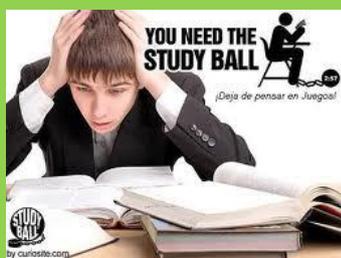


CUESTIONES Y PROBLEMAS DE EQUILIBRIO QUÍMICO (SELECTIVIDAD)



NOTA DEL PROFESOR:

Posiblemente sea la primera vez que os encontráis con una colección de problemas que a su vez están resueltos. Quiero daros unas pautas a seguir, consejos, indicaciones para que podáis trabajar con éxito:

- Debéis  tener estudiado el tema en cuestión.
- Leer el problema y no VAYÁIS NUNCA A VER LA RESOLUCIÓN DEL PROFESOR. Meteros dentro del ejercicio, hacer vuestros planteamientos teóricos, aplicar las Matemáticas y obtener el resultado. Entonces podéis coincidir o no con la resolución del profesor. Si coincidimos FABULOSO, si no coincidimos, no desesperaros.
- Hacemos un nuevo planteamiento, eliminamos los errores del primero, nos encontramos con una nueva situación. Realizamos operaciones y obtenemos el resultado. Si volvemos a fallar.
- Nos vamos a la resolución del profesor, analizando lo que él ha hecho.

El profesor se puede equivocar. Intentar entender el planteamiento del profesor y si estáis de acuerdo habréis resuelto el problema.

Ejercicio resuelto nº 1

Dado el equilibrio:



Señala, razonadamente, cuál de las siguientes medidas produce un aumento de la concentración de monóxido de carbono: a) Elevar la temperatura. b) Retirar vapor de agua de la mezcla en equilibrio. c) Introducir H_2 en la mezcla en equilibrio.

Resolución



El proceso dado por la reacción:



Es un equilibrio heterogéneo, endotérmico y en el que se produce un aumento en el nº de moles o de moléculas de especies gaseosas. La aplicación del principio de Le Chatelier permite justificar la respuesta a las tres cuestiones:

- Un aumento de la temperatura favorece siempre el proceso endotérmico, en este caso, la producción de CO . Luego, elevar la temperatura producirá un aumento de la concentración de CO .
- Al retirar vapor de agua del recipiente de reacción, el equilibrio se desplazará hacia la izquierda para aumentar así la cantidad de agua presente en el equilibrio, contrarrestando la perturbación externa. Por tanto, la concentración de CO disminuirá con esta medida.
- En general, cuando a un sistema en equilibrio (a temperatura constante) se le añade uno de sus componentes, el principio de Le Chatelier nos indica que el equilibrio se desplaza hacia el otro miembro de la ecuación (donde no está el componente añadido), contrarrestando así la perturbación externa. Por tanto, la medida de añadir H_2 producirá una disminución en la concentración de CO .



Ejercicio resuelto nº 2

En el proceso más moderno de gasificación de la hulla, esta se tritura, se mezcla con un catalizador y vapor de agua y se obtiene metano:



Justificar si aumentaría la cantidad de metano que se obtiene:

- Al aumentar la temperatura
- Al elevar la presión
- Al incrementar la concentración de catalizador

**Resolución**

Equilibrio químico:



- Al elevar la temperatura, aumentará la cantidad de Metano (CH_4) ya que el equilibrio se desplazará hacia la derecha para así contrarrestar la causa externa. Un aumento de temperatura favorece siempre el proceso endotérmico.
- Al elevar la presión, no se producirá variación en la cantidad de metano al ser igual en ambos miembros el nº de moléculas, o de moles, de las sustancias gaseosas.
- Al incrementar la concentración de catalizador, tampoco se producirá variación en la cantidad de metano producida, ya que el catalizador lo único que hace es modificar la velocidad de la reacción, no el estado del equilibrio.

Ejercicio resuelto nº 3

La descomposición del hidrógenocarbonato sódico tiene lugar según el equilibrio:



Contestar razonadamente:

- ¿Favorece la descomposición un aumento de la temperatura?
- ¿Favorece la descomposición un aumento de la presión?
- ¿Favorece la descomposición las adición de más hidrógenocarbonato?
- ¿Favorece la descomposición la retirada de dióxido de carbono y vapor de agua?

**Resolución**

El equilibrio que refleja la descomposición del hidrógenocarbonato de sodio es:



Es un proceso endotérmico, en el que se produce un aumento en el nº de moles o de moléculas de sustancias en fase gaseosa y transcurre heterogéneamente (fase sólida y fase gaseosa). La aplicación del principio de Le Chatelier, permite responder a las cuatro cuestiones:

- Un aumento de la temperatura desplaza siempre el equilibrio hacia el proceso endotérmico, para contrarrestar así la perturbación exterior. Por tanto se favorece la descomposición.
- Un aumento de la presión provoca que el equilibrio se desplace hacia el miembro de menor nº de moles de especies gaseosas, en este caso hacia la izquierda. Luego, no se favorece la descomposición.
- En principio NO. Se trata de un equilibrio heterogéneo y en este caso en Kp sólo aparecen las presiones parciales de las especies gaseosas. La actividad de las fases sólidas es constante, sea cual fuese la cantidad de sólido presente.
- Al retirar del medio de reacción CO_2 y H_2O , el equilibrio trata de reemplazar la cantidad de estas sustancias que se han perdido, para lo cual debe desplazarse hacia la derecha. Por tanto se favorece la descomposición.

Ejercicio resuelto nº 4

En un recipiente cerrado y vacío de 20 litros se introducen 480 gramos de pentacloruro de antimonio. Se eleva la temperatura a 180°C y se establece el equilibrio:



El valor de Kp para este equilibrio a 180°C es de 0,093. Calcular:

- El valor de Kc para este equilibrio a 180°C
- El grado de disociación del pentacloruro de antimonio
- Los gramos de tricloruro de antimonio en el equilibrio

DATOS: Masas atómicas: Cl = 35,5 ; Sg = 122 ; R = 0,082 atm.L/mol.K



Resolución

$V = 20 \text{ L.}$; $m_{\text{SbCl}_5} = 480 \text{ g.}$; $t = 180^\circ\text{C}$; $K_c = 0,093$

a) Equilibrio químico:



$$K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n} ; \Delta n = 2 - 1 = 1$$

$$K_c = K_p / R \cdot T = 0,093 / 0,082 \cdot (273+180) = 2,5 \cdot 10^{-3}$$

b) Mm $\text{SbCl}_5 = 299,25 \rightarrow 299,25 \text{ g / mol}$

$$n^\circ \text{ moles iniciales de } \text{SbCl}_5 = m / \text{Mm} = 480 / 299,25 = 1,6 = n$$

| | $\text{SbCl}_5 (\text{g})$ | \rightleftharpoons | $\text{SbCl}_3 (\text{g})$ | $+$ | $\text{Cl}_2 (\text{g})$ |
|---------------|----------------------------|----------------------|----------------------------|-----|--------------------------|
| M. Iniciales | 1 | | 0 | | 0 |
| M. disociados | α | | α | | α |
| M. Equilibrio | $(1 - \alpha) n$ | | αn | | αn |
| [] e | $(1 - \alpha) n / v$ | | $\alpha n / v$ | | $\alpha n / v$ |

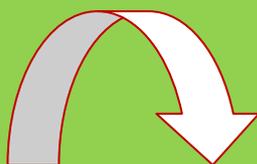
$$K_c = \frac{[\text{SbCl}_3] [\text{Cl}_2]}{[\text{SbCl}_5]} = \frac{\alpha n / v \cdot \alpha n / v}{(1 - \alpha) n / v} = \frac{\alpha^2 n}{v (1 - \alpha)} = 2,5 \cdot 10^{-3}$$

$$2,5 \cdot 10^{-3} = \frac{\alpha^2 \cdot 1,6}{20 \cdot (1 - \alpha)} \rightarrow \alpha = 0,16 \text{ moles} = 16 \%$$

c) moles de SbCl_3 en el equilibrio = $n \cdot \alpha = 1,6 \cdot 0,16 = 0,256$

Mm $\text{SbCl}_3 = 228,25 \text{ u} \rightarrow 228,25 \text{ g / mol}$

$$m_{\text{SbCl}_3} = n^\circ \text{ moles} \cdot \text{Mm} = 0,256 \cdot 228,25 = 58,43 \text{ g.}$$



Ejercicio resuelto nº 5

En un matraz de 2 litros se introducen 2 moles de N_2 y 6 moles de H_2 , calentándose la mezcla hasta $327^\circ C$. A esta temperatura se establece el equilibrio:



Si la reacción tiene lugar en un 60%, calcula:

- La concentración de cada especie en el equilibrio
- Las constantes K_c y K_p para ese equilibrio
- ¿Cómo afectaría al equilibrio un aumento de la presión? Justifica la respuesta

DATOS: $R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L/mol}\cdot\text{K}$

**Resolución**

$V = 2 \text{ L}$; 2 moles N_2 + 6 moles H_2 ; $t = 327^\circ C$; $\alpha = 60\% = 0,60$ moles.

| | | | | | |
|---------------------|-------------|---|--------------|----------------------|-------------|
| a) | $N_2(g)$ | + | $3 H_2(g)$ | \rightleftharpoons | $2 NH_3(g)$ |
| Moles iniciales | 2 | | 6 | | 0 |
| Moles reaccionantes | x | | 3x | | 2x |
| Moles en equilibrio | $2 - x$ | | $6 - 3x$ | | 2x |
| []e | $2 - x / v$ | | $6 - 3x / v$ | | $2x / v$ |

$x = 60\%$ de 2 moles = $60/100 \cdot 2 = 1,2$ moles.

$$[N_2] = 2 - x / v = 2 - 1,2 / 2 = 0,4 \text{ mol/L.}$$

$$[H_2] = 6 - 3x / v = 6 - 3 \cdot 1,2 / 2 = 1,2 \text{ mol/L.}$$

$$[NH_3] = 2x / v = 2 \cdot 1,2 / 2 = 1,2 \text{ mol/L.}$$

$$b) \quad K_c = \frac{[NH_3]^2}{[N_2] [H_2]^3} = \frac{(1,2)^2}{0,4 \cdot (1,2)^3} = 2,08$$

$$K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n}; \quad \Delta n = 2 - 4 = -2$$

$$K_p = 2,08 \cdot [0,082 (273 + 327)]^{-2} = 8,59 \cdot 10^{-4}$$

- d) Un aumento de presión desplazará el equilibrio hacia el miembro de menor nº de moles o moléculas, en este caso, **hacia la derecha.**

Ejercicio resuelto nº 6

La K_p correspondiente al equilibrio:



vale 10 a la temperatura de 690 K. Si inicialmente se introducen en un reactor, de 1,5 litros de volumen, 0,3 moles de CO y 0,2 moles de H₂O, calcule:

- La concentración de todas las especies químicas una vez alcance el sistema el equilibrio.
- La presión en el interior del recipiente tras alcanzarse el equilibrio.
- Si la K_p correspondiente a este equilibrio alcanza un valor de 66,2 a 550 K, deduzca si se trata de una reacción endotérmica o exotérmica.

DATO: $R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L/mol}\cdot\text{K}$



Resolución

$K_p = 10$; $T = 690^\circ\text{K}$; $V = 15 \text{ L}$.

