{5,3 - 4,76}{5}} = 5,61$$

28. El yodo reacciona con el hidrógeno según la siguiente ecuación:



El análisis de una mezcla gaseosa de $\text{I}_2 (\text{g})$, $\text{H}_2 (\text{g})$, $\text{HI} (\text{g})$, contenida en un recipiente de 1 L a 227 °C, donde se ha alcanzado el equilibrio, dio el siguiente resultado: $2,21 \cdot 10^{-3}$ mol de HI; $1,46 \cdot 10^{-3}$ mol de I_2 y $2,09 \cdot 10^{-3}$ mol de H_2 .

- a) ¿Cuál es la presión de cada uno de los gases en el equilibrio a 227 °C, y la presión total en el interior del recipiente?
 b) Escriba la expresión de la constante de equilibrio K_p para la reacción indicada y calcule su valor numérico.

Datos: masas atómicas: H = 1; I = 126,9;
 $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

(C. Valenciana, 2007)

- a) En primer lugar calculamos los moles totales en el equilibrio:

$$n_T = 2,21 \cdot 10^{-3} + 1,46 \cdot 10^{-3} + 2,09 \cdot 10^{-3} = 5,76 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

A través de la ecuación de los gases ideales calculamos la presión total:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \rightarrow$$

$$\rightarrow P_T = \frac{n_T \cdot R \cdot T}{V} = \frac{5,76 \cdot 10^{-3} \cdot 0,082 \cdot (227 + 273)}{1} = 0,236 \text{ atm}$$

Conocidos los moles totales y la presión total, calculamos las presiones parciales de cada gas:

$$\bullet P_{I_2} = \chi_{I_2} \cdot P_T = \frac{n_{I_2}}{n_T} \cdot P_T \rightarrow$$

$$\rightarrow P_{I_2} = \frac{1,46 \cdot 10^{-3}}{5,76 \cdot 10^{-3}} \cdot 0,236 = 0,0598 \text{ atm}$$

$$\bullet P_{H_2} = \chi_{H_2} \cdot P_T = \frac{n_{H_2}}{n_T} \cdot P_T \rightarrow$$

$$\rightarrow P_{H_2} = \frac{2,09 \cdot 10^{-3}}{5,76 \cdot 10^{-3}} \cdot 0,236 = 0,0856 \text{ atm}$$

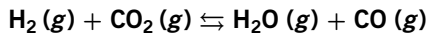
$$\bullet P_{HI} = \chi_{HI} \cdot P_T = \frac{n_{HI}}{n_T} \cdot P_T \rightarrow$$

$$\rightarrow P_{HI} = \frac{2,21 \cdot 10^{-3}}{5,76 \cdot 10^{-3}} \cdot 0,236 = 0,0905 \text{ atm}$$

b) $K_p = \frac{P_{HI}^2}{P_{I_2} \cdot P_{H_2}}$. Sustituyendo valores:

$$K_p = \frac{P_{HI}^2}{P_{I_2} \cdot P_{H_2}} = \frac{0,0905^2}{0,0598 \cdot 0,0856} = 1,6$$

29. La constante de equilibrio, K_c , de la reacción:



es 4,2 a 1650 °C. Para iniciarla se inyectan 0,8 mol de H_2 y 0,8 mol de CO_2 en un recipiente de 5 litros. Calcular:

a) La concentración molar de todas las especies en equilibrio.

b) El valor de K_p a 1650 °C.

(Extremadura, 2006)

En el equilibrio tendremos:

	Sustancias	$H_2(g) + CO_2(g) \rightleftharpoons H_2O(g) + CO(g)$			
Moles	Iniciales	0,8	0,8	0	0
	Reaccionan	-x	-x	x	x
	En el equilibrio	0,8 - x	0,8 - x	x	x
Molaridad	En el equilibrio	$\frac{0,8 - x}{5}$	$\frac{0,8 - x}{5}$	$\frac{x}{5}$	$\frac{x}{5}$

