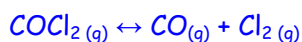


**TEMA V: EQUILIBRIO QUIMICO**

1.- El COCl_2 gaseoso se disocia a 1000K según la reacción:



Calcule el valor de K_p cuando la presión de equilibrio es 1 atm y el grado de disociación del COCl_2 es del 49%.

Escribimos en una tabla los datos de la reacción:

	COCl_2	CO	Cl_2
Moles Iniciales	C	0	0
Moles en Equilibrio	$C(1-\alpha)$	$C\alpha$	$C\alpha$
	0,508C	0,492C	0,492C

El valor de K_p viene dado por la expresión:

$$K_p = \frac{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{Cl}_2}}{P_{\text{COCl}_2}} = \frac{x_{\text{CO}} \cdot P_T \cdot x_{\text{Cl}_2} \cdot P_T}{x_{\text{COCl}_2} \cdot P_T} = P_T \cdot \frac{x_{\text{CO}} \cdot x_{\text{Cl}_2}}{x_{\text{COCl}_2}}$$

Las fracciones molares de cada uno son:

$$x_{\text{CO}} = \frac{C\alpha}{C(1-\alpha) + C\alpha + C\alpha} = \frac{\alpha}{1+\alpha} = \frac{0,492}{1,492} = 0,33$$

$$x_{\text{Cl}_2} = \frac{C\alpha}{C(1-\alpha) + C\alpha + C\alpha} = \frac{\alpha}{1+\alpha} = \frac{0,492}{1,492} = 0,33$$

$$x_{\text{COCl}_2} = \frac{C(1-\alpha)}{C(1-\alpha) + C\alpha + C\alpha} = \frac{\alpha}{1+\alpha} = \frac{0,508}{1,492} = 0,34$$

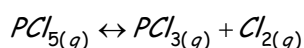
Si sustituimos en K_p :

$$K_p = 1 \text{ atm} \cdot \frac{0,33 \cdot 0,33}{0,34} = 0,32 \text{ atm}$$

Por tanto: **$K_p = 0,32 \text{ atm}$**

2.- A 200°C y 1 atm de presión el pentacloruro de fósforo se disocia dando cloro y tricloruro de fósforo en un 48,5%. Calcular el grado de disociación a la misma temperatura pero a una presión de 10 atm.

El equilibrio será:



Si α es el grado de disociación del PCl_5 y es del 48,5%, quiere decir que de 100 moles, se disocian 48,5, entonces de un mol lo harán 0,485 moles. Entonces:

	PCl_5	PCl_3	Cl_2
Moles Iniciales	C	0	0
Moles en Equilibrio	$C(1-\alpha)$	$C\alpha$	$C\alpha$
	0,515C	0,485C	0,485C



Como no hay variación de temperatura, entonces $K_p = \text{cte}$.

Vamos a calcular primero el valor de K_p .

$$K_p = \frac{P_{\text{PCl}_3} \cdot P_{\text{Cl}_2}}{P_{\text{PCl}_5}} = \frac{x_{\text{PCl}_3} \cdot P_T \cdot x_{\text{Cl}_2} \cdot P_T}{x_{\text{PCl}_5} \cdot P_T}$$

Las fracciones molares de cada uno son:

$$x_{\text{PCl}_3} = \frac{C\alpha}{C(1-\alpha) + C\alpha + C\alpha} = \frac{\alpha}{1+\alpha}$$

$$x_{\text{Cl}_2} = \frac{C\alpha}{C(1-\alpha) + C\alpha + C\alpha} = \frac{\alpha}{1+\alpha}$$

$$x_{\text{PCl}_5} = \frac{C(1-\alpha)}{C(1-\alpha) + C\alpha + C\alpha} = \frac{1-\alpha}{1+\alpha}$$

Si sustituimos en K_p :

$$K_p = P_T \cdot \frac{\frac{\alpha}{1+\alpha} \cdot \frac{\alpha}{1+\alpha}}{\frac{1-\alpha}{1+\alpha}} = P_T \cdot \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2}$$

de donde:

$$K_p = P_T \cdot \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2}$$

En otras condiciones de presión P' : $K_p = P'_T \cdot \frac{\beta^2}{1-\beta^2}$ donde β es el nuevo grado de disociación.

