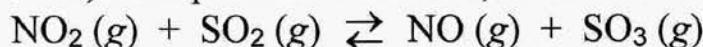


En un reactor de 1 L, a temperatura constante, se establece el equilibrio:



siendo las concentraciones en el equilibrio:  $[\text{NO}_2] = 0,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $[\text{SO}_2] = 0,6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $[\text{NO}] = 4,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  y  $[\text{SO}_3] = 1,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

- Calcule el valor de la constante  $K_c$  a esa temperatura.
- Si se añaden 0,4 moles de  $\text{NO}_2$ , ¿cuál será la nueva concentración de reactivos y productos cuando se restablezca de nuevo el equilibrio?

(Pruebas de acceso a la Universidad – Madrid, septiembre 2004)

### SOLUCIÓN.-

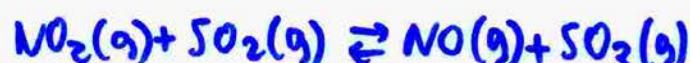
La constante de equilibrio en función de las concentraciones :  $K_c$  es el cociente entre el producto de las concentraciones de los productos gaseosos o disueltos - elevadas a sus respectivos coeficientes estequiométricos - y el producto de las concentraciones de los reactivos gaseosos o disueltos - elevadas a sus respectivos coeficientes estequiométricos - ; de ahí que:

a) Situación inicial:

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

b) Situación posterior:

Proceso:



$V=1 \text{ L}$

Moles en equilibrio inicial: 0,2 0,6 4,0 1,2

Moles añadidos: 0,4 - - -

Cambio en moles (reacción): -x -x x x

Moles en equilibrio final:  $0,2+0,4-x$   $0,6-x$   $4,0+x$   $1,2+x$

El factor que determina la constante de equilibrio es la temperatura. Suponiendo que ésta permanece invariable tampoco cambia la constante de equilibrio, por lo cual:

$$K_c = \frac{(4,0+x)(1,2+x)}{(0,6-x)(0,6-x)} = 40 ;$$

operando queda:  $39x^2 - 53,2x + 9,6 = 0$  ;

las soluciones de la ecuación de segundo grado son:

$$x_1 = 1,150 ; \quad x_2 = 0,214 \text{ (mol)}$$

la solución  $x_1$  es absurda, ya que supondría para los dos reactivos un número de mol/l, y una concentración ¡negativa! en el equilibrio final. Por tanto nos quedamos con la solución  $x_2$  y las concentraciones en el equilibrio final son:

$$[NO_2] = 0,6 - 0,214 = 0,386 \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

$$[SO_2] = 0,6 - 0,214 = 0,386 \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

$$[NO] = 4,0 + 0,214 = 4,214 \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

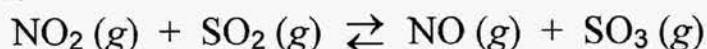
$$[SO_3] = 1,2 + 0,214 = 1,414 \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

RESULTADO

Comprobamos que el equilibrio se ha desplazado hacia la derecha, a fin de contrarrestar el aumento en la concentración de  $NO_2$ : Principio de Le Châtelier.

Recordamos que:  $V = 1 \text{ L}$  .

Para la reacción:



a 350 K las concentraciones en el equilibrio son:  $[\text{NO}_2] = 0,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $[\text{SO}_2] = 0,6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $[\text{NO}] = 4,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  y  $[\text{SO}_3] = 1,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

- Calcule el valor de las constantes de equilibrio:  $K_c$  y  $K_p$ .
- Calcule las nuevas concentraciones en el equilibrio si a la mezcla anterior, contenida en un recipiente de 1 litro, se le añade 1 mol de  $\text{SO}_2$  manteniendo la temperatura a 350 K.

(Pruebas de acceso a la Universidad – Madrid, modelo 2003)

### SOLUCIÓN:-

La constante de equilibrio en función de las concentraciones:  $K_c$  es el cociente entre el producto de las concentraciones de los productos gaseosos o disueltos - elevadas a sus respectivos coeficientes estquiométricos - y el producto de las concentraciones de los reactivos gaseosos o disueltos - elevadas a sus respectivos coeficientes estquiométricos -, de ahí que, para el equilibrio inicial:

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

La constante de equilibrio en función de las presiones parciales:  $K_p$  tiene igual expresión que  $K_c$ , sustituyendo concentraciones por presiones parciales, y solo teniendo en cuenta productos y reactivos gaseosos.

Con la ecuación de los gases ideales:

$$P = \frac{n}{V} RT = c RT$$

podemos relacionar  $K_p$  y  $K_c$ , obteniendo:

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

Siendo  $\Delta n(g)$  la variación en el número de moles gaseosos.