- a) Sustituyendo en la expresión de la constante de equilibrio y resolviendo la ecuación de segundo grado obtenemos:

$$K_c = \frac{[\text{H}_2\text{O}] \cdot [\text{CO}]}{[\text{H}_2] \cdot [\text{CO}_2]} \rightarrow 4,2 = \frac{\frac{x}{5} \cdot \frac{x}{5}}{\frac{0,8-x}{5} \cdot \frac{0,8-x}{5}} \rightarrow x = 0,262 \text{ mol}$$

Utilizando el valor hallado de x calculamos las concentraciones de todas las especies en el equilibrio:

- $[\text{H}_2] = [\text{CO}_2] = \frac{0,8-x}{5} = \frac{0,8-0,262}{5} = 0,118 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- $[\text{H}_2\text{O}] = [\text{CO}] = \frac{x}{5} = \frac{0,262}{5} = 5,24 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

- b) Para hallar K_p utilizamos la expresión que relaciona K_c y K_p .

$$K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n}$$

Como $\Delta n = 0$, $K_p = K_c = 4,2$.

30.

En un recipiente cerrado de volumen constante igual a 22 L y a la temperatura de 305 K se introduce 1 mol de N_2O_4 (g). Este gas se descompone parcialmente según la reacción N_2O_4 (g) \rightleftharpoons 2 NO_2 (g), cuya constante de equilibrio K_p vale 0,249 a dicha temperatura.

- a) Calcule el valor de la constante de equilibrio, K_c .
 b) Determine las fracciones molares de los componentes de la mezcla en el equilibrio.
 c) ¿Cuál es la presión total cuando se ha alcanzado el equilibrio?

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

(C. Madrid, 2003)

- a) Según la relación entre K_p y K_c , hallamos el valor de K_c teniendo en cuenta que $\Delta n = 1$:

$$K_c = K_p \cdot (R \cdot T)^{-\Delta n} \rightarrow K_c = 0,249 \cdot [0,082 \cdot 305]^{-1} = 9,956 \cdot 10^{-3}$$

- b) En el equilibrio tendremos:

	Sustancias	N_2O_4 (g)	\rightleftharpoons	2 NO_2 (g)
Moles	Iniciales	1		0
	Reaccionan	-x		-x
	En el equilibrio	1 - x		2x
Molaridad	En el equilibrio	$\frac{1-x}{22}$		$\frac{2x}{22}$

Los moles totales serán:

$$n_T = (1 - x) + 2x = 1 + x$$

Sustituyendo en la expresión de K_c y resolviendo la ecuación de segundo grado calculamos el valor de x :

$$K_c = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} \rightarrow 9,956 \cdot 10^{-3} = \frac{\left(\frac{2x}{22}\right)^2}{\frac{1-x}{22}} \rightarrow x = 0,21 \text{ mol}$$

$$\bullet \chi_{\text{N}_2\text{O}_4} = \frac{n_{\text{N}_2\text{O}_4}}{n_T} = \frac{1-x}{1+x} = \frac{1-0,21}{1+0,21} = 0,653$$

$$\bullet \chi_{\text{NO}_2} = \frac{n_{\text{NO}_2}}{n_T} = \frac{2x}{1+x} = \frac{2 \cdot 0,21}{1+0,21} = 0,347$$

c) Los moles totales serán:

$$n_T = 1 + x = 1 + 0,21 = 1,21 \text{ mol}$$

Con la ecuación de los gases ideales calculamos la presión total:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \rightarrow \\ \rightarrow P_T = \frac{n_T \cdot R \cdot T}{V} = \frac{1,21 \cdot 0,082 \cdot 305}{22} = 1,37 \text{ atm}$$

31. Se tiene el siguiente equilibrio gaseoso: $2 \text{CO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2 \text{CO}_2$; $\Delta H = -135 \text{ kcal}$.

Indique de un modo razonado cómo influye sobre el desplazamiento del equilibrio:

- Un aumento de la temperatura.**
- Una disminución en la presión.**
- Un aumento de la concentración de oxígeno.**

(Castilla y León, 2005)

- Un aumento de temperatura desplaza el equilibrio en el sentido endotérmico de la reacción. Como se trata de una reacción exotérmica, un aumento de temperatura desplazará el equilibrio hacia la izquierda.
- Si disminuye la presión, aumenta el volumen y disminuirá la concentración de las especies reaccionantes. El equilibrio compensará el cambio evolucionando hacia donde se produzca un mayor número de moles gaseosos. En este caso, evolucionará de derecha a izquierda, hacia la formación de reactivos.