Moles iniciales de CO = 0,3

Moles iniciales de H₂O = 0,2

| a) | CO(g) | + | H ₂ O (g) | \rightleftharpoons | CO ₂ (g) | + | H ₂ (g) |
|---------------------|-------------|---|----------------------|----------------------|---------------------|---|--------------------|
| Moles iniciales | 0,3 | | 0,2 | | 0 | | 0 |
| Moles reaccionantes | x | | x | | x | | x |
| Moles en equilibrio | 0,3 - x | | 0,2 - x | | x | | x |
| []e | 0,3 - x / v | | 0,2 - x / v | | x / v | | x / v |

$$K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n} ; \Delta n = 0 \rightarrow K_p = K_c = 10$$

$$K_c = \frac{[\text{CO}_2] [\text{H}_2]}{[\text{CO}] [\text{H}_2\text{O}]} = \frac{x/v \cdot x/v}{0,3 - x/v \cdot 0,2 - x/v} = \frac{x^2}{(0,3 - x)(0,2 - x)} = 10$$

$$x = 0,175 \text{ moles}$$

(La otra solución de la ecuación de segundo grado , 0,38 , es imposible puesto que el nº de moles no puede ser superior a 0,3).

$$[\text{CO}_2]_e = x/v = 0,175/15 = 0,012 \text{ mol/L.}$$

$$[\text{H}_2]_e = x/v = 0,012 \text{ mol /L.}$$

$$[\text{CO}]_e = 0,3 - x/v = 0,3 - 0,175 / 15 = 8,33 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L.}$$

$$[\text{H}_2\text{O}]_e = 0,2 - x/v = 0,2 - 0,175 / 15 = 1,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol /L.}$$

$$\text{b) } P_T \cdot V = n_T \cdot R \cdot T ; n_T = (0,3 - x) + (0,2 - x) + x + x = 0,3 + 0,2 = 0,5$$

$$P_T \cdot 15 = 0,5 \cdot 0,082 \cdot 690 ; P_T = 1,886 \text{ atm.}$$

d) La temperatura disminuye y la K_p aumenta lo que nos dice que el equilibrio se desplaza hacia la derecha, luego se trata de una reacción exotérmica.



Ejercicio resuelto nº 7

Dado el siguiente sistema en equilibrio que posee una variación de entalpía negativa.



Describe el efecto que se produciría al:

- Enfriar
- Añadir vapor de agua
- Comprimir
- Aumentar la presión de hidrógeno



Resolución

El equilibrio dado :



es un proceso que transcurre en fase gaseosa, exotérmico, y en el cual se produce una disminución en el nº de moles o de moléculas. Teniendo en cuenta esto, la aplicación del principio de Le Chatelier nos dice:

- Una disminución de la temperatura (enfriar) favorece el proceso exotérmico. Por tanto, el efecto será desplazar el equilibrio hacia la derecha.
- La adición de vapor de agua provoca que el sistema evolucione de modo que se favorezca la reacción hacia la izquierda . De ese modo se contrarresta la acción externa , pues se reduce la cantidad de vapor de agua presente.
- Al aumentar la presión el equilibrio se desplaza hacia donde menor sea el nº de moles. Luego el efecto será el desplazar el equilibrio hacia la derecha.
- Un aumento de la presión parcial del hidrógeno o, lo que es lo mismo, un aumento de la concentración de hidrógeno en el sistema, ocasiona que el equilibrio se desplace hacia la derecha.

Ejercicio resuelto nº 8

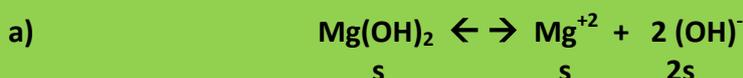
La constante del producto de solubilidad del hidróxido de magnesio a 25°C es $5,61 \cdot 10^{-12}$.

- Calcula la solubilidad, en g/L, en agua pura de este compuesto
- Explica de qué manera se podría conseguir la disolución del precipitado



Resolución

$$K_s \text{Mg}(\text{OH})_2 = 5,61 \cdot 10^{-12}$$



$$K_s = [\text{Mg}^{+2}] [(\text{OH})^-]^2 ; 5,61 \cdot 10^{-12} = s \cdot (2s)^2 ; 5,61 \cdot 10^{-12} = 4s^3$$

$$s = 1,78 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L.}$$

$$M_m \text{Mg}(\text{OH})_2 = 58,3 \text{ u} \rightarrow 58,3 \text{ g / mol}$$

$$1,78 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L} \cdot 58,3 \text{ g/mol} = 6,53 \cdot 10^{-3} \text{ g /L.}$$

- c) **Adicionando un ácido fuerte**, los $(OH)^-$ del hidróxido de magnesio son neutralizados por los cationes hidrónico, H_3O^+ , del ácido por lo que el equilibrio de disociación del hidróxido se **desplaza hacia la derecha** ya que disminuye la $[(OH)^-]$. Para que K_s siga valiendo lo mismo los $(OH)^-$ del sólido precipitado **deben pasar a la disolución produciéndose la disolución del precipitado**.

Ejercicio resuelto nº 9

En un recipiente de 2 litros se introducen 0,020 moles de N_2O_4 . Una vez cerrado y calentado a $30^\circ C$, el N_2O_4 gaseoso se disocia parcialmente según la reacción:



En el equilibrio existen 0,012 moles de NO_2 .

- ¿Qué porcentaje de N_2O_4 se ha disociado (expresar el porcentaje en moles).
- Calcula K_c a la temperatura indicada.



Resolución

- a) $V = 2 \text{ L.}$; 0,020 moles N_2O_4 ; $t = 30^\circ C$



| | | |
|---------------------|----------------------|-----------------|
| Moles iniciales | 1 | 0 |
| Moles disociados | α | 2α |
| Moles en equilibrio | $(1 - \alpha) n$ | $2\alpha n$ |
| []e | $(1 - \alpha) n / v$ | $2\alpha n / v$ |

Moles de NO_2 en el equilibrio = $2 \alpha n =$; $n = 0,020$

$$0,012 = 2 \alpha 0,020 \quad ; \quad \alpha = 0,3 \text{ moles} \rightarrow 30\%.$$

b)

$$K_c = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]} = \frac{(2 \alpha n / v)^2}{(1 - \alpha) n / v} = \frac{4 \alpha^2 n}{(1 - \alpha) v} = \frac{4 \cdot (0,3)^2 \cdot 0,020}{(1 - 0,3) \cdot 2} = 5,14 \cdot 10^{-3}.$$

Ejercicio resuelto nº 10

A 185°C y 1 atmósfera de presión, el pentacloruro de antimonio gaseoso se disocia en un 30% para dar tricloruro de antimonio y cloro molecular, ambos gaseosos. Determine el valor de K_p , y, a partir de este, el valor de K_c , a 185°C.

**Resolución**

$t = 185^\circ\text{C}$; $P = 1 \text{ Atm}$; $\alpha = 30\%$.



| | | | |
|---------------------|------------------|------------|------------|
| Moles iniciales | 1 | 0 | 0 |
| Moles disociados | α | α | α |
| Moles en equilibrio | $(1 - \alpha) n$ | αn | αn |

$$N^\circ \text{ moles totales en equilibrio} = (1 - \alpha) n + \alpha n + \alpha n = (1 + \alpha) n$$

$$P_{\text{SbCl}_3} = P_t \cdot \text{moles SbCl}_3 / \text{moles totales} = P_t \cdot n \alpha / (1 + \alpha) n = 1 \cdot 0,3 / 1 + 0,3 =$$

$$= 0,23 \text{ Atm.}$$

$$P_{\text{Cl}_2} = P_t \cdot \text{moles Cl}_2 / \text{moles totales} = P_t \cdot n \alpha / (1 + \alpha) n = 1 \cdot 0,3 / 1 + 0,3 =$$

$$= 0,23 \text{ Atm.}$$

$$P_{\text{SbCl}_5} = P_t \cdot \text{moles SbCl}_5 / \text{moles totales} = P_t \cdot (1 - \alpha) n / (1 + \alpha) n =$$

$$= 1 \cdot 1 - 0,3 / 1 + 0,3 = 0,54 \text{ Atm.}$$

$$K_p = \frac{P_{\text{SbCl}_3} \cdot P_{\text{Cl}_2}}{P_{\text{SbCl}_5}} = \frac{0,23 \cdot 0,23}{0,54} = 0,097$$

$$K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n} \quad ; \quad \Delta n = 2 - 1 = 1 \rightarrow K_p = K_c \cdot R \cdot T$$

$$K_c = K_p / R \cdot T = 0,097 / 0,082 \cdot (273 + 185) = 2,6 \cdot 10^{-3}$$

Ejercicio resuelto nº 11

En un matraz de un litro se encuentran, en estado gaseoso y a una temperatura dada, hidrógeno, bromo y bromuro de hidrógeno, y en equilibrio correspondiente a la reacción:



Indique cómo afectarían los siguientes cambios a la situación de equilibrio y a la constante de equilibrio:

- Un aumento de la temperatura
- Un aumento de la presión parcial del HBr
- Un aumento del volumen del recipiente

**Resolución**

La reacción de síntesis del bromuro de hidrógeno a partir de sus elementos, dada por la ecuación termoquímica:



es un proceso exotérmico, en el cual no hay variación en el nº de moles o de moléculas de las especies gaseosas, dos en cada miembro.

- Un aumento de temperatura favorece siempre el proceso endotérmico, por lo que el equilibrio se desplazará hacia la izquierda .
- Un aumento de la presión del HBr obligaría al equilibrio a desplazarse hacia la izquierda . De esta forma, disminuiría la cantidad de HBr presente en el matraz y, por lo tanto, su presión parcial.
- Al ser igual en ambos miembros el nº de moles de las especies gaseosas, el equilibrio no se verá afectado por un cambio en el volumen del recipiente, que es sinónimo de un cambio de presión total en el sistema en equilibrio.

Ejercicio resuelto nº 12

Dentro de un recipiente de 10 litros de capacidad se hacen reaccionar 0,50 moles de $\text{H}_2(\text{g})$ y 0,50 de $\text{I}_2(\text{g})$. A 448°C $K_c = 50$. Calcular:

- El valor de K_p a esa temperatura
- Los moles de yodo que quedan sin reaccionar cuando se ha alcanzado el equilibrio.
- Si partimos inicialmente de 0,25 moles de $\text{H}_2(\text{g})$, 0,25 moles de $\text{I}_2(\text{g})$ y 4 moles de $\text{HI}(\text{g})$, ¿cuántos moles de yodo habrá ahora en el equilibrio? La temperatura permanece constante.



Resolución

moles $V = 10 \text{ L.}$; $0,50 \text{ moles } \text{H}_2 + 0,50 \text{ moles } \text{I}_2$; $t = 448^\circ\text{C}$; $K_c = 50$

Equilibrio químico:



a) $K_p = K_c \cdot (R.T)^{\Delta n}$; $\Delta n = 2 - 2 = 0 \rightarrow K_p = K_c (R.T)^0 \rightarrow K_p = K_c = 50$



| | | | |
|---------------------|----------------|----------------|----------|
| Moles iniciales | 0,50 | 0,50 | 0 |
| Moles reaccionantes | x | x | 2x |
| Moles en equilibrio | $0,50 - x$ | $0,50 - x$ | 2x |
| []e | $0,50 - x / v$ | $0,50 - x / v$ | $2x / v$ |

$$K_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]} = \frac{(2x / v)^2}{0,50 - x / v \cdot 0,50 - x / v} = 50$$

$$46x^2 - 50x + 12,5 = 0 \rightarrow x = 0,39 \text{ (la otra solución es imposible químicamente).}$$

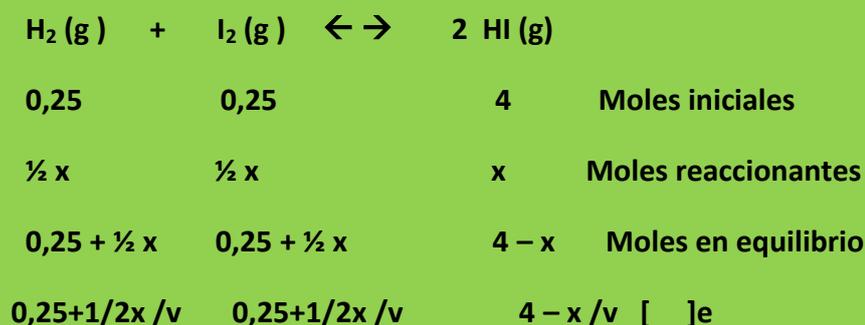
Moles de I_2 sin reaccionar = $0,50 - x = 0,50 - 0,39 = 0,11$

c) Si aplicamos en K_c las nuevas cantidades de las especies químicas obtenemos un valor:

$$K'_c = 4^2 / 0,25 \cdot 0,25 = 256$$



En donde observamos que $K'c \gg Kc$, luego para que Kc siga valiendo lo mismo ($Kc = 50$), el equilibrio **se debe desplazar hacia la izquierda**:



$$Kc = \frac{[HI]^2}{[H_2] \cdot [I_2]} = \frac{(4 - x / v)^2}{0,25 + 1/2x / v \cdot 0,25 + 1/2x / v} = 50$$

$$11,5x^2 + 20,5x - 12,875 = 0 \rightarrow x = 0,49 \text{ (la otra solución es negativa).}$$

$$\text{Moles de } I_2 = 0,25 + 1/2 x = 0,25 + \frac{1}{2} 0,49 = 0,495.$$

Ejercicio resuelto nº 13

A 473 K y 2 atm de presión, el PCl_5 se disocia en un 50% según la siguiente reacción:

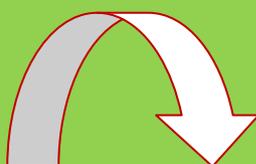


- ¿Cuánto valdrán Kc y Kp ?
- Calcule las presiones parciales de cada gas en el equilibrio
- Justifique cómo influirá en el grado de disociación un aumento de la presión



Resolución

$$T = 473^\circ K ; P = 2 \text{ Atm} ; \alpha = 50\%.$$





M. Iniciales 1 0 0

M. Disociados α α α

M. Equilibrio $(1 - \alpha) n$ αn αn

Nº moles totales en el equilibrio = $(1 - \alpha) n + \alpha n + \alpha n = (1 + \alpha) n$

$$P_{\text{PCl}_3} = P_t \cdot \text{moles PCl}_3 / \text{moles totales} = P_t \cdot \alpha n / (1 + \alpha) n = 2 \cdot 0,50 / 1,5 = 0,67 \text{ Atm.}$$

$$P_{\text{Cl}_2} = P_t \cdot \text{moles Cl}_2 / \text{moles totales} = P_t \cdot \alpha n / (1 + \alpha) n = 2 \cdot 0,50 / 1,5 = 0,67 \text{ Atm.}$$

$$P_{\text{PCl}_5} = P_t \cdot \text{moles PCl}_5 / \text{moles totales} = P_t \cdot (1 - \alpha) n / (1 + \alpha) n = 2 \cdot (1 - 0,5) / (1 + 0,5) = 0,67 \text{ Atm.}$$

$$K_p = \frac{P_{\text{PCl}_3} \cdot P_{\text{Cl}_2}}{P_{\text{PCl}_5}} = \frac{0,67 \cdot 0,67}{0,67} = 0,67$$

$$K_p = K_c (R.T)^{\Delta n} ; \Delta n = 2 - 1 = 1 \rightarrow K_p = K_c \cdot R.T$$

$$K_c = K_p / R.T = 0,67 / 0,082 \cdot 473 = 0,017$$

c) Al aumentar la presión el equilibrio se desplaza hacia el miembro de menor nº de moles, en este caso hacia la derecha por lo que la disociación del PCl_5 será menor y por lo tanto menor el grado de disociación.



Ejercicio resuelto nº 14

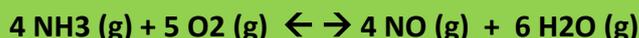
A partir de la reacción:



- Razona cómo influirá en el equilibrio un aumento de presión
- ¿En qué sentido se desplazaría el equilibrio si se aumenta la concentración de oxígeno? ¿Se modificaría entonces la constante de equilibrio? Justifique la respuesta

**Resolución**

La reacción de oxidación del amoníaco transcurre según el equilibrio:



Se trata de un proceso entre especies gaseosas, en el cual aumenta el nº de moles o de moléculas.

- Al ser todas las especies gaseosas, un aumento de la presión favorece la zona de equilibrio en que **menor sea el nº de moles**. Por tanto, en este caso el equilibrio **se desplaza hacia la izquierda**.
- Al aumentar la concentración de O_2 el equilibrio se desplaza **hacia la derecha**. De esta forma la constante de equilibrio seguirá valiendo lo mismo.
- Un aumento de la **temperatura favorece el proceso endotérmico**, por lo que al ser el proceso directo exotérmico, $\Delta H < 0$, el inverso será endotérmico. Por lo tanto el proceso **se desplazará hacia la izquierda**.

Ejercicio resuelto nº 15

Para los siguientes equilibrios:

- $2 \text{N}_2\text{O}_5(\text{g}) \rightleftharpoons 4 \text{NO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$
- $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3(\text{g})$
- $\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{H}^+ + (\text{HCO}_3)^-$
- $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$

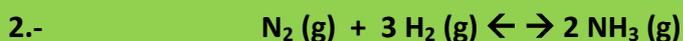
- Escriba las expresiones de K_c y K_p
- Razone qué sucederá en los equilibrios 1º y 2º si se aumenta la presión a temperatura constante



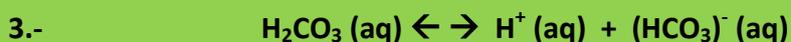
Resolución



$$K_c = \frac{[\text{NO}_2]^4 \cdot [\text{O}_2]}{[\text{N}_2\text{O}_5]^2} \quad ; \quad K_p = \frac{P_{\text{NO}_2}^4 \cdot P_{\text{O}_2}}{P_{\text{N}_2\text{O}_5}^2}$$



$$K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2] \cdot [\text{H}_2]^3} \quad ; \quad K_p = \frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{N}_2} \cdot P_{\text{H}_2}^3}$$

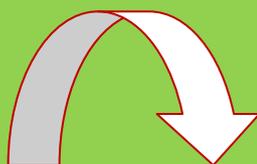


$$K_c = \frac{[\text{H}^+] \cdot [(\text{HCO}_3)^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} \quad ; \quad K_p \text{ no tiene expresión al no existir especies gaseosas.}$$



$$K_c = [\text{CO}_2] \quad ; \quad K_p = P_{\text{CO}_2}$$

b) Un aumento de presión, en reacciones entre gases, favorece el lado del equilibrio donde menor sea el nº de moles. Según esto, el primer equilibrio se desplaza hacia la izquierda, el segundo hacia la derecha y el cuarto hacia la izquierda.



Ejercicio resuelto nº 16

A 1000°C , para la reacción $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{C}(\text{s}) \rightleftharpoons 2 \text{CO}(\text{g})$ es $K_p = 1,65$. Si en el equilibrio la presión total es de 5 atm, calcule el % de dióxido de carbono que ha reaccionado.

DATOS: Masas atómicas: C = 12 ; H = 1 ; O = 16 ; N = 14.

$0^{\circ}\text{C} = 273 \text{ K}$; $R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} = 8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

**Resolución**

$t = 1000^{\circ}\text{C}$; $K_p = 1,65$; $P_t = 5 \text{ Atm}$.



$$P_{\text{CO}_2} + P_{\text{CO}} = 5 \quad \rightarrow \quad P_{\text{CO}_2} = 5 - P_{\text{CO}}$$

$$K_p = \frac{P_{\text{CO}}^2}{P_{\text{CO}_2}} ; \quad 1,65 = \frac{P_{\text{CO}}^2}{P_{\text{CO}_2}} ; \quad 1,65 = \frac{P_{\text{CO}}^2}{5 - P_{\text{CO}}}$$

$$P_{\text{CO}}^2 + 1,65 P_{\text{CO}} - 8,25 = 0 ; \quad P_{\text{CO}} = 2,165 \text{ Atm.} ; \quad P_{\text{CO}_2} = 5 - 2,165 = 2,835 \text{ Atm}$$



| | | | |
|---------------------|------------------|------------|-------------|
| Moles iniciales | 1 | 0 | 0 |
| Moles disociados | α | α | 2α |
| Moles en equilibrio | $(1 - \alpha) n$ | αn | $2\alpha n$ |

$$\text{N}^{\circ} \text{ de moles totales en equilibrio} = (1 - \alpha) n + \alpha n + 2\alpha n = (1 + \alpha) n$$

$$P_{\text{CO}_2} = P_t \cdot \text{moles CO}_2 / \text{moles totales} ; \quad 2,835 = 5 \cdot (1 - \alpha) n / (1 + \alpha) n$$

$$\alpha = 0,28 \rightarrow 28 \% \rightarrow \text{del CO}_2 \text{ ha reaccionado el } 28 \%$$

Ejercicio resuelto nº 17

En un recipiente de 20 litros se introducen 2 moles de hidrógeno y 2 moles de yodo y se calienta la mezcla a 763 K. Al alcanzarse el equilibrio, $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{HI}(\text{g})$, se observa que se han formado 3 moles de yoduro de hidrógeno.

- Calcule el valor de K_c para dicho equilibrio
- Manteniendo constante el volumen y la temperatura, se añaden a la mezcla en equilibrio 0,5 moles de hidrógeno. Explica qué ocurrirá y calcula la nueva composición de la mezcla al restablecerse el equilibrio



Resolución

$V = 20 \text{ L.}$; 2 moles H_2 + 2 moles I_2

$T = 763 \text{ K}$; \rightarrow 3 moles HI en el equilibrio.

| | | | | | |
|---------------------|------------------------|---|------------------------|-------------------|-------------------------|
| a) | $\text{H}_2(\text{g})$ | + | $\text{I}_2(\text{g})$ | \leftrightarrow | $2 \text{HI}(\text{g})$ |
| Moles iniciales | 2 | | 2 | | 0 |
| Moles reaccionantes | x | | x | | 2x |
| Moles en equilibrio | $2 - x$ | | $2 - x$ | | 2x |
| []e | $2 - x / v$ | | $2 - x / v$ | | $2x / v$ |

Nº moles de HI = 3 ; $3 = 2x$; $x = 1,5$ moles.

$$K_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]} = \frac{(2x/v)^2}{2-x/v \cdot 2-x/v} = \frac{4x^2}{(2-x)^2} = \frac{4 \cdot (1,5)^2}{(2 - 1,5)^2} = 9 / 0,25 = 36.$$

b) Moles en el equilibrio de $\text{H}_2 = 2 - 1,5 = 1,5$

Moles en el equilibrio de $\text{I}_2 = 2 - 1,5 = 1,5$

Moles en el equilibrio de HI = 3

Al adicionar al medio 0,5 moles de H_2 el equilibrio se desplazará hacia

la derecha para que K_c siga manteniendo su valor:

| | | | | | |
|---------------------|------------------------|---|------------------------|-------------------|---------------|
| | $\text{H}_2(\text{g})$ | + | $\text{I}_2(\text{g})$ | \leftrightarrow | 2HI |
| Moles iniciales | 0,5 + 0,5 | | 0,5 | | 3 |
| Moles reaccionantes | x | | x | | 2x |
| Moles en equilibrio | $1 - x$ | | $0,5 - x$ | | $3 + 2x$ |
| []e | $1 - x/v$ | | $0,5 - x/v$ | | $3 + 2x/v$ |

$$36 = \frac{(3 + 2x/v)^2}{1 - x/v \cdot 0,5 - x/v}; \quad 36 = \frac{(3 + 2x)^2}{(1 - x)(0,5 - x)}$$

$$32x^2 - 66x + 9 = 0 \rightarrow x = 0,15 \text{ moles. (la otra solución imposible)}$$

Nueva composición de la mezcla:

$$\text{Moles de H}_2 = 1 - 0,15 = 0,85$$

$$\text{Moles de I}_2 = 0,5 - 0,15 = 0,35$$

$$\text{Moles de HI} = 3 + 2 \cdot 0,15 = 3,30$$

Ejercicio resuelto nº 18

La constante de equilibrio del sistema: $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{HI}(\text{g})$, vale a 426°C , $K_c = 54,27$. Se desea saber:

- Cuánto vale la constante para el proceso de formación de un mol de yoduro de hidrógeno
- Cuánto vale la constante de equilibrio de descomposición de un mol de yoduro de hidrógeno
- Si en un matraz se introducen, en las condiciones de trabajo iniciales, 0,3 moles de hidrógeno, 0,27 moles de yodo y un mol de yoduro de hidrógeno, ¿hacia donde se desplazará el equilibrio?



Resolución



$$K_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]}$$



$$K'_c = \frac{[\text{HI}]}{[\text{H}_2]^{1/2} \cdot [\text{I}_2]^{1/2}} \rightarrow K'_c = (K_c)^{1/2} \rightarrow K'_c = (54,27)^{1/2} = 7,37$$



$$K''c = \frac{[\text{H}_2]^{1/2} \cdot [\text{I}_2]^{1/2}}{[\text{HI}]} ; K''c = 1 / K'c \rightarrow K''c = 1 / 7,37 = 0,135.$$



Supongo que las cantidades añadidas son las existentes en el equilibrio:

$$Kc = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]} = \frac{(1/v)^2}{0,3/v \cdot 0,27/v} = 1 / 0,3 \cdot 0,27 = 12,34$$

Como el valor de Kc , con estos datos, es inferior a 54,27 el equilibrio se desplazará hacia la derecha para que la constante tome su valor correspondiente (54,27).