En nuestro caso:  $\Delta n = (1+1) - (1+1) = 0$ , por lo cual:

$$K_p = K_c (RT)^0 = K_c = 40 \quad : \text{RESULTADO}$$

Si posteriormente añadimos 1 mol de  $SO_2$ , tendremos:

Proceso:

$V=1L$



Moles en equilibrio inicial: 0,2 0,6 4,0 1,2

Moles añadidos: - 1 - -

Cambio en moles (reacción): -x -x x x

Moles en equilibrio final: 0,2-x 0,6+x 4,0+x 1,2+x

Si la temperatura no varía las constantes de equilibrio tampoco cambian sus valores, por lo cual:

$$K_c = \frac{(4,0+x)(1,2+x)}{(0,2-x)(1,6-x)} = 40 ;$$

Operando queda:  $39x^2 - 77,2x + 8 = 0$  ;

las soluciones de la ecuación de segundo grado son:

$$x_1 = 1,87 ; \quad x_2 = 0,11 \text{ (mol)} .$$

La solución  $x_1$  es absurda, ya que supondría para los reactivos un número de moles y una concentración ¡negativos! en el equilibrio final. Por tanto nos quedamos con la solución  $x_2$  y las concentraciones en el equilibrio final son; recordando que:  $V=1L$ :

$$[NO_2] = 0,2 - 0,11 = 0,09 \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

$$[SO_2] = 1,6 - 0,11 = 1,49 \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

$$[NO] = 4,0 + 0,11 = 4,11 \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

$$[SO_3] = 1,2 + 0,11 = 1,31 \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

RESULTADO

Comprobamos que el equilibrio se ha desplazado hacia la derecha, a fin de contrarrestar el aumento en la concentración de  $SO_2$ : Principio de Le Châtelier.

Se introducen en un recipiente de 3 L, en el que previamente se ha hecho el vacío, 0,04 moles de SO<sub>3</sub> a 900 K. Una vez alcanzado el equilibrio se encuentra que hay presentes 0,028 moles de SO<sub>3</sub>.

- a) Calcule el valor de K<sub>c</sub> para la reacción:



- b) Calcule el valor de K<sub>p</sub> para dicha disociación.

Dato: R = 0,082 atm·L·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>.

(Pruebas de acceso a la Universidad – Madrid, modelo 2006)

### SOLUCIÓN.-

La constante de equilibrio en función de las concentraciones: K<sub>c</sub> es el cociente entre el producto de las concentraciones de los productos gaseosos o disueltos -elevadas a sus respectivos coeficientes estquiométricos- y el producto de las concentraciones de los reactivos gaseosos o disueltos -elevadas a sus respectivos coeficientes estquiométricos-.

Proceso:



Moles iniciales:

0,04      -      -

Cambio en moles (reacción):

-2x      2x      x

Moles en equilibrio:

0,04-2x=0,028      2x      x

Tenemos, entonces, estos moles en el equilibrio:

$$n(\text{SO}_3) = 0,028 \text{ mol} ; \quad x = \frac{0,04 - 0,028}{2} = 0,006 \text{ mol}$$

$$n(\text{SO}_2) = 2x = 2 \cdot 0,006 = 0,012 \text{ mol}$$

$$n(\text{O}_2) = x = 0,006 \text{ mol} .$$

La constante de equilibrio  $K_c$  vale, pues:

$$K_c = \frac{[SO_2]^2 \cdot [O_2]}{[SO_3]^2} = \frac{\left(\frac{0,012\text{ mol}}{3\text{ L}}\right)^2 \cdot \frac{0,006\text{ mol}}{3\text{ L}}}{\left(\frac{0,028\text{ mol}}{3\text{ L}}\right)^2} = 3,67 \times 10^{-4}$$

RESULTADO

La constante de equilibrio en función de las presiones parciales:  $K_p$  es el cociente entre el producto de las presiones parciales de los productos gaseosos - elevadas a sus respectivos coeficientes estequiométricos - y el producto de las presiones parciales de los reactivos gaseosos - elevadas a sus respectivos coeficientes estequiométricos -.

Con la ecuación de los gases ideales:

$$P = \frac{n}{V} RT = c RT$$

podemos relacionar  $K_p$  y  $K_c$ , obteniendo:

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

siendo  $\Delta n(g)$  la variación en el número de moles gaseosos.

En nuestro caso:  $\Delta n = (2+1)-2 = 1$  ;  
y entonces:

$$K_p = K_c (RT)^1 = (3,67 \times 10^{-4}) \cdot (0,082 \times 900)^1 = 2,71 \times 10^{-2}$$

RESULTADO

## QUÍMICA de 2º de BACHILLERATO

## EL EQUILIBRIO QUÍMICO

La reacción:



tiene una constante  $K_c$  de 8,25 a 900 °C.