Equilibrio químico

- c) Dado $Q_c = \frac{[\text{CO}_2]^2}{[\text{CO}]^2[\text{O}_2]}$, al aumentar la concentración de O_2 , Q_c disminuirá, por lo que $Q_c < K_c$ y la reacción se desplazará de izquierda a derecha, hasta que se alcance de nuevo el valor de la constante de equilibrio.

32. Sea el proceso en equilibrio: $2 \text{NO} (\text{g}) + \text{O}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2 (\text{g})$; $\Delta H = -114 \text{ kJ}$; $\Delta S = -146 \text{ J/K}$. Contesta razonadamente:

- a) **¿Cómo modifica el equilibrio el aumento de volumen?**
 b) **¿Cómo modifica el equilibrio la disminución de la temperatura?**
 c) **¿Cómo modifica el equilibrio la presencia de un catalizador?**
 d) **¿A qué temperaturas será espontáneo el proceso de formación de $\text{NO}_2 (\text{g})$?**

(Cantabria, 2005)

- a) Un aumento de volumen hará que disminuya la concentración de las especies reaccionantes. El equilibrio compensará este cambio haciendo que la reacción evolucione hacia donde haya mayor número de moles gaseosos. En este caso hay mayor número de moles gaseosos en los reactivos y el equilibrio evolucionará de derecha a izquierda, hacia su formación.
- b) Al disminuir la temperatura, el equilibrio se desplazará en el sentido en que la reacción sea exotérmica. En este caso vemos que se trata de una reacción exotérmica en su sentido directo, ya que presenta una entalpía negativa. Así, al disminuir la temperatura el equilibrio evolucionará de izquierda a derecha.
- c) Los catalizadores no afectan al equilibrio, solo afectan a las energías de activación de las reacciones directa e inversa y, por tanto, a sus velocidades.
- d) Sabemos que: $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$. Para que una reacción sea espontánea, $\Delta G < 0$. Como la entalpía y la entropía son negativas, esta reacción será espontánea a bajas temperaturas. Hallamos el valor de temperatura en la que se cumple que $\Delta G = 0$:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \rightarrow$$

$$\rightarrow 0 = -114 \text{ kJ} - T \cdot (-146 \cdot 10^{-3} \text{ kJ/K}) \rightarrow T = 780,8 \text{ K}$$

La reacción será espontánea a $T < 780,8 \text{ K}$.

33. Considerando la reacción: $2 \text{SO}_2 (g) + \text{O}_2 (g) \rightleftharpoons 2 \text{SO}_3 (g)$, razone si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas.
- Un aumento de la presión conduce a una mayor producción de SO_3 .
 - Una vez alcanzado el equilibrio, dejan de reaccionar las moléculas de SO_2 y O_2 entre sí.
 - El valor de K_p es superior al de K_c , a temperatura ambiente.
 - La expresión de la constante de equilibrio en función

de las presiones parciales es:
$$K_p = \frac{P_{\text{SO}_2}^2 \cdot P_{\text{O}_2}}{P_{\text{SO}_3}^2}.$$

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

(C. Madrid, 2008)

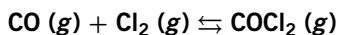
- Verdadera. Si aumenta la presión, disminuye el volumen y aumentará la concentración de las especies reaccionantes. El equilibrio compensará el cambio evolucionando hacia donde se produzca un menor número de moles gaseosos. En este caso, evolucionará de izquierda a derecha (menos moles gaseosos), hacia la formación de SO_3 .
- Falsa. Se trata de un equilibrio dinámico donde entre las moléculas continúa produciéndose la reacción, tanto en sentido directo como inverso. Considerando el sistema en conjunto, parece como si la reacción se hubiese parado, ya que, en un intervalo de tiempo dado, se producen tantas moléculas de reactivo o producto como moléculas de reactivo o producto se consumen en los procesos inversos. El efecto final es que las cantidades de reactivos y productos permanecen constantes.
- Falsa. Se cumple:

$$K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n}$$

Como $\Delta n = -1$, $K_p < K_c$.