Ejercicio resuelto nº 19

En un matraz vacío se introducen igual número de moles de H_2 y N_2 , que reaccionan según la ecuación:



Justifique si, una vez alcanzado el equilibrio, las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas:

- Hay doble número de moles de amoníaco de los que habían inicialmente de N_2
- La presión parcial del nitrógeno será mayor que la presión parcial del hidrógeno
- La presión total será igual a la presión de amoníaco elevado al cuadrado



Resolución



Estamos ante una reacción de síntesis del amoníaco. Se trata de un equilibrio homogéneo en donde todas las especies químicas se encuentran en estado gas.

- FALSA.** Si llamamos x al número de moles iniciales de N_2 y suponemos que la cantidad que ha reaccionado, en moles, es z , en el equilibrio quedarán de N_2 $(x - z)$ moles y $2z$ moles de NH_3 .

- b) **VERDADERA**. Al haber inicialmente igual nº de moles de N_2 y H_2 pero el H_2 reacciona tres veces más que el N_2 , en el equilibrio habrá mayor cantidad de N_2 y por tanto su presión parcial será mayor.
- c) **FALSA**. La presión total sería la suma de las presiones parciales que ejercen las tres sustancias gaseosas presentes en el equilibrio.

Ejercicio resuelto nº20

Al calentar $PCl_5(g)$ a $250^\circ C$, 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 es 1 atm, calcule:

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

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

**Resolución**

$250^\circ C$; $V = 1 \text{ L}$; $\alpha = 0,8$; $P_T = 1 \text{ Atm}$.

| | |
|---------------------|---|
| a) | $PCl_5(g) \leftrightarrow PCl_3(g) + Cl_2(g)$ |
| Moles iniciales | 1 0 0 |
| Moles disociados | α α α |
| Moles en equilibrio | $(1 - \alpha) n$ αn αn |

$n =$ moles iniciales de PCl_5 .

Como estamos en un sistema gaseoso : $P_T \cdot V = n_T \cdot R \cdot T$

$$n_T = (1 - \alpha) n + \alpha n + \alpha n = (1 + \alpha) n$$

$$1 \cdot 1 = (1 + \alpha) n \cdot 0,082 \cdot (273 + 250) ; 1 = (1 + 0,8) \cdot n \cdot 42,9 ; n = 0,013 \text{ moles}$$

b)

$$K_p = \frac{P_{PCl_3} \cdot P_{Cl_2}}{P_{PCl_5}}$$

$$P_{PCl_3} = P_T \cdot \text{moles } PCl_3 / \text{moles totales} = P_T \cdot \alpha n / (1 + \alpha) n = 1,0,8 / 1,8 = 0,44 \text{ Atm.}$$

$$P_{\text{Cl}_2} = P_T \cdot \text{moles Cl}_2 / \text{moles totales} = P_T \cdot \alpha n / (1 + \alpha) n = 1 \cdot 0,8 / 1,8 = 0,44 \text{ Atm.}$$

$$P_{\text{PCl}_5} = P_T \cdot \text{moles PCl}_5 / \text{moles totales} = P_T \cdot (1 - \alpha) n / (1 + \alpha) n =$$

$$= 1 \cdot 1 - 0,8 / 1 + 0,8 = 0,11 \text{ Atm.}$$

$$\text{Luego } K_p = 0,44 \cdot 0,44 / 0,11 = 1,76.$$

Ejercicio resuelto nº 21

Para la siguiente reacción:



La constante de equilibrio de la reacción (K_p) aumenta al aumentar la temperatura.

- Explique, de forma razonada, tres maneras de conseguir una reducción más eficiente del dióxido de estaño sólido
- ¿Qué relación existe entre K_p y K_c en este equilibrio?



Resolución

La reducción de dióxido de estaño se produce mediante el equilibrio:



Se trata de un proceso endotérmico, ya que el enunciado especifica que el valor de la K_p aumenta con la temperatura.

- Por tanto existen tres posibles formas de conseguir una reducción más eficiente del SnO_2 ; es decir, de desplazar el equilibrio anterior hacia la derecha.
 - Aumentar la temperatura.
 - Retirar del recipiente alguno de los productos de reacción.
 - Añadir un exceso de alguno de los reactivos.

$$\text{b) } K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n}; \quad \Delta n = 2 - 2 = 0 \rightarrow K_p = K_c (R \cdot T)^0; \quad K_p = K_c$$

En este equilibrio en Δn sólo intervienen las sustancias en estado gas.



Ejercicio resuelto nº 22

En un recipiente cerrado de 0,5 litros, en el que se ha hecho el vacío, se introducen 2,3 gramos de tetraóxido de dinitrógeno. A la temperatura de 35°C, se alcanza el equilibrio: $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \leftrightarrow 2 \text{NO}_2(\text{g})$. El valor de K_c para este equilibrio a 35°C es 0,012.

Calcular:

- El valor de K_p
- El grado de disociación del $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$
- La presión total en el equilibrio

**Resolución**

$V = 0,5 \text{ L.}$; $m_{\text{N}_2\text{O}_4} = 2,3 \text{ g}$; 35°C ; $K_c = 0,012$



$$K_p = K_c \cdot (R.T)^{\Delta n} ; \Delta n = 2 - 1 = 1$$

$$K_p = K_c \cdot R \cdot T = 0,012 \cdot 0,082 \cdot (273 + 35) = 0,30$$



$$\text{Moles iniciales de } \text{N}_2\text{O}_4 = m / M_m = 2,3 / 92 = 0,025 = n$$

| | $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ | \leftrightarrow | $2 \text{NO}_2(\text{g})$ |
|---------------------|----------------------------------|-------------------|---------------------------|
| Moles iniciales | 1 | | 0 |
| Moles disociados | α | | 2α |
| Moles en equilibrio | $(1 - \alpha) n$ | | $2\alpha n$ |
| []e | $(1 - \alpha) n / v$ | | $2\alpha n / v$ |

$$K_c = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} = \frac{(2\alpha n / v)^2}{(1 - \alpha) n / v} = \frac{4\alpha^2 n}{v(1 - \alpha)}$$

$$0,1 \alpha^2 + 6 \cdot 10^{-3} \alpha - 6 \cdot 10^{-3} = 0 ; \alpha = 0,215 \text{ moles} = 21,5 \%$$

$$c) n_T = (1 - \alpha) n + 2 \alpha n = (1 + \alpha) n$$

$$P_T \cdot V = n_T \cdot R \cdot T ; P_T \cdot 0,5 = (1 + \alpha) n \cdot R \cdot T ;$$

$$P_T \cdot 0,5 = (1 + 0,215) \cdot 0,025 \cdot 0,082 \cdot (273 + 35) ; P_T \cdot 0,5 = 0,77$$

$$P_T = 1,54 \text{ Atm.}$$

Ejercicio resuelto nº 23

En un reactor de 5 litros de volumen se introducen inicialmente 0,8 mol de CS₂ y 0,8 mol de H₂, estableciéndose el equilibrio:



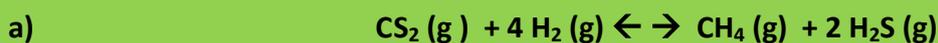
Si la concentración de metano en el equilibrio a 300°C es 0,025 mol/L, calcula:

- El valor de K_c
- El grado de disociación del CS₂
- Las concentraciones de todos los compuestos en el equilibrio a 300°C.



Resolución

V = 5 L. ; 0,8 moles CS₂ + 0,8 moles H₂



| | | | | |
|---------------------|-------------|--------------|-------|--------|
| Moles iniciales | 0,8 | 0,8 | 0 | 0 |
| Moles reaccionantes | x | 4x | x | 2x |
| Moles en equilibrio | 0,8 - x | 0,8 - 4x | x | 2x |
| [] _e | 0,8 - x / v | 0,8 - 4x / v | x / v | 2x / v |

$$[\text{CH}_4]_e = 0,025 \text{ mol/L. ; } x / v = 0,025 ; x / 5 = 0,025 ; x = 0,125 \text{ moles.}$$

$$K_c = \frac{[\text{CH}_4] \cdot [\text{H}_2\text{S}]^2}{[\text{CS}_2] \cdot [\text{H}_2]^4} = \frac{0,025 \cdot (2 \cdot 0,125/5)^2}{0,8 - 0,125/5 \cdot (0,8 - 4 \cdot 0,125/5)^4} = 35,7$$

b) Si de 0,8 moles CS₂ ----- Se disocian 0,125 moles

$$100 \text{ moles} \text{ ----- } X \quad X = 15,6 \%$$

c) $[H_2S]_e = 2x/v = 2 \cdot 0,125 / 5 = 0,05 \text{ mol /L.}$

$$[CH_4]_e = x/v = 0,125/5 = 0,025 \text{ mol/L.}$$

$$[H_2]_e = 0,8 - 4x/v = 0,8 - 4 \cdot 0,125 / 5 = 0,06 \text{ mol /L.}$$

$$[CS_2]_e = 0,8 - x/v = 0,8 - 0,125/5 = 0,135 \text{ mol /L.}$$

Ejercicio resuelto nº 24

Una muestra de 0,831 gramos de SO₃ se coloca en un recipiente de 1,00 litros y se calienta a 1100 Km. El SO₃ se descompone en SO₂ y O₂, de acuerdo con la reacción: $2 \text{SO}_3(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$. En el equilibrio, la presión total en el recipiente es de 1,300 atm. Calcule K_p y K_c

DATOS: Masas atómicas: S = 32 ; O = 16



Resolución

$$\text{SO}_3 = 0,831 \text{ g ; } V = 1,00 \text{ L ; } 1100^\circ\text{K ; } P_T = 1,300 \text{ Atm.}$$

$$M_m \text{ SO}_3 = 80 \text{ u} \rightarrow 80 \text{ g/mol}$$

$$\text{Moles iniciales de SO}_3 = m / M_m = 0,831/80 = 0,01 \text{ mol.}$$

| | $2 \text{SO}_3 (\text{g})$ | $\leftarrow \rightarrow$ | $2 \text{SO}_2 (\text{g})$ | $+ \text{O}_2 (\text{g})$ |
|---------------------|----------------------------|--------------------------|----------------------------|---------------------------|
| Moles iniciales | 0,01 | | 0 | 0 |
| Moles reaccionantes | x | | x | x/2 |
| Moles en equilibrio | 0,01 - x | | x | x/2 |
| [] _e | 0,01 - x/v | | x/v | x/2 / v |

Como estamos en un sistema gaseoso: $P_T \cdot V = n_T \cdot R \cdot T$

$$1,300 \cdot 1,00 = n_T \cdot 0,082 \cdot 1100 ; n_T = 0,014 \text{ moles.}$$

$$\text{Moles totales en equilibrio} = 0,01 - x + x + x/2 =$$

$$\frac{0,02 + x}{2}$$

$$\frac{0,02 + x}{2} = 0,014 \rightarrow x = 0,008 \text{ moles.}$$

$$[\text{SO}_3]_e = 0,01 - x/v = 0,01 - 0,008 / 1 = 0,002 \text{ mol /L.}$$

$$[\text{SO}_2]_e = x/v = 0,008/1 = 0,008 \text{ mol /L.}$$

$$[\text{O}_2]_e = X/2 / v = 0,008/2 / 1 = 0,004 \text{ mol /L.}$$

$$K_c = \frac{[\text{SO}_2]^2 \cdot [\text{O}_2]}{[\text{SO}_3]^2} = \frac{(0,008)^2 \cdot 0,004}{(0,002)^2} = 64 \cdot 10^{-3}.$$

$$K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n} ; \Delta n = 3 - 2 = 1 \rightarrow K_p = K_c \cdot R \cdot T$$

$$K_p = 64 \cdot 10^{-3} \cdot 0,082 \cdot 1100 = 5,77$$

Ejercicio resuelto nº 25

En un recipiente de 5 litros se introduce 1 mol de SO_2 y 1 mol de O_2 . Se calienta dicho recipiente a 727°C , con lo que tiene lugar la reacción:



Una vez alcanzado el equilibrio, se analiza la mezcla y se encuentran 0,150 moles de SO_2 .