En un recipiente de 25 litros se mezclan 10 moles de CO y 5 moles de H<sub>2</sub>O a 900 °C. Calcule en el equilibrio:

- las concentraciones de todos los compuestos;
- la presión total de la mezcla.

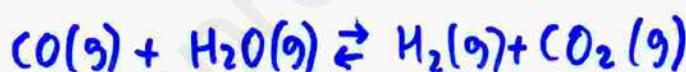
Dato: R = 0,082 atm·L·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>.

(Pruebas de acceso a la Universidad – Madrid, septiembre 1999)

### SOLUCIÓN.-

Tenemos:

Proceso:



Moles iniciales:

10	5	–	–
----	---	---	---

Cambio en moles (reacción):

–x	–x	x	x
----	----	---	---

Moles en equilibrio:

10–x	5–x	x	x
------	-----	---	---

La constante de equilibrio en función de las concentraciones:  $K_c$  es el cociente entre el producto de las concentraciones de los productos gaseosos o disueltos -elevadas a sus respectivos coeficientes estquiométricos- y el producto de las concentraciones de los reactivos gaseosos o disueltos -elevadas a sus respectivos coeficientes estquiométricos-. Aquí:

$$K_c = \frac{[\text{H}_2] \cdot [\text{CO}_2]}{[\text{CO}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]} = \frac{\frac{x}{25} \cdot \frac{x}{25}}{\frac{10-x}{25} \cdot \frac{5-x}{25}} = \frac{x^2}{(10-x)(5-x)} = 8,25.$$

Obtenemos la ecuación de segundo grado:

$$7,25x^2 - 123,75x + 412,5 = 0$$

Las soluciones son:  $x_1 = 12,53$  -que es absurda, ya que implicaría que en el equilibrio el número de moles de los reactivos sería innegativo! y  $x_2 = 4,54$  moles, que es la solución válida.

Con el dato anterior, las concentraciones en el equilibrio de las distintas sustancias son:

$$[CO] = \frac{10-x}{25} = \frac{10-4,54}{25} = 0,218 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[H_2O] = \frac{5-x}{25} = \frac{5-4,54}{25} = 0,018 \text{ mol.L}^{-1}$$
RESULTADO

$$[H_2] = [CO_2] = \frac{x}{25} = \frac{4,54}{25} = 0,182 \text{ mol.L}^{-1}$$

El número total de moles en el equilibrio es:

$$n_{\text{tot}} = (10-x) + (5-x) + x + x = 15 \text{ moles.}$$

Aplicando la ecuación de los gases ideales:

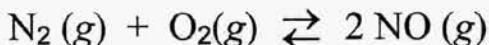
$$P_{\text{tot}} V = n_{\text{tot}} \cdot RT$$

obtenemos la presión total de la mezcla en el equilibrio:

$$P_{\text{tot}} = \frac{n_{\text{tot}} \cdot RT}{V} = \frac{15 \cdot 0,082 \cdot (900+273)}{25} = 57,712 \text{ atm}$$

RESULTADO

Para la reacción:



el valor de la constante de equilibrio  $K_c$  es  $8,8 \times 10^{-4}$  a  $1.930\text{ }^\circ\text{C}$ . Si se introducen 2 moles de  $\text{N}_2$  y 1 mol de  $\text{O}_2$  en un recipiente vacío de 2 L y se calienta hasta  $1.930\text{ }^\circ\text{C}$ , calcule:

- la concentración de cada una de las especies en equilibrio;
- la presión parcial de cada especie y el valor de la constante de equilibrio  $K_p$ .

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

(Pruebas de acceso a la Universidad – Madrid, septiembre 2005)

### SOLUCIÓN:-

La constante de equilibrio en función de las concentraciones:  $K_p$  es el cociente entre el producto de las concentraciones de los productos gaseosos o disueltos - elevadas a sus respectivos coeficientes estíquiométricos - y el producto de las concentraciones de los reactivos gaseosos o disueltos - elevadas a sus respectivos coeficientes estíquiométricos. Aquí tenemos:

Proceso:



Moles iniciales:



Cambio en moles(reacción):