- Falsa.
$$K_p = \frac{P_{\text{SO}_3}^2}{P_{\text{SO}_2}^2 \cdot P_{\text{O}_2}}.$$

34. La siguiente reacción se lleva a cabo en un reactor de 5 litros de capacidad:



Cuando se alcanza el equilibrio se tienen 7,5 moles de $\text{CO} (g)$, 7,5 moles de $\text{Cl}_2 (g)$ y 75 moles de $\text{COCl}_2 (g)$.

- Calcula el valor de la constante K_c .
- Si se añaden posteriormente 2,5 mol de cloro, calcula el cociente de reacción (Q) en las nuevas condiciones y razona a partir del valor obtenido hacia dónde se desplaza el equilibrio.

(Castilla-La Mancha, 2005)

Equilibrio químico

- a) Sustituimos los valores de concentración en el equilibrio en la expresión de K_c :

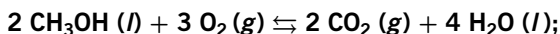
$$K_c = \frac{[\text{COCl}_2]}{[\text{CO}] \cdot [\text{Cl}_2]} \rightarrow K_c = \frac{\frac{75}{5}}{\frac{7,5}{5} \cdot \frac{7,5}{5}} = 6,7$$

- b) Ahora tendremos 7,5 mol de CO, $7,5 + 2,5 = 10$ mol de Cl_2 y 75 mol de COCl_2 . Con estos nuevos valores calculamos el cociente de reacción:

$$Q_c = \frac{[\text{COCl}_2]}{[\text{CO}] \cdot [\text{Cl}_2]} \rightarrow Q_c = \frac{\frac{75}{5}}{\frac{7,5}{5} \cdot \frac{10}{5}} = 5$$

Como $Q_c < K_c$, significa que hay más reactivos o menos productos que en el equilibrio, y el sistema, para compensarlo, evolucionará hacia la derecha.

35. Dada la reacción:



$$\Delta H^\circ (298) = -1552,8 \text{ kJ}$$

- a) Razona si el proceso es espontáneo en condiciones estándar y a 25 °C.
 b) Suponiendo que el sistema estuviese en equilibrio, razona cómo afectaría al equilibrio un aumento en la presión y un aumento en la temperatura.

Datos: entropías estándar a 298 K (J/K · mol): $S^\circ (\text{CH}_3\text{OH} (l)) = 126,8$; $S^\circ (\text{CO}_2 (g)) = 213,7$; $S^\circ (\text{O}_2 (g)) = 205,0$; $S^\circ (\text{H}_2\text{O} (l)) = 70,0$.

(País Vasco, 2007)

- a) En primer lugar calculamos la variación de entropía de reacción:

$$\begin{aligned} \Delta S^\circ &= [2S^\circ(\text{CO}_2) + 4S^\circ(\text{H}_2\text{O})] - [2S^\circ(\text{CH}_3\text{OH}) + 3S^\circ(\text{O}_2)] = \\ &= (2 \cdot 213,7 + 4 \cdot 70) - (2 \cdot 126,8 + 3 \cdot 205,0) = -161,2 \text{ J/(K} \cdot \text{mol)} \end{aligned}$$

Comprobamos si la reacción es espontánea con la expresión:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ \rightarrow$$

$$\rightarrow \Delta G^\circ = -1552,8 - 298 \cdot (-161,2 \cdot 10^{-3}) = -1504,8 \text{ kJ/mol}$$

Como $\Delta G^\circ < 0$, la reacción es espontánea.

- b) Si aumenta la presión, disminuye el volumen y aumentará la concentración de las especies reaccionantes. El equilibrio compensará el cambio evolucionando hacia donde se produzca un menor número de moles gaseosos. En este caso, evolucionará de izquierda a derecha (menos moles gaseosos), hacia la formación de productos.