Entonces:

$$P_T \cdot \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2} = P'_T \cdot \frac{\beta^2}{1-\beta^2}$$

Si sustituimos:

$$1 \cdot \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2} = 10 \cdot \frac{\beta^2}{1-\beta^2} \quad \rightarrow \quad \frac{0,235}{0,765} = 10 \cdot \frac{\beta^2}{1-\beta^2} \quad \rightarrow \quad 0,307 = 10 \cdot \frac{\beta^2}{1-\beta^2}$$

De donde:

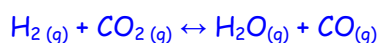
$$0,307 - 0,307\beta^2 = 10\beta^2 \quad \rightarrow \quad 0,307 = 10,307\beta^2 \quad \rightarrow \quad \beta = \sqrt{\frac{0,307}{10,307}} = 0,17$$

Por tanto, el grado de disociación del pentacloruro de fósforo a 10 atm de presión y a una temperatura de 200°C es del 17%.

$$\alpha = 17\%$$

Este resultado es lógico, porque si aumentamos la presión, el equilibrio se desplaza hacia donde hay menor número de moles gaseosas, o sea, hacia la izquierda, por tanto el grado de disociación a esta nueva presión será menor.

3.- La constante de equilibrio K_c de la reacción:





Es de 4,2 a 1650°C de temperatura. Para iniciarla se inyectan 0,80 moles de H₂ y 0,80 moles de CO₂ en un recipiente de 5l.

- Calcule la concentración de cada sustancia en el equilibrio
- ¿Tendrá distinto valor K_c de K_p?

Si recogemos los datos en una tabla:

	H ₂	CO ₂	H ₂ O	CO
Moles Iniciales	0,80	0,80	0	0
Moles en Equilibrio	0,80-x	0,80-x	x	x

En el equilibrio tenemos que K_c=4,2, por tanto:

$$K_c = \frac{[H_2][CO_2]}{[H_2O][CO]} = \frac{\frac{x}{5} \cdot \frac{x}{5}}{\frac{0,8-x}{5} \cdot \frac{0,8-x}{5}} = \frac{\frac{x^2}{25}}{\frac{(0,8-x)^2}{25}} = \frac{x^2}{(0,8-x)^2} = 4,2$$

De donde:

$$2,688 + 4,2x^2 - 6,72x = x^2 \quad \rightarrow \quad 3,2x^2 - 6,72x + 2,688 = 0 \quad \rightarrow \quad \begin{cases} x_1 = 1,56 \\ x_2 = 0,54 \end{cases}$$

Tenemos dos soluciones, pero la de x=1,56 no es lógica porque no puede ser mayor de 0,80.

Por tanto:

$$x = 0,54$$

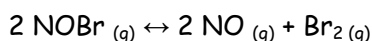
Como el volumen es de 5l, las cantidades de cada sustancia y sus concentraciones en el equilibrio son:

	H ₂	CO ₂	H ₂ O	CO
Moles en Equilibrio	0,26	0,26	0,54	0,54
Concentración (mol/l)	0,052	0,052	0,108	0,108

4.- La constante de equilibrio K_p a 25°C, para la descomposición de 2 moles de bromuro de nitrosilo, NOBr (g), en monóxido de nitrógeno NO (g) y bromo Br₂ (g) es de 0,16.

- Se mezclan bromuro de nitrosilo, monóxido de nitrógeno y bromo a 25°C siendo sus presiones parciales 1,0; 0,8 y 0,4 atm respectivamente. ¿Ocurrirá alguna reacción neta?. Si la respuesta es afirmativa, ¿Se formará o se consumirá monóxido de nitrógeno?

La reacción que se puede producir será:



Tenemos el valor de las presiones parciales de cada uno de los gases en la mezcla.

Vamos a calcular el cociente de reacción:

$$Q = \frac{P_{NO}^2 \cdot P_{Br_2}}{P_{NOBr}^2} = \frac{(0,8)^2 \cdot (0,4)}{1^2} = 0,256 \text{ atm}$$



Vemos que $Q \neq K_p$, por tanto la reacción no está en equilibrio y se producirá una reacción.

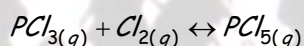
Como $Q > K_p$, tenemos que la velocidad de la reacción inversa es mayor que la de la reacción directa, por tanto se consumirá monóxido de nitrógeno NO.

b) Como afectarán a la concentración de monóxido de nitrógeno:

Acción	Equilibrio	Concentración de NO
Adición de Bromo	←	Disminuye
Eliminación de NOBr	←	Disminuye
Aumento del Volumen **	→	Aumenta
Aumento de la Presión	←	Disminuye
Presencia de catalizadores	=	No cambia

** Un aumento del volumen, implica disminución de la presión, por tanto el equilibrio se desplaza hacia donde haya mayor número de moles gaseosas, en este caso hacia la derecha, por lo que la concentración de NO aumenta.