Moles en equilibrio:

la constante de equilibrio  $K_c$  vale:

$$K_c = \frac{[\text{NO}]^2}{[\text{N}_2] \cdot [\text{O}_2]} = \frac{\left(\frac{2x}{2}\right)^2}{\left(\frac{2-x}{2}\right) \cdot \left(\frac{1-x}{2}\right)} = 8,8 \times 10^{-4} ;$$

operando queda:  $3,999x^2 + 2,64 \times 10^{-3}x - 1,76 \times 10^{-3} = 0$ ,  
cuya solución válida - la negativa es obviamente  
absurda - es:

$$x = 0,021 \text{ mol.}$$

Ello nos conduce a las siguientes concentraciones en el equilibrio:

$$[N_2] = \frac{2-x}{2} = \frac{2-0,021}{2} = 0,990 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$[O_2] = \frac{1-x}{2} = \frac{1-0,021}{2} = 0,490 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ RESULTADO}$$

$$[NO] = \frac{2x}{2} = \frac{2 \times 0,021}{2} = 0,021 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

La constante de equilibrio en función de las presiones parciales:  $K_p$  tiene definición análoga a  $K_c$ , reemplazando concentraciones por presiones parciales, y refiriéndose exclusivamente a sustancias gaseosas.

Esas presiones parciales en el equilibrio pueden obtenerse recordando la ley de Dalton y la ecuación de los gases ideales:

$$p(N_2) = \frac{n(N_2)}{V} RT = [N_2]RT = 0,990 \times 0,082 \times 2,203 = 178,78 \text{ atm}$$

$$p(O_2) = \frac{n(O_2)}{V} RT = [O_2]RT = 0,490 \times 0,082 \times 2,203 = 88,46 \text{ atm}$$

$$p(NO) = \frac{n(NO)}{V} RT = [NO]RT = 0,021 \times 0,082 \times 2,203 = 3,73 \text{ atm}$$

(Hemos utilizado:  $T = 1930 + 273 = 2,203 \text{ K}$ ).

La constante de equilibrio  $K_p$  vale:

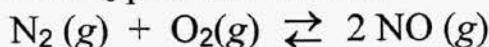
$$K_p = \frac{p^2(NO)}{p(N_2) \cdot p(O_2)} = \frac{3,73^2}{178,78 \times 88,46} = 8,8 \times 10^{-4}$$

RESULTADO

En efecto, al no haber variación en el número de moles gaseosos, con la relación entre  $K_c$  y  $K_p$  queda:

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n(g)} = K_c (RT)^{[2-(1+1)]} = K_c (RT)^0 = K_c .$$

La constante de equilibrio  $K_c$  para la reacción:



vale  $8,8 \times 10^{-4}$ , a 2.200 K.

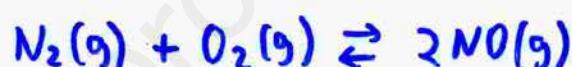
- Si 2 moles de  $N_2$  y 1 mol de  $O_2$  se introducen en un recipiente de 2 L y se calienta a 2.200 K, calcule los moles de cada especie química en el equilibrio.
- Calcule las nuevas concentraciones que se alcanzan en el equilibrio si se añade al recipiente anterior 1 mol de  $O_2$ .

(Pruebas de acceso a la Universidad – Madrid, septiembre 2002)

### SOLUCIÓN:-

Para el primer equilibrio tenemos:

Proceso:



Moles iniciales:

2	1	-
---	---	---

Cambio en moles (reacción):

-x	-x	2x
----	----	----

Moles en equilibrio primero:

2-x	1-x	2x
-----	-----	----

La constante de equilibrio en función de las concentraciones:  $K_c$  es el cociente entre el producto de las concentraciones de los productos gaseosos o disueltos - elevadas a sus respectivos coeficientes estíquiométricos - y el producto de las concentraciones de los reactivos gaseosos o disueltos - elevadas a sus respectivos coeficientes estíquiométricos -. En nuestro caso:

$$K_c = \frac{[NO]^2}{[N_2] \cdot [O_2]} = \frac{\left(\frac{2x}{2}\right)^2}{\frac{2-x}{2} \cdot \frac{1-x}{2}} = \frac{(2x)^2}{(2-x) \cdot (1-x)} = 8,8 \times 10^{-4}.$$

Obtenemos la siguiente ecuación de segundo grado:

$$4x^2 + 2,64 \times 10^{-3}x - 1,76 \times 10^{-3} = 0$$

cuya solución válida es:  $x = 0,021$  moles (la otra solución es negativa).

