

27 La constante de equilibrio para la siguiente reacción a 2.000 K es $K_c = 4,4$:



Se introducen simultáneamente 1,0 mol de $\text{H}_2 (\text{g})$; 1,0 mol de $\text{H}_2\text{O} (\text{g})$; 1,0 mol de $\text{CO}_2 (\text{g})$ y 1,0 mol de $\text{CO} (\text{g})$ en un reactor y se eleva la temperatura a 2.000 K. ¿Cuál es la composición en el interior del reactor cuando se alcanza el equilibrio?



	$\text{H}_2 (\text{g})$	$\text{CO}_2 (\text{g})$	\rightleftharpoons	$\text{H}_2\text{O} (\text{g})$	$\text{CO} (\text{g})$
<i>Moles iniciales</i>	1,0	1,0		1,0	1,0
<i>Moles que reaccionan</i>	x	x		-	-
<i>Moles que se forman</i>	-	-		x	x
<i>Moles en el equilibrio</i>	$1,0 - x$	$1,0 - x$		$1 + x$	$1 + x$

$$K_c = \frac{[\text{H}_2\text{O}][\text{CO}]}{[\text{H}_2][\text{CO}_2]} = \frac{\frac{1,0+x}{V} \cdot \frac{1,0+x}{V}}{\frac{1,0-x}{V} \cdot \frac{1,0-x}{V}} = \frac{(1+x)^2}{(1-x)^2} = 4,4 \Leftrightarrow 1+2x+x^2 = (1-2x+x^2)4,4 \Leftrightarrow 3,4x^2 - 10,8x$$

+ 3,4 = 0, ecuación que resuelta da como soluciones: $x = 2,8$ y $x = 0,35$. Tomamos la segunda (la primera no tiene sentido pues x ha de ser menor que 1,0, los moles iniciales,) y nos queda en el equilibrio:

moles de $\text{H}_2 = \text{moles de CO}_2 = 1,0 - x = 1,0 - 0,35 = 0,65$ moles.

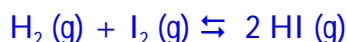
moles de $\text{H}_2\text{O} = \text{moles de CO} = 1,0 + x = 1,0 + 0,35 = 1,35$ moles.

Si el volumen en que se realiza el equilibrio es un litro, las concentraciones vendrían expresadas por una cantidad igual al número de moles.



28 En un matraz de 1,0 litros se introduce un mol de $\text{H}_2 (\text{g})$ y un mol $\text{I}_2 (\text{g})$ y se calienta a 763 K.

a) ¿Cuáles serán las concentraciones de H_2 , I_2 y HI cuando se alcance el equilibrio si K_c es 45,9 a la temperatura de trabajo?



b) Si a la mezcla en equilibrio se le añaden 0,20 moles de $\text{H}_2 (\text{g})$ y se mantienen constantes el volumen y la temperatura, ¿cuáles serán las concentraciones cuando se restablezca el equilibrio?



a)

	$\text{H}_2 (\text{g})$	$\text{I}_2 (\text{g})$	\rightleftharpoons	$2\text{HI} (\text{g})$
<i>Moles iniciales</i>	1	1		-
<i>Moles que reaccionan</i>	x	x		-
<i>Moles que se forman</i>	-	-		2x
<i>Moles en el equilibrio</i>	$1 - x$	$1 - x$		2x

$V = 1$ litro

$$K_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} = \frac{\left(\frac{2x}{V}\right)^2}{\frac{1-x}{V} \cdot \frac{1-x}{V}} = \frac{4x^2}{(1-x)^2} = 45,9 \Leftrightarrow 4x^2 = (1-2x+x^2)45,9 \Leftrightarrow 41,9x^2 - 91,8x + 45,9 =$$

0, ecuación de 2º grado de cuyas soluciones es válida $x = 0,77$ ($1,42 > 1$), luego las concentraciones en el equilibrio son:

$$[\text{H}_2] = \frac{1-x}{V} = \frac{1-0,77}{1} = 0,23 \frac{\text{mol}}{\text{l}} = [\text{I}_2]$$

$$[\text{HI}] = \frac{2x}{V} = \frac{2 \cdot 0,77}{1} = 1,54 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

b) Al añadir 2 moles de H_2 al equilibrio las nuevas condiciones son:

	H_2 (g)	I_2 (g)	\rightleftharpoons	2HI (g)
<i>Moles iniciales</i>	0,43	0,23		1,54
<i>Moles que reaccionan</i>	x	x		-
<i>Moles que se forman</i>	-	-		2x
<i>Moles en el equilibrio</i>	$0,43 - x$	$0,23 - x$		$1,54+2x$

$$K_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} = \frac{\left(\frac{1,54+2x}{V}\right)^2}{\frac{0,43-x}{V} \cdot \frac{0,23-x}{V}} = \frac{(1,54+2x)^2}{(0,43-x)(0,23-x)} = 45,9 \Leftrightarrow 41,9x^2 - 36,45x + 2,168 = 0,$$

ecuación de 2º grado de cuyas soluciones es válida $x = 0,064$ ($0,806 > 0,23$), luego las concentraciones en el equilibrio son:

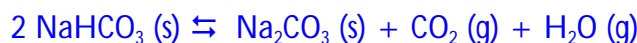
$$[\text{H}_2] = \frac{0,43-x}{V} = \frac{0,43-0,064}{1} = 0,366 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

$$[\text{I}_2] = \frac{0,23-x}{V} = \frac{0,23-0,064}{1} = 0,166 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

$$[\text{HI}] = \frac{1,54+2x}{V} = \frac{1,54+2 \cdot 0,064}{1} = 1,67 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$



29 La constante de equilibrio para la reacción de descomposición de NaHCO_3 (s) es $K_c = 2,5 \cdot 10^{-4}$ a 100°C :



En un matraz de 2,0 litros se introducen 1,25 moles de NaHCO_3 (s), 0,10 moles de Na_2CO_3 (s), $2,5 \cdot 10^{-2}$ moles de CO_2 (g) y $4,0 \cdot 10^{-2}$ moles de H_2O (g) a 100°C .

Razonar cuál de las siguientes afirmaciones es correcta:

- a) El sistema está en equilibrio.
- b) El sistema nunca alcanzará el estado de equilibrio.
- c) Para alcanzar el equilibrio es necesaria la transformación de parte del Na_2CO_3 (s) en NaHCO_3 (s).
- d) El equilibrio se alcanza con formación de más Na_2CO_3 (s).



a) Se trata de un equilibrio heterogéneo en cuya constante sólo intervienen las sustancias en estado gaseoso, luego ha de cumplirse, si están en equilibrio:

$$[\text{CO}_2][\text{H}_2\text{O}] = \frac{2,5 \cdot 10^{-2}}{2,0} \cdot \frac{4,0 \cdot 10^{-2}}{2,0} = 0,00025 = K_c \text{ luego el sistema sí está en equilibrio.}$$

b) c) y d) Falsas pues el sistema **ya está** en equilibrio



③① Se introducen 0,64 g de SO_3 (g) en un recipiente de 1,0 litros y se calienta a 1.100 K alcanzándose el siguiente equilibrio:



La presión total en el equilibrio a esta temperatura es 1,0 atm. Calcular K_c y K_p para este equilibrio a 1.100 K. ¿Cuál es el porcentaje de disociación del SO_3 en estas condiciones?



Peso molecular del $\text{SO}_3 = 32 + 48 = 80 \text{ gr/mol}$

$$\text{Moles de } \text{SO}_3 = \frac{0,64}{80} = 0,008 \text{ moles}$$

	$2\text{SO}_3 (\text{g})$	\rightleftharpoons	$2\text{SO}_2 (\text{g})$	$\text{O}_2 (\text{g})$
<i>Moles iniciales</i>	0,008		-	-
<i>Moles que reaccionan</i>	2x		-	-
<i>Moles que se forman</i>	-		2x	x
<i>Moles en el equilibrio</i>	$0,008 - 2x$		2x	x

Moles totales : $n_T = 2x + x + 0,008 - 2x = 0,008 + x$

$$P = \frac{n_T}{V} RT = \frac{0,008 + x}{1} \cdot 0,082 \cdot 1100 = 1 \Leftrightarrow x = \frac{1}{0,082 \cdot 1100} - 0,008 = 0,0031$$

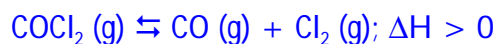
$$K_c = \frac{[\text{SO}_2]^2 \cdot [\text{O}_2]}{[\text{SO}_3]^2} = \frac{\left(\frac{2x}{V}\right)^2 \left(\frac{x}{V}\right)}{\left(\frac{0,008 - 2x}{V}\right)^2} = \frac{4x^3}{(0,008 - 2x)^2 V} = \frac{4 \cdot (0,0031)^3}{(0,008 - 2 \cdot 0,0031)^2 \cdot 1} = 0,0368$$

$$K_p = \frac{p_{\text{SO}_2}^2 \cdot p_{\text{O}_2}}{p_{\text{SO}_3}^2} = K_c (RT)^{\Delta n} = 0,368 \cdot (0,082 \cdot 1100) = 3,32$$

Porcentaje de disociación = $\frac{2x}{0,008} \cdot 100 = \frac{0,0062}{0,008} \cdot 100 = 77,5 \%$; Grado de disociación = $\alpha = 0,775$.