Calcule:

- La concentración de SO_3 en el equilibrio
- La K_p a 727°C



Resolución

1 mol SO₂ + 1 mol O₂ ; 727°C

| | | | |
|---------------------|---------|------------|-----|
| Moles iniciales | 1 | 1 | 0 |
| Moles reaccionantes | x | x/2 | x |
| Moles en equilibrio | 1 - x | 1 - x/2 | x |
| []e | 1 - x/v | 1 - x/2 /v | x/v |

$$0,150 = 1 - x ; x = 0,85 \text{ moles.}$$

$$[\text{SO}_3]_e = x/v = 0,85/5 = 0,17 \text{ moles.}$$

b)

$$K_c = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2 \cdot [\text{O}_2]} = \frac{(x/v)^2}{(1-x/v)^2 \cdot 1-x/2 /v} = \frac{(0,85/5)^2}{(1-0,85/5)^2 \cdot 1-0,85/2 /5} =$$

$$= 280.$$

$$K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n} ; \Delta n = 2 - 3 = -1$$

$$K_p = 280 \cdot [0,082 (273 + 727)]^{-1} ; K_p = 280 / 82 = 3,41$$

Ejercicio resuelto nº 26

El pentacloruro de fósforo se disocia según el equilibrio homogéneo en fase gaseosa siguiente:



A una temperatura determinada, se introducen en un matraz de medio litro de capacidad un mol de pentacloruro de fósforo y se alcanza el equilibrio cuando se disocia el 35% del pentacloruro inicial. Si la presión final del sistema una vez alcanzado el equilibrio resulta ser de 1,5 atmósferas, se pregunta:

- Calcula el valor de la constante de equilibrio en función de las concentraciones molares (K_c).
- Calcula las presiones parciales de cada uno de los gases en equilibrio.
- En el matraz se introducen, manteniendo la temperatura constante, dos moles de argón (Ar); razona si el valor de la K_c se ve alterado y si se producen desplazamientos en el equilibrio.



Resolución

Datos: $V = 0,5 \text{ L}$; n° moles iniciales de $\text{PCl}_5 = 1 \text{ mol}$; $\alpha = 35\%$; $P_T(\text{equilibrio}) = 1,5 \text{ atm}$.

a) Reacción de equilibrio:



| | | | |
|-------------------|-------------------|--------------|--------------|
| Moles iniciales | 1 | 0 | 0 |
| Moles disociados | α | α | α |
| M. en equilibrio | $(1 - \alpha)n$ | αn | αn |
| [] en equilibrio | $(1 - \alpha)n/V$ | $\alpha n/V$ | $\alpha n/V$ |

$n = n^\circ$ moles iniciales de PCl_5 .

$$[\text{PCl}_5]_e = (1 - \alpha)n/V = (1 - 0,35) \cdot 1 / 0,5 = 1,3 \text{ mol/L.}$$

$$[\text{PCl}_3]_e = \alpha n/V = 0,35 \cdot 1 / 0,5 = 0,7 \text{ mol/L.}$$

$$[\text{Cl}_2]_e = \alpha n/V = 0,35 \cdot 1 / 0,5 = 0,7 \text{ mol/L.}$$

Tenemos todos los datos para obtener K_c : volviendo a ecuación (1)

$$K_c = 0,7 \cdot 0,7 / 1,3 = 0,37.$$

b) $P_{\text{parcial}} = P_T \cdot \text{moles componente} / \text{moles totales}$.

Moles totales en equilibrio:

$$n_T = (1 - \alpha)n + \alpha n + \alpha n = n - \alpha n + 2 \alpha n = n + \alpha n = (1 + \alpha)n = (1 + 0,35) \cdot 1 = 1,35.$$

$$n^\circ \text{ moles } \text{PCl}_5 = (1 - \alpha)n = (1 - 0,35) \cdot 1 = 0,65.$$

$$n^\circ \text{ moles } \text{PCl}_3 = \alpha n = 0,35 \cdot 1 = 0,35.$$

$$n^\circ \text{ moles } \text{Cl}_2 = \alpha n = 0,35 \cdot 1 = 0,35.$$

$$P_{\text{PCl}_5} = 1,5 \cdot 0,65 / 1,35 = 0,722 \text{ atm.}$$

$$P_{\text{PCl}_3} = 1,5 \cdot 0,35 / 1,35 = 0,388 \text{ atm.}$$

$$P_{\text{Cl}_2} = 1,5 \cdot 0,35 / 1,35 = 0,388 \text{ atm.}$$

$$1,48 \text{ atm} \approx 1,5 \text{ atm.}$$

Este cálculo, la suma de las presiones parciales, nos dice que estamos trabajando bien puesto que se debe cumplir que la suma de las presiones parciales de los componentes del equilibrio químico debe ser igual a la presión total en dicho equilibrio.

c) Teóricamente sabemos que manteniendo constante la temperatura el valor de K_c no cambia. Además, el Ar no reacciona con ningún componente del sistema, la concentración de las especies químicas permanecen constante (el volumen del recipiente se mantienen constante) luego no existe cambio de K_c .

Es cierto que la adición del Ar hace que la presión total del sistema aumente pero al no existir variación de volumen, el aumento de presión coincide con la presión que ejerza el Ar añadido, las presiones parciales de los componentes que constituyen el sistema permanecen iguales por lo que la K_p no variaría y por lo tanto tampoco lo haría K_c . Luego al añadir el Ar no existe un desplazamiento del equilibrio para que la K_c permanezca constante.

Ejercicio resuelto nº 27 En un matraz de un litro de capacidad, se introducen 4,4 gramos de CO_2 y 1,2 gramos de C. La reacción que tiene lugar es:



Cuando el sistema alcanza el equilibrio, la presión en el interior del matraz es de 12 atm.

- Calcula la masa, en gramos, de cada una de las especies presentes cuando se alcanza el equilibrio.
- Calcula la masa de CO_2 que tendría que haberse introducido en el matraz para que en el equilibrio solo quedaran 132 mg de carbono.

Datos: Masas atómicas: C = 12; O = 16.



Resolución

Datos: $V = 1 \text{ L}$; $m_{\text{CO}_2} = 4,4 \text{ g}$; $m_{\text{C}} = 1,2 \text{ g}$; $P_T = 12 \text{ atm}$.

$M_m \text{ CO}_2 = 44 \text{ u}$; $1 \text{ mol C} (6,023 \cdot 10^{23} \text{ átomos de C}) = 12 \text{ g}$.

1 mol CO₂(6,023 · 10²³ moléculas de CO₂)/ 44 g.

nº moles de CO₂ puestos en juego: Método operativo "Factor de conversión"

$$4,4 \text{ g CO}_2 \cdot 1 \text{ mol} / 44 \text{ g} = 0,1 \text{ mol CO}_2.$$

nº moles de C puestos en juego:

$$1,2 \text{ g C} \cdot 1 \text{ mol} / 2 \text{ g} = 0,6 \text{ mol de C.}$$

Mm CO = 28 u.

Equilibrio en químico:



| | | | |
|---------------------|---|-----------|------|
| Moles iniciales | - | 0,1 | 0 |
| Moles reaccionantes | - | x | 2x |
| Moles en equilibrio | - | 0,1 - x | 2x |
| []e | - | 0,1 - x/V | 2x/V |

Para este equilibrio heterogéneo:

$$K_p = P_{\text{CO}}^2 / P_{\text{CO}_2} (1)$$

$$P_{\text{CO}} = P_T \cdot \text{moles CO} / \text{moles totales.}$$

$$P_{\text{CO}_2} = P_T \cdot \text{moles CO}_2 / \text{moles totales.}$$

$$\text{nº moles totales (suma de los moles de la 3ª etapa)} = (0,1 - x) + 2x = 0,1 + x$$

$$P_{\text{CO}} = 12 \cdot 2x / 0,1 + x$$

$$P_{\text{CO}_2} = 12 \cdot (0,1 - x) / 0,1 + x$$

Si nos vamos a (1):

$$4,96 = (12 \cdot 2x / 0,1 + x)^2 / 12 \cdot (0,1 - x) / 0,1 + x ; 4,96 = 48x^2 / 0,01 - x^2$$

$$4,96 (0,01 - x^2) = 48x^2 ; 0,0496 - 4,96 x^2 = 48x^2 ; 0,0496 = 52,96x^2$$

$$x = 0,030 \text{ moles.}$$

$$\text{Moles de CO en equilibrio} = 2x = 2 \cdot 0,030 = 0,06.$$

$$\text{Moles de CO}_2 \text{ en equilibrio} = 0,1 - x = 0,1 - 0,030 = 0,07.$$

La masa de los componentes:

$$0,06 \text{ moles CO} \cdot 28 \text{ g CO} / 1 \text{ mol} = 1,68 \text{ g CO.}$$

$$0,07 \text{ moles CO}_2 \cdot 44 \text{ g CO}_2 / 1 \text{ mol} = 3,15 \text{ g CO}_2.$$

La ley de conservación de la masa dice que ésta permanece constante en un sistema químico, luego:

$$\text{Masa inicial antes de alcanzar el equilibrio} = 4,4 \text{ g CO}_2 + 1,2 \text{ g C} = 5,6 \text{ g.}$$

En el equilibrio químico:

$$m_{\text{CARBONO}} + m_{\text{CO}_2} + m_{\text{CO}} = 5,6 ; m_{\text{C}} + 3,15 + 1,68 = 5,6 ; m_{\text{CARBONO}} = 0,77 \text{ g.}$$

a) Moles de C que deben de quedar:

$$0,132 \text{ g C} \cdot 1 \text{ mol} / 12 = 0,011 \text{ moles de C.}$$

Los moles de C que habrán reaccionado:

$$\text{Moles iniciales} - x = 0,011 ; 0,1 - x = 0,011 ; x = 0,089 \text{ moles.}$$

Según la reacción, en equilibrio:

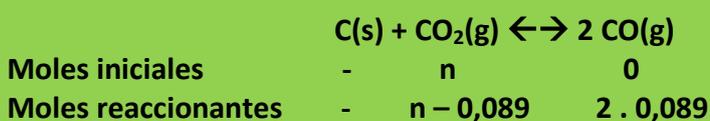


la estequiometria de la reacción nos dice que:

$$1 \text{ mol C} / 1 \text{ mol CO}_2$$

luego: 0,089 moles C / 0,089 moles CO₂.

Volvemos al equilibrio inicial:



$$\text{Moles totales en el equilibrio (3ª ETAPA)} = n - 0,089 + 2 \cdot 0,089 = n + 0,089$$

$$P_{\text{CO}_2} = 12 \cdot n - 0,089 / n + 0,089.$$

$$P_{\text{CO}} = 12 \cdot 0,178 / n + 0,089.$$

$$K_p = (12 \cdot 0,178 / n + 0,089)^2 / 12 \cdot n - 0,089 / n + 0,089$$

$$4,96 = 0,38/n^2 - 0,0079 ; 4,96 n^2 = 0,42 ; n = 0,29 \text{ moles de CO}_2.$$

La masa de CO₂ es:

$$0,29 \text{ moles CO}_2 \cdot 44 \text{ g/ 1 mol} = 12,76 \text{ g CO}_2.$$

Ejercicio resuelto nº 28

Una muestra de 10 gramos de SO₂Cl₂ gaseoso se descompone a 450°C en un recipiente de 3 litros, hasta alcanzarse el equilibrio: SO₂Cl₂(g) ⇌ SO₂(g) + Cl₂(g). En el equilibrio a 450°C, el SO₂Cl₂ se encuentra disociado en un 79%. Calcula:

- Los moles de cada una de las especies en el equilibrio.
- El valor de K_c y K_p a 450°C.
- La presión total en el recipiente.

Datos: Masas atómicas: S = 32; O = 16; Cl = 35,5.

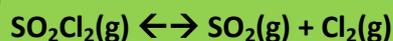
$$R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} / \text{mol} \cdot \text{K}$$



Resolución

Datos: m_{SO₂Cl₂} = 10 g; t = 450°C ; V = 3 L; α = 79%.

- Reacción de equilibrio químico:



| | | | |
|------------------------|------------|------|------|
| Moles iniciales | 1 | 0 | 0 |
| Moles disociados | α | α | α |
| Moles en el equilibrio | (1 - α)n | αn | αn |
| []e | (1 - α)n/V | αn/V | αn/v |

n = moles iniciales de SO₂Cl₂.

