

Q2B-PAU-Preparación-Resumen y ejercicios PARA ENTENDER Y APLICAR T4B. EQUILIBRIO

Índice

| | |
|----------------------------------|--|
| Conceptos de teoría | Páginas 1 a 6 |
| Cuestiones y problemas resueltos | Páginas 7 a 19 |
| PAU-Conceptos clave y pautas | Páginas 20 a 22 (A modo de resumen muy simple) |
| PAU-Valencia-Enunciados | Páginas 23 a 27 |

T4B: EQUILIBRIO

Lo que se suele preguntar

Problemas cuantitativos de equilibrios con K_c , K_p y α

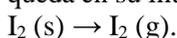
Aplicaciones del principio de Le Chatelier (desplazamientos del equilibrio)

Concepto de equilibrio químico.

La mayoría de las transformaciones químicas, al igual que algunos cambios físicos, son *procesos reversibles*.

Cuando introducimos una cantidad de $I_2(s)$ en un *recipiente abierto*, al cabo de un tiempo el recipiente queda vacío. Todo el yodo se sublima y escapa del recipiente, dando lugar a un *proceso irreversible*: $I_2(s) \rightarrow I_2(g)$

Cuando introducimos una cantidad de $I_2(s)$ y **cerramos el recipiente**, el yodo se sublima, pero transcurrido un tiempo, aún queda en su interior cierta cantidad; menor que la inicial. Se establece un equilibrio dinámico entre las dos fases:



En un equilibrio, reversible, a medida que se combinan los reactivos para dar los productos, éstos reaccionan entre sí para volver a dar los reactivos

Una reacción reversible se indica por medio de una doble flecha, \leftrightarrow , situada entre los dos miembros de la ecuación:



La reacción que transcurre hacia la derecha se llama *reacción directa*, y la que transcurre hacia la izquierda se denomina *reacción inversa*.

Pongamos lo que pongamos inicialmente, al cabo de un tiempo se alcanza un equilibrio dinámico de tipo químico, el estado que el sistema alcanza cuando las velocidades de la reacción directa e inversa son idénticas; encontrándose una cantidad determinada de todas las sustancias de la reacción, tanto productos como reactivos; a partir de ese momento, no percibimos cambios observables; es decir, las propiedades macroscópicas y la composición de la mezcla permanecen constantes.

LEY DE ACCIÓN DE MASAS. CONSTANTE DE EQUILIBRIO

Ley de acción de masas (Guldberg y Waage, 1870)

Dada una reacción que ha alcanzado el equilibrio



Las concentraciones, una vez alcanzado el equilibrio, permanecen constantes con el tiempo.

Las concentraciones en el equilibrio de los reactivos y de los productos no son siempre las mismas; dependen de sus concentraciones iniciales.

La relación entre la concentración de NO_2 en equilibrio elevada al cuadrado y la concentración de N_2O_4 en equilibrio es en todos los casos la misma:

$$[NO]_{eq}^2 / [N_2O_4]_{eq} = cte$$

Ley de acción de masas:

“En toda reacción química en equilibrio, para una temperatura determinada, el producto de las concentraciones molares de los productos dividido entre el producto de las concentraciones molares de los reactivos, elevadas cada una de ellas a su respectivo coeficiente estequiométrico, tiene un valor constante”.

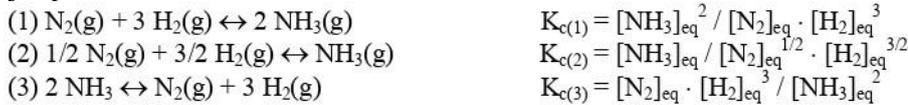
Así, para una reacción genérica del tipo: $a A + b B \leftrightarrow c C + d D$ la ley de acción de masas se expresa matemáticamente en la forma:

$$K_c = \frac{[C]_{eq}^c \cdot [D]_{eq}^d}{[A]_{eq}^a \cdot [B]_{eq}^b}$$
 donde los exponentes de las concentraciones a, b, c y d son los coeficientes estequiométricos de la reacción; y K_c es una constante, denominada constante de equilibrio, que tiene un valor

característico para cada temperatura. (**Ojo, si cambia la temperatura, cambia su valor, es constante para una temperatura dada**)

Por convenio, las constantes de equilibrio siempre se escriben con las concentraciones de los productos en el numerador, y las de los reactivos en el denominador.

Ejemplos:



Se cumple:

$$K_{c(1)} = (K_{c(2)})^2$$

$$K_{c(1)} = \frac{1}{K_{c(3)}}$$

En la constante de equilibrio K_c , la “c” significa que está en función de las concentraciones molares (la molaridad) Sus unidades dependen de los coeficientes de cada reacción, no se suelen poner.

Constante de equilibrio en función de las presiones parciales (K_p)

Cuando trabajamos con sustancias gaseosas en equilibrio, medir la concentración, a veces puede ser dificultoso; resulta más fácil medir la presión parcial de cada gas. En este caso, **la constante se expresa en función de las presiones parciales.** Si describimos la composición de una mezcla gaseosa en equilibrio químico mediante las presiones parciales de los componentes, en lugar de emplear las concentraciones, hay que definir otra constante de equilibrio

Se define así, K_p .

Por ejemplo, para la reacción:

$\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \leftrightarrow 2 \text{NH}_3(\text{g})$, y la constante de equilibrio referida a las presiones parciales de las sustancias presentes en el equilibrio, viene dada por la siguiente expresión: (*análoga a la K_c , pero con presiones parciales*)

$$K_p = \left(\frac{(P_{\text{NH}_3})^2}{(P_{\text{N}_2}) \cdot (P_{\text{H}_2})^3} \right)_{\text{eq}}$$

En general, para una reacción $a \text{A}(\text{g}) + b \text{B}(\text{g}) \leftrightarrow c \text{C}(\text{g}) + d \text{D}(\text{g})$ Igual que en el caso de K_c , K_p sólo depende de la temperatura.

$$K_p = \frac{[P_C]_{\text{eq}}^c \cdot [P_D]_{\text{eq}}^d}{[P_A]_{\text{eq}}^a \cdot [P_B]_{\text{eq}}^b}$$

Cuestión: En una transformación química en la que las sustancias que intervienen se comportan como gases ideales, ¿qué relación hay entre K_p y K_c ?

$$P_A = \frac{n_A}{V} \cdot RT = [A] \cdot RT \quad P_B = \frac{n_B}{V} \cdot RT = [B] \cdot RT$$

$$P_C = \frac{n_C}{V} \cdot RT = [C] \cdot RT \quad P_D = \frac{n_D}{V} \cdot RT = [D] \cdot RT$$

$$K_p = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} = \frac{([C] \cdot RT)^c ([D] \cdot RT)^d}{([A] \cdot RT)^a ([B] \cdot RT)^b} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \cdot RT^{(c+d)-(a+b)}$$

$$K_p = K_c \cdot RT^{\Delta n}$$

Como ves, partimos de $PV = nRT$
 $P = nRT/V = (n/V)RT = (\text{Concent})RT$

El resultado **$K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$**
 Δn es el aumento de moles (coeficientes estequiométricos), OJO, de gases.

En muchos problemas dan una de las constantes, K_p o K_c y necesitamos la otra.
 (Acuérdate de “CARRETE”: C.R.T)

Constante de equilibrio en función de las fracciones molares (K_x)

También es posible expresar la constante de equilibrio en función de las fracciones molares de cada componente, esta nueva constante es la constante K_x . Para una reacción general del tipo: $a \text{A}(\text{g}) + b \text{B}(\text{g}) \leftrightarrow c \text{C}(\text{g}) + d \text{D}(\text{g})$ la constante de equilibrio referida a las fracciones molares de las sustancias presentes en el equilibrio, viene dada por la expresión:

$$K_x = \frac{[X_C]_{\text{eq}}^c \cdot [X_D]_{\text{eq}}^d}{[X_A]_{\text{eq}}^a \cdot [X_B]_{\text{eq}}^b}$$

Dependencias de la constante de equilibrio con la temperatura. Ley de Van’t Hoff.

La constante de equilibrio de una determinada reacción química es función únicamente de la temperatura. Si a la temperatura T_1 su valor es K_1 y a T_2 su valor es K_2 , están relacionados por la expresión:

$$\ln \frac{K_1}{K_2} = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad \text{Ley de Van't Hoff. Otra expresión sería} \quad \log \frac{K_1}{K_2} = -\frac{\Delta H^\circ}{2,303 \cdot R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

También existe otra expresión que indica la representación de K_p con la temperatura, para equilibrios entre gases ideales.

$$K_p = e^{\frac{-\Delta G_r^\circ}{RT}} \rightarrow \Delta G_r^\circ = -R \cdot T \cdot \ln K_p$$

Esta proviene de la siguiente ecuación termodinámica aplicada a un equilibrio químico $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$

Donde Q es el cociente de las presiones y teniendo en cuenta que en el equilibrio $\Delta G = 0$ obtenemos la expresión arriba mencionada.

Predicción del sentido de una reacción. Cociente de reacción (Q). (MUY IMPORTANTE)

La constante de equilibrio K nos da información sobre el sentido preferente en que se dará una reacción.

- $K \gg 1$ Si K tiene un valor muy grande (de varios órdenes de magnitud), significa que la concentración de productos en el equilibrio es mucho mayor que la de los reactivos. Se dará preferentemente la reacción directa.
- $K \ll 1$ Si K tiene un valor muy pequeño, ocurrirá lo contrario. Los reactivos apenas se consumen y la concentración de productos es pequeña. Se dará preferentemente la reacción inversa.
- Si K tiene un valor cercano a 1 (en orden de magnitud), debemos tener en cuenta las concentraciones iniciales de reactivos y productos para predecir el sentido de la reacción.

Por ello debemos definir el llamado cociente de reacción Q

$$Q = \frac{[C]_0^c \cdot [D]_0^d}{[A]_0^a \cdot [B]_0^b} \quad (\text{Recordemos que son concentraciones iniciales, distintas a las del equilibrio})$$

Así, si:

- $Q = K_c$ - Las concentraciones iniciales tienen que coincidir necesariamente con las concentraciones en el equilibrio. La reacción está en equilibrio.
- $Q < K_c$ - Las concentraciones de los reactivos exceden a los valores correspondientes al equilibrio, y la reacción consumirá reactivos y formará productos hasta alcanzar el estado de equilibrio. El sistema avanzará desde la izquierda hacia la derecha.
- $Q > K_c$ - Las concentraciones iniciales de los productos exceden a los valores correspondientes al equilibrio, la reacción tenderá a alcanzar el equilibrio, consumiendo productos y formando reactivos. El sistema avanzará de derecha a izquierda.

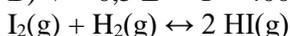
Cuestión: Dadas las reacciones: $H_2O(g) \leftrightarrow H_2(g) + \frac{1}{2} O_2(g)$ a $25^\circ C$ $K_c = [H_2] \cdot [O_2]^{1/2} / [H_2O] = 8,97 \cdot 10^{-41}$
 $\frac{1}{2} H_2(g) + \frac{1}{2} Cl_2(g) \leftrightarrow HCl(g)$ a $25^\circ C$ $K_c = [HCl] / [H_2]^{1/2} \cdot [Cl_2]^{1/2} = 4,90 \cdot 10^{16}$.
 ¿Cuál será el sentido preferente de cada reacción?

Cuestión: En un recipiente cerrado de 0,5L de capacidad a $400^\circ C$, introducimos 0,2 moles de $HI(g)$ con 0,3 moles de $H_2(g)$ y 0,4 moles de $I_2(g)$. Si la constante de equilibrio para el proceso: $I_2(g) + H_2(g) \leftrightarrow 2HI(g)$ vale 57,5 a esa temperatura, a) ¿en qué sentido avanzará la reacción? b) La concentración de HI cuando se alcance el equilibrio, ¿será mayor o menor que la concentración inicial?

A) La del agua, dado que su K_c es muy pequeña (10^{-41}), la reacción ha avanzado muy poco, los productos son escasos y predominan los reactivos.

En la reacción del HCl , dado que su K_c es muy grande, ha avanzado mucho, predominan los productos.

B) $V = 0,5 \text{ L}$ $T = 400^\circ C$



Hallamos las concentraciones iniciales:

$$n(HI) = 0,2 \text{ mol} \quad M(HI) = 0,2 \text{ mol} / 0,5 \text{ L} = 0,4 \text{ M}$$

$$n(H_2) = 0,3 \text{ mol} \quad M(H_2) = 0,3 \text{ mol} / 0,5 \text{ L} = 0,6 \text{ M}$$

$$n(I_2) = 0,4 \text{ mol} \quad M(I_2) = 0,4 \text{ mol} / 0,5 \text{ L} = 0,8 \text{ M}$$

$$\text{Hallamos la } Q \quad Q = (HI)^2 / ((I_2)(H_2)) = 0,4^2 / (0,6 \cdot 0,8) = 0,333$$

Ahora la comparamos con la K_c

$$Q(\text{iniciales}) = 0,333$$

$$K_c(\text{equilibrio}) = 57,5$$

Como Q es mucho más pequeña que K_c para que se alcance el equilibrio debe aumentar hasta alcanzar el valor de K_c .

Si Q debe aumentar, aumentará el numerador o disminuirá el denominador. Como en el numerador están los productos, es decir el HI , el HI aumentará y disminuirán los reactivos. Se dice que evolucionará hacia la derecha (\rightarrow)

Equilibrios homogéneos y heterogéneos.

Equilibrios homogéneos: Si todos los reactivos y productos se hallan en una misma fase.

Por ejemplo, en la reacción: $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \leftrightarrow 2 \text{HI}(\text{g})$ tanto el H_2 como el I_2 y el HI se encuentran en estado gaseosos.

Equilibrios heterogéneos: Si participan sustancias en distintas fases.

Por ejemplo: la descomposición del carbonato de calcio: $\text{CaCO}_3(\text{s}) \leftrightarrow \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$

La concentración de un sólido puro o de un líquido puro a una temperatura dada no cambia durante la reacción química, ni por la adición o la substracción de una mayor cantidad de sólido o de líquido. Por ello, estas concentraciones se pueden incluir en las constantes de equilibrio. Es decir los sólidos y líquidos puros ya están incluidos en la K que nos dan. Dicho de otro modo, nunca los debemos incluir en la K (**MUY IMPORTANTE**)

En la reacción $\text{CaCO}_3(\text{s}) \leftrightarrow \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$, no tendremos en cuenta los sólidos, sólo los gases, así:

$$K_c = [\text{CO}_2]_{\text{eq}} \quad K_p = p(\text{CO}_2)_{\text{eq}}$$

$\text{Mg}(\text{OH})_2(\text{s}) \leftrightarrow \text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{OH}^-(\text{aq})$ la constante de equilibrio será $K_c = [\text{Mg}^{2+}] [\text{OH}^-]^2$

Como observamos, en las constantes de los equilibrios heterogéneos sólo aparecen aquellas sustancias cuyas concentraciones cambian durante la reacción (gases y sustancias en disolución), aunque sean necesarias otras especies para que se establezca el equilibrio.