5.- Las concentraciones de equilibrio para la reacción:



Que se realiza en un matraz de 1l, son respectivamente 0,2; 0,1 y 0,4 mol·l⁻¹. En ese momento se añaden 0,1 moles de cloro gaseoso.

a) Cuál es la nueva concentración de PCl_{5(g)} una vez alcanzado el equilibrio?

En el equilibrio, tenemos que:

	PCl ₃	Cl ₂	PCl ₅
Moles en el equilibrio	0,2	0,1	0,4

$$K_c = \frac{[PCl_5]}{[PCl_3][Cl_2]} = \frac{0,4}{0,2 \cdot 0,1} = 20 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l}$$

Si añadimos cloro, el equilibrio para contrarrestar la adición de cloro se va a desplazar hacia la derecha. Hasta llegar a un nuevo equilibrio.

	PCl ₃	Cl ₂	PCl ₅
Moles Iniciales	0,2	0,2	0,4
Moles en nuevo equilibrio	0,2-α	0,2-α	0,4+α

En este nuevo equilibrio, como no hay variación de Temperatura, la constante de equilibrio es la misma, por tanto:

$$K_c = \frac{0,4 + \alpha}{(0,2 - \alpha)^2} = \frac{0,4 + \alpha}{0,04 + \alpha^2 - 0,4\alpha} = 20 \quad \rightarrow \quad 0,4 + \alpha = 0,8 + 20\alpha^2 - 0,4\alpha$$



De donde: $20\alpha^2 - 9\alpha + 0,4 = 0$ y resolviendo obtenemos: $\begin{cases} \alpha_1 = 0,37 \\ \alpha_2 = 0,084 \end{cases}$

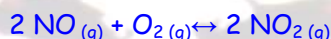
Ignoramos la solución $\alpha = 0,37$ porque al principio no hay 0,37 moles de PCl_3 .

Así que la nueva concentración de PCl_5 es **0,484 mol/l**

b) **Discuta como podría influir una variación en la presión del sistema.**

Sabemos por la Ley de Le Chatelier que en un equilibrio, al aumentar la presión, éste se va a desplazar hacia donde hay menor número de moles gaseosos. Por tanto, si aumentamos la presión, el equilibrio se desplaza en el sentido directo, hacia la formación de PCl_5 . Mientras que si la presión disminuye, el equilibrio se desplazará hacia donde hay mayor número de moles, en este caso lo hará en sentido inverso.

6.- A 473K la siguiente reacción en equilibrio



Tiene una $K_c = 6,5 \cdot 10^{-5}$.

Si las concentraciones de todas las especies son 0,1 molar, ¿estará en sistema en equilibrio?. En caso negativo, ¿Hacia donde se desplazará la reacción?.

Si calculamos el cociente de reacción Q podemos saber en que estado está la reacción:

$$Q = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{O}_2][\text{NO}]^2} = \frac{0,01}{0,01 \cdot 0,1} = 10$$

Sabemos que si:

- $Q = K_c$ de equilibrio \rightarrow Es sistema está en equilibrio
- $Q > K_c$ de equilibrio \rightarrow Se produce más la reacción inversa, hasta alcanzar el equilibrio.
- $Q < K_c$ de equilibrio \rightarrow Se produce más la reacción directa, hasta alcanzar el equilibrio.

En este caso, el sistema no está en equilibrio.

Y como $Q > K_c$, el equilibrio se desplazará en sentido inverso, hacia la descomposición del NO_2 .

7.- La reacción entre HCl y O_2 alcanza el siguiente equilibrio:



Si el recipiente en donde se produce la reacción tiene un volumen de 1 litro y partimos inicialmente de 1 mol de HCl y de 4 moles de O_2 , obtener la fracción molar de Cl_2 en el equilibrio:

- a) Si llamamos x al número de moles de cloro que se forman
- b) Si llamamos y al número de moles de HCl que desaparecen.

En la siguiente tabla vamos a hacer los dos apartados, primeramente escribimos los moles de cada especie en el equilibrio según el criterio habitual, y después llamaremos a) al



caso en el que x son los moles de cloro formados y b) al caso en el que y son los moles que desaparecen de HCl.