Al aumentar la temperatura, el equilibrio se desplazará en el sentido en que la reacción sea endotérmica. En este caso vemos que se trata de una reacción exotérmica en su sentido directo, ya que presenta una entalpía negativa. Así, al aumentar la temperatura, esto hará que el equilibrio evolucione de derecha a izquierda, en el sentido endotérmico.

36. En un reactor de 1 L, a temperatura constante, se establece el equilibrio $\text{NO}_2 + \text{SO}_2 \rightleftharpoons \text{NO} + \text{SO}_3$, siendo las concentraciones molares en el equilibrio:

$$[\text{NO}_2] = 0,2; [\text{SO}_2] = 0,6; [\text{NO}] = 4,0, \text{ y } [\text{SO}_3] = 1,2$$

- a) Calcular el valor de la K_c a esa temperatura.
 b) Si se añaden 0,4 mol de NO_2 , ¿cuál será la nueva concentración de reactivos y productos cuando se restablezca de nuevo el equilibrio?

(C. Madrid, 2004)

- a) Con los datos de concentración de las especies en el equilibrio calculamos el valor de K_c a través de su expresión:

$$K_c = \frac{[\text{NO}] \cdot [\text{SO}_3]}{[\text{NO}_2] \cdot [\text{SO}_2]} = \frac{4 \cdot 1,2}{0,2 \cdot 0,6} \rightarrow K_c = 40$$

- b) Establecemos la reacción con las condiciones iniciales de equilibrio, las modificaciones y las nuevas condiciones de equilibrio:

	Sustancias	$\text{NO}_2 (\text{g}) + \text{SO}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons \text{NO} (\text{g}) + \text{SO}_3 (\text{g})$			
Moles	Equilibrio inicial	0,2	0,6	4	1,2
	Se adicionan	0,4	—	—	—
	Nuevas condiciones	0,2 + 0,4	0,6	4	1,2
	Reaccionan	-x	-x	x	x
	Equilibrio	0,6 - x	0,6 - x	4 + x	1,2 + x

Al añadir NO_2 el equilibrio se desplazará de izquierda a derecha, hacia la formación de productos.

Sustituimos los nuevos valores en la expresión de K_c y despejamos x:

$$K_c = \frac{[\text{NO}][\text{SO}_3]}{[\text{NO}_2][\text{SO}_2]} \rightarrow 40 = \frac{(4 + x) \cdot (1,2 + x)}{(0,6 - x) \cdot (0,6 - x)} \rightarrow x = 0,214 \text{ mol}$$

Al ser un volumen de 1 litro, tratamos indistintamente moles y concentración molar.

Las nuevas concentraciones en el nuevo equilibrio serán:

- $[\text{NO}_2] = 0,6 - 0,214 = 0,386 \text{ M}$
- $[\text{SO}_2] = 0,6 - 0,214 = 0,386 \text{ M}$
- $[\text{NO}] = 4 + 0,214 = 4,214 \text{ M}$
- $[\text{SO}_3] = 1,2 + 0,214 = 1,414 \text{ M}$

37. El valor de la constante de equilibrio a 700 K para la reacción $2 \text{HI} (g) \rightleftharpoons \text{H}_2 (g) + \text{I}_2 (g)$ es 0,0183. Si se introducen 3,0 mol de HI en un recipiente de 5 L que estaba vacío y se deja alcanzar el equilibrio:

- ¿Cuántos mol de I_2 se forman?
- ¿Cuál es la presión total?
- ¿Cuál será la concentración de HI en el equilibrio si a la misma temperatura se aumenta el volumen al doble?

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

(C. Madrid, 2008)

En el equilibrio tendremos:

	Sustancias	$2 \text{HI} (g) \rightleftharpoons \text{H}_2 (g) + \text{I}_2 (g)$		
Moles	Iniciales	3	0	0
	Reaccionan	$-2x$	x	x
	En el equilibrio	$3 - 2x$	x	x
Molaridad	En el equilibrio	$\frac{3 - 2x}{5}$	$\frac{x}{5}$	$\frac{x}{5}$