CÁLCULO DE LAS CONCENTRACIONES EN EL EQUILIBRIO. GRADO DE DISOCIACIÓN (α).

La constante de equilibrio de una reacción se utiliza para calcular cuantitativamente, a partir de cualquier composición inicial, las concentraciones de los reactivos y productos que estarán presentes en el equilibrio. También es posible, a partir de las concentraciones en el equilibrio, calcular la constante de equilibrio. Veremos el procedimiento con un ejemplo:

La constante de equilibrio, de la reacción de descomposición del fosfogeno COCl_2 : $\text{COCl}_2(\text{g}) \leftrightarrow \text{CO}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$ vale $K_c = 0,012$ a 350°C . Si en un recipiente cerrado de 500 ml en el que se ha hecho el vacío, inyectamos $3,00 \text{ g}$ de COCl_2 y elevamos la temperatura hasta 350°C , ¿cuál será la concentración de las especies presentes en el equilibrio?

$$K_c = 0,012 \text{ a } 350^\circ\text{C}$$

Concentración de COCl_2 :

$$n(\text{COCl}_2) = 3 / 99 = 3 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \quad M(\text{COCl}_2) = (3 \cdot 10^{-2}) / 0,5 = 6 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

Viendo las proporciones estequiométricas en la reacción $\text{COCl}_2(\text{g}) \leftrightarrow \text{CO}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$, por cada mol de COCl_2 que desaparece, aparecen un mol de CO y un mol de Cl_2 , luego se suponen que desaparecen x mol del reactivo y se forman x mol de cada uno de los productos

En una reacción genérica $\text{A} \leftrightarrow \text{B} + \text{C}$, todos gases, se plantea de la siguiente manera:

| | | | | | |
|------------------------|---------------|-------------------|------------|-----|------------|
| Reacción: | A | \leftrightarrow | B | $+$ | C |
| moles iniciales | n | | - | | - |
| moles en el equilibrio | $n - x$ | | x | | x |
| Concentraciones eq. | $(n - x) / V$ | | x / V | | x / V |

Si la reacción tiene coeficientes estequiométricos distintos de 1, según la proporción estequiométrica se deben tener en cuenta estos coeficientes

En una reacción $2\text{A} \leftrightarrow 3\text{B} + \text{C}$

| | | | | | |
|------------------------|----------|--|------|--|-----|
| moles iniciales | n | | - | | - |
| moles en el equilibrio | $n - 2x$ | | $3x$ | | x |

Es decir la "x" siempre va multiplicada por su respectivo coeficiente

Siguiendo con el ejemplo:

| | | | | | | |
|------------------------|-------------------------------|-------------------|-----------------------|-----|-------------------------|-------------------------------------|
| | $\text{COCl}_2(\text{g})$ | \leftrightarrow | $\text{CO}(\text{g})$ | $+$ | $\text{Cl}_2(\text{g})$ | |
| moles iniciales | $3 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ | | - | | - | $K_c = 0,012$ a 350°C |
| moles en el equilibrio | $3 \cdot 10^{-2} - x$ | | x | | x | |
| Concentraciones eq. | $(3 \cdot 10^{-2} - x) / 0,5$ | | $x / 0,5$ | | $x / 0,5$ | |

$$K_c = (\text{CO}) (\text{Cl}_2) / (\text{COCl}_2) \quad 0,012 = (x/0,5) (x/0,5) / (3 \cdot 10^{-2} - x) / 0,5 \quad \text{de donde se halla } x$$

$$0,012 = x^2 / 0,5(3 \cdot 10^{-2} - x) \quad x^2 = 0,012 \cdot 0,5 \cdot (3 \cdot 10^{-2} - x) \quad \text{etc...}$$

$$x = 0,0107$$

| | | | | | |
|------------------------|-------------------------------|-------------------|-----------------------|-----|-------------------------|
| | $\text{COCl}_2(\text{g})$ | \leftrightarrow | $\text{CO}(\text{g})$ | $+$ | $\text{Cl}_2(\text{g})$ |
| moles iniciales | $3 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ | | - | | - |
| moles en el equilibrio | $3 \cdot 10^{-2} - 0,0107$ | | $0,0107$ | | $0,0107$ |

| | | | |
|---------------------|----------------------------------|------------|------------|
| Concentraciones eq. | $(3 \cdot 10^{-2} - 0,0107)/0,5$ | 0,0107/0,5 | 0,0107/0,5 |
| | 0,039 M | 0,021 M | 0,021 M |

OBSERVACIONES:

Hay que tener en cuenta si la reacción evoluciona hacia la derecha o a la izquierda. En este caso sólo hay reactivos, necesariamente debe ir hacia la derecha, por eso restamos la “x” de los reactivos.

Si la reacción fuera hacia la izquierda, deducido de la comparación de la Q con la Kc, la “x” se restaría de los productos y se sumaría a los reactivos

Grado de disociación α (IMPORTANTE)

La constante de equilibrio nos permite además determinar, conocida la concentración inicial de una sustancia, el llamado “**grado de disociación, α** ”, que representa la fracción de moles de reactivo que está disociada (que ha reaccionado) respecto al número de moles (concentración) inicial. A, viene dado por la expresión: $\alpha = [A]_{\text{disociado}} / [A]_{\text{inicial}}$

En los ejemplos anteriores hemos llamado n al número de moles iniciales y x la parte que reacciona o se disocia, se define el grado de disociación $\alpha = x / n$, de donde $x = \alpha n$, si disponemos del dato de α , en los cuadros anteriores se sustituye la x por αn

(Importante: El valor de α se da en tanto por uno. Para expresarlo en % habrá que multiplicarlo por 100.)

MODIFICACIÓN DE LA SITUACIÓN DE EQUILIBRIO. PRINCIPIO DE LE CHATELIER. (MUY MUY IMPORTANTE, sale mucho)

Las concentraciones, tanto de reactivos como de productos, permanecen constantes una vez alcanzado el equilibrio, en unas determinadas condiciones. Si modificamos estas condiciones, el sistema buscará un nuevo estado de equilibrio, pero **¿en qué sentido evolucionará?**

El equilibrio de un sistema químico se modifica si cambiamos:

- la concentración de las sustancias que intervienen en la reacción
- la presión (o el volumen)
- la temperatura.

El efecto que produce cualquiera de estos factores sobre el equilibrio pueden predecirse, de forma cualitativa, mediante el Principio de Le Chatelier, propuesto en 1888, y que se enuncia de la siguiente forma:

“Cuando en un sistema en equilibrio se altera algún factor externo, se produce una modificación de las variables que lo determinan, y el equilibrio evoluciona de forma que tiende a contrarrestar dicha variación, es decir, se produce un desplazamiento del equilibrio para restablecer las condiciones iniciales”.

Adición o modificación de un reactivo o producto.

Si en una reacción en equilibrio, añadimos más cantidad de alguna de las sustancias que intervienen, ya sea reactivo o producto, sabemos que la Kc no se verá modificada, pero las concentraciones que tendremos ya no serán las del equilibrio. El cociente de reacción $Q \neq Kc$. Por lo tanto, la reacción se desplazará hacia la derecha o la izquierda, según el valor de Q:

Si aumentamos la concentración de un reactivo, $Q < Kc$. La reacción se desplaza hacia la derecha, consumiendo el reactivo que hemos introducido y originando más productos.

Si aumentamos la concentración de un reactivo, $Q > Kc$. La reacción se desplaza hacia la izquierda, consumiendo el producto que hemos introducido.

Es decir si aumentamos la concentración de un compuesto (añadimos), sea reactivo o producto, la reacción evoluciona en sentido contrario para disminuirlo o gastarlo.

Si disminuimos la concentración de un compuesto (quitamos), sea reactivo o producto, la reacción evoluciona en el mismo sentido para reponerlo.

Supongamos una reacción en la industria $A + B \leftrightarrow C + D$ en la que hacemos reaccionar A y B para dar C y D, que son el objetivo de nuestra producción; luego nos interesa desplazar la reacción hacia la derecha para obtener más productos. Lo podemos hacer de dos maneras, que pueden realizarse a la vez, añadiendo más reactivos A y B y retirando los productos C y D.

Variación de la presión y del volumen

Los cambios de presión no afectan, usualmente, a líquidos y sólidos, ya que son incompresibles; sólo afectan a aquellos equilibrios en los que se ven implicados gases. Una variación de la presión no modifica el valor de la constante de equilibrio, pero sí puede modificar las concentraciones de los compuestos que intervienen en él. Puede aumentarse la presión total comprimiendo el recipiente.

Las variaciones de la presión total están relacionadas con las variaciones de volumen:

- A más presión, se comprime, menor volumen
- A menor presión, se expande, mayor volumen

Según el principio de Le Chatelier, una modificación en las condiciones externas hace que la reacción se desplace en el sentido en que se opone a dicha variación. Así.

- Al aumentar la presión (o disminuir el volumen de la vasija cerrada), el sistema reacciona intentando disminuirla. Y esto ocurre si el número de moles de sustancias gaseosas disminuye. La reacción se desplaza en el sentido en que disminuye el número de moles de gas.
- Al disminuir la presión (o aumentar el volumen de la vasija), el sistema reacciona intentando aumentarla. Y esto ocurre si el número de moles de sustancias gaseosas aumenta. La reacción se desplaza en el sentido en que aumenta el número de moles de gas.

Variación de la temperatura.

Una modificación en la temperatura sí modifica la constante de equilibrio. Habíamos visto que K estaba relacionada con la temperatura absoluta mediante la ecuación de Van't Hoff.

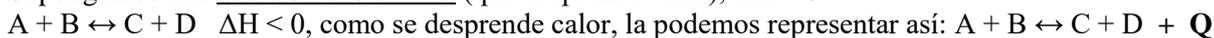
De este modo, según el valor de ΔH° , K aumentará o disminuirá. Sabemos que si la reacción directa es endotérmica, la inversa será exotérmica, y viceversa. Aplicaremos el principio de Le Chatelier:

Al aumentar la temperatura, la reacción se desplaza de forma que tiende a disminuirla. Esto se consigue absorbiendo parte del calor que le estamos suministrando. La reacción se desplaza en el sentido en que es endotérmica.

Al disminuir la temperatura, la reacción se desplaza de forma que tiende a aumentarla. Esto se consigue desprendiendo energía (en forma de E_c de las moléculas, principalmente, lo que aumenta la T). La reacción se desplaza en el sentido en que es exotérmica.

Es más fácil entenderlo "a mi manera"

Supongamos una reacción exotérmica (que desprende calor), $\Delta H < 0$:

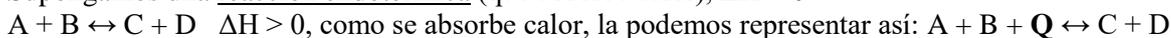


Y ahora tratamos Q como si fuera un producto más:

Si aumentamos la T , estamos añadiendo Q , luego se desplaza hacia la izquierda (reactivos) para disminuirla.

Si disminuimos la T , estamos quitando Q , luego se desplaza hacia la derecha (productos) para reponerla.

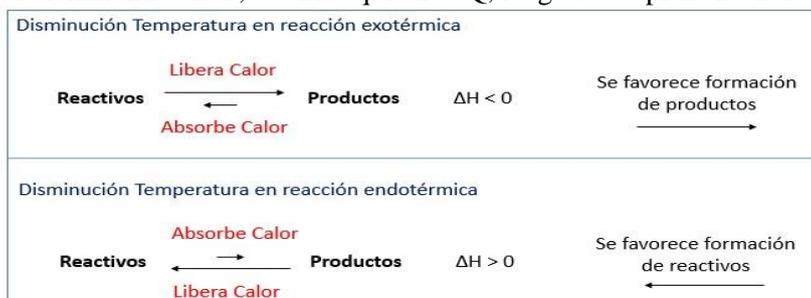
Supongamos una reacción endotérmica (que absorbe calor), $\Delta H > 0$:



Y ahora tratamos Q como si fuera un reactivo más:

Si aumentamos la T , estamos añadiendo Q , luego se desplaza hacia la derecha (productos) para disminuirla.

Si disminuimos la T , estamos quitando Q , luego se desplaza hacia la izquierda (reactivos) para reponerla.



Presencia de catalizadores

Sabemos que los catalizadores aumentan la velocidad de la reacción, al disminuir la energía de activación. Pero esa modificación la ejercen por igual en la reacción directa y en la reacción inversa, por lo que el equilibrio no se desplazará en ningún sentido. Eso sí, a partir de las concentraciones iniciales se alcanzará más rápidamente el estado de equilibrio.

Añadir sólidos o líquidos en un equilibrio heterogéneo

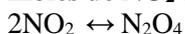
No afectan al equilibrio ni a la K . No se desplazan en ningún sentido.

Adición de un gas inerte que no reaccione con las sustancias de la reacción

No afecta al equilibrio ni a la K . No se desplazan en ningún sentido.

CUESTIONES RESUELTAS

1. El proceso de formación del tetraóxido de dinitrógeno, a partir de dióxido de nitrógeno, va dado por el siguiente equilibrio: $2\text{NO}_2 \leftrightarrow \text{N}_2\text{O}_4$ para una determinada temperatura, sabemos que en un volumen de 3 litros hay 1,2 moles de NO_2 en equilibrio con 0,70 moles de N_2O_4 . Calcula la constante de equilibrio K_c a esa temperatura.

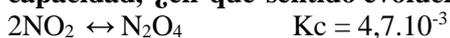


Concentraciones: $(\text{NO}_2) = 1,2 \text{ mol} / 3 \text{ L} = 0,4 \text{ M}$

$$(\text{N}_2\text{O}_4) = 0,7 \text{ mol} / 3 \text{ L} = 0,233 \text{ M}$$

$$K_c = (\text{N}_2\text{O}_4) / (\text{NO}_2)^2 = 0,233 / 0,4^2 = 1,46$$

2. Se sabe que la constante K_c para el equilibrio: $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \leftrightarrow 2 \text{NO}_2(\text{g})$ vale $4,7 \cdot 10^{-3}$ a una temperatura de 400°C . Si se mezclan a dicha temperatura 0,1 moles de N_2O_4 (g) con 0,05 moles de NO_2 en un recipiente de 1 litro de capacidad, ¿en qué sentido evolucionará el proceso?