	HCl	O ₂	H ₂ O	Cl
Moles Iniciales	1	4	0	0
Moles en Equilibrio	1 - 4x'	4 - x'	2x'	2x'
Si aplicamos el criterio del ejercicio:				
a)	1 - 2x	4 - $\frac{x}{2}$	x	x
b)	1 - y	4 - $\frac{y}{4}$	$\frac{y}{2}$	$\frac{y}{2}$

Por tanto:

$$n_{T_x} = 1 - 2x + 4 - \frac{x}{2} + x + x = 5 - \frac{x}{2}$$

$$n_{T_y} = 1 - y + 4 - \frac{y}{4} + \frac{y}{2} + \frac{y}{2} = 5 - \frac{y}{4}$$

a)
$$\chi_{Cl_2} = \frac{x}{5 - \frac{x}{2}}$$

b)
$$\chi_{Cl_2} = \frac{\frac{y}{2}}{5 - \frac{y}{4}}$$

8.- A 425 °C, en una cámara de reacción de un litro, K_p vale 10,91 para el equilibrio:



a) Si el grado de disociación es de 0,48 en las condiciones dadas, ¿cuál es la concentración inicial del etanol?

Representado en una tabla, tenemos que:

	CH ₃ OH	H ₂	CO
Moles Iniciales	C	0	0
Moles en equilibrio	C(1 - α)	2C α	C α

Como sabemos K_p , vamos a calcular K_c :

$$K_c = K_p (R \cdot T)^{-\Delta n} = \frac{K_p}{(RT)^2} = \frac{10,91}{(0,082 \cdot 698)^2} = 3,33 \cdot 10^{-3}$$

Y como

$$K_c = \frac{[H_2]^2 \cdot [CO]}{[CH_3OH]}$$

Introduciendo el valor de α :

$$K_c = \frac{[H_2]^2 \cdot [CO]}{[CH_3OH]} = \frac{4 \cdot C^3 \cdot \alpha^3}{C(1 - \alpha)} = \frac{4 \cdot C^2 \cdot \alpha^3}{1 - \alpha} = \frac{0,44 C^2}{0,52}$$

$$K_c = \frac{0,44 C^2}{0,52} \rightarrow C = \sqrt{\frac{0,52 K_c}{0,44}} = \sqrt{\frac{3,33 \cdot 10^{-3} \cdot 0,52}{0,44}} = 0,63 \text{ mol}$$

Como el volumen de la cámara de reacción es de un litro:



$$[CH_3OH] = 0,63 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

b) Si la presión parcial de H_2 (g) en el equilibrio es de 2,66 atm. ¿Cuál es la presión parcial de CH_3OH (g) en el equilibrio?

Sabemos que $P_{H_2} = 2,66 \text{ atm}$

Como:

$$P_{H_2} = P_T \cdot \chi_{H_2}$$

y

$$\chi_{H_2} = \frac{2C\alpha}{C(1+2\alpha)}$$

Si sustituimos:

$$P_{H_2} = P_T \cdot \chi_{H_2} = P_T \cdot \frac{2C\alpha}{C(1+2\alpha)} = P_T \cdot \frac{2\alpha}{1+2\alpha} = P_T \cdot \frac{0,96}{1,96} = P_T \cdot 0,49 = 2,66 \text{ atm}$$

Y Despejamos P_T , obtenemos:

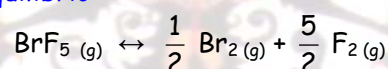
$$P_T = \frac{P_{H_2}}{0,49} = \frac{2,66}{0,49} = 5,43 \text{ atm}$$

Una vez obtenida la presión total, podemos calcular la presión parcial del CH_3OH :

$$P_{CH_3OH} = P_T \cdot \chi_{CH_3OH} = P_T \cdot \frac{C(1-\alpha)}{C(1+2\alpha)} = P_T \cdot \frac{1-\alpha}{1+2\alpha} = 5,43 \text{ atm} \cdot \frac{0,52}{1,96} = 1,44 \text{ atm}$$

$$P_{CH_3OH} = 1,44 \text{ atm}$$

9.- Una muestra de 0,10 moles de BrF_5 ; se coloca en un recipiente de 10 L, que cerrado se calienta a 1500 K, estableciéndose el equilibrio:



En dicho equilibrio, la presión total es de 2,46 atm. Calcular:

a) El grado de disociación del BrF_5 .

Si recogemos los datos en una tabla:

	BrF_5	Br_2	F_2
Moles Iniciales	C	0	0
Moles en equilibrio	$C(1-\alpha)$	$C\frac{1}{2}\alpha$	$C\frac{5}{2}\alpha$

Sabemos que la presión total es de 2,46 atm.