Con el dato anterior, el número de moles en este equilibrio primero es:

$$n_{\text{eq.1}}(N_2) = 2 - x = 2 - 0,021 = 1,979 \text{ moles}$$

$$n_{\text{eq.1}}(O_2) = 1 - x = 1 - 0,021 = 0,979 \text{ moles} \quad \text{RESULTADO}$$

$$n_{\text{eq.1}}(NO) = 2x = 2 \cdot 0,021 = 0,041 \text{ moles}$$

Si a continuación añadimos un mol de  $O_2$  el equilibrio se desplaza hacia la derecha, consumiendo este exceso de  $O_2$  y produciéndose más moles de  $NO$  - Principio de Le Châtelier -. Para este segundo equilibrio tenemos:

Proceso:



Moles iniciales

$$(\text{en equilibrio primero}): \quad 1,979 \quad 0,979+1 \quad 0,041$$

$$(\text{Cambio en moles(reacción)}): \quad -y \quad -y \quad 2y$$

$$(\text{Moles en equilibrio segundo}): \quad 1,979-y \quad 1,979-y \quad 0,041+2y$$

Si no cambia la temperatura el valor de la constante de equilibrio tampoco se modifica, por lo que:

$$K_c = \frac{[NO]^2}{[N_2] \cdot [O_2]} = \frac{\left(\frac{0,041+2y}{2}\right)^2}{\frac{1,979-y}{2} \cdot \frac{1,979-y}{2}} = 8,8 \times 10^{-4} .$$

Aparece ahora esta ecuación:

$$\frac{0,041+2y}{1,979-y} = \sqrt{8,8 \times 10^{-4}} = 2,97 \times 10^{-2}$$

$$\text{cuya solución es: } y = 8,724 \times 10^{-3} \text{ moles}$$

Con este dato, las concentraciones finales en el equilibrio segundo son:

$$[N_2] = \frac{1,979 - 8,724 \times 10^{-3}}{2} = 0,985 \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

$$[O_2] = \frac{1,979 - 8,724 \times 10^{-3}}{2} = 0,985 \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

$$[NO] = \frac{0,041 + 2(8,724 \times 10^{-3})}{2} = 0,029 \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

RESULTADO

Se introducen 0,1 moles de  $\text{SbCl}_5$  en un recipiente de 1 litro, se calientan a 182 °C y se produce su disociación:



quedando, cuando se alcanza el equilibrio, 0,087 moles de  $\text{SbCl}_5$ . Calcule:

- La constante de equilibrio  $K_c$ .
- Las concentraciones de los componentes en el equilibrio, si se aumenta el volumen de 1 a 3 litros, manteniendo la temperatura constante.
- La presión total de la mezcla en las condiciones finales del apartado b).

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

(Pruebas de acceso a la Universidad – Madrid, septiembre 2000)

### SOLUCIÓN.-

Tenemos, para el primer equilibrio ( $V_1 = 1 \text{ L}$ ):

Proceso:



Moles iniciales:

0,1	-	-
-----	---	---

Cambio en moles (reacción):

-x	x	x
----	---	---

Moles en equilibrio primario:

0,1-x	x	x
-------	---	---

Como:  $0,1-x = 0,087$  encontramos:  $x = 0,013$  moles.

La constante de equilibrio en función de las concentraciones :  $K_c$  es el cociente entre el producto de las concentraciones de los productos gaseosos o disueltos -elevadas a sus respectivos coeficientes estíquiométricos- y el producto de las concentraciones de los reactivos gaseosos o disueltos -elevadas a sus respectivos coeficientes estíquiométricos- .

En nuestro caso:

$$K_c = \frac{[SbCl_3] \cdot [Cl_2]}{[SbCl_5]} = \frac{\frac{x}{V_1} \cdot \frac{x}{V_1}}{\frac{0,1-x}{V_1}} = \frac{\left(\frac{0,013}{1}\right)^2}{\frac{0,087}{1}} = 1,943 \times 10^{-3}$$

RESULTADO

Al aumentar el volumen del recipiente el equilibrio se desplaza hacia la derecha, produciendo más moles de  $SbCl_3$  y  $Cl_2$  -Principio de Le Châtelier-.

Por otra parte, si la temperatura no cambia el valor de la constante de equilibrio  $K_c$  tampoco se modifica, por lo que para este segundo equilibrio tenemos:

$$K_c = \frac{\left(\frac{y}{V_2}\right)^2}{\frac{0,1-y}{V_2}} = \frac{y^2}{(0,1-y)V_2} = \frac{y^2}{(0,1-y) \cdot 3} = 1,943 \times 10^{-3}$$

Obtenemos la ecuación de segundo grado:

$$y^2 + 5,83 \times 10^{-3}y - 5,83 \times 10^{-4} = 0$$

cuya solución válida -la otra es absurda, al ser negativa- es:  $y = 0,021$  moles.

las concentraciones en este segundo equilibrio son:

$$[SbCl_5] = \frac{0,1-y}{V_2} = \frac{0,1-0,021}{3} = 2,62 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

$$[SbCl_3] = [Cl_2] = \frac{y}{V_2} = \frac{0,021}{3} = 7,14 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

RESULTADO

Alcanzado este segundo equilibrio, el número total de moles es:

$$n_{\text{tot}} = (0,1 - y) + y + y = 0,1 + y = 0,1 + 0,021 = 0,121 \text{ moles.}$$