Concentraciones: $(\text{NO}_2) = 0,05 \text{ mol} / 1 \text{ L} = 0,05 \text{ M}$

$$(\text{N}_2\text{O}_4) = 0,1 \text{ mol} / 1 \text{ L} = 0,1 \text{ M}$$

$$Q = (\text{N}_2\text{O}_4)_0 / (\text{NO}_2)_0^2 = 0,1 / 0,05^2 = 40$$

$$Q = 40$$

$$K_c = 4,7 \cdot 10^{-3}$$

$Q > K_c$ Q debe disminuir hasta alcanzar el valor de K_c disminuirá el numerador que son los productos, luego evolucionará hacia los reactivos, hacia la izquierda

3

PROBLEMA 1.- El CO_2 reacciona rápidamente con el H_2S a altas temperaturas, según la reacción siguiente:

$\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{S}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{COS}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$. En una experiencia se colocaron 4,4 g de CO_2 en una vasija de 2,5 L, a 337°C , y una cantidad suficiente de H_2S para que la presión total fuese de 10 atm una vez alcanzado el equilibrio. En la mezcla que se obtiene una vez alcanzado el equilibrio existen 0,01 moles de agua. Determina:

- El número de moles de cada una de las especies en el equilibrio.
- El valor de K_c .
- El valor de K_p .

DATOS: $A_r(\text{H}) = 1 \text{ u}$; $A_r(\text{C}) = 12 \text{ u}$; $A_r(\text{O}) = 16 \text{ u}$; $A_r(\text{S}) = 32 \text{ u}$; $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

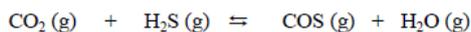
Resultado: a) 0,09 moles CO_2 ; 0,03 moles SH_2 ; 0,01 moles COS y H_2O ; b) $K_c = 0,037$; c) $K_p = 0,037$

Solución:

$$M(\text{CO}_2) = 44 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

a) Los moles de CO_2 que se introducen en el reactor son: $4,4 \text{ g} \text{CO}_2 \cdot \frac{1 \text{ mol} \text{CO}_2}{44 \text{ g} \text{CO}_2} = 0,1 \text{ moles}$.

Como la reacción transcurre mol a mol y en el equilibrio aparecen 0,01 moles de H_2O , de COS también hay 0,01 moles, de CO_2 y H_2S han reaccionado 0,01 moles, y si son n_0 los moles de H_2S que se pusieron, los moles de cada especie en el equilibrio son:



Moles en el equilibrio: $0,1 - 0,01 = 0,09$ $n_0 - 0,01$ $0,01$ $0,01$

Los moles totales en el equilibrio son: $n_t = 0,09 + n_0 - 0,01 + 0,01 + 0,01 = 0,1 + n_0$.

Llevando estos moles a la ecuación de estado de los gases ideales, despejando los moles, sustituyendo las variables conocidas por sus valores y operando, sale para n_0 el valor: $P \cdot V = n_t \cdot R \cdot T$

$$n_t = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} \Rightarrow 0,1 + n_0 = \frac{2,5 \cdot 10 \text{ atm}}{0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 610 \text{ K}} = 0,5 \text{ moles} \Rightarrow n_0 = 0,5 - 0,1 = 0,4 \text{ moles H}_2\text{S}.$$

Luego, los moles de cada especie en el equilibrio son: $\text{CO}_2 = 0,09$ moles; $\text{H}_2\text{S} = 0,03$ moles; $\text{COS} = \text{H}_2\text{O} = 0,01$ moles.

b) Al encontrarse los moles anteriores en un volumen de 2,5 L, las concentraciones de cada gas en el equilibrio son: $[\text{CO}_2] = \frac{0,09 \text{ moles}}{2,5 \text{ L}} = 0,036 \text{ M}$; $[\text{H}_2\text{S}] = \frac{0,03 \text{ moles}}{2,5 \text{ L}} = 0,012 \text{ M}$;

$[\text{COS}] = [\text{H}_2\text{O}] = \frac{0,01 \text{ moles}}{2,5 \text{ L}} = 0,004 \text{ M}$; y sustituyendo estos valores en la expresión de la constante de

equilibrio y operando sale para el valor de K_c : $K_c = \frac{[\text{COS}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CO}_2] \cdot [\text{H}_2\text{S}]} = \frac{0,004^2 \text{ M}^2}{0,036 \text{ M} \cdot 0,012 \text{ M}} = 0,037$.

c) El valor de K_p se obtiene de la relación: $K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n}$, siendo Δn la diferencia de moles entre los productos y los reactivos, es decir, $\Delta n = 2 - 2 = 0$, de donde se deduce que $(R \cdot T)^0 = 1$, y por tanto, el valor de K_p es igual al de K_c , es decir, $K_p = 0,037$.

4

CUESTIÓN 5.- Se dispone de un sistema en equilibrio a 25 ° C que contiene C (s), CO (g) y CO₂ (g):



Justifica si la cantidad de CO (g) permanece constante, aumenta o disminuye cuando:

- Aumenta la temperatura.
- Disminuye la presión.
- Se introduce C (s) en el recipiente.

Solución:

a) En todo sistema en equilibrio una variación de la temperatura lo desplaza, en uno de los dos sentidos, con variación del valor de su constante.

Por ser la reacción endotérmica de izquierda a derecha, al aumentar la temperatura y comunicar, por ello, calor al sistema, la absorción del calor implica que el equilibrio se desplaza en el sentido endotérmico, hacia la derecha, provocando un incremento de la cantidad de CO.

b) Al disminuir la presión aumenta el volumen del reactor, y como la variación de esta variable sólo afecta a las sustancias gaseosas, el aumento de capacidad del reactor hace que el sistema desplace el equilibrio en el sentido en el que aparece un mayor número de moles, mayor cantidad de materia, hacia la derecha, incrementándose la cantidad de CO.

c) Al introducir más cantidad de C (s), esta sustancia sólida, no interviene en la constante de equilibrio, por lo que no influye en el equilibrio y, por tanto, modifica la cantidad de CO producido.

5

PROBLEMA 1.- La constante K_p correspondiente al equilibrio $\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$ vale 10 a la temperatura de 690 K. Si inicialmente se introducen en un reactor de 15 L de volumen, 0,3 moles de CO y 0,2 moles de H₂O, calcula:

- Las concentraciones de cada una de las especies en el equilibrio.
- La presión en el interior del recipiente al alcanzarse el equilibrio.
- Si la constante de equilibrio K_p correspondiente a este mismo equilibrio alcanza un valor de 66,2 a 550 K, deduce si se trata de una reacción endotérmica o exotérmica.

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

Resultado: a) $[\text{CO}] = 0,0125 \text{ M}$; $[\text{H}_2\text{O}] = 0,0025 \text{ M}$; $[\text{CO}_2] = [\text{H}_2] = 0,0175 \text{ M}$; b) $P_t = 1,89 \text{ atm}$.

Solución:

a) Como la reacción transcurre mol a mol, llamando x a los moles de CO y H_2O que reaccionan, los moles iniciales y en el equilibrio de las distintas especies son:



siendo los moles totales en el equilibrio: $n_t = 0,3 - x + 0,2 - x + x + x = 0,5$ moles.

Las fracciones molares de cada componente de la mezcla en equilibrio es:

$$\chi_{\text{CO}} = \frac{0,3-x}{0,5}; \quad \chi_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{0,2-x}{0,5}; \quad \chi_{\text{CO}_2} = \chi_{\text{H}_2} = \frac{x}{0,5}.$$

Siendo P_t la presión total de la mezcla en el equilibrio, la presión parcial de cada componente es:

$$P_{\text{CO}} = \chi_{\text{CO}} \cdot P_t = \frac{0,3-x}{0,5} \cdot P_t \text{ atm}; \quad P_{\text{H}_2\text{O}} = \chi_{\text{H}_2\text{O}} \cdot P_t = \frac{0,2-x}{0,5} \cdot P_t \text{ atm};$$

$$P_{\text{CO}_2} = \chi_{\text{CO}_2} \cdot P_t = \frac{x}{0,5} \cdot P_t \text{ atm}; \quad P_{\text{H}_2} = \chi_{\text{H}_2} \cdot P_t = \frac{x}{0,5} \cdot P_t \text{ atm};$$

y llevándolas a la expresión de la constante de equilibrio K_p , operando y resolviendo la ecuación de segundo grado, sale para x el valor:

$$K_p = \frac{P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{H}_2}}{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}} \Rightarrow 10 = \frac{\frac{x}{0,5} \cdot P_t \text{ atm} \cdot \frac{x}{0,5} \cdot P_t \text{ atm}}{\frac{0,3-x}{0,5} \cdot P_t \text{ atm} \cdot \frac{0,2-x}{0,5} \cdot P_t \text{ atm}} = \frac{x^2}{(0,3-x) \cdot (0,2-x)} \Rightarrow 9 \cdot x^2 - 5 \cdot x + 0,6 = 0$$

cuyas dos soluciones son: $x_1 = 0,38$ moles, imposible por ser superior a las cantidades de CO y H_2O que se han introducido al principio, y $x_2 = 0,175$ moles, que es la solución válida.

Como los moles de cada sustancia se encuentran ocupando un volumen de 15 L, la concentración de cada uno de ellos en el equilibrio es:

$$[\text{CO}] = \frac{(0,3 - 0,175) \text{ moles}}{10 \text{ L}} = \frac{0,125}{10} = 0,0125 \text{ M}; \quad [\text{H}_2\text{O}] = \frac{(0,2 - 0,175) \text{ moles}}{10 \text{ L}} = \frac{0,025}{10} = 0,0025 \text{ M};$$

$$[\text{CO}_2] = [\text{H}_2] = \frac{0,175 \text{ moles}}{10 \text{ L}} = 0,0175 \text{ M}.$$

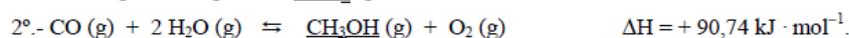
b) La presión total en el equilibrio se obtiene despejándola de la ecuación de estado de los gases ideales, sustituyendo las variables conocidas por sus valores y operando:

$$P \cdot V = n_t \cdot R \cdot T \Rightarrow P = \frac{n_t \cdot R \cdot T}{V} = \frac{0,5 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 690 \text{ K}}{15 \text{ L}} = 1,89 \text{ atm}.$$

c) Como al descender la temperatura el sistema cede calor y al mismo tiempo aumenta el valor de la constante de equilibrio, se deduce que ha habido un aumento de la reacción entre el CO y el H_2O para producir más productos de reacción, es decir, el equilibrio se desplaza hacia la derecha, lo que indica que la reacción es exotérmica.

6

CUESTIÓN 4.- Las ecuaciones siguientes representan reacciones reversibles en las que se desea aumentar la concentración de la sustancia subrayada en el equilibrio.



¿Qué condiciones serán las adecuadas para cada una de ellas? Justifica la respuesta.

- Aumento de T y P .
- Disminuyendo T y aumentando P .
- Disminuyendo T y P .
- Aumentando T y disminuyendo P .

Solución:

a) Un aumento de la temperatura, suministro de calor, desplaza el equilibrio en el sentido en el que se absorbe el calor suministrado, en el sentido endotérmico, hacia la derecha; mientras que un aumento de la presión, disminución del volumen, lo desplaza en el sentido en el que aparece un menor número de moles, menor cantidad de materia. Estas condiciones son las adecuadas para aumentar la concentración de CH_3OH , no siendo las apropiadas para que se produzca un aumento de la concentración de las otras sustancias.

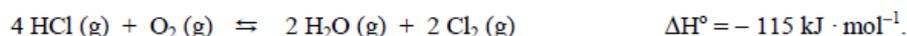
b) Si se disminuye la temperatura, se retira calor, el equilibrio se desplaza en el sentido en el que se desprende calor, sentido exotérmico; y un aumento de la presión, disminución del volumen del reactor, lo desplaza en el sentido en el que se produce una disminución en el número de moles, menor cantidad de materia. Estas son las condiciones adecuadas para aumentar la concentración de SO_3 y NH_3 , no siendo las apropiadas para que se produzca un aumento de la concentración de CH_3OH .

c) Una disminución de la temperatura, retirada de calor, desplaza el equilibrio en el sentido en el que se desprende calor, en el sentido exotérmico; y si es la presión la que se disminuye el equilibrio se desplaza, al aumentar el volumen de reactor, en el sentido en el que se produce un incremento en el número de moles, donde aparece más cantidad de materia. Estas condiciones no son adecuadas para que aumente la concentración de ninguna de las sustancias propuestas.

d) Si se aumenta la temperatura, se suministra calor, se desplaza el equilibrio en el sentido en el que se absorbe el calor suministrado, en el sentido endotérmico; mientras que una disminución de la presión, aumento del volumen del reactor, lo desplaza en el sentido en el que se aparece un mayor número de moles, mayor cantidad de materia. Estas condiciones no son las adecuadas para que se produzca un aumento la concentración de ninguna de las sustancias que se proponen.

7

CUESTIÓN 1A.- Razona el efecto que tendría sobre el siguiente equilibrio cada uno de los cambios:



- Aumentar la temperatura.
- Aumentar la presión total.
- Añadir oxígeno.
- Eliminar parcialmente HCl (g) .
- Añadir un catalizador.

Solución:

a) El aumento de temperatura, suministro de calor, a un sistema en equilibrio, lo desplaza en el sentido en el que el sistema absorbe el calor suministrado, es decir, el equilibrio se desplaza en el sentido endotérmico de la reacción, y por ser ésta tal cual está escrita exotérmica, el equilibrio se desplaza hacia la izquierda.

b) Al aumentar la presión disminuye el volumen del reactor, y esta disminución de la capacidad hace que el sistema, para contrarrestar la alteración externa producida, evolucione en el sentido en el que se produce una disminución en el número de moles (Principio de Le Chatelier), es decir, el equilibrio se desplaza hacia la derecha.

c) Si se añade oxígeno al equilibrio, el aumento de concentración que se produce en uno de los reactivos, provoca un incremento en la reacción entre el HCl y el O_2 que desplaza el equilibrio hacia la formación de los productos de reacción, es decir, hacia la derecha.

d) La eliminación de HCl , uno de los reactivos, provoca una disminución de su concentración e indirectamente un aumento de la concentración de los productos de reacción, por lo que estos aumentan entre sí la reacción desplazando el equilibrio hacia la formación de los reactivos, hacia la izquierda.

e) La adición de un catalizador no afecta para nada al equilibrio, pues esta sustancia sólo sirve para disminuir, si es positivo, o aumentar, si es negativo, la energía de activación del sistema, aumentando o disminuyendo, según sea el caso, la velocidad de reacción y, por tanto, alcanzar el equilibrio en menos tiempo, pero sin influir en él.