Si utilizamos la ecuación de los gases perfectos $P \cdot V = n \cdot R \cdot T$, podemos calcular la cantidad de moles totales en el equilibrio:

$$n = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} = \frac{2,46 \text{ atm} \cdot 10 \text{ l}}{0,082 \text{ atm} \cdot \text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 1500} = 0,20 \text{ mol}$$



Por otro lado, sabemos que el nº de moles totales en el equilibrio es:

$$n_T = 0,1 - 0,1\alpha + 0,05\alpha + 0,12\alpha = 0,1 + 0,2\alpha$$

Por tanto:

$$0,20 = 0,1 + 0,2\alpha \quad \rightarrow \quad 0,2\alpha = 0,1 \quad \rightarrow \quad \alpha = 0,5$$

$$\boxed{\alpha = 50\%}$$

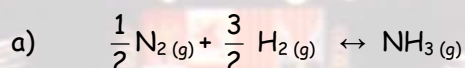
b) El valor de la constante de equilibrio K_c .

$$K_c = \frac{[Br_2]^{\frac{1}{2}} \cdot [F_2]^{\frac{5}{2}}}{[BrF_5]} = \frac{\left(\frac{0,5\alpha}{10}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \left(\frac{2,5\alpha}{10}\right)^{\frac{5}{2}}}{\left(\frac{0,1-\alpha}{10}\right)} = 1,74 \cdot 10^{-4}$$

10.- Conocido el valor de K_c para el equilibrio:



Calcule a esa misma temperatura, el valor de la constante de equilibrio de las siguientes reacciones:



Hemos visto en clase que en una reacción, si multiplicamos los coeficientes de una reacción por un número, la constante de equilibrio queda elevada a ese número.

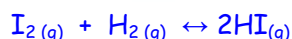
Por tanto en la reacción a) lo que hacemos es multiplicar por $\frac{1}{2}$, así que:

$$K_{c_a} = (K_c)^{\frac{1}{2}} = \sqrt{783} = 27,99$$

También hemos visto que la constante de una reacción es la inversa de la reacción contraria, por tanto:

$$K_{c_b} = (K_c)^{-1} = \frac{1}{K_c} = \frac{1}{783} = 0,0013$$

11.- Para el equilibrio:



Se sabe que la constante de equilibrio K_c a $400^\circ C$, vale 64.

- a) Calcular los gramos de HI que se formarán cuando en un recipiente cerrado se mezclen dos moles de I_2 con dos moles de H_2 y se deje alcanzar el equilibrio a esa temperatura.

Recogemos los datos en una tabla:



	I ₂	H ₂	HI
Moles Iniciales	2	2	0
Moles en equilibrio	2-x	2-x	2x

Sabemos el valor de K_c.

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[I_2][H_2]} = \frac{\left(\frac{2x}{V}\right)^2}{\left(\frac{2-x}{V}\right)^2} = \frac{\frac{4x^2}{V^2}}{\frac{4+x^2-4x}{V^2}} = \frac{4x^2}{x^2-4x+4} = 64$$

De donde

$$15x^2 - 64x + 64 = 0 \rightarrow \begin{cases} x_1 = 2,66 \\ x_2 = 1,6 \end{cases}$$

De estas dos soluciones la correcta es $x=1,6$ mol, porque x no puede ser mayor que 2, que es la cantidad inicial de Hidrógeno y Yodo.

Por tanto en el equilibrio se forman $2 \cdot 1,6$ moles de HI.

Como $P_{m_{HI}} = 1 \cdot 1 + 1 \cdot 127 = 128 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Entonces:

$$m_{HI} = n \cdot P_m = 2 \cdot 1,6 \text{ mol} \cdot 128 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 409,6 \text{ g}$$

b) Suponiendo que ΔH para esa reacción fuera negativo, ¿Cómo esperaría que fuese el valor de K_c a 600°C, mayor o menor que a 400°C?

Si la reacción es exotérmica, al aumentar la temperatura, el equilibrio se va a desplazar hacia donde absorbe calor, o sea, hacia donde es endotérmica.

Por tanto el equilibrio se desplaza hacia la reacción inversa. Si el equilibrio se desplaza hacia la izquierda, la concentración de HI va a disminuir, y la concentración de H₂ e I₂ va a aumentar, de forma que K_c va a ser más pequeño a 600°C que a 400°C.