$Mm_{SO_2Cl_2} = 135 \text{ u} \rightarrow 1 \text{ mol}(6,023 \cdot 10^{23} \text{ moléculas de } SO_2Cl_2) \text{ de } SO_2Cl_2 / 135 \text{ g.}$

Moles iniciales de SO_2Cl_2 puestos en juego:

$$10 \text{ g } SO_2Cl_2 \cdot 1 \text{ mol} / 135 \text{ g } SO_2Cl_2 = 0,074 \text{ moles } SO_2Cl_2.$$

$$\text{Moles de } SO_2Cl_2 \text{ en el equilibrio} = (1 - \alpha)n = (1 - 0,79) \cdot 0,074 = 0,0155.$$

$$\text{Moles de } SO_2 \text{ en el equilibrio} = \alpha n = 0,79 \cdot 0,074 = 0,058.$$

$$\text{Moles de } Cl_2 \text{ en el equilibrio} = \alpha n = 0,79 \cdot 0,074 = 0,058.$$

a) Para el equilibrio anterior el valor de K_c es:

$$K_c = [SO_2] \cdot [Cl_2] / [SO_2Cl_2] \quad (1)$$

$$[SO_2Cl_2]_e = (1 - \alpha)n/V = (1 - 0,79) \cdot 0,074/3 = 0,0051 \text{ mol/L.}$$

$$[SO_2]_e = \alpha n/3 = 0,058/3 = 0,019 \text{ mol/L.}$$

$$[Cl_2]_e = \alpha n/3 = 0,058/3 = 0,019 \text{ mol/L.}$$

Volviendo a (1):

$$K_c = 0,019 \cdot 0,019 / 0,0051 = 0,07.$$

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

$\Delta n = \text{moles finales en estado gas (coeficientes estequiométricos)} - \text{moles iniciales en estado gas (coeficientes estequiométricos)} = 2 - 1 = 1.$

$$K_p = 0,07 [0,082 \cdot (273+450)]^1; \quad K_p = 4,15.$$

b) Como estamos en un sistema gaseoso:

$$P_T \cdot V = n_T \cdot R \cdot T$$

$$P_T \cdot 3 = [(1 - \alpha)n + \alpha n + \alpha n] \cdot 0,082 \cdot (273 + 450); \quad P_T \cdot 3 = (1 + \alpha) \cdot n \cdot R \cdot T$$

$$P_T \cdot 3 = (1 + 0,79) \cdot 0,074 \cdot 0,082 \cdot 723; \quad 3 P_T = 0,92; \quad P_T = 2,61 \text{ atm.}$$

Ejercicio resuelto nº 29

Razona la veracidad o falsedad de la afirmación siguiente: "En una reacción en equilibrio, la incorporación de un catalizador provoca un desplazamiento de la situación de equilibrio hacia la formación de los productos de reacción."

**Resolución**

El catalizador nunca provoca un desplazamiento del equilibrio puesto que no actúa en el proceso químico. Lo que sí hace es disminuir las energías de activación mediante la formación del "complejo activado", aumentando la velocidad y haciendo posible llegar antes a la situación de equilibrio.

Ejercicio resuelto nº 30

El sulfato de aluminio se usa en el tratamiento y purificación de aguas y de disoluciones acuosas. Con esta finalidad, se disuelve sulfato de aluminio en agua y, a continuación, se añade hidróxido de sodio, formándose un precipitado gelatinoso de hidróxido de aluminio que se endurece, y sedimenta gran parte de los contaminantes que se encontraban en suspensión.

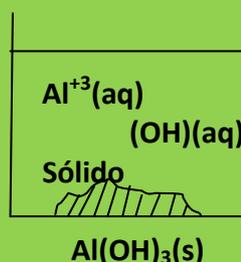
a) Escribe la reacción correspondiente al equilibrio de solubilidad del hidróxido de aluminio, $\text{Al}(\text{OH})_3$, y calcula el pH de una disolución saturada de hidróxido de aluminio en agua.

b) Razona cómo solubilizarías un precipitado de hidróxido de aluminio.

Dato: $K_s(\text{hidróxido de aluminio}, 25^\circ\text{C}) = 3,7 \cdot 10^{-15}$.

**Resolución**

a)

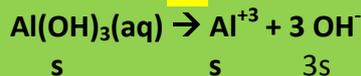


El equilibrio de solubilidad del hidróxido de aluminio es:



$$K_s = [\text{Al}^{3+}] \cdot [\text{OH}^-]^3$$

Si llamamos "s" a la solubilidad del $\text{Al}(\text{OH})_3$:



$$K_s = s \cdot (3s)^3; 3,7 \cdot 10^{-15} = s \cdot 27s^3; 3,7 \cdot 10^{-15} = 27s^4$$

$$s = 1,08 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L.}$$

$$\text{Sabemos que } \text{pH} + \text{pOH} = 14 \rightarrow \text{pH} = 14 - \text{pOH} \quad (1)$$

$$pOH = -\log [OH^-] ; [OH^-] = 3 \times 10^{-4} ; [OH^-] = 3 \cdot 1,08 \cdot 10^{-4} = 3,24 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$pOH = -\log (3,24 \cdot 10^{-4}) = -\log 3 + 4 = -0,47 + 4 = 3,53$$

Si nos vamos a (1):

$$pH = 14 - 3,53 = 10,47$$

- b) Una forma de solubilizar el $Al(OH)_3(s)$ del fondo es añadiendo al medio un ácido fuerte. Los H^+ que libera éste reaccionan con los OH^- del medio acuoso para obtener agua:



Disminuyendo la concentración de OH^- y haciendo que el equilibrio (1) se desplace hacia la derecha, para restituir los OH^- perdidos, lo que implica que parte del $Al(OH)_3(s)$ del fondo del recipiente se disuelva para restablecer el valor de K_s .

Ejercicio resuelto nº 31

La reacción de síntesis del amoníaco es:



A $300^\circ C$ se dispone de 10 mol de nitrógeno y 30 mol de hidrógeno dentro de un reactor. Cuando se llega al equilibrio quedan 4,4 mol de nitrógeno sin reaccionar.

- Calcula el número de moles de $NH_3(g)$ en el equilibrio y los moles totales en el equilibrio.
 - Sabiendo que la presión total de los gases en el equilibrio es de 50 atm, calcula la presión parcial de cada gas en el equilibrio y el valor de K_p .
- Datos: Masas atómicas relativas: $S_n = 118,7$; $H = 1$; $N = 14,0$; $O = 16,0$.



Resolución

| a) | $N_2(g) + 3 H_2(g) \rightleftharpoons 2 NH_3(g)$ | | |
|------------------------|--|-----------|----|
| Moles iniciales | 10 | 30 | 0 |
| Moles reaccionante | x | 3x | 2x |
| Moles en el equilibrio | $10 - x$ | $30 - 3x$ | 2x |

Según nos dice el enunciado, alcanzado el equilibrio quedan 4,4 moles de N_2 sin reaccionar, luego:

Moles de N_2 en el equilibrio:

$$10 - x = 4,4 ; \text{ los moles reaccionantes } x = 5,6.$$

Luego:

$$\text{Moles en el equilibrio de } N_2 = 4,4.$$

$$\text{Moles de } H_2 \text{ en el equilibrio} = 30 - 3x = 30 - 3 \cdot 5,6 = 13,2.$$

$$\text{Moles de } NH_3 \text{ en el equilibrio} = 2x = 2 \cdot 5,6 = 11,2.$$

$$\begin{aligned} \text{N}^\circ \text{ moles totales en el equilibrio} &= \text{moles } N_2 + \text{moles } H_2 + \text{moles } NH_3 = \\ &= 4,4 + 13,2 + 11,2 = 28,8 \text{ moles.} \end{aligned}$$

$$b) K_p = P_{NH_3}^2 / P_{N_2} \cdot P_{H_2}^3 \quad (1)$$

$$P_{\text{parcial}} = P_T \cdot \text{moles componente} / \text{moles totales}$$

$$P_{N_2} = 50 \cdot 4,4 / 28,8 = 7,63 \text{ atm.}$$

$$P_{H_2} = 50 \cdot 13,2 / 28,8 = 22,91 \text{ atm.}$$

$$P_{NH_3} = 50 \cdot 11,2 / 28,8 = 19,44 \text{ atm}$$

$$49,98 \text{ atm} \approx 50 \text{ atm (vamos bien).}$$

Volviendo a (1):

$$K_p = (19,44)^2 / 7,63 \cdot (22,91)^3 = 4,11 \cdot 10^{-3}.$$

Ejercicio resuelto nº 32

El acetato de plata es una sal poco soluble en agua. Considerando que la disolución es un proceso endotérmico y que el ácido acético es un ácido débil, ¿Cuáles de los siguientes cambios harán aumentar la solubilidad del acetato de plata en agua:

- Adición de acetato de sodio.
- Adición de ácido nítrico.
- Adición de acetato de plata.
- Disminución de la temperatura.

PARA RESOLVER ESTA CUESTIÓN ES TOTALMENTE NECESARIO HABER ESTUDIADO EL TEMA DE ÁCIDO- BASES Y DENTRO DEL MISMO LA HIDRÓLISIS DE LAS SALES. LO DEJAMOS DE MOMENTO.



Ejercicio resuelto nº 33

Se introduce en un recipiente de 3 L, en el que previamente se ha hecho el vacío, 0,04 mol de SO₃ a 900 K. Una vez alcanzado el equilibrio, se encuentra que hay presentes 0,028 moles de SO₃.

a) Calcula el valor de K_c para la reacción $2 \text{SO}_3(\text{g}) \leftrightarrow 2 \text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ a dicha temperatura.

b) Calcula la presión parcial del O₂ en el equilibrio.

**Resolución**

a) Reacción en equilibrio:



| | | | |
|------------------------|------------|-----|---------|
| Moles iniciales | 0,04 | 0 | 0 |
| Moles reaccionantes | x | x | 1/2 x |
| Moles en el equilibrio | 0,04 - x | x | 1/2 x |
| [] _e | 0,04 - x/V | x/V | 1/2 x/V |

En base al enunciado:

Moles de SO₃ en equilibrio: $0,04 - x = 0,028$; moles reaccionante $x = 0,012$.

$$[\text{SO}_3]_e = 0,04 - 0,012/3 = 0,0093 \text{ mol/L.}$$

$$[\text{SO}_2]_e = x/3 = 0,004 \text{ mol/L.}$$

$$[\text{O}_2]_e = 1/2 \cdot 0,012/3 = 0,002 \text{ mol/L.}$$

$$K_c = [\text{SO}_2]^2 \cdot [\text{O}_2] / [\text{SO}_3]^2 = (0,004)^2 \cdot 0,002 / (0,0093)^2 = 3,67 \cdot 10^{-4}.$$

b) $P_{\text{parcial}} = P_T \cdot \text{moles del componente} / \text{moles totales}$ (1) Esta ecuación no se puede utilizar puesto que no tenemos P_T.

$$\text{Moles de O}_2 \text{ en equilibrio} = 1/2 x = 1/2 \cdot 0,012 = 0,006.$$

Como se nos pide la presión del O₂, que por cierto se trata de un gas:

$$P_{\text{O}_2} \cdot V = n_{\text{O}_2} \cdot R \cdot T$$

$$P_{O_2} \cdot 3 = 0,006 \cdot 0,082 \cdot 900 ; P_{O_2} = 0,14 \text{ atm.}$$

Ejercicio resuelto nº 34

En un recipiente de 10,0 L se introducen 0,61 mol de CO₂ y 0,396 mol de H₂ calentando hasta 1250°C. Una vez alcanzado el equilibrio según la reacción:



se analiza la mezcla de gases, encontrándose 0,35 mol de CO₂.

- Calcula los moles de los demás gases en el equilibrio.
- Calcula el valor de K_c a esa temperatura.

Datos: V = 10 L; moles iniciales de CO₂ = 0,61; moles iniciales de H₂ = 0,396; T = 1250°C; moles en equilibrio de CO₂ = 0,35.