8

PROBLEMA 2.- A 400°C el hidrogenocarbonato de sodio, NaHCO_3 , se descompone parcialmente según el siguiente equilibrio: $\text{NaHCO}_3 \text{(s)} \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{CO}_3 \text{(s)} + \text{CO}_2 \text{(g)} + \text{H}_2\text{O (g)}$.

Se introduce una cierta cantidad de NaHCO_3 en un recipiente cerrado de 2 L en el que previamente se ha hecho el vacío; se calienta a 400°C , y cuando se alcanza el equilibrio a la temperatura citada se observa que la presión en el interior del recipiente es de 0,962 atm.

- Calcula el valor de K_c y K_p .
- Calcula la cantidad (en gramos) de NaHCO_3 que se ha descompuesto.
- Si inicialmente hay 1,0 g de NaHCO_3 calcula la cantidad que se habrá descompuesto tras alcanzarse el equilibrio.

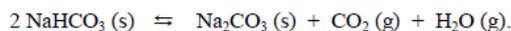
DATOS: $A_r(\text{H}) = 1 \text{ u}$; $A_r(\text{Na}) = 23 \text{ u}$; $A_r(\text{C}) = 12 \text{ u}$; $A_r(\text{O}) = 16 \text{ u}$; $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Resultado: a) $K_p = 0,231 \text{ atm}^2$; $K_c = 7,58 \cdot 10^{-5} \text{ M}^2$; b) 2,92 g NaHCO_3 .

Solución:

$$M(\text{NaHCO}_3) = 84 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

a) La reacción de descomposición del hidrogenocarbonato de sodio ajustada es:



Por tratarse de un equilibrio heterogéneo, solamente las sustancias gaseosas intervienen en la constante de equilibrio, y por existir el mismo número de moles de sustancias gaseosas, agua y dióxido de carbono, la presión total en el interior del recipiente es la suma de las presiones parciales de cada gas, es decir, la presión parcial de cada gas es la mitad de la presión total, $\frac{0,962 \text{ atm}}{2} = 0,481 \text{ atm}$, por lo que la

constante de equilibrio K_p vale: $K_p = P_{\text{H}_2\text{O}} \cdot P_{\text{CO}_2} = 0,481 \text{ atm} \cdot 0,481 \text{ atm} = 0,231 \text{ atm}^2$.

De la relación existente entre las constantes de equilibrio K_p y K_c , se determina el valor de ésta.

El valor de $\Delta n = \text{moles de productos gaseosos} - \text{moles de reactivos gaseosos} = 2 - 0 = 2$.

$$K_c = \frac{K_p}{(R \cdot T)^{\Delta n}} = \frac{0,231 \text{ atm}^2}{(0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 673 \text{ K})^2} = 7,58 \cdot 10^{-5} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}$$

También se puede resolver el problema calculando los moles de CO_2 y H_2O de la ecuación de estado de los gases ideales; la mitad de ellos es de CO_2 y la otra mitad de H_2O . Conocido los moles y el volumen en el que se encuentran, se halla la concentración de cada uno, se lleva a la expresión de K_c para determinar su valor y de la relación anterior se obtiene el valor de K_p .

b) Del valor de la presión parcial de cualquiera de los dos gases, llevándola a la ecuación de estado de los gases ideales, sustituyendo las variables conocidas por sus valores, despejando el número de moles y operando, se obtiene su valor, a partir del cual se determinan los moles y masa del NaHCO_3 que se descomponen. Los moles de H_2O o CO_2 en los que se descompone el NaHCO_3 son:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow n = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} = \frac{0,481 \text{ atm} \cdot 2 \text{ L}}{0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 673 \text{ K}} = 0,0174 \text{ moles } \text{CO}_2 \text{ o } \text{H}_2\text{O}$$

Como es indiferente tomar los moles de H_2O o CO_2 , pues en la descomposición se produce un mol de cada uno, es decir, por cada 2 moles de NaHCO_3 que se descompone se forma un mol de H_2O y un mol de CO_2 , tomando como sustancia de trabajo el CO_2 y multiplicando sus moles por la relación molar $\text{NaHCO}_3\text{-CO}_2$ y el correspondiente factor de conversión gramos-mol de NaHCO_3 , se obtienen los gramos de sustancia que se descomponen:

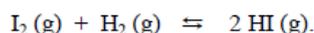
$$0,0174 \text{ moles } \text{CO}_2 \cdot \frac{2 \text{ mol } \text{NaHCO}_3}{1 \text{ mol } \text{CO}_2} \cdot \frac{84 \text{ g } \text{NaHCO}_3}{1 \text{ mol } \text{NaHCO}_3} = 2,92 \text{ g de } \text{NaHCO}_3$$

c) En las condiciones expuestas, sea cual sea la cantidad de NaHCO_3 que se introduzca, las K_c y K_p valen lo mismo cuando se alcanza el equilibrio, por lo que la cantidad de NaHCO_3 que se descompone es la que se ha obtenido en el apartado anterior, es decir, 2,92 g, y esta cantidad es superior a la que se propone de partida.

Resultado: a) $K_c = 7,58 \cdot 10^{-5} \text{ M}^2$; $K_p = 0,231 \text{ atm}^2$; b) 2,92 g NaHCO_3 ; c) No hay suficiente.

9

PROBLEMA 4A.- El yodo reacciona con el hidrógeno según la siguiente ecuación:



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

- ¿Cuál es la presión de cada gas en el equilibrio y presión total a 227°C ?
- Escribe la expresión de K_p y calcula su valor numérico.
- En el mismo recipiente, después de hecho el vacío, se introducen 10 g de I_2 y 10 g de HI y se mantiene la temperatura de 227°C . Calcula la cantidad (en gramos) de cada uno de los componentes de la mezcla gaseosa cuando se alcanza el equilibrio.

DATOS: $A_r(\text{H}) = 1 \text{ u}$; $A_r(\text{I}) = 126,9 \text{ u}$; $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Resultado: a) $P(\text{HI}) = 0,091 \text{ atm}$; $P(\text{I}_2) = 0,06 \text{ atm}$; $P(\text{H}_2) = 0,086 \text{ atm}$; b) $K_p = 1,6$; c) 5,346 g HI ; 14,59 g I_2 ; 0,0362 g H_2 .

Solución:

a) Llevando los moles de cada uno de los gases a la ecuación de estado de los gases ideales, se obtiene, después de despejar la presión, sustituir las demás variables por sus valores y operar, el valor de la presión para cada gas:

$$P_{\text{HI}} \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow P_{\text{HI}} = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{2,21 \cdot 10^{-3} \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 500 \text{ K}}{1 \text{ L}} = 0,091 \text{ atm}$$

$$P_{\text{I}_2} \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow P_{\text{I}_2} = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{1,46 \cdot 10^{-3} \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 500 \text{ K}}{1 \text{ L}} = 0,06 \text{ atm}$$

$$P_{\text{H}_2} \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow P_{\text{H}_2} = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{2,09 \cdot 10^{-3} \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 500 \text{ K}}{1 \text{ L}} = 0,086 \text{ atm}$$

La presión total en el equilibrio es la suma de las presiones parciales de los gases:

$$P_t = P_{\text{HI}} + P_{\text{I}_2} + P_{\text{H}_2} = 0,091 \text{ atm} + 0,06 \text{ atm} + 0,086 \text{ atm} = 0,237 \text{ atm}$$

También puede obtenerse la presión total en el equilibrio sumando los moles totales de los gases en el equilibrio, despejando la presión de la ecuación de estado de los gases ideales, sustituir las variables por sus valores y operar.

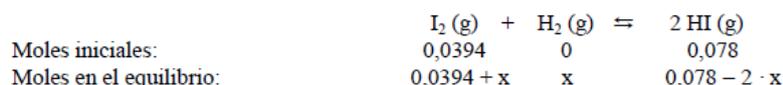
$$b) K_p = \frac{P_{HI}^2}{P_{I_2} \cdot P_{H_2}} = \frac{0,091^2 \cdot atm^2}{0,06 \cdot atm \cdot 0,086 \cdot atm} = 1,6.$$

Por ser el número de moles en cada miembro del equilibrio iguales, $\Delta n = 0$, por lo que K_c tiene el mismo valor que K_p . En efecto, de la expresión que relaciona ambas constantes: $K_c = K_p \cdot (R \cdot T)^{\Delta n}$, y como $(R \cdot T)^0 = 1$, resulta que $K_c = K_p$.

$$c) \text{ Los moles que se introducen de HI e } I_2 \text{ son: } n(HI) = 10 \cdot g \cdot \frac{1 \text{ mol}}{127,9 \cdot g} = 0,078 \text{ moles;}$$

$$n(I_2) = 10 \cdot g \cdot \frac{1 \text{ mol}}{253,8 \cdot g} = 0,0394 \text{ moles.}$$

Al ser superior el número de moles de HI, el equilibrio se produce al descomponerse el HI en sus elementos. Los moles iniciales y en el equilibrio, siendo x los moles que se disocian de HI por mol, son:



Por ser el volumen del recipiente 1 L, los moles de cada especie coincide con su concentración, por lo que llevándolas a la constante de equilibrio K_c y resolviendo la ecuación de segundo grado que aparece, se obtiene el valor de x :

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[I_2] \cdot [H_2]} \Rightarrow 1,6 = \frac{(0,078 - 2 \cdot x)^2}{(0,0394 + x) \cdot x} \Rightarrow 2,4 \cdot x^2 - 0,375 \cdot x + 0,006 = 0.$$

Las soluciones de la ecuación son: $x_1 = 0,138$ moles, superior a los introducidos y por tanto no válida, y $x_2 = 0,0181$ moles, solución válida por ser inferior a los valores introducidos.

Los moles de cada gas en el equilibrio son: $n(I_2) = 0,0575$ moles; $n(H_2) = 0,0181$ moles y $0,0418$ moles de HI, que pasados a gramos son:

$$I_2: 0,0575 \text{ moles} \cdot \frac{253,8 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 14,59 \text{ g;} \quad H_2: 0,0181 \text{ moles} \cdot \frac{2 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 0,0362 \text{ g;}$$

$$HI: 0,0418 \text{ moles} \cdot \frac{127,9 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 5,346 \text{ g.}$$

Resultado: a) $P(HI) = 0,091 \text{ atm}$; $P(I_2) = 0,06 \text{ atm}$; $P(H_2) = 0,086 \text{ atm}$; $P_t = 0,237 \text{ atm}$;
b) $K_p = 1,6$; c) $5,346 \text{ g HI}$; $0,0362 \text{ g } H_2$; $14,59 \text{ g } I_2$.

10

CUESTIÓN 3A.- Para el equilibrio: $SnO_2(s) + 2 H_2(g) \rightleftharpoons Sn(s) + 2 H_2O(g)$, K_p vale a 400 K $2,54 \cdot 10^{-7}$ y su valor es de $8,67 \cdot 10^{-5}$ cuando la temperatura de trabajo es de 500 K. Contesta de forma razonada si, para conseguir mayor producción de estaño, serán favorables las siguientes condiciones:

- | | |
|---|---|
| a) Aumentar la temperatura de trabajo. | b) Aumentar el volumen del reactor. |
| c) Aumentar la cantidad de hidrógeno en el sistema. | d) Añadir un catalizador al equilibrio. |

Solución:

a) El valor de la constante de equilibrio en función de las presiones de productos y reactivos es:

$$K_p = \frac{P_{H_2O}^2}{P_{H_2}^2}, \text{ por lo que si al aumentar la temperatura se incrementa el valor de } K_p, \text{ ello indica}$$

que se ha producido un aumento de la cantidad de $H_2O(g)$, lo que pone de manifiesto que el equilibrio se ha desplazado hacia la derecha, deduciéndose, por tanto, que un aumento de la temperatura provoca una mayor producción de estaño.

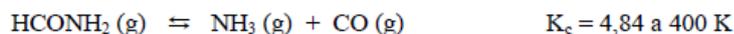
b) Un aumento del volumen del reactor provoca que el equilibrio se desplaza en el sentido en el que aparece un mayor número de moles, más cantidad de materia, pero como dicho número de moles es el mismo para reactivos y productos, el equilibrio no se altera y, por tanto, no se produce aumento ni disminución en la producción de estaño.

c) Si se aumenta la cantidad de hidrógeno, el sistema contrarresta la alteración que se produce aumentando la reacción del $H_2(g)$ y $SnO_2(s)$ para generar más $Sn(s)$ y $H_2O(g)$ hasta alcanzar un nuevo equilibrio; el sistema se desplaza hacia la derecha aumentando, por tanto, la producción de estaño.

d) La adición de un catalizador no modifica el equilibrio del sistema, pues ésta sustancia sólo sirve para incrementar la velocidad de una reacción, por lo que su adición, al aumentar la velocidad de las reacciones directa e inversa, únicamente sirve para que el equilibrio se alcance más rápidamente.

11

PROBLEMA 4A.- La formamida, HCONH_2 , es un compuesto orgánico muy importante 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) manteniendo la 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 alcanzado el equilibrio.
- El grado de disociación de la formamida en estas condiciones (porcentaje de reactivo disociado en el equilibrio).
- Deduces razonadamente si el grado de disociación de la formamida aumentará o disminuirá si a la mezcla del apartado anterior se le añade NH_3 .

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

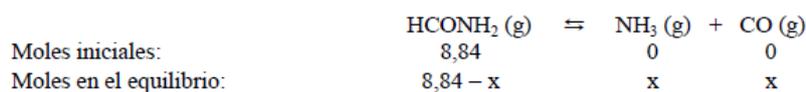
Resultado: a) 0,08 moles de HCONH_2 ; 8,76 moles de NH_3 y CO ; b) $\alpha = 99,1 \%$; c) Disminuye.