Con la ecuación de los gases ideales:

$$P_{\text{tot}} V = n_{\text{tot}} RT$$

encontramos la presión total en este segundo equilibrio:

$$P_{\text{tot}} = \frac{n_{\text{tot}} \cdot RT}{V_2} = \frac{0,121 \cdot 0,082 \cdot (273 + 182)}{3} = 1,51 \text{ atm}$$

RESULTADO

Considere la reacción:



Al mezclar inicialmente 49,3 moles de  $\text{CO}_2$  y 50,7 moles de  $\text{H}_2$ , a la temperatura de 1.000 K, se encuentra una composición en el equilibrio de 21,4 moles de  $\text{CO}_2$ , 22,8 moles de  $\text{H}_2$ , 27,9 moles de  $\text{CO}$  y 27,9 moles de  $\text{H}_2\text{O}$ .

- Determine el valor de  $K_c$ .
- Calcule la composición de la mezcla en el equilibrio cuando se parte inicialmente de 60 moles de  $\text{CO}_2$  y 40 moles de  $\text{H}_2$  en las mismas condiciones.

(Pruebas de acceso a la Universidad – Madrid, septiembre 2001)

### SOLUCIÓN:-

La constante de equilibrio en función de las concentraciones:  $K_c$  es el cociente entre el producto de las concentraciones de los productos gaseosos o disueltos - elevadas a sus respectivos coeficientes estíquiométricos - y el producto de las concentraciones de los reactivos gaseosos o disueltos - elevadas a sus respectivos coeficientes estíquiométricos; es decir:

$$K_c = \frac{[\text{CO}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CO}_2] \cdot [\text{H}_2]} = \frac{\frac{27,9}{V} \cdot \frac{27,9}{V}}{\frac{21,4}{V} \cdot \frac{22,8}{V}} = \frac{27,9 \cdot 27,9}{21,4 \cdot 22,8} = 1,595 : \text{RESULTADO}$$

Por otra parte, tenemos, en el segundo caso:



Moles iniciales: 60 40 — —

Cambio en moles (reacción):  $-x$   $-x$   $x$   $x$

Moles en equilibrio:  $60-x$   $40-x$   $x$   $x$

Al permanecer invariable la temperatura el valor de la constante de equilibrio tampoco se modifica, por lo que en este segundo caso resulta:

$$K_c = \frac{[CO] \cdot [H_2O]}{[CO_2] \cdot [H_2]} = \frac{x^2}{(60-x) \cdot (40-x)} = 1,595 ;$$

de donde obtenemos la ecuación de segundo grado:

$$0,595x^2 - 159,536x + 3828,874 = 0$$

Cuyas soluciones son:

$x_1 = 241,314$  moles -abrida, pues supondría que el número de moles de  $CO_2$  y de  $H_2$  en el equilibrio sería igual a cero.

$x_2 = 26,651$  moles.

Por consiguiente, la composición de la mezcla en el equilibrio para este segundo caso es:

$$n_{eq}(CO_2) = 60 - x = 60 - 26,651 = 33,349 \text{ moles}$$

$$n_{eq}(H_2) = 40 - x = 40 - 26,651 = 13,349 \text{ moles}$$

$$n_{eq}(CO) = n_{eq}(H_2O) = x = 26,651 \text{ moles}$$

RESULTADO

## QUÍMICA de 2º de BACHILLERATO

## EL EQUILIBRIO QUÍMICO

A 250 °C la constante de equilibrio para la disociación del pentacloruro de fósforo en tricloruro de fósforo y cloro, todo en estado gaseoso, vale:  $K_c = 0,041$ . Si en un matraz de dos litros se introduce un mol de pentacloruro de fósforo y se calienta a 250 °C, calcule:

- la cantidad de pentacloruro de fósforo que permanece sin disociar, una vez establecido el equilibrio;
- la presión total en el interior del matraz en las condiciones de equilibrio.

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

(Pruebas de acceso a la Universidad – Madrid, modelo 2001)

SOLUCIÓN:-

Tenemos:

Proceso:



Moles iniciales:

1	-	-
---	---	---

Cambio en moles (reacción):

-x	x	x
----	---	---

Moles en equilibrio

1-x	x	x
-----	---	---

Moles totales en equilibrio:

1-x+x+x= 1+x		
--------------	--	--

La constante de equilibrio en función de las concentraciones:  $K_c$  es el cociente entre el producto de las concentraciones de los productos gaseosos o disueltos - elevadas a sus respectivos coeficientes estíquiométricos - y el producto de las concentraciones de los reactivos gaseosos o disueltos - elevadas a sus respectivos coeficientes estíquiométricos -

En este caso, tenemos:

$$K_c = \frac{[P\text{Cl}_3] \cdot [P\text{Cl}_2]}{[P\text{Cl}_5]} = \frac{\frac{x}{V} \cdot \frac{x}{V}}{\frac{1-x}{V}} = \frac{x^2}{(1-x) \cdot 2} = 0,041 ;$$

de aquí obtenemos la ecuación de segundo grado:

$$x^2 + 0,082x - 0,082 = 0$$

cuya única solución válida -la otra es negativa- es:  
 $x = 0,248$  moles.