**Resolución**

- a) Reacción del equilibrio químico:

| | | | | | | | |
|---------------------|--------------|---|---------------|----------------------|---------|---|-----------|
| | $CO_2(g)$ | + | $H_2(g)$ | \rightleftharpoons | $CO(g)$ | + | $H_2O(g)$ |
| Moles iniciales | 0,61 | | 0,396 | | 0 | | 0 |
| Moles reaccionantes | x | | x | | x | | x |
| Moles en equilibrio | $0,61 - x$ | | $0,396 - x$ | | x | | x |
| []e | $0,61 - x/V$ | | $0,396 - x/V$ | | x/V | | x/V |

Según el enunciado los moles en equilibrio de CO₂ son 0,35, luego:

$$0,61 - x = 0,35 ; x = 0,26 \text{ moles reaccionantes.}$$

$$\text{Moles de } H_2 \text{ en equilibrio} = 0,396 - x = 0,396 - 0,26 = 0,136.$$

$$\text{Moles de CO en equilibrio} = x = 0,26.$$

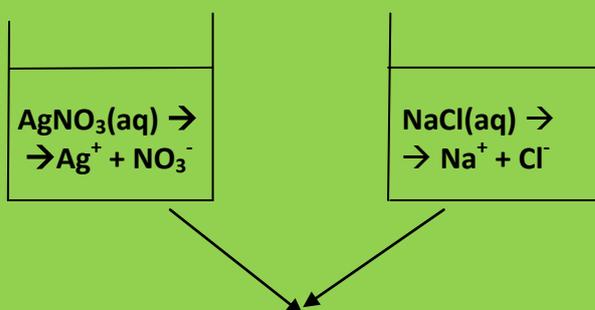
$$\text{Moles de } H_2O \text{ en equilibrio} = 0,26.$$

- b) $K_c = \frac{[CO] \cdot [H_2O]}{[CO_2] \cdot [H_2]} = \frac{x/v \cdot x/v}{(0,61 - x)/v \cdot (0,396 - x)/v} =$
 $= \frac{x^2}{(0,61 - x) \cdot (0,396 - x)} = \frac{(0,26)^2}{(0,61 - 0,26) \cdot (0,396 - 0,26)} =$
 $= 0,0676 / 0,35 \cdot 0,136 = 1,419.$

Ejercicio resuelto nº 35

Vertemos en dos tubos de ensayo disoluciones de AgNO_3 , en uno, y de NaCl en el otro. Al mezclar ambas disoluciones se forma instantáneamente un precipitado, que poco a poco, va sedimentando en el fondo del tubo.

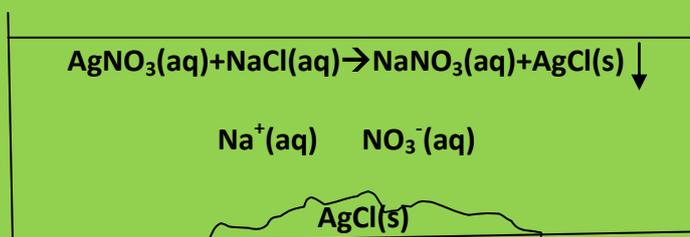
- Escribe la reacción que tiene lugar.
- Describe el procedimiento, indicando el material necesario, para separar y recoger el precipitado.

**Resolución**

Reacción que tiene lugar:

En disolución queda:

En forma sólida:



La flecha adjunta a $\text{AgCl}(\text{s})$ significa que el compuesto es insoluble y se va al fondo del recipiente.

- Por filtración y desecación. (preguntar al profesor).

Ejercicio resuelto nº 36

Se introducen 0,1 moles de SbCl_5 en un recipiente de dos litros, se calienta a 182°C y se produce su disociación según la reacción: $\text{SbCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{SbCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$. Al alcanzarse el equilibrio, el número de moles de SbCl_5 es de 0,083. Calcula:

- La constante de equilibrio K_c y K_p .
- La presión total de la mezcla en el equilibrio.
- Justifica hacia dónde se desplazará el equilibrio si aumenta el volumen, manteniendo constante la temperatura.



Resolución

a) Reacción en equilibrio:



| | | | |
|------------------|-----------|-----|-----|
| Moles iniciales | 0,1 | 0 | 0 |
| Moles disociados | x | x | x |
| Moles equilibrio | 0,1 - x | x | x |
| []e | 0,1 - x/V | x/V | x/V |

Si conocemos el valor de x el problema está resuelto. Para ello vallamos al enunciado: moles SbCl_5 en equilibrio = 0,083, luego:

$$0,1 - x = 0,083 ; x = 0,017 \text{ moles de } \text{SbCl}_5$$

son los que reaccionan.

A pesar de que el problema nos habla de disociación no me planteo el cálculo del grado de disociación (α) puesto que el problema no pide nada acerca del mismo.

$$K_c = [\text{SbCl}_3] \cdot [\text{Cl}_2] / [\text{SbCl}_5] \quad (1)$$

$$[\text{SbCl}_3] = x/v = 0,017/2 = 0,0085 \text{ mol/L.}$$

$$[\text{Cl}_2] = x/V = 0,017/2 = 0,0085 \text{ mol/L.}$$

$$[\text{SbCl}_5] = 0,1 - x / V = 0,083/2 = 0,041 \text{ mol/L.}$$

Si nos vamos a (1):

$$K_c = 0,0085 \cdot 0,0085 / 0,041 = 1,7 \cdot 10^{-3}$$

$$K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n} ; \Delta n = 2 - 1 = 1$$

$$K_p = 1,7 \cdot 10^{-3} \cdot [0,082 \cdot (273 + 182)]^1 = 63,42 \cdot 10^{-3}$$

b) Al encontrarnos en un sistema en estado gaseoso:

$$P_T \cdot V = n_T \cdot R \cdot T \quad (1)$$

$$\text{Moles de SbCl}_5 \text{ en equilibrio} = 0,083$$

$$\text{Moles de SbCl}_3 \text{ en equilibrio} = 0,017$$

$$\text{Moles de Cl}_2 \text{ en equilibrio} = 0,017$$

$$\begin{aligned} n_T &= \text{moles de SbCl}_5 + \text{moles de SbCl}_3 + \text{moles de Cl}_2 = 0,083 + 0,017 + 0,017 = \\ &= 0,117 \text{ moles} \end{aligned}$$

$$\text{Volviendo a (1): } P_T \cdot 2 = 0,117 \cdot 0,082 \cdot (273+182) ; P_T = 2,18 \text{ atm}$$

c) Si aumenta el volumen es debido a que disminuye la presión. El sistema evolucionará de tal forma que se recupere el valor de la presión perdida, para ello el sistema se desplaza hacia el medio en **dónde hay mayor número de moles** (mayor número de moléculas), es decir **HACIA LA DERECHA.**

Ejercicio resuelto nº 37

El dióxido de nitrógeno es un compuesto que contribuye a la formación del *smog* fotoquímico en los procesos de contaminación urbana debido a que a temperaturas elevadas se descompone según la reacción:



Si en un recipiente de 2 L se introduce NO_2 a 25°C y 21,1 atm de presión y se calienta hasta 300°C (a volumen constante) se observa que la presión una vez que se alcanza el equilibrio es de 50 atm. Calcula a 300°C :

- El grado de disociación del dióxido de nitrógeno.
- El valor de K_c y K_p .

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



Resolución

a) Moles iniciales de NO_2 puestos en juego:

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

$$21,1 \cdot 2 = n \cdot 0,082 (273+25) ; 42,2 = n \cdot 24,43 ; n = 1,72 \text{ moles}$$

Reacción en equilibrio:



| | | | |
|---------------------|-------------------|--------------|------------------|
| Moles iniciales | 1 | 0 | 0 |
| Moles disociados | α | α | $1/2 \alpha$ |
| Moles en equilibrio | $(1 - \alpha)n$ | αn | $1/2 \alpha n$ |
| []e | $(1 - \alpha)n/V$ | $\alpha n/V$ | $1/2 \alpha n/V$ |

El equilibrio es homogéneo en estado gas:

$$P_T \cdot V = n_T \cdot R \cdot T \quad (1)$$

$$n_T = (1 - \alpha)n + \alpha n + 1/2 \alpha n = n - \alpha n + \alpha n + 1/2 \alpha n = 2n - 2\alpha n + 2\alpha n + \alpha n / 2 =$$

↑
3ª Etapa

$$= 2n + \alpha n / 2 = (2 + \alpha)n / 2$$

Volviendo a (1): $50 \cdot 2 = (2 + \alpha)/2 \cdot 1,72 \cdot 0,082 (273+300)$

$$100 = 161,63 + 80,81 \alpha / 2$$

$$200 = 161,63 + 80,81 \alpha ; \alpha = 0,47 \text{ moles} \rightarrow 47 \%$$

a) $K_c = [\text{NO}]^2 \cdot [\text{O}_2] / [\text{NO}_2]^2 \quad (1)$

$$[\text{NO}] = \alpha n / V = 0,47 \cdot 1,72 / 2 = 0,4 \text{ mol/L}$$

$$[\text{O}_2] = 1/2 \alpha n / V = 1/2 \cdot 0,47 \cdot 1,72 / 2 = 0,2 \text{ mol/L}$$

$$[\text{NO}_2] = (1 - \alpha)n / V = (1 - 0,47) \cdot 1,72 / 2 = 0,45 \text{ mol/L}$$

Si volvemos a (1): $K_c = (0,4)^2 \cdot 0,2 / (0,45)^2 = 0,032 / 0,2 = 0,16$

$$K_p = K_c (R \cdot T)^{\Delta n} \quad (2) \quad \Delta n = (2+1) - 2 = 1 ; T = 273 + 300 = 573 \text{ K.}$$

Nos vamos a (2): $K_p = 0,16 \cdot (0,082 \cdot 573)^1 = 7,5$

Nota: La reacción propuesta no es la causa de la contribución del NO_2 al *smog* fotoquímico; al contrario, esa reacción invertida es el mecanismo de formación del NO_2 a partir del NO procedente de los escapes de los

automóviles. Posteriormente, la luz solar descompone el NO_2 en NO y O (átomos libres de oxígeno). Los átomos libres de oxígeno dispararán el *smog* fotoquímico.

Ejercicio resuelto nº 38

Una disolución de hidróxido de calcio contiene 0,165 g de soluto por cada 200 mL de disolución. Calcula:

- El producto de solubilidad del hidróxido de calcio.
- El pH de la disolución.

Datos: Masas atómicas: Ca = 40; H = 1; O = 16.



Resolución



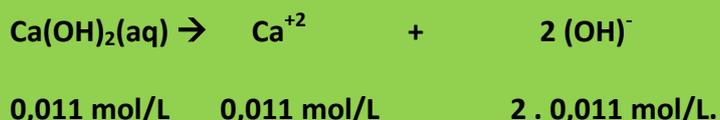
$$K_s = [\text{Ca}^{+2}] \cdot [\text{OH}^{-}]^2 \quad (1)$$

Debemos calcular la concentración del ion Ca^{+2} y la del OH^{-} :

$$\text{Mm Ca(OH)}_2 = 74 \text{ u.}$$

$$M(\text{Molaridad}) = \text{masa soluto} / \text{Mm} \cdot \text{Volumen disolución (L)}$$

$$M = 0,165 / 74 \cdot 0,200 = 0,011 \text{ mol/L}$$



$$\text{Nos vamos a (1): } K_s = 0,011 \cdot (2 \cdot 0,011)^2 = 5,3 \cdot 10^{-6}$$

$$\text{b) Recordar que: } \text{pH} + \text{pOH} = 14 \rightarrow \text{pH} = 14 - \text{pOH} \quad (1)$$

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^{-}]$$

Según la reacción de disociación anterior la $[\text{OH}^{-}] = 2 \cdot 0,011 = 0,022 \text{ mol/L}$

$$\text{pOH} = -\log (0,022) = 1,65$$

Volvemos a (1):

$$\text{pH} = 14 - 1,65 = 12,35$$



Ejercicio resuelto nº 39

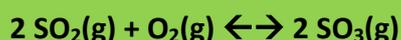
Considerando la reacción $2 \text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{SO}_3(\text{g})$ razona si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas.

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

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

**Resolución**

- a) Reacción en equilibrio:



Al aumentar la presión disminuye el volumen lo que hace que el equilibrio se desplace en el sentido de menor número de moles, en este caso, hacia la derecha. **La afirmación es CIERTA.**

- b) Los reactivos nunca dejan de reaccionar así como el producto nunca deja de descomponerse. El equilibrio es DINÁMICO lo que implica que el proceso químico en ambos sentidos nunca se interrumpe. **La afirmación es FALSA.**
- c) La relación entre K_p y K_c viene determinada por la ecuación:

$$K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n} \quad (1)$$

$$\Delta n = 2 - (2 + 1) = -1$$

Si volvemos a (1): $K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{-1}$; $K_p = K_c / (R \cdot T) \rightarrow K_p > K_c$ puesto que $K_c / (R \cdot T)$ es inferior a K_c . Este razonamiento no me gusta puesto que lo que yo tengo que comparar es K_p con K_c y el producto $R \cdot T$ está influyendo en la conclusión. **Lo único que puedo decir es que cuando $\Delta n = 0 \rightarrow K_p = K_c$. No puedo decir si la afirmación es FALSA o VERDADERA puesto que en la ecuación (1) existe el producto de $R \cdot T$**

- d) **Afirmación FALSA.**

La Kp para este proceso es: $K_p = P_{SO_3}^2 / P_{SO_2}^2 \cdot P_{O_2}$

Ejercicio resuelto nº 40

Se introducen 0,2 moles de Br₂ en un recipiente de 0,5 L de capacidad a 600°C. Una vez establecido el equilibrio $Br_2(g) \rightleftharpoons 2 Br(g)$, en estas condiciones, el grado de disociación es 0,8.

a) Calcula Kp y Kc.