Solución:

a) Despejando de la ecuación de los gases ideales los moles, sustituyendo las variables por sus valores y operando, se obtienen los moles de formamida introducidos en el reactor:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow n = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} = \frac{1,45 \text{ atm} \cdot 200 \text{ L}}{0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 400 \text{ K}} = 8,84 \text{ moles.}$$

Llamando x a los moles de formamida que se disocian, los moles iniciales y en el equilibrio de cada una de las especies son:



siendo sus concentraciones: $[\text{HCONH}_2] = \frac{8,84 - x}{200} \text{ M}$; $[\text{NH}_3] = [\text{CO}] = \frac{x}{200} \text{ M}$, y llevando estos valores a la constante de equilibrio K_c , y resolviendo la ecuación de segundo grado que resulta después de

$$\text{preparar la ecuación, sale para x el valor: } K_c = \frac{[\text{NH}_3] \cdot [\text{CO}]}{[\text{HCONH}_2]} \Rightarrow 4,84 = \frac{\frac{x}{200} \cdot \frac{x}{200}}{\frac{8,84 - x}{200}} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow x^2 + 968 \cdot x - 8557,12 = 0, \Rightarrow x = 8,76 \text{ moles. Luego, los moles de cada sustancia en el equilibrio son: } \text{HCONH}_2 = 8,84 - 8,76 = 0,08 \text{ moles; } \text{NH}_3 = \text{CO} = 8,76 \text{ moles.}$$

b) El grado de disociación de la formamida se obtiene dividiendo la cantidad disociada entre la inicial y multiplicando por cien el valor obtenido, resultando: $\alpha = \frac{8,76}{8,84} \cdot 100 = 99,1 \%$.

c) Si se añade NH_3 , éste reacciona con el CO para producir HCONH_2 , por lo que al aumentar la cantidad de formamida en el equilibrio y disminuir las de NH_3 y CO , es decir, disminuye el numerador y aumenta el denominador de la expresión anterior de α , por lo que se produce un descenso en el grado de disociación.

Resultado: a) 0,08 moles de HCONH_2 ; 8,76 moles de NH_3 y CO ; b) $\alpha = 99,1 \%$; c) Disminuye.

12

CUESTIÓN 5 A.- La síntesis del amoníaco, NH_3 , tiene una gran importancia industrial. Sabiendo que la entalpía de formación del amoníaco es $-46,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

- Predí las condiciones de presión y temperatura (alta o baja) más favorables para la síntesis del amoníaco, justificando la respuesta.
- A bajas temperaturas la reacción es demasiado lenta para su utilización industrial. Indica razonadamente cómo podría modificarse la velocidad de la reacción para hacerla rentable industrialmente.

Solución:

a) La reacción de síntesis del amoníaco es: $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3$.

Si la reacción es exotérmica, se desprenden $46,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, se favorece la formación de NH_3 retirando calor del medio, es decir, disminuyendo la temperatura; y por haber un menor número de moles en los productos que en los reactivos, un aumento de la presión (disminución del volumen del reactor), desplaza el equilibrio hacia la derecha favoreciendo la producción de amoníaco.

b) Elevando la presión de los reactivos N_2 y H_2 , calentándolos a temperaturas altas (unos $500 \text{ }^\circ\text{C}$) y utilizando un catalizador (aumenta la velocidad de reacción de los gases N_2 y H_2 al disminuir la energía de activación), se desplaza el equilibrio hacia la formación de NH_3 y hace rentable el proceso de síntesis.

13

PROBLEMA 4B.- Cuando el óxido de mercurio sólido, $\text{HgO}(\text{s})$, se calienta en un recipiente cerrado en el que se ha hecho el vacío, se disocia reversiblemente en vapor mercurio y oxígeno de acuerdo con el equilibrio: $2 \text{HgO}(\text{s}) \rightleftharpoons 2 \text{Hg}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$. Si tras alcanzarse el equilibrio la presión total es $0,185 \text{ atm}$ a $380 \text{ }^\circ\text{C}$, calcula:

- Las presiones parciales de cada uno de los componentes gaseosos.
- Las concentraciones molares de los mismos.
- El valor de las constantes de equilibrio K_c y K_p .

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

Resultado: a) $P_p(\text{Hg}) = 0,124 \text{ atm}$; $P_p(\text{O}_2) = 0,062 \text{ atm}$; b) $[\text{Hg}] = 0,0023 \text{ M}$; $[\text{O}_2] = 0,0012 \text{ M}$;
c) $K_c = 6,35 \cdot 10^{-9}$; $K_p = 9,53 \cdot 10^{-4}$.

Solución:

a) Al tratarse de un equilibrio heterogéneo, la presión total en el equilibrio es la suma de las presiones parciales de las especies gaseosas. Como las especies gaseosas son los productos de reacción $\text{Hg}(\text{g})$ del que se forman 2 moles y $\text{O}_2(\text{g})$ del que se forma un mol, es fácil comprender que la presión del mercurio es doble que la del oxígeno, por lo que sus presiones parciales son:

$$P_{\text{Hg}} + P_{\text{O}_2} = P_{\text{eq}} \Rightarrow 2 \cdot P_{\text{O}_2} + P_{\text{O}_2} = 0,185 \text{ atm} \Rightarrow 3 \cdot P_{\text{O}_2} = 0,185 \text{ atm} \Rightarrow P_{\text{O}_2} = \frac{0,185}{3} = 0,062 \text{ atm y la}$$

$$P_{\text{Hg}} = 2 \cdot P_{\text{O}_2} = 2 \cdot 0,062 \text{ atm} = 0,124 \text{ atm.}$$

b) Los moles de mercurio y oxígeno que se obtiene por descomposición del óxido de mercurio sólido son, aplicando la ecuación de los gases ideales a cada gas:

$$n_{\text{Hg}} = \frac{P_{\text{Hg}} \cdot V}{R \cdot T}; \quad n_{\text{O}_2} = \frac{P_{\text{O}_2} \cdot V}{R \cdot T}; \quad \text{y como } P_{\text{Hg}} = 2 \cdot P_{\text{O}_2}, \text{ sustituyendo en la expresión de los moles de}$$

$$\text{Hg su presión parcial por } 2 \cdot P_{\text{O}_2} \text{ se tiene: } n_{\text{Hg}} = \frac{2 \cdot P_{\text{O}_2} \cdot V}{R \cdot T}.$$

Las concentraciones molares de las especies es el número de moles por litro, por lo que sus

$$\text{valores son: } [\text{Hg}] = \frac{\text{moles}}{\text{litro}} = \frac{2 \cdot P_{\text{O}_2} \cdot V}{R \cdot T} = \frac{2 \cdot P_{\text{O}_2}}{R \cdot T} = \frac{2 \cdot 0,062 \text{ atm}}{0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 653 \text{ K}} = 0,0023 \text{ M.}$$

$$[\text{O}_2] = \frac{\text{moles}}{\text{litro}} = \frac{P_{\text{O}_2} \cdot V}{R \cdot T} = \frac{P_{\text{O}_2}}{R \cdot T} = \frac{0,062 \text{ atm}}{0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 653 \text{ K}} = 0,0012 \text{ M.}$$

c) Llevando a la constante de equilibrio, K_c , las concentración obtenidas anteriormente se tiene: $K_c = [\text{Hg}]^2 \cdot [\text{O}_2] = 0,0023^2 \cdot 0,0012 = 6,35 \cdot 10^{-9}$.

Del mismo modo, llevando a la constante de equilibrio, K_p , los valores obtenidos en el apartado a), se tiene: $K_p = P_{\text{Hg}}^2 \cdot P_{\text{O}_2} = 0,124^2 \cdot 0,062 = 9,53 \cdot 10^{-4}$.

También se llega a este valor aplicando la relación entre K_c y K_p , es decir, $K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n}$, siendo $\Delta n =$ suma de los moles gaseosos de los productos menos suma de los moles gaseosos de los reactivos = 3. **INTÉNTALO.**

Resultado: a) $P_p(\text{Hg}) = 0,124 \text{ atm}$; $P_p(\text{O}_2) = 0,062 \text{ atm}$; b) $[\text{Hg}] = 0,0023 \text{ M}$; $[\text{O}_2] = 0,0012 \text{ M}$;
c) $K_c = 6,35 \cdot 10^{-9}$; $K_p = 9,53 \cdot 10^{-4}$.

14

CUESTIÓN 3 A.- Uno de los métodos utilizado industrialmente para la obtención de hidrógeno consiste en hacer pasar una corriente de vapor de agua sobre carbón al rojo, según la reacción:



Contesta razonadamente a las siguientes cuestiones:

- a) ¿Cómo afectan los siguientes cambios al rendimiento de producción de H₂?
 - a₁) La adición de C (s).
 - a₂) El aumento de temperatura.
 - a₃) La reducción del volumen del recipiente.
- b) ¿A partir de qué temperatura el proceso de obtención del hidrógeno es espontáneo?

Resultado: A partir de 978,37 K.

- a) a₁) Como en el equilibrio hay cierta cantidad de carbono y en la constante de equilibrio sólo intervienen gases, la adición de carbono sólido no afecta para nada el equilibrio.
- a₂) Por ser la reacción endotérmica, un suministro de calor al aumentar la temperatura hace que la reacción tienda a consumir el calor suministrado, por lo que el equilibrio se desplaza en el sentido endotérmico, hacia la derecha, favoreciendo la producción de H₂.
- a₃) Si se reduce el volumen del recipiente, o lo que es lo mismo se aumenta la presión, se produce un aumento de la concentración molar de las sustancias gaseosas, es decir, se incrementa el número de moléculas por unidad de volumen, y para que el sistema recupere el equilibrio reaccionan moléculas de CO y H₂ para disminuir su número por unidad de volumen, desplazándose el equilibrio hacia la izquierda, es decir, se dificulta la producción de H₂.

También se podría haber explicado admitiendo que la disminución de capacidad del reactor hace que pueda albergar menos cantidad de sustancia, por lo que el equilibrio se desplaza en el sentido en el que aparece un menor número de moles gaseosos, hacia la izquierda.

b) Para que el proceso de obtención del H₂ sea espontáneo ha de cumplirse que la variación de energía libre de Gibbs sea menor de cero, $\Delta G < 0$, y como el valor de esta variable termodinámica se determina por la expresión $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$, igualando a cero la expresión, despejando la temperatura, sustituyendo las variables conocidas por sus valores y operando se obtiene la temperatura a partir de la que el proceso de obtención del H₂ es espontáneo:

$$0 = \Delta H - T \cdot \Delta S \Rightarrow T = \frac{\Delta H}{\Delta S} = \frac{131,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{134,1 \cdot 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}} = 978,37 \text{ K}.$$

A partir de los 978,37 K el proceso de obtención del H₂ es espontáneo.

15

CUESTIÓN 2.- Considera el siguiente equilibrio: $3 \text{ Fe (s)} + 4 \text{ H}_2\text{O (g)} \rightleftharpoons \text{Fe}_3\text{O}_4 \text{ (s)} + 4 \text{ H}_2 \text{ (g)}$. $\Delta H = -150,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Explica cómo afecta, cada una de las siguientes modificaciones, a la cantidad de H₂ (g) presente en la mezcla en equilibrio:

- a) Elevar la temperatura de la mezcla.
- b) Introducir más H₂O (g).
- c) Eliminar Fe₃O₄ (s) a medida que se va produciendo.
- d) Aumentar el volumen del recipiente en el que se encuentra la mezcla en equilibrio (manteniendo constante la temperatura).
- e) Adicionar a la mezcla en equilibrio un catalizador adecuado.

Solución:

a) La reacción se produce con desprendimiento de calor, lo que pone de manifiesto que se trata de una reacción exotérmica. Si a esta reacción se le comunica calor elevando la temperatura, es obvio que el sistema evoluciona absorbiendo el calor suministrado realizando la reacción endotérmica, por lo que el equilibrio se desplaza hacia la izquierda disminuyendo la cantidad de hidrógeno presente.

b) Si se introduce más cantidad de H₂O (g), se aumenta su concentración, el sistema incrementa la reacción entre el H₂O y el Fe para producir más Fe₃O₄ y H₂ hasta lograr un nuevo equilibrio, por lo que aumenta la cantidad de H₂ en el equilibrio.

c) Si se elimina Fe₃O₄ del medio de reacción, el sistema aumenta el consumo de Fe y H₂O para producir más cantidad de Fe₃O₄ y H₂, por lo que el equilibrio se desplaza hacia la derecha incrementando la cantidad de H₂.

d) Si se aumenta el volumen del recipiente, manteniendo constante la temperatura, se produce una disminución de la concentración de los gases y, en consecuencia una disminución del número de moléculas por unidad de volumen. Por ser el número de moléculas y moles el mismo en ambos miembros de la ecuación, el cambio de volumen no afecta al equilibrio.

e) Si se introduce un catalizador adecuado en el sistema el equilibrio no se modifica, pues el catalizador sólo actúa sobre la energía de activación de los reactivos, provocando que la reacción transcurra más rápida, si es positivo, o más lenta, si es negativo.

16

CUESTIÓN 2.- Considera el siguiente equilibrio: $4 \text{NH}_3 (\text{g}) + 5 \text{O}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons 4 \text{NO} (\text{g}) + 6 \text{H}_2\text{O} (\text{g})$ y responde razonadamente a las siguientes cuestiones:

- Escribe las expresiones para K_c y K_p .
- Establece la relación entre K_c y K_p .
- Razona cómo influiría en el equilibrio un aumento de presión mediante una reducción de volumen.
- Si se aumenta la concentración de oxígeno, justifica en qué sentido se desplaza el equilibrio, ¿se modificará el valor de la constante de equilibrio?

Solución:

a) Por ser un equilibrio homogéneo gaseoso, la constante de equilibrio K_c se obtiene a partir de la

$$\text{expresión } K_c = \frac{[\text{NO}]^4 \cdot [\text{H}_2\text{O}]^6}{[\text{NH}_3]^4 \cdot [\text{O}_2]^5}, \text{ y la constante de equilibrio } K_p \text{ a partir de la expresión } K_p = \frac{P_{\text{NO}}^4 \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}^6}{P_{\text{NH}_3}^4 \cdot P_{\text{O}_2}^5}.$$

b) Suponiendo que los gases son ideales, a temperatura constante, sus presiones parciales son:

$$P_{\text{NH}_3} = \frac{n_{\text{NH}_3} \cdot R \cdot T}{V} = [\text{NH}_3] \cdot R \cdot T; \quad P_{\text{O}_2} = \frac{n_{\text{O}_2} \cdot R \cdot T}{V} = [\text{O}_2] \cdot R \cdot T;$$

$$P_{\text{NO}} = \frac{n_{\text{NO}} \cdot R \cdot T}{V} = [\text{NO}] \cdot R \cdot T; \quad P_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}} \cdot R \cdot T}{V} = [\text{H}_2\text{O}] \cdot R \cdot T;$$

y sustituyendo estos valores en la expresión de la constante de equilibrio K_p y reestructurando, queda para las constantes de equilibrio la relación:

$$K_p = \frac{[\text{NO}]^4 \cdot (R \cdot T)^4 \cdot [\text{H}_2\text{O}]^6 \cdot (R \cdot T)^6}{[\text{NH}_3]^4 \cdot (R \cdot T)^4 \cdot [\text{O}_2]^5 \cdot (R \cdot T)^5} = \frac{[\text{NO}]^4 \cdot [\text{H}_2\text{O}]^6}{[\text{NH}_3]^4 \cdot [\text{O}_2]^5} \cdot (R \cdot T)^{4+6-4-5} = K_c \cdot (R \cdot T)^1.$$

c) Si se reduce el volumen por un aumento de la presión, aumenta la concentración molar de los gases (se incrementa el número de moléculas por unidad de volumen), y el sistema restablece el equilibrio haciendo reaccionar moléculas de NO y H₂O para formar NH₃ y O₂ para que disminuya el número de moléculas por unidad de volumen. Es decir, el equilibrio se desplaza hacia donde aparece un menor número de moles, hacia la izquierda.

d) Si se incrementa la concentración de oxígeno, reactivo, el sistema reacciona consumiendo más de este elemento y amoníaco, para producir óxido de nitrógeno (II) y agua hasta alcanzar un nuevo estado de equilibrio. El sistema evoluciona desplazando el equilibrio hacia la derecha para consumir la sustancia añadida.