Sustituyendo en la expresión de la constante de equilibrio y resolviendo la ecuación de segundo grado obtenemos:

$$K_c = \frac{[\text{I}_2] \cdot [\text{H}_2]}{[\text{HI}]^2} \rightarrow 0,0183 = \frac{\frac{x}{5} \cdot \frac{x}{5}}{\frac{3 - 2x}{5}} \rightarrow x = 0,32 \text{ mol}$$

- a) Los moles en el equilibrio de I_2 serán:

$$n(\text{I}_2) = x = 0,32 \text{ mol}$$

- b) Los moles totales serán:

$$n_T = (3 - 2x) + x + x = 3 \text{ mol}$$

Con la ecuación de los gases ideales calculamos la presión total:

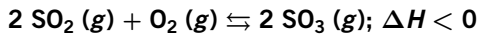
$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \rightarrow$$

$$\rightarrow P_T = \frac{n_T \cdot R \cdot T}{V} = \frac{3 \cdot 0,082 \cdot 700}{5} = 34,44 \text{ atm}$$

- c) Como $\Delta n = 0$, un aumento de volumen a temperatura constante no afectará al equilibrio. Sí afectará a la concentración de HI, ya que el volumen pasa de 5 a 10 L:

$$[\text{HI}] = \frac{3 - 2x}{10} = \frac{3 - 2 \cdot 0,32}{10} = 0,236 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

- 38. El trióxido de azufre (SO_3) suele encontrarse en la atmósfera próxima a las zonas industriales como consecuencia de la oxidación del dióxido de azufre (SO_2), según el siguiente equilibrio:**



- a) Explica razonadamente tres formas distintas de actuar sobre dicho equilibrio que favorezcan la formación del trióxido de azufre (SO_3).
- b) Teniendo en cuenta que el dióxido de azufre (SO_2) y el trióxido de azufre (SO_3) son, entre otros, los gases responsables de la formación de la «lluvia ácida», explica en qué consiste dicho fenómeno y cuáles son sus efectos.

(Canarias, 2005)

- a) Al disminuir la temperatura el equilibrio se desplazará en el sentido en que la reacción sea exotérmica. En este caso vemos que se trata de una reacción exotérmica en su sentido directo, ya que presenta una entalpía negativa. Al disminuir la temperatura se favorecerá la formación de SO_3 .
- Al aumentar la presión, disminuye el volumen y aumentará la concentración de las especies reaccionantes. El equilibrio compensará el cambio evolucionando hacia donde se produzca un menor número de moles gaseosos. En este caso evolucionará de izquierda a derecha (menos moles gaseosos), hacia la formación de SO_3 .
- El mismo efecto anterior tendríamos disminuyendo el volumen.
- Otra forma sería extrayendo del reactor el SO_3 que se vaya formando para así desplazar el equilibrio hacia la derecha.
- b) El fenómeno de la lluvia ácida y sus efectos viene descrito en el tema 7 (Reacciones ácido-base), en la página 264 del libro.

- 39. Calcular la solubilidad del fluoruro de plomo (II) a 18 °C sabiendo que su K_{ps} a esa temperatura es $3,2 \cdot 10^{-8}$. ¿Cuáles son las concentraciones de F^- y de Pb^{2+} en una disolución saturada de dicha sal a la misma temperatura?**

(La Rioja, 2006)

Equilibrio químico

Según la estequiometría de la reacción:

	$\text{PbF}_2 (\text{s}) \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} (\text{aq}) + 2 \text{F}^{-} (\text{aq})$		
Moles		s	$2s$

$$K_{\text{ps}} = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{F}^{-}]^2 \rightarrow K_{\text{ps}} = s \cdot (2s)^2 \rightarrow \\ \rightarrow K_{\text{ps}} = 4s^3$$

Despejando la solubilidad y sustituyendo el valor de K_{ps} :

$$s = \sqrt[3]{\frac{K_{\text{ps}}}{4}} = \sqrt[3]{\frac{3,2 \cdot 10^{-8}}{4}} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Las concentraciones en la disolución saturada serán:

- $[\text{Pb}^{2+}] = s = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- $[\text{F}^{-}] = 2s = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

- 40.** La síntesis del amoníaco por el proceso de Haber-Bosch se expresa con la siguiente reacción:



En un recipiente de 2 L y a 400 K se encuentran en equilibrio 0,80 mol de amoníaco, 0,40 mol de nitrógeno y 0,50 mol de hidrógeno.