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

c) Si al aumentar la temperatura aumenta la cantidad de Br(g), indica, razonadamente, si la reacción es endotérmica o exotérmica. Así mismo, discute el efecto que tendría sobre el equilibrio anterior la introducción de gas argón en el reactor si el volumen se mantiene constante.

Dato: R = 0,082 atm · L · mol⁻¹ · K⁻¹.



Resolución

a) Reacción en equilibrio:



| | | |
|------------------------|-------------------|----------------|
| Moles iniciales | 1 | 0 |
| Moles disociados | α | 2α |
| Moles en el equilibrio | $(1 - \alpha)n$ | $2 \alpha n$ |
| []e | $(1 - \alpha)n/V$ | $2 \alpha n/V$ |

$$[Br] = 2 \alpha n/V = 2 \cdot 0,8 \cdot 0,2 / 0,5 = 0,64 \text{ mol/L}$$

$$[Br_2] = (1 - \alpha)n/V = (1 - 0,8) \cdot 0,2 / 0,5 = 0,08 \text{ mol/L}$$

$$K_c = [Br]^2 / [Br_2] = (0,64)^2 / 0,08 = 5,12$$

Para conocer el valor de Kp:

$$K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n} = 5,12 \cdot [0,082 \cdot (273+600)]^1 = 366,5$$

b) $P_{\text{parcial}} = P_T \cdot \text{moles del componente} / \text{moles totales en el equilibrio}$.

$$\text{Moles de Br} = 2 \alpha n = 2 \cdot 0,8 \cdot 0,2 = 0,32$$

$$\text{Moles Br}_2 = (1 - \alpha)n = (1 - 0,8) \cdot 0,2 = 0,04$$

$$\begin{aligned} \text{Moles totales } (n_T) &= (1 - \alpha)n + 2\alpha n = n - \alpha n + 2\alpha n = n + \alpha n = (1 + \alpha)n = \\ \text{Suma 3ª etapa} &= (1 + 0,8) \cdot 0,2 = 0,36 \end{aligned}$$

Debemos conocer la P_T . Al estar en un sistema gaseoso:

$$P_T \cdot V = n_T \cdot R \cdot T$$

$$P_T \cdot 0,5 = 0,36 \cdot 0,082 (273 + 600) ; P_T = 51,54 \text{ atm}$$

$$P_{\text{Br}} = 51,54 \cdot 0,32/0,36 = 45,8 \text{ atm}$$

$$P_{\text{Br}_2} = 51,54 \cdot 0,04/0,36 = 5,72 \text{ atm}$$

- c) Si al aumentar la temperatura aumenta la producción de Br, el equilibrio se ha desplazado hacia la derecha, podemos afirmar que la reacción es ENDOTÉRMICA.

Sabemos que la constante de equilibrio depende solamente de la temperatura y como esta no cambia no habrá cambio en la constante de equilibrio. Pero podemos argumentar, por otra parte porque K_c y K_p no cambian:

1.- Al introducir el gas Ar, que es un gas noble, este no reacciona con ningún componente del equilibrio, luego las concentraciones serían las mismas y no habría efecto sobre K_c .

2.- Si aumentaría la presión en el equilibrio, pero como el volumen permanece constante, el incremento de presión corresponde a la cantidad de Ar introducido. Las presiones parciales de los componentes del sistema no cambian y por lo tanto no habrá variación en la K_p .

Ejercicio resuelto nº 41

A cierta temperatura el valor de K_c es 783 para el equilibrio:



A la misma temperatura y de forma razonada:

- Calcula K_c para el equilibrio: $2 \text{ NH}_3(\text{g}) \rightleftharpoons 3 \text{ H}_2(\text{g}) + \text{N}_2(\text{g})$.
- Calcula K_c para el equilibrio: $3/2 \text{ H}_2(\text{g}) + 1/2 \text{ N}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{g})$.
- Explica qué ocurrirá en los equilibrios anteriores si repentinamente aumentase la presión.
- Explica qué ocurrirá en los equilibrios anteriores si se añade un catalizador.



Resolución

$$\begin{array}{l}
 \text{a) } K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{H}_2]^3 \cdot [\text{N}_2]} \\
 K'_c = \frac{[\text{H}_2]^3 \cdot [\text{N}_2]}{[\text{NH}_3]^2}
 \end{array}
 \left. \vphantom{\begin{array}{l} \\ \\ \end{array}} \right\} K'_c = 1/K_c = 1/783 = 1,27 \cdot 10^{-3}.$$

$$\text{b) } \frac{3}{2} \text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{N}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{g}); \quad K''_c = \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{H}_2]^{3/2} \cdot [\text{N}_2]^{1/2}}.$$

$$K''_c = (K_c)^{1/2} = (783)^{1/2} = 27,98$$

c) Si aumentamos la presión el volumen disminuye y según L'Chatelier. Para que la constante no varíe, el equilibrio se desplazará en el sentido de contrarrestar la disminución del volumen, es decir, en el sentido de menor número de moles.

1.- En el primer caso HACIA LA DERECHA.

2.- En el segundo caso también HACIA LA DERECHA.

d) Los catalizadores no desplazan los equilibrios químicos. Hacen posible llegar antes a la situación de equilibrio químico.

Ejercicio resuelto nº 42

En las centrales térmicas si los combustibles fósiles utilizados contienen azufre, se suele inyectar carbonato de calcio pulverizado durante la combustión, de manera que se producen las reacciones siguientes:



a) Bajo un punto de vista medioambiental, explica las ventajas y/o inconvenientes de añadir el carbonato de calcio.

b) Actualmente la emisión de "gases de efecto invernadero" está sometida a severos controles gubernamentales ¿Podrías explicar en qué consiste este efecto?.



Resolución

a) El medio ambiente se encuentra amenazado por dos fenómenos:

1.- El efecto invernadero. Acumulación de CO₂ en la atmósfera.

2.- La lluvia ácida. Se forma ácido en la atmósfera que con la lluvia cae a la superficie de la Tierra destruyendo todo lo que existe en ella.

Al añadir Carbonato cálcico, según las reacciones anteriores, eliminamos el SO_2 que puede producir la lluvia ácida pero producimos CO_2 que favorece el efecto invernadero.

- b) Si lo que pide la cuestión es referente a las leyes que intentan controlar el efecto invernadero, sería cuestión de buscar esas leyes. Si no es esto lo que pide la cuestión, el enunciado es muy ambiguo y no se a lo que se refiere.

Ejercicio resuelto nº 43

Para el siguiente equilibrio químico dado por:



La constante de equilibrio K_p vale $2,54 \cdot 10^{-7}$ a 400 K y su valor es de $8,67 \cdot 10^{-5}$ cuando la temperatura de trabajo es de 500 K. Contesta razonadamente si, para conseguir mayor producción de estaño, serán favorables las siguientes condiciones:

- Aumentar la temperatura de trabajo.
- Aumentar el volumen del reactor.
- Aumentar la cantidad de hidrógeno en el sistema.
- Añadir un catalizador al equilibrio.



Resolución

a) $K_p = P_{\text{H}_2\text{O}}^2 / P_{\text{H}_2}^2$

Al aumentar la temperatura la K_p aumenta lo cual nos quiere decir que aumenta el numerador y disminuye el denominador. Químicamente esto significa que aumenta la cantidad de agua y disminuye la cantidad de hidrógeno. Es decir, se ha producido un desplazamiento del equilibrio hacia la derecha lo que implica además un aumento en la producción de estaño.

- b) Aumentar el volumen del reactor implica una disminución de la presión, para arreglar esta disminución de presión el equilibrio se desplaza en el sentido de mayor número de moles. En este caso como el número de moles de las especies gaseosas en ambos miembros del equilibrio es el mismo, una disminución de la presión no implica desplazamiento del equilibrio y por lo tanto la producción de estaño no aumenta.

- c) Al aumentar la cantidad de hidrógeno el valor de K_p disminuiría, para que esto no tenga lugar el equilibrio se desplaza hacia la derecha y por lo tanto se produce más cantidad de estaño.
- d) Los catalizadores no desplazan los equilibrios químicos y por lo tanto esta adición no implica la producción de más estaño. Se empezará a producir antes puesto que los catalizadores aumentan la velocidad del proceso.

Ejercicio resuelto nº 44

La formamida, HCONH_2 , es un compuesto orgánico de gran importancia en la obtención de fármacos y fertilizantes agrícolas. A altas temperaturas, la formamida se disocia en amoníaco, NH_3 , y monóxido de carbono, CO , de acuerdo al equilibrio:



En un recipiente de almacenamiento industrial de 200 L (en el que previamente se ha hecho el vacío) mantenido a una temperatura de 400 K se añade formamida hasta que la presión inicial en su interior es de 1,45 atm. Calcula:

- Las cantidades de formamida, amoníaco y monóxido de carbono que contiene el recipiente una vez que se alcanza el equilibrio.
- El grado de disociación de la formamida en estas condiciones (porcentaje de reactivo disociado en el equilibrio).
- Deduce razonadamente si el grado de disociación de la formamida aumentaría o disminuiría si a la mezcla del apartado anterior se le añade NH_3 .

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



Resolución

- a) Moles iniciales de formamida:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad ; \quad 1,45 \cdot 200 = n \cdot 0,082 \cdot 400 \quad ; \quad 290 = n \cdot 32,8 \quad ; \quad n = 8,84 \text{ moles}$$

de formamida.



La reacción en equilibrio es:



| | | | |
|---------------------|------------|-----|-----|
| Moles iniciales | 8,84 | 0 | 0 |
| Moles reaccionantes | x | x | x |
| Moles equilibrio | 8,84 - x | x | x |
| []e | 8,84 - x/V | x/V | x/V |

La Kc para este proceso es: $K_c = [\text{NH}_3] \cdot [\text{CO}] / [\text{HCONH}_2]$

$$K_c = x/V \cdot x/V / 8,84 - x/V ; 4,48 = x/200 \cdot x/200 / (8,84 - x/200)$$

$$4,48 = x^2/200 / 8,84 - x ; 4,48 = x^2 / 200 (8,84 - x) ; 4,48 \cdot 200 \cdot (8,84 - x) = x^2$$

$$7920,64 - 896x = x^2 ; x^2 + 896x - 7920,64 = 0$$

$$x = -896 \pm (802816 + 31628,56)^{1/2} / 2 = -896 \pm 913,47 / 2$$

Dos soluciones matemáticas:

$$x_1 = 8,73 \text{ moles} ; x_2 = -904,73 \text{ moles}$$

La segunda no tiene sentido químico puesto que el número de moles no puede ser negativo. Luego el número de moles reaccionantes es de 8,73

Ya podemos determinar la composición, en moles, de la mezcla en equilibrio:

$$\text{Moles en equilibrio de HCONH}_2 = 8,84 - 8,73 = 0,11$$

$$\text{Moles en equilibrio de NH}_3 = x = 8,73$$

$$\text{Moles en equilibrio de CO} = x = 8,73$$

- b) Mediante una simple regla de tres podemos determinar el grado de disociación:

$$\text{De 8,84 moles HCONH}_2 / \text{reaccionan 8,73 moles de HCONH}_2$$

8,84 moles HCONH₂ ----- Reaccionan 8,73 moles
100 moles HCONH₂ ----- α

$\alpha = 98,75 \%$ (grado de disociación).

- c) Al añadir amoníaco el equilibrio se desplaza hacia la izquierda lo que implica formación de formamida. Si se produce formamida, esta se disocia menos luego al añadir amoníaco disminuye el grado de disociación.

----- 0 -----

Antonio Zaragoza López