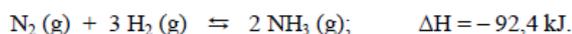
17

CUESTIÓN 3.- a) Razona si son ciertas o falsas las afirmaciones referidas a una disolución acuosa de amoníaco en la que existe el siguiente equilibrio: $\text{NH}_3 (\text{ac}) + \text{H}_2\text{O} (\text{l}) \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ (\text{ac}) + \text{OH}^- (\text{ac})$.

a1) El porcentaje de amoníaco que reacciona es independiente de su concentración inicial.

a2) Si se añade una pequeña cantidad de hidróxido sódico el porcentaje de amoníaco que reacciona aumenta.

b) El amoníaco es un gas que se forma, por síntesis, a partir de sus componentes de acuerdo con:



Razona cuáles son las condiciones de presión y temperatura más adecuadas para obtener una mayor cantidad de amoníaco.

Solución:

a) Falsa. Al ser K_a independiente del valor de la concentración de la disolución del ácido, si es α el grado de disociación y C_0 la concentración de la disolución, la expresión de la constante de basicidad

$$\text{del amoníaco es: } K_b = \frac{C_0^2 \cdot \alpha^2}{C_0 \cdot (1-\alpha)} = \frac{C_0 \cdot \alpha^2}{1-\alpha}, \text{ y despreciando } \alpha \text{ en el denominador por ser muy pequeña}$$

frente a 1, se tiene: $K_b = C_0 \cdot \alpha^2$ de la que se deduce que mientras más pequeña sea la concentración de la base, su grado de ionización va adquiriendo valores más elevados, y al contrario, luego, el porcentaje de amoníaco que reacciona depende de la concentración inicial.

Esto es lógico, pues el grado de ionización indica el número de moléculas ionizadas de cada 100, y como al disminuir la concentración disminuye el número de moléculas de base, para mantener el valor de la constante de basicidad ha de aumentar la ionización de la base.

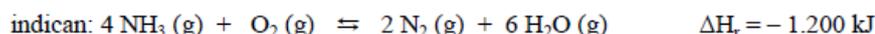
Lo mismo sirve para el caso en que aumente la concentración de la base, es decir, si se aumenta la concentración inicial de la base aumenta el número de moléculas de la base, y para mantener constante el valor de K_b ha de disminuir la ionización de la base.

a2) Falso. Al adicionar hidróxido sódico, se añade más cantidad de iones hidróxido al equilibrio, lo que provoca que el sistema evolucione consumiendo parte de los iones hidróxidos añadido y desplace el equilibrio hacia la izquierda, disminuyendo, por tanto, el porcentaje de amoníaco que reacciona.

b) Para obtener una mayor cantidad de amoníaco hay que establecer unas condiciones que desplacen el equilibrio hacia la derecha. Por ser la reacción exotérmica, si se disminuye la temperatura, se retira calor del sistema, este tiende a desplazar el equilibrio, para volverlo a recuperar, hacia la derecha, hacia la formación de amoníaco; y si se aumenta la presión, se disminuye el volumen, al aumentar la concentración molar de los gases, el sistema evoluciona haciendo reaccionar moléculas de N_2 y de H_2 para formar más NH_3 , para disminuir el número de moléculas por unidad de volumen, es decir, desplaza el equilibrio hacia la derecha. Luego, disminuyendo la temperatura y aumentando la presión, se consigue desplazar el equilibrio hacia la derecha y aumentar la cantidad de amoníaco que se forma.

18

CUESTIÓN 2.- Razona el efecto que tendrá sobre el siguiente equilibrio, cada uno de los cambios que se



- Disminuir la presión total aumentando el volumen del recipiente.
- Aumentar la temperatura.
- Añadir $O_2 (g)$.
- Añadir un catalizador.

Solución:

a) Una disminución de la presión provocada por un aumento del volumen supone, como consecuencia, una disminución de la concentración molar de los gases, o lo que es lo mismo, una disminución del número de moléculas por unidad de volumen. El sistema corrige esta perturbación creada en el equilibrio, haciendo que reaccionen las moléculas de NH_3 y O_2 para producir más moléculas de N_2 y H_2O , con el objeto de incrementar el número de moléculas por unidad de volumen. El sistema desplaza el equilibrio hacia la derecha, hacia donde aparece un mayor número de moles de gases.

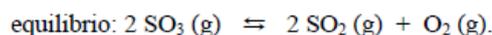
b) Si la reacción es exotérmica y se aumenta la temperatura, el calor proporcionado es absorbido por el sistema para restablecer el equilibrio, lo que consigue realizando la reacción endotérmica, es decir, el sistema desplaza el equilibrio hacia la izquierda.

c) Al aumentar la concentración de oxígeno, el sistema evoluciona para contrarrestar este factor consumiendo amoníaco y oxígeno para producir más nitrógeno y agua, desplazándose el equilibrio hacia la derecha.

d) La adición de un catalizador no influye en el equilibrio, lo que produce es un incremento de las velocidades de reacción directa e inversa y se alcanza el equilibrio con más rapidez.

19

PROBLEMA 2.- A 400 K el trióxido de azufre, SO_3 , se descompone parcialmente según el siguiente



Se introducen 2 moles de $SO_3 (g)$ en un recipiente cerrado de 10 L de capacidad, en el que previamente se ha hecho el vacío, y se calienta a 400 K; cuando se alcanza el equilibrio hay 1,4 moles de $SO_3 (g)$. Calcula:

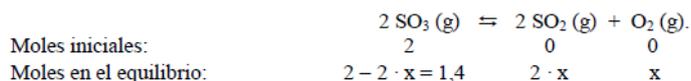
- El valor de K_c y K_p .
- La presión parcial de cada uno de los gases y la presión total en el recipiente cuando se alcanza el equilibrio a la citada temperatura.

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

Resultado: a) $K_c = 5,51 \cdot 10^{-3}$; $K_p = 0,181$; b) $P (SO_3) = 4,59 \text{ atm}$; $P (SO_2) = 1,97 \text{ atm}$; $P (O_2) = 0,985 \text{ atm}$; $P_t = 7,545 \text{ atm}$.

Solución:

a) Llamando "x" a los moles que se descomponen de SO_3 , los moles al inicio y en el equilibrio de las distintas especies son:



Del número de moles de SO_3 en el equilibrio se determina el valor de x: $x = \frac{2-1,4}{2} = 0,3$ moles, siendo los moles de las distintas especies en el equilibrio: $n (SO_3) = 1,4$ moles; $n (SO_2) = 0,6$ moles y $n (O_2) = 0,3$ moles, correspondiendo a cada una la concentración: $[SO_3] = \frac{1,4 \text{ moles}}{10 L} = 0,14 \text{ M}$;

$[SO_2] = \frac{0,6 \text{ moles}}{10 L} = 0,06 \text{ M}$ y $[O_2] = \frac{0,3 \text{ moles}}{10 L} = 0,03 \text{ M}$, y llevando estos valores a la constante de

equilibrio y operando, se obtiene el valor de K_c : $K_c = \frac{[SO_2]^2 \cdot [O_2]}{[SO_3]^2} = \frac{0,06^2 \cdot 0,03}{0,14^2} = 5,51 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

De la relación entre las constantes de equilibrio $K_c = K_p \cdot (R \cdot T)^{-\Delta n}$, en donde Δn es la diferencia entre la suma de los moles de productos y la suma de los moles de reactivos, $\Delta n = 3 - 2 = 1$, despejando K_p , sustituyendo valores y operando, se tiene:
 $K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n} = 5,51 \cdot 10^{-3} \cdot \text{moles} \cdot \text{L}^{-1} \cdot (0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 400 \text{ K}) = 0,181$.

b) Despejando la presión de la ecuación de estado de los gases ideales, sustituyendo los moles de cada especie gaseosa en las condiciones del problema y operando, se tiene para cada una el valor:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow P(\text{SO}_3) = \frac{1,4 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 400 \text{ K}}{10 \text{ L}} = 4,59 \text{ atm};$$

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow P(\text{SO}_2) = \frac{0,6 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 400 \text{ K}}{10 \text{ L}} = 1,97 \text{ atm};$$

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow P(\text{O}_2) = \frac{0,3 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 400 \text{ K}}{10 \text{ L}} = 0,985 \text{ atm};$$

Sumando estas presiones se tiene la presión total en el equilibrio: $P_t = P(\text{SO}_3) + P(\text{SO}_2) + P(\text{O}_2) = 4,59 + 1,97 + 0,985 = 7,545 \text{ atm}$.

también se puede determinar la presión total en el equilibrio, despejando la presión, sustituir los moles totales (suma de los moles de cada especie), las demás variables y operar.

Resultado: a) $K_c = 5,51 \cdot 10^{-3}$; $K_p = 0,181$; b) $P(\text{SO}_3) = 4,59 \text{ atm}$; $P(\text{SO}_2) = 1,97 \text{ atm}$; $P(\text{O}_2) = 0,985 \text{ atm}$; $P_t = 7,545 \text{ atm}$.

20

CUESTIÓN 3.- El proceso Deacon suele utilizarse cuando se dispone de HCl como subproducto de otros procesos químicos. Dicho proceso permite obtener gas cloro a partir de cloruro de hidrógeno de acuerdo con el siguiente equilibrio:

$4 \text{ HCl}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{ Cl}_2(\text{g}) + 2 \text{ H}_2\text{O}(\text{g})$, $\Delta H^\circ = -114 \text{ kJ}$. Se deja que una mezcla de HCl, O_2 , Cl_2 y H_2O alcance el equilibrio a cierta temperatura. Explica cuál es el efecto sobre la cantidad de cloro gas en el equilibrio, si se introducen los siguientes cambios:

- Adicionar a la mezcla más $\text{O}_2(\text{g})$.
- Extraer HCl (g) de la mezcla.
- Aumentar el volumen al doble manteniendo constante la temperatura.
- Adicionar un catalizador a la mezcla de reacción.
- Elevar la temperatura de la mezcla.

Solución:

a) Si se adiciona O_2 se incrementa su concentración, por lo que, el sistema lo consume haciéndolo reaccionar con HCl y producir más Cl_2 y H_2O , hasta alcanzar un nuevo estado de equilibrio. Se favorece la formación de cloro gas.

b) Si se extrae HCl del equilibrio, el sistema reacciona de forma inversa a la expuesta en el apartado anterior, es decir, al disminuir la concentración de HCl, el Cl_2 reacciona con el H_2O para producir HCl y O_2 hasta alcanzar un nuevo estado de equilibrio. Se disminuye la formación de cloro gas.

c) Si se aumenta el volumen del reactor al doble, disminuye la concentración molar de los gases y, en consecuencia, el número de moléculas por unidad de volumen, por lo que, el sistema reacciona consumiendo cloro y agua para formar cloruro de hidrógeno y oxígeno hasta alcanzar un nuevo estado de equilibrio, es decir, el sistema evoluciona aumentando el número de moléculas por unidad de volumen, hacia donde aparece un mayor número de moles, hacia la izquierda, disminuyendo la formación de cloro gas.

d) La adición de un catalizador sólo sirve para aumentar el valor de las velocidades de reacción directa e inversa, por lo que, el equilibrio se alcanza antes sin afectar para nada a la cantidad de cloro gas que se obtiene.

e) Si se eleva la temperatura de un sistema, se le suministrar calor, el sistema tiende a absorber el calor suministrado para restablecer el equilibrio, es decir, el sistema realiza la reacción endotérmica, por lo que se desplaza hacia la izquierda disminuyendo la formación de gas cloro.

21

CUESTION 3.- El ión amonio, NH_4^+ , es un ácido débil que se disocia parcialmente de acuerdo con el siguiente equilibrio: $\text{NH}_4^+(\text{ac}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{ac}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{ac})$ $\Delta H^\circ = 52,2 \text{ kJ}$
 Explica cuál es el efecto sobre el grado de disociación del ácido NH_4^+ , si después de alcanzarse el equilibrio se introduce los siguientes cambios:

- Añadir una pequeña cantidad de ácido fuerte (tal como HCl).
- Añadir una pequeña cantidad de base fuerte (tal como NaOH).
- Adicionar más NH_3 .
- Agregar una pequeña cantidad de NaCl.
- Elevar la temperatura de la disolución.

Solución:

a) Si al equilibrio se le añade un ácido fuerte, completamente ionizado, la concentración de iones oxonios, H_3O^+ , se incrementa y el sistema hace reaccionar parte de los iones añadidos con el amoníaco, para producir el catión amonio y agua y recuperar así el equilibrio alterado. Se disminuye el grado de disociación del ácido NH_4^+ .

b) Si lo que se añade es una base fuerte, completamente ionizada, el ión hidróxido reacciona con el ión oxonio para formar agua y, al disminuir la concentración de iones oxonios, el sistema evoluciona desplazándose hacia la derecha hasta recuperarlo de nuevo, por lo que, aumenta el grado de disociación del ácido NH_4^+ .

c) Al adicionar NH_3 se incrementa su concentración, evolucionando el sistema haciéndolo reaccionar con los iones oxonios para desplazar el equilibrio hacia la izquierda hasta volverlo a recuperar. El grado de disociación del ácido NH_4^+ disminuye.

d) Si se adiciona la sal NaCl , se disocia completamente y sus iones, espectadores, no afectan para nada al equilibrio de disociación del ácido NH_4^+ ni a su grado de disociación.

e) Si se aumenta la temperatura del sistema, se le suministra calor, por tratarse de un sistema endotérmico, éste absorbe el calor suministrado y desplaza el equilibrio hacia la derecha, hasta volverlo a recuperar, por lo que el grado de disociación del ácido NH_4^+ se incrementa.

PAU-CONCEPTOS CLAVE Y PAUTAS

Equilibrio químico:

Un equilibrio químico es una reacción que nunca llega a completarse puesto que la reacción ocurre en ambos sentidos (los reactivos reaccionan para formar productos con la misma rapidez que estos productos se disocian de nuevo para volver a formar reactivos).