③① El fosgeno, COCl_2 , es un gas muy tóxico que se descompone en CO (g) y Cl_2 (g) a alta temperatura:



¿Cómo afecta la temperatura a la constante de equilibrio de la reacción? ¿Cuál es el efecto sobre la presión parcial de cloro en el equilibrio al disminuir la presión total?



Un aumento de temperatura siempre hace aumentar la constante de equilibrio ($K_{\text{eq}} = A e^{-B/T}$) y una disminución de la temperatura produce el efecto contrario.

La presión parcial de un componente es proporcional a la presión total ($p = xP$), luego al disminuir la presión total, disminuye la presión parcial.



③② El I_2 (g) está disociado en un 9,1 % a 1.000 °C y 5,0 atm:



- a) Calcular la K_p del equilibrio a 1.000 °C.
 b) Razonar cómo varía el porcentaje de disociación del I_2 al disminuir la presión, manteniendo constante la temperatura.



a) $\alpha = 0,091$; $T = 1\,273$ K; $P = 5,0$ atm.

	I_2 (g)	\rightleftharpoons	2I (g)
<i>Moles iniciales</i>	n_0		-
<i>Moles que reaccionan</i>	$n_0\alpha$		-
<i>Moles que se forman</i>	-		$2n_0\alpha$
<i>Moles en el equilibrio</i>	$n_0(1-\alpha)$		$2n_0\alpha$

$$n_T = n_0(1 - \alpha) + 2n_0\alpha = n_0(1 + \alpha).$$

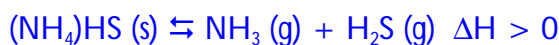
$$x_{\text{I}_2} = \frac{n_0(1-\alpha)}{n_0(1+\alpha)} = \frac{1-\alpha}{1+\alpha}; x_{\text{I}} = \frac{2n_0\alpha}{n_0(1+\alpha)} = \frac{2\alpha}{1+\alpha}$$

$$K_p = \frac{p_{\text{I}}^2}{p_{\text{I}_2}} = \frac{x_{\text{I}}^2 \cdot P^2}{x_{\text{I}_2} \cdot P} = \frac{x_{\text{I}}^2}{x_{\text{I}_2}} \cdot P = \frac{\left(\frac{2\alpha}{1+\alpha}\right)^2}{\frac{1-\alpha}{1+\alpha}} \cdot P = \frac{4\alpha^2}{(1-\alpha)(1+\alpha)} \cdot P = \frac{4(0,091)^2}{1-0,091^2} \cdot 5 = 0,167 \text{ atm}$$

b) Como $\Delta n = 2 - 1 = 1$, una disminución de la presión provoca que el equilibrio se desplace hacia la derecha (aumentando el número de moles y por tanto la presión), como consecuencia el grado de disociación aumenta.



③③. La reacción de descomposición de hidrogenosulfuro de amonio es una reacción endotérmica. En un recipiente cerrado se introduce una determinada cantidad de NH_4HS (s) alcanzándose el siguiente equilibrio a $350\text{ }^\circ\text{C}$:



Indicar razonadamente el efecto que tiene sobre la presión parcial de amoníaco cada una de las siguientes modificaciones, una vez que se restablezca el equilibrio:

- a) Adición de H_2S (g).
- b) Adición de $(\text{NH}_4)\text{HS}$ (s).
- c) Incremento de la temperatura.
- d) Duplicar el volumen del recipiente.



a) Al añadir sulfuro de hidrógeno el equilibrio se desplaza hacia la izquierda para intentar contrarrestar el aumento con lo que disminuye la cantidad de amoníaco disminuye y por tanto su presión parcial.