- Calcule la constante de equilibrio K_c de la reacción a 400 K.
- El año 1918, dada la importancia industrial del amoníaco, Haber fue galardonado con el premio Nobel de Química por el proceso de síntesis que lleva su nombre. Indique los principales usos y aplicaciones industriales del amoníaco.

Datos: H(Z = 1); N(Z = 7); O(Z = 8).

(Cataluña, 2007)

- En este caso:

$$K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2] \cdot [\text{H}_2]^3} \rightarrow K_c = \frac{\left(\frac{0,8}{2}\right)^2}{0,4 \cdot \left(\frac{0,5}{2}\right)^3} = 51,2$$

- El amoníaco se utiliza para la obtención de sales amónicas, usadas como fertilizantes. En su forma anhidra se usa como abono directo. También se emplea para la obtención de NO, ácido nítrico y nitratos. Otro de sus usos es como refrigerante. En los hogares se utiliza como producto de limpieza.

41. El amoníaco constituye la materia prima para la industria de los fertilizantes nitrogenados, obteniéndose industrialmente mediante la llamada síntesis de Haber:



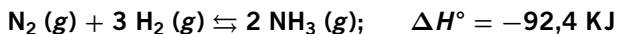
Se pide:

- ¿Cómo influiría en el equilibrio un aumento de la temperatura?
- Si aumentamos la presión, ¿en qué sentido se desplaza el equilibrio?
- ¿Cuáles serían las condiciones de presión y temperatura que favorecen la producción de NH_3 ?
- Si $\Delta S < 0$, ¿sería espontánea la reacción?

(Canarias, 2007)

- Al aumentar la temperatura, el equilibrio se desplazará en el sentido en que la reacción sea endotérmica. En este caso vemos que se trata de una reacción exotérmica en su sentido directo, ya que presenta una entalpía negativa. Así, al aumentar la temperatura, esto hará que el equilibrio evolucione de derecha a izquierda, hacia la formación de los reactivos.
- Al aumentar la presión, disminuye el volumen y aumentará la concentración de las especies reaccionantes. El equilibrio compensará el cambio evolucionando hacia donde se produzca un menor número de moles gaseosos. En este caso evolucionará de izquierda a derecha (menos moles gaseosos), hacia la formación de amoníaco.
- Según hemos dicho anteriormente, baja temperatura y alta presión.
- Como $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ$, la reacción será espontánea cuando $\Delta G < 0$. Si $\Delta H < 0$ y $\Delta S < 0$, esto se logrará a bajas temperaturas.

42. Razone el efecto que provocará en la síntesis de amoníaco:



- Un aumento de presión en el reactor.
- Emplear un exceso de nitrógeno.
- Un aumento de la temperatura.
- El uso de un catalizador.

(C. F. Navarra, 2005)

- Al aumentar la presión, disminuye el volumen y aumentará la concentración de las especies reaccionantes. El equilibrio compensará el cambio evolucionando hacia donde se produzca un menor número de moles gaseosos.

Equilibrio químico

En este caso evolucionará de izquierda a derecha (menos moles gaseosas), hacia la formación de amoníaco.

- b) Al aumentar la concentración de uno de los reactivos, el cociente de reacción disminuirá y el sistema evolucionará hacia la derecha (hacia la síntesis de amoníaco) para restablecer el equilibrio.
- c) Al aumentar la temperatura, el equilibrio se desplazará en el sentido en que la reacción sea endotérmica. En este caso vemos que se trata de una reacción exotérmica en su sentido directo, ya que presenta una entalpía negativa. Así, al aumentar la temperatura, esto hará que el equilibrio evolucione de derecha a izquierda, hacia la formación de los reactivos, perjudicando así la síntesis de amoníaco.
- d) Un catalizador no afectará al equilibrio, pero sí aumentará la velocidad de síntesis del amoníaco. En la industria se usa como catalizador Fe_3O_4 mezclado con promotores de la catálisis, como KOH , SiO_2 , Al_2O_3 , etc.