En el equilibrio tenemos una mezcla dinámica entre reactivos y productos donde las concentraciones de ambos se mantienen invariables respecto al paso del tiempo.

El equilibrio químico solo puede tener lugar en recipientes cerrados.

Diferenciamos entre dos tipos de equilibrios según el estado de agregación de sus componentes:

1) Equilibrio homogéneo: equilibrio donde todos los reactivos y productos se encuentran en el mismo estado. Por ejemplo el siguiente equilibrio entre gases: $2 \text{HI} (\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2 (\text{g}) + \text{I}_2 (\text{g})$

2) Equilibrio heterogéneo: equilibrio donde coexisten especies con distintos estados de agregación. Por ejemplo, en el siguiente equilibrio: $2 \text{NaHCO}_3 (\text{s}) \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{CO}_3 (\text{s}) + \text{H}_2\text{O} (\text{g}) + \text{CO}_2 (\text{g})$

Ley de acción de masas: constante de equilibrio K_c :

Para una reacción genérica en equilibrio: $a\text{A} (\text{g}) + b\text{B} (\text{g}) \rightleftharpoons c\text{C} (\text{g}) + d\text{D} (\text{g})$

El producto de las concentraciones molares de los productos elevadas a sus respectivos coeficientes estequiométricos dividido entre el producto de las concentraciones molares de los reactivos elevados también a sus respectivos coeficientes estequiométricos es igual a K_c (constante del equilibrio).

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

Esta constante depende únicamente de la temperatura a la cual se lleve a cabo el proceso. No depende de las concentraciones de los reactivos ni de los productos.

¡Importante! Solo tienen concentración molar variable las sustancias gaseosas (g) y las sustancias en disolución acuosa (aq), pero no los líquidos ni los sólidos puros, por lo que en K_c solo se reflejan los (g) y las sustancias (aq).

Por ejemplo, para el equilibrio: $2 \text{A} (\text{g}) + \text{B} (\text{s}) \rightleftharpoons \text{C} (\text{g}) + \text{D} (\text{s})$

$$K_c = \frac{[\text{C}]}{[\text{A}]^2}$$

Cociente de reacción: Q_c :

El cociente de reacción es una magnitud que utilizamos para conocer si un sistema se encuentra en el equilibrio, y de no ser así, hacia qué sentido avanza para alcanzarlo.

Q_c toma la misma expresión que K_c pero sin saber si las concentraciones de las que hablamos son en el equilibrio.

Para un equilibrio genérico: $a\text{A} (\text{g}) + b\text{B} (\text{g}) \rightleftharpoons c\text{C} (\text{g}) + d\text{D} (\text{g})$ la expresión de Q_c será:

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

Comparando su valor con el de K_c podremos saber en qué punto se encuentra nuestro sistema:

- * Si $Q_c > K_c$: el sistema debe desplazarse hacia los reactivos (\leftarrow) para alcanzar el equilibrio.
- * Si $Q_c < K_c$: el sistema debe desplazarse hacia los productos (\rightarrow) para alcanzar el equilibrio.
- * Si $Q_c = K_c$: el sistema se encuentra en equilibrio.

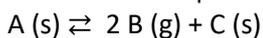
Constante de las presiones: K_p :

En equilibrios en los que intervengan gases podemos escribir la constante del equilibrio, K_p , en función de las presiones parciales de las sustancias gaseosas de la reacción. Por ejemplo, para el equilibrio genérico:

$a\text{A} (\text{g}) + b\text{B} (\text{g}) \rightleftharpoons c\text{C} (\text{g}) + d\text{D} (\text{g})$

$$K_p = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b}$$

¡Importante! Solo ejercen presión parcial las sustancias gaseosas, por lo que en K_p solo deben aparecer los gases. Observa cómo queda la expresión de K_p para el siguiente equilibrio heterogéneo:



$$K_p = P_B^2$$

Relación entre K_c y K_p :

Podemos relacionar mediante la siguiente fórmula las constantes del equilibrio K_c y K_p , lo cual es bastante útil y nos facilita el trabajo en muchos ejercicios de equilibrio químico:

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

Grado de disociación (α):

El grado de disociación es la fracción de reactivo que se ha disociado cuando se alcanza el equilibrio. Se expresa en tanto por uno, por lo que el valor de alfa debe estar comprendido entre 0 y 1.

Para calcular alfa podemos utilizar la siguiente fórmula, donde la "parte del reactivo que reacciona" es generalmente llamada "x" y va multiplicada por el coeficiente estequiométrico de la reacción ajustada para ese reactivo.

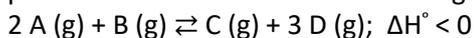
Alfa no tiene unidades, por lo que podemos calcular su valor sustituyendo tanto moles como concentraciones molares.

$$\alpha = \frac{\text{parte del reactivo que reacciona}}{\text{cantidad inicial del reactivo}}$$

Principio de Le Chatelier:

"Cuando se modifican las condiciones externas de un sistema que se encuentra en equilibrio, este tiende a desplazarse hacia el sentido en que se oponga al cambio (reactivos o productos) para volver a establecer un nuevo equilibrio".

Hay varios factores que podemos modificar para desplazar un equilibrio químico hacia los reactivos o hacia los productos. Vamos a verlos sobre el siguiente equilibrio:



*** Fundamental: Recuerda que la constante, K_c o K_p , solo varía con la temperatura.**

- Cambios en las concentraciones de las sustancias: Por ejemplo, al retirar cantidad de una sustancia se desplaza hacia ese sentido para compensar, mientras que al añadir cantidad se desplazará hacia el lado contrario para compensar (no influyen sólidos ni líquidos).

Al añadir un reactivo (A o B) el equilibrio tiende a desplazarse hacia los productos (\rightarrow) para consumir el exceso de reactivo añadido.

Sin embargo, si añadiésemos un producto (C o D) el equilibrio se desplazaría hacia los reactivos (\leftarrow) para consumir el exceso añadido.

¡Importante! Solo modifica el equilibrio añadir o retirar sustancias gaseosas o acuosas del medio (porque son las que tienen concentración molar variable) pero nunca lo modifican los sólidos o los líquidos puros.

- Cambios en el volumen o presión del sistema. Por ejemplo, si aumentamos la presión del sistema, se desplaza hacia el lado donde haya menos presión, es decir, menos número de moles gaseosos para compensarlo.

Al aumentar la presión o disminuir el volumen del recipiente el equilibrio se desplaza hacia el sentido en que haya menor número de moles gaseosos. En este caso se desplazaría hacia los reactivos (\leftarrow), ya que hay 3 moles gaseosos en total, mientras que en el lado de los productos hay 4.

En el caso de que para este equilibrio se disminuyese la presión o se aumentase el volumen del recipiente, el equilibrio se desplazaría hacia los productos (\rightarrow) por ser el sentido con mayor número de moles gaseosos.

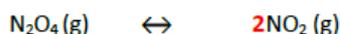
- Cambios en la temperatura: Aumentar la temperatura favorece la reacción endotérmica y disminuirla favorece la reacción exotérmica para compensar dicha variación de temperatura.

Al aumentar la temperatura el equilibrio se desplazará hacia el sentido en que la reacción sea endotérmica ($\Delta H^\circ > 0$), para absorber el exceso de calor del medio.

Como en este caso la reacción es exotérmica hacia el sentido directo, será endotérmica en el sentido inverso. Este equilibrio se desplazará hacia los reactivos (\leftarrow) para oponerse al aumento de temperatura.

Planteamiento básico de un problema de equilibrio

Así por ejemplo, si en un recipiente de 1L se introducen 0,5 mol de N₂O₄ estableciéndose el equilibrio N₂O₄ (g) ↔ 2NO₂ (g) siendo K_c = 4,48 · 10⁻³, podremos calcular el valor de x:



| | | |
|----------------------------------|---------------------|-----------------------|
| Moles iniciales | 0,5 | 0 |
| Moles equilibrio | 0,5 - x | 2 · x |
| Concentraciones en el equilibrio | $\frac{0,5 - x}{1}$ | $\frac{2 \cdot x}{1}$ |

CUIDADO CON LOS COEFICIENTES ESTEQUIOMÉTRICOS

$$K_c = \frac{[NO_2]_{eq}^2}{[N_2O_4]_{eq}} = \frac{(2x/1)^2}{(0,5 - x)/1}$$

Conociendo K_c podemos obtener el valor de x resolviendo la ecuación de segundo grado de arriba (cogiendo el resultado positivo) para calcular lo que nos pida el ejercicio.

Otro posible ejercicio es aquel en el que el enunciado nos proporcione la manera de obtener la x previamente y entonces la incógnita sería ahora el valor de K_c (ejercicio al revés).

Manejo de fórmulas para resolver problemas de equilibrio con presiones

Los recursos que usaremos para la resolución de equilibrios con presiones son los siguientes:

| | | | |
|---|---|---|---|
| <i>Para el equilibrio: 2A (g) + B (g) ↔ C (g) + 3 D (g)</i> | | | |
| $K_c = \frac{[C]_{eq} \cdot [D]_{eq}^3}{[A]_{eq}^2 \cdot [B]_{eq}}$ | $K_p = \frac{P_{C eq} \cdot P_{D eq}^3}{P_{A eq}^2 \cdot P_{B eq}}$ | $K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta n}$ <i>Δn = Variación de moles gaseosos</i> <i>(En este caso 1)</i> | |
| $P_{Total} = \sum P_{parciales}$ | $P_{Total} = \frac{n_{total} \cdot R \cdot T}{V}$ | $P_{gas} = \frac{n_{gas} \cdot R \cdot T}{V}$ | $P_{gas} = \frac{moles\ gas}{moles\ totales} \cdot P_t$ |

Problemas de equilibrios heterogéneos

Es importante recordar que en la expresión de la constante de equilibrio (K_c y K_p) no se incluyen ni sólidos ni líquidos puros ya que la concentración de éstos se considera constante. Recuerda que en estos ejercicios es muy útil reflejar las presiones en el planteamiento.

Así por ejemplo, para calcular la presión en el equilibrio: 2 HgO (s) ↔ 2Hg (g) + O₂ (g) sabiendo que cierta cantidad de HgO se descompone y la constante de equilibrio, K_p, vale 0,186:



| | | | |
|--------------------------|---------------------|----|---|
| Moles iniciales | n _o | - | - |
| Moles equilibrio | n _o - 2x | 2x | x |
| Presión en el equilibrio | - | 2p | p |

$$K_p = (P_{Hg})^2 \cdot P_{O_2} = (2P)^2 \cdot P = 4P^3 = 0,186 \rightarrow$$

$$P = \sqrt[3]{\frac{0,186}{4}} = 0,36 atm$$

$$P_{Total} = 2p + p = 3p = 1,08 atm$$

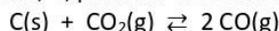
PAU Valencia-PARA RESOLVER

PROBLEMAS PAU VALENCIA

1-2023-Julio

Problema 2. Equilibrio químico.

El dióxido de carbono, CO_2 , reacciona con carbono, C, para dar monóxido de carbono, CO, de acuerdo con el equilibrio:



En un reactor de 50 L de volumen, mantenido a 700 °C, en el que se ha hecho previamente el vacío, se introduce CO_2 hasta que la presión en su interior alcanza 0,52 atm y, posteriormente, se añade un exceso de carbono. Una vez alcanzado el equilibrio la presión en el interior del reactor es de 0,95 atm.

a) Calcule las constantes K_p y K_c del equilibrio planteado. **(1 punto)**

b) Si tras vaciar completamente el reactor, se introduce únicamente CO hasta alcanzar una presión de 0,5 atm, calcule la masa (en gramos) de cada uno de los tres componentes de la mezcla una vez se alcance el equilibrio. **(1 punto)**

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

2-2023-Julio

Cuestión 3. Desplazamiento del equilibrio químico.

El amoníaco, NH_3 , se obtiene industrialmente partir de hidrógeno, H_2 , y dinitrógeno, N_2 , de acuerdo con el equilibrio:



Discuta razonadamente cómo afectará cada uno de los cambios introducidos a la cantidad de NH_3 presente en el reactor una vez se restablezca el equilibrio: **(0,5 puntos cada apartado)**

a) Adicionar H_2 al sistema en equilibrio, manteniendo constantes la temperatura y el volumen.

b) Reducir el volumen del reactor a la mitad, manteniendo constante la temperatura.

c) Añadir al reactor un número de moles de H_2 , N_2 y NH_3 tal que se dupliquen las concentraciones que había en el equilibrio, manteniendo constantes la temperatura y el volumen.

d) Aumentar la temperatura del reactor.

3-2023-Junio

Problema 2. Equilibrio químico.

Para la reacción en equilibrio $2\text{NOCl(g)} \rightleftharpoons 2\text{NO(g)} + \text{Cl}_2(\text{g})$, K_p tiene un valor de 0,0168 a 240 °C. En un recipiente de 2 litros, mantenido a la temperatura de 240 °C, se introduce una cantidad indeterminada de NOCl. Cuando se establece el equilibrio, la presión parcial de NOCl es de 0,16 atm.

a) Calcule el valor de K_c y las presiones parciales de los gases NO y Cl_2 en el equilibrio. **(1,2 puntos)**

b) Calcule la cantidad (en moles) de NOCl que se ha introducido inicialmente. **(0,8 puntos)**

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

4-2023-Junio

Cuestión 3. Desplazamiento del equilibrio químico.

Para el equilibrio heterogéneo: $\text{NH}_4\text{HS(s)} \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{S(g)}$ ($\Delta H = 103 \text{ kJ}$), deduzca si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas. **(0,5 puntos cada apartado)**

a) Si se introduce inicialmente en el reactor NH_4HS , el equilibrio no se alcanza si la cantidad de reactivo introducida no supera un valor mínimo.

b) Con las tres especies en equilibrio, la adición de más NH_4HS aumenta la producción de NH_3 y H_2S .

c) Con las tres especies en equilibrio, al aumentar la temperatura del reactor, la masa de NH_4HS aumenta.

d) Con las tres especies en equilibrio, si se reduce el volumen a la mitad, aumenta la cantidad de H_2S formada.

5-2022-Julio

Problema 2. Equilibrio químico.