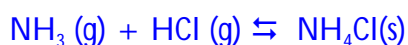
b) Al añadir hidrógeno el equilibrio se desplaza en el sentido contrario produciendo más amoníaco y aumentando su presión parcial.

c) Como la reacción es endotérmica, un aumento de la temperatura desplaza el equilibrio hacia la derecha (para contrarrestar el aumento) haciendo que aumente la cantidad de amoníaco y por tanto su presión parcial.

d) Al duplicar el volumen la presión parcial de todos los componentes en el equilibrio disminuyen su presión parcial pues es inversa al volumen.



③④ Los gases NH_3 (g) y HCl (g) se combinan para formar NH_4Cl sólido:



La constante de equilibrio para la reacción es $K_p = 17,8$ a $300\text{ }^\circ\text{C}$. Indicar si se formará NH_4Cl (s) al mezclar NH_3 (g) y HCl (g) si las presiones parciales iniciales son:

- a) $P_{\text{NH}_3} = 684\text{ mm Hg}$ y $P_{\text{HCl}} = 912\text{ mm Hg}$.
- b) $P_{\text{NH}_3} = 30,4\text{ mm Hg}$ y $P_{\text{HCl}} = 22,8\text{ mm Hg}$.



a) $P_{\text{NH}_3} = \frac{684\text{ mm Hg}}{760\text{ mm Hg}} = 0,9\text{ atm}$; $P_{\text{HCl}} = \frac{912\text{ mm Hg}}{760\text{ mm Hg}} = 1,2\text{ atm}$

El “cociente de reacción” es $Q = \frac{1}{p_{\text{NH}_3} \cdot p_{\text{HCl}}} = \frac{1}{0,9 \cdot 1,2} = 0,93 < K_p = 17,8$ luego el equilibrio

evoluciona intentando alcanzar la constante de equilibrio para lo que tiene que disminuir las concentraciones de amoníaco y cloruro de hidrógeno (se desplaza hacia la derecha), luego sí se forma cloruro amónico.

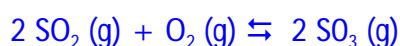
$$\text{b) } p_{\text{NH}_3} = \frac{30,4 \text{ mm Hg}}{760 \text{ mm Hg}} = 0,04 \text{ atm}; p_{\text{HCl}} = \frac{22,8 \text{ mm Hg}}{760 \text{ mm Hg}} = 0,03 \text{ atm}$$

$$Q = \frac{1}{p_{\text{NH}_3} \cdot p_{\text{HCl}}} = \frac{1}{0,04 \cdot 0,03} = 833,3 > K_p = 17,8 \text{ luego el equilibrio evoluciona intentando alcanzar}$$

la constante de equilibrio para lo que tiene que aumentar las concentraciones de amoníaco y cloruro de hidrógeno (se desplazaría hacia la izquierda) luego no se forma cloruro amónico.



③⑤ La formación de SO_3 (g) a partir de SO_2 (g) y O_2 (g) es responsable del fenómeno de la lluvia ácida y también es un paso intermedio en la fabricación de ácido sulfúrico:



En un matraz de 1,0 litros se introducen 2,0 moles de SO_2 y 1,0 moles de O_2 A 100°C ; una vez alcanzado el equilibrio, se encuentra que hay 1,06 moles de SO_2 , Calcular los moles de SO_3 que se han formado y la K_c de la reacción a 100°C .



	2SO_2 (g)	O_2 (g)	\rightleftharpoons	2SO_3 (g)
<i>Moles iniciales</i>	2,0	1,0		-
<i>Moles que reaccionan</i>	2x	x		-
<i>Moles que se forman</i>	-			2x
<i>Moles en el equilibrio</i>	$2,0 - 2x$	$1,0 - x$		2x

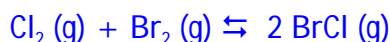
$$\text{Moles de } \text{SO}_2 \text{ en equilibrio} = 2,0 - 2x = 1,06 \Rightarrow x = (2,0 - 1,06)/2 = 0,47.$$

$$\text{Moles de } \text{SO}_3 \text{ en el equilibrio} = 2x = 2 \cdot 0,47 = 0,94 \text{ moles.}$$

$$K_c = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2 \cdot [\text{O}_2]} = \frac{\left(\frac{0,94}{1}\right)^2}{\left(\frac{1,06}{1}\right)^2 \cdot \frac{1-0,47}{1}} = 1,48$$



③⑥. El cloruro de bromo, BrCl es un gas que, al igual que el Cl₂, se puede utilizar como desinfectante. En un recipiente de 2,0 litros se introduce una mezcla de 1,0 moles de Cl₂ (g) y 1,0 moles de Br₂ (g). La mezcla se calienta a una determinada temperatura alcanzándose el equilibrio:



La constante de equilibrio a la misma temperatura es $K_c = 4,7 \cdot 10^{-2}$:

- a) Calcular el porcentaje de Cl₂ que ha reaccionado.
 b) ¿Qué efecto tiene en el equilibrio una disminución del volumen del recipiente?