Por consiguiente,

el número de moles de pentacloruro de fósforo que permanece sin disociar en el equilibrio es:

$$n_{eq}(P\text{Cl}_5) = 1-x = 1-0,248 = 0,752 \text{ moles}$$

RESULTADO

Aplicando la ecuación de los gases ideales obtenemos también la presión total en el equilibrio:

$$P_{tot} \cdot V = n_{tot} \cdot RT$$

$$P_{tot} = \frac{n_{tot} \cdot RT}{V} = \frac{(1+x)RT}{V} = \frac{(1+0,248) \cdot 0,082 \cdot (273+250)}{2} \text{ atm}$$

$P_{tot} = 26,767 \text{ atm}$  : RESULTADO

## QUÍMICA de 2º de BACHILLERATO

## EL EQUILIBRIO QUÍMICO

El pentacloruro de fósforo se descompone con la temperatura dando tricloruro de fósforo y cloro. Se introducen 20,85 g de pentacloruro de fósforo en un recipiente cerrado de 1 L y se calientan a 250 °C hasta alcanzar el equilibrio. A esa temperatura todas las especies se encuentran en estado gaseoso y la constante de equilibrio  $K_c$  vale 0,044.

- Formule y ajuste la reacción química que tiene lugar.
- Obtenga la concentración en  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  de cada una de las especies de la mezcla gaseosa a esa temperatura.
- ¿Cuál será la presión en el interior del recipiente?
- Obtenga la presión parcial de  $\text{Cl}_2$ .

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

Masas atómicas (u):  $P = 31,0$ ,  $\text{Cl} = 35,5$ .

(Pruebas de acceso a la Universidad – Madrid, junio 2009)

### SOLUCIÓN:-

La masa molar del pentacloruro de fósforo:  $\text{PCl}_5$  es:

$$1 \text{ mol} = 31 + (5 \times 35,5) = 208,5 \text{ g.}$$

Por ello, el número de moles iniciales de  $\text{PCl}_5$  es:

$$n_0 = \frac{20,859}{208,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}} = 0,1 \text{ moles}$$

Tenemos:

Proceso:



Moles iniciales:

0,1      –      –

Cambio en moles (reacción):

$-x$        $x$        $x$

Moles en equilibrio:

$0,1-x$        $x$        $x$

Moles totales en el equilibrio:  $0,1-x+x+x=0,1+x$

La constante de equilibrio en función de las concentraciones:  $K_c$  es el cociente entre el producto de las concentraciones de los productos gaseosos o disueltos - elevadas a sus respectivos coeficientes estequiométricos - y el producto de las concentraciones de los reactivos gaseosos o disueltos - elevadas a sus respectivos coeficientes estequiométricos -. En este caso:

$$K_c = \frac{[PCl_3] \cdot [Cl_2]}{[PCl_5]} = \frac{\frac{x}{1} \cdot \frac{x}{1}}{\frac{0,1-x}{1}} = \frac{x^2}{0,1-x} = 0,044 ;$$

de aquí obtenemos la ecuación de segundo grado:

$$x^2 + 0,044x - 0,0044 = 0$$

cuya solución válida -la otra es absurda al salir negativa- es:

$$x = 0,048 \text{ moles}$$

Con este dato, las concentraciones de cada especie en el equilibrio son:

$$[PCl_5] = \frac{0,1-x}{1} = \frac{0,1-0,048}{1} = 0,052 \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

$$[PCl_3] = [Cl_2] = \frac{x}{1} = \frac{0,048}{1} = 0,048 \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

RESULTADO

A partir de la ecuación de los gases ideales:

$$P_{\text{tot}} \cdot V = n_{\text{tot}} \cdot RT$$

encontramos la presión total en el equilibrio:

$$P_{\text{tot}} = \frac{n_{\text{tot}} \cdot RT}{V} = \frac{(0,1+0,048) \cdot 0,082 \cdot (273+250)}{1} = 6,342 \text{ atm}$$

RESULTADO

Por último, recordando que la presión parcial de un componente de la mezcla es igual al producto de su fracción molar por la presión total, encontramos la presión parcial del cloro:

$$P_{Cl_2} = X_{Cl_2} \cdot P_{tot} = \frac{n_{eq\ Cl_2}}{n_{eq\ tot}} \cdot P_{tot} = \frac{x}{0,1+x} \cdot P_{tot}$$

$$P_{Cl_2} = \frac{0,048}{0,1+0,048} \cdot 6,342 = 2,054 \text{ atm} : \text{RESULTADO}$$

El equilibrio:



se alcanza calentando 3 gramos de pentacloruro de fósforo hasta 300 °C en un recipiente de medio litro, siendo la presión final de 2 atm. Calcule:

- el grado de disociación del pentacloruro de fósforo;
- el valor de  $K_p$  a dicha temperatura.