En un reactor de 1 litro de capacidad, se introducen 0,1 mol de PCl_5 y se calienta a 250 °C. A esa temperatura se produce la disociación del PCl_5 , según la ecuación química:



Una vez alcanzado el equilibrio, el porcentaje de disociación del PCl_5 es del 48 %. Calcule:

a) La presión total en el interior del reactor una vez alcanzado el equilibrio. **(0,7 puntos)**

b) El valor de las constantes K_p y K_c a la temperatura de trabajo. **(0,8 puntos)**

c) Indique razonadamente si, al disminuir el volumen del reactor a la mitad, manteniendo la temperatura constante, el porcentaje de disociación del PCl_5 aumentará o disminuirá. **(0,5 puntos)**

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

6-2022-Junio**Problema 2. Equilibrio químico.**

Un reactor de 10 litros a 1000 °C contiene una mezcla en equilibrio formada por 6,3 mol de CO₂, 2,1 mol de H₂, 8,4 mol de CO y un número indeterminado de moles de H₂O. La presión total del reactor es 209 atm.

- a) Calcule K_c y K_p para el equilibrio $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ a 1000 °C. **(1 punto)**
 b) Si se extraen del reactor los gases CO y H₂O en su totalidad, calcule la cantidad (en moles) de las cuatro sustancias una vez se haya alcanzado el nuevo equilibrio. **(1 punto)**

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

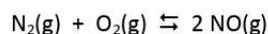
7-2022-Junio**Cuestión 3. Desplazamiento del equilibrio químico.**

Para el siguiente sistema en equilibrio en fase gaseosa: $2 \text{NOCl}(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$, responda razonadamente a las siguientes cuestiones: **(0,5 puntos cada apartado)**

- a) Si se extrae del reactor parte del Cl₂(g), ¿la relación $[\text{NOCl}]/[\text{NO}]$ aumenta, disminuye o permanece constante?
 b) Se observa que al aumentar la temperatura se forma más NOCl. ¿La reacción es exotérmica o endotérmica?
 c) Si se desea aumentar la cantidad de NOCl, manteniendo constante la temperatura, ¿se ha de aumentar o disminuir el volumen del reactor?
 d) En un reactor a volumen y temperatura constantes se introducen inicialmente NOCl y Cl₂. Razone si la presión total en el equilibrio será mayor, menor o igual que la inicial.

8-2021-Julio**Problema 2. Equilibrio químico.**

En un matraz de 10 L, se introduce una mezcla de 2 mol de dinitrógeno, N₂, y 1 mol de dióxígeno, O₂, y se calienta hasta 2300 K, estableciéndose el equilibrio:



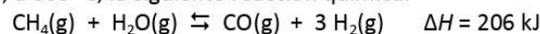
Si en estas condiciones ha reaccionado el 3 % del nitrógeno inicial, calcule:

- a) Los valores de K_c y K_p . **(1 punto)**
 b) Las presiones parciales de todos los gases en el equilibrio, así como la presión total en el interior del matraz. **(1 punto)**

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

9-2021-Julio**Cuestión 3. Desplazamiento del equilibrio químico.**

En un reactor químico tiene lugar, a 800 °C, la siguiente reacción química:



Responda razonadamente a las siguientes cuestiones: **(0,5 puntos cada apartado)**

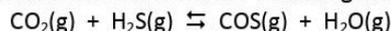
- a) Inicialmente, en el recipiente se introducen 1 mol de CO y 1 mol de H₂, manteniendo el volumen y la temperatura constantes. La presión total del recipiente, una vez se alcanza el equilibrio, ¿será mayor, igual o menor que la inicial?

Una vez alcanzado el equilibrio:

- b) Si se quiere que aumente la cantidad de H₂, ¿habrá que aumentar o disminuir la temperatura?
 c) Si se quiere que disminuya la cantidad de CO, ¿habrá que disminuir o aumentar el volumen?
 d) Si inyectamos 1 mol de CO, manteniendo constantes el volumen y la temperatura, la cantidad de CH₄ aumentará y la cantidad de H₂O disminuirá. ¿Verdadero o falso?

10-2021-Junio**Problema 2. Equilibrio químico.**

El dióxido de carbono, CO₂, reacciona rápidamente con el sulfuro de hidrógeno, H₂S, según la ecuación química:



En un reactor de 2,5 litros de capacidad, en el que previamente se ha hecho el vacío y cuya temperatura se mantiene constante a 337 °C, se colocaron 0,1 mol de CO₂ y la cantidad suficiente de H₂S para que la presión total en el equilibrio fuera de 10 atm. En la mezcla final en el equilibrio había 0,01 mol de H₂O. Calcule:

- a) La concentración, en mol·L⁻¹, de CO₂ y de H₂S que hay en el reactor en el equilibrio. **(1 punto)**
 b) El valor de las constantes K_p y K_c . **(1 punto)**

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

11-2021-Junio

Cuestión 3. Desplazamiento del equilibrio químico.

Dado el equilibrio: $2 \text{NH}_3(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \quad \Delta H = 185 \text{ kJ}$

Justifique si son verdaderas o falsas las siguientes afirmaciones: **(0,5 puntos cada apartado)**

- Al aumentar la temperatura, manteniendo constante el volumen, se favorece la formación de NH_3 .
- Al disminuir el volumen del reactor, con la temperatura constante, se favorece la formación de N_2 .
- Si eliminamos cierta cantidad de H_2 , el equilibrio se desplaza hacia la derecha.
- Si las concentraciones de las tres especies se duplican, el equilibrio no se desplaza en ningún sentido.

12-2020-Septiembre**Problema 3.- Equilibrio químico.**

En un recipiente de 1 L de capacidad, en el que se ha hecho vacío, se introducen 0,92 g de $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ y 0,23 g de $\text{NO}_2(\text{g})$. El recipiente se calienta a 100°C , produciéndose la disociación del N_2O_4 para dar NO_2 de acuerdo al equilibrio siguiente:



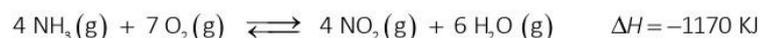
Cuando se alcanza el equilibrio a 100°C , la presión total del sistema es de 0,724 atm.

- Determine el valor de las constantes de equilibrio, K_p y K_c . **(1 punto)**
- Calcule la presión en el recipiente en el equilibrio si inicialmente sólo se hubieran introducido 0,92 g de N_2O_4 . **(1 punto)**

Datos: Masas atómicas relativas: O (16); N (14). $R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$.

13-2020-Septiembre**Cuestión 3.- Desplazamiento del equilibrio.**

El amoníaco gas, $\text{NH}_3(\text{g})$, reacciona con aire para formar dióxido de nitrógeno, NO_2 , a alta temperatura de acuerdo a la reacción:



Discuta razonadamente si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas. **(0,5 puntos cada apartado)**

- Un aumento de la temperatura favorecerá la formación de NO_2 en el equilibrio.
- La disminución del volumen del reactor, manteniendo constante la temperatura, favorecerá que se forme mayor cantidad de productos en el equilibrio.
- La adición de NH_3 , manteniendo constantes el volumen del recipiente y la temperatura, favorecerá que se forme mayor cantidad de NO_2 una vez se alcance el equilibrio.
- El uso de un catalizador hará que se obtenga una mayor cantidad de productos en el equilibrio.

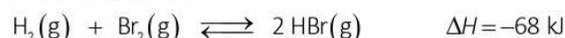
14-2020-Julio**Problema 2.- Equilibrio químico.**

Considere el siguiente equilibrio que tiene lugar a 150°C : $\text{I}_2(\text{g}) + \text{Br}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{IBr}(\text{g}) \quad K_c = 120$

- En un recipiente de 5,0 L de capacidad, se disponen 0,0015 moles de yodo y 0,0015 moles de Br_2 . Calcule la concentración de cada especie cuando se alcanza el equilibrio a 150°C . **(1 punto)**
- En otro experimento, se introducen $0,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de IBr en el mismo recipiente vacío. Calcule las concentraciones de todas las especies cuando se establezca un nuevo equilibrio a 150°C . **(1 punto)**

15-2020-Julio**Cuestión 3.- Desplazamiento del equilibrio.**

En un reactor cerrado se introducen, en estado gaseoso y a una temperatura dada, hidrógeno, bromo y bromuro de hidrógeno, HBr , y se deja que se alcance el equilibrio:



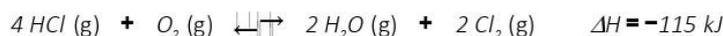
Indique razonadamente cómo afectará cada uno de los siguientes cambios en la cantidad de H_2 presente una vez se restablezca el equilibrio. **(0,5 puntos cada apartado)**

- Un aumento de la temperatura a presión constante.
- Adición de HBr , manteniendo constante tanto el volumen del reactor como su temperatura.
- Un aumento del volumen del recipiente a temperatura constante.
- Adición de Br_2 , manteniendo constante tanto el volumen del reactor como su temperatura.

16-2019-Julio-Opción B

CUESTIÓN 3

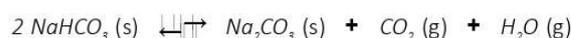
Razone el efecto que tendrá sobre la cantidad de Cl_2 (g) formada, cada una de las siguientes acciones realizadas sobre una mezcla de los cuatro componentes en equilibrio. **(0,5 puntos cada apartado)**



- Aumentar la temperatura de la mezcla a presión constante.
- Reducir el volumen del recipiente a temperatura constante.
- Añadir O_2 (g) a temperatura y volumen constantes.
- Eliminar parte del H_2O (g) formado a temperatura y volumen constantes.

17-2019-Julio-Opción B**PROBLEMA 4**

El hidrógeno carbonato de sodio, NaHCO_3 (s), se utiliza en algunos extintores químicos secos ya que los gases producidos en su descomposición extinguen el fuego. El equilibrio de descomposición del NaHCO_3 (s) puede expresarse como:



Para estudiar este equilibrio en el laboratorio, 200 g de NaHCO_3 (s) se depositaron en un recipiente cerrado de 25 L de volumen, en el que previamente se ha hecho el vacío, que se calentó hasta alcanzar la temperatura 110°C . La presión en el interior del recipiente, una vez alcanzado el equilibrio, fue de 1,646 atmósferas. Calcule: **(1 punto cada apartado)**

- La cantidad (en g) de NaHCO_3 (s) que queda en el extintor tras alcanzarse el equilibrio a 110°C .
- El valor de las constantes de equilibrio K_p y K_c a esta temperatura.

Datos.- Masas atómicas relativas: H (1); C (12); O (16); Na (23). $R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$.

18-2019-Junio-Opción B**CUESTIÓN 3**

En los tubos de escape de los automóviles, se utiliza un catalizador de platino para acelerar la oxidación del monóxido de carbono, una sustancia tóxica, según la ecuación química:

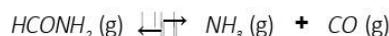


Considere un reactor que contiene una mezcla en equilibrio de CO (g), O_2 (g) y CO_2 (g). Indique, razonadamente, si la cantidad de CO aumentará, disminuirá o no se modificará cuando: **(0,5 puntos cada apartado)**

- Se elimina el catalizador de platino.
- Se aumenta la temperatura manteniendo constante la presión.
- Se aumenta la presión, disminuyendo el volumen del reactor, a temperatura constante.
- Se añade O_2 (g), manteniendo constantes el volumen y la temperatura.

19-2019-Junio-Opción B**PROBLEMA 4**

Sometida a altas temperaturas, la formamida, HCONH_2 , se descompone en amoníaco, NH_3 , y monóxido de carbono, CO , de acuerdo al equilibrio:



En un recipiente de 10 L de volumen (en el que se ha hecho previamente el vacío) se depositan 0,2 moles de formamida y se calienta hasta alcanzar la temperatura de 500 K. Una vez se establece el equilibrio, la presión en el interior del reactor alcanza el valor de 1,56 atm. Calcule: **(1 punto cada apartado)**

- El valor de las constantes K_p y K_c .
 - ¿Cuál debería ser la concentración inicial de formamida para que su grado de disociación fuera 0,5 a esta temperatura?
- Datos.- $R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

20-2018-Julio-Opción A**CUESTIÓN 3**

El trióxido de azufre, SO_3 , se obtiene al reaccionar el dióxido de azufre, SO_2 , con dióxígeno, O_2 , de acuerdo al equilibrio:

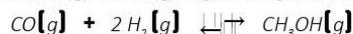


Una vez la mezcla gaseosa alcance el equilibrio, justifique el efecto que tendrá: **(0,5 puntos cada apartado)**

- El aumento de la temperatura a presión constante sobre la cantidad de SO_3 (g) presente tras restablecerse el equilibrio.
- La adición de SO_2 (g) sobre la cantidad de O_2 (g) presente tras alcanzarse nuevamente el equilibrio.
- La disminución del volumen del reactor (manteniendo constante su temperatura) sobre la cantidad de SO_2 (g) presente tras alcanzarse nuevamente el equilibrio.
- La adición de pentóxido de vanadio (V_2O_5) como catalizador de la reacción sobre la concentración de reactivos.

21-2018-Julio-Opción B**PROBLEMA 4**

El metanol, CH₃OH, se obtiene por reacción del CO(g) con H₂(g) según el siguiente equilibrio:



En un recipiente cerrado de 2 L de capacidad, en el que previamente se ha hecho el vacío, se introducen 1 mol de CO(g) y 2 moles de H₂(g). Cuando se alcanza el equilibrio a 210 °C la presión en el interior del recipiente resulta ser de 33,82 atmósferas. Calcule:

- a) La presión parcial de cada uno de los gases presentes en el equilibrio a 210 °C. **(1 punto)**
 b) El valor de cada una de las constantes de equilibrio K_p y K_c. **(1 punto)**

Datos.- R = 0,082 atm·L·K⁻¹·mol⁻¹.

22-2017-Junio-Opción B**CUESTIÓN 3**

Considere el siguiente equilibrio: $\text{H}_2(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{CO}(\text{g})$ $\Delta H^\circ = +41 \text{ kJ}$

Indique razonadamente cómo afectará cada uno de los siguientes cambios a la concentración de H₂(g) presente en la mezcla en equilibrio **(0,5 puntos cada apartado)**

- a) Adición de CO₂.
 b) Aumento de la temperatura a presión constante.
 c) Disminución del volumen a temperatura constante.
 d) Duplicar las concentraciones de CO₂ y H₂O inicialmente presentes en el equilibrio manteniendo la temperatura constante.

23-2017-Junio-Opción B**PROBLEMA 4**

A 1200 °C el I₂ (g), se disocia parcialmente según el siguiente equilibrio:



En un recipiente cerrado de 10 L de capacidad, en el que previamente se ha hecho el vacío, se introduce 1 mol de yodo. Una vez alcanzado el equilibrio a 1200 °C, el 15% de las moléculas de yodo se han disociado en átomos de yodo. Calcule:

- a) El valor de K_c y el valor de K_p. **(1 punto)**
 b) La presión parcial de cada uno de los gases presentes en el equilibrio a 1200 °C. **(1 punto)**

Datos.- R = 0,082 atm·L·mol⁻¹·K⁻¹.