	Cl ₂ (g)	Br ₂ (g)	⇌	2BrCl (g)
<i>Moles iniciales</i>	1,0	1,0		-
<i>Moles que reaccionan</i>	x	x		-
<i>Moles que se forman</i>	-			2x
<i>Moles en el equilibrio</i>	1,0 - x	1,0 - x		2x

a) $K_c = \frac{[\text{BrCl}]^2}{[\text{Cl}_2][\text{Br}_2]} \Rightarrow 4,7 \cdot 10^{-2} = \frac{\left(\frac{2x}{V}\right)^2}{\left(\frac{1,0-x}{V}\right)^2} = \frac{4x^2}{(1,0-x)^2} \Leftrightarrow 3,953x^2 + 0,094x - 0,047 = 0$, cuya

solución positiva es 0,098, luego ha reaccionado un 9,8 % de Cl₂.

b) La variación del volumen de la reacción no tiene ningún efecto sobre el equilibrio pues no variación en el número de moles ($\Delta n = 2 - 2 = 0$). Observa que en la constante de equilibrio el volumen se simplifica y no influye.



③⑦. El SO₂ (g) es un contaminante atmosférico de gran importancia en el deterioro del medio ambiente. La contaminación por emisiones de dióxido de azufre puede reducirse haciendo pasar los gases contaminados a través de CaO (s) a alta temperatura, ya que de esa forma se produce CaSO₃(S).



¿Cuáles de las siguientes expresiones son correctas?

- a) $K_c = [\text{SO}_2]^{-1}$
 b) $K_c = K_p(\text{RT})$
 c) $K_p = P_{\text{SO}_2}$
 d) $K_p = K_c(\text{RT})^{-2}$



Como la única sustancia en estado gaseoso es el SO₂, es la única que interviene en la constante de equilibrio.

a) Verdadera $K_c = \frac{1}{[\text{SO}_2]} = [\text{SO}_2]^{-1}$.

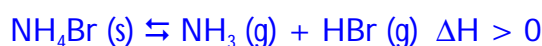
b) Verdadera pues $K_c = \frac{1}{[\text{SO}_2]} = [\text{SO}_2]^{-1} = \left(\frac{p_{\text{SO}_2}}{RT}\right)^{-1} = p_{\text{SO}_2}^{-1} (RT) = K_p (RT)$.

c) Falso ya que $K_p = \frac{1}{p_{\text{SO}_2}} = p_{\text{SO}_2}^{-1}$.

d) Falso ya que según hemos visto en el apartado b) $K_p = \frac{K_c}{RT} = K_c (RT)^{-1}$.



ⓐ ⓑ La reacción de descomposición de bromuro de amonio es un proceso endotérmico. En un recipiente cerrado se introduce cierta cantidad de $\text{NH}_4\text{Br} (s)$ y se calienta a $500\text{ }^\circ\text{C}$, estableciéndose el equilibrio:



Discutir la veracidad de las siguientes afirmaciones:

- a)** Cuando el volumen del recipiente se duplica, la cantidad de $\text{NH}_4\text{Br}(s)$ en el recipiente se reduce.
- b)** Cuando se introduce amoníaco en el recipiente, la presión parcial del bromuro de hidrógeno se incrementa.
- c)** El valor de la constante de equilibrio K_p es independiente de la temperatura.



a) Como la variación en el número de moles es $\Delta n = (1 \text{ mol de HBr} + 1 \text{ mol de NH}_3 - 1 \text{ mol de NH}_4\text{Br}) = 1$, si el volumen del recipiente disminuye (la presión parcial aumenta) el equilibrio se desplaza hacia la izquierda (hacia donde hay menor número de moles) para disminuir este incremento de presión, luego la cantidad de bromuro amónico aumenta, no se reduce.

b) Si se introduce amoníaco el equilibrio se desplaza hacia la izquierda para contrarrestar el aumento, luego la cantidad de HBr (y su presión parcial, por tanto) disminuye no aumenta.

c) Falso, la temperatura siempre suele incrementar la constante de equilibrio ($K_{\text{eq}} = Ae^{-B/T}$)