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

Masas atómicas (u): P = 31,0 , Cl = 35,5 .

(Pruebas de acceso a la Universidad – Madrid, junio 2003)

### SOLUCIÓN.-

la masa molar del pentacloruro de fósforo es:

$$1 \text{ mol} = 31,0 + (5 \times 35,5) = 208,5 \text{ g}$$

$$\text{Moles iniciales de } \text{PCl}_5 : \frac{3 \text{ g}}{208,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,014 \text{ moles} = n_0$$

Proceso:



Moles iniciales:

$$0,014 \quad - \quad -$$

$$\begin{array}{ccccc} \text{(cambio en moles)(reacción)}: & -x & & x & x \\ & -0,014 \cdot \alpha & & 0,014 \alpha & 0,014 \alpha \end{array}$$

$$\text{Moles en equilibrio:} \quad 0,014(1-\alpha) \quad 0,014 \alpha \quad 0,014 \alpha$$

Recordamos que el **grado de disociación**:  $\alpha$  es el tanto por uno de moles disociados o, en otras palabras:

$$\alpha = \frac{\text{moles de } \text{PCl}_5 \text{ disociados}}{\text{moles de } \text{PCl}_5 \text{ iniciales}} = \frac{x}{n_0} .$$

El número total de moles en el equilibrio es:

$$n_{\text{total}} = 0,014(1-\alpha) + 2 \cdot 0,014 \alpha = 0,014(1+\alpha)$$

Con la ecuación de los gases ideales, tenemos:

$P_{\text{total}} \cdot V = n_{\text{total}} \cdot RT = 0,014(1+\alpha)RT$ ; despejando:

$$\alpha = \frac{P_{\text{total}} \cdot V}{0,014 \cdot R \cdot T} - 1 = \frac{2 \cdot 0,5}{0,014 \cdot 0,082 \cdot 573} - 1 = 0,48 : \text{RESULTADO}$$

Hemos utilizado:  $T = 300 \text{ }^{\circ}\text{C} = (300 + 273) \text{ K} = 573 \text{ K}$ .

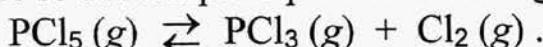
La constante de equilibrio en función de las presiones parciales:  $K_p$  es el cociente entre el producto de las presiones parciales de los productos gaseosos -elevadas a sus respectivos coeficientes estequiométricos- y el producto de las presiones parciales de los reactivos gaseosos -elevadas a sus respectivos coeficientes estequiométricos-. Recordando que la presión parcial vale el producto de la fracción molar respectiva por la presión total, tenemos:

$$K_p = \frac{P(\text{PCl}_3) \cdot P(\text{Cl}_2)}{P(\text{PCl}_5)} = \frac{[x(\text{PCl}_3) \cdot P_{\text{tot}}] \cdot [x(\text{Cl}_2) \cdot P_{\text{tot}}]}{x(\text{PCl}_5) \cdot P_{\text{tot}}} =$$

$$= \frac{\frac{n_0 \alpha}{n_0(1+\alpha)} P_{\text{tot}} \times \frac{n_0 \alpha}{n_0(1+\alpha)} P_{\text{tot}}}{\frac{n_0(1-\alpha)}{n_0(1+\alpha)} P_{\text{tot}}} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2} P_{\text{total}}$$

$$K_p = \frac{0,48^2}{1-0,48^2} \cdot 2 = 0,60 : \text{RESULTADO}$$

En un recipiente cerrado, a la temperatura de 490 K, se introduce 1 mol de  $\text{PCl}_5$  (g) que se descompone parcialmente según la reacción:



Cuando se alcanza el equilibrio la presión es de 1 atm y la mezcla es equimolecular (igual número de moles de  $\text{PCl}_5$ ,  $\text{PCl}_3$  y  $\text{Cl}_2$ ).

- Determine el valor de la constante de equilibrio  $K_p$  a dicha temperatura.
- Si la mezcla se comprime hasta 10 atm, calcule la nueva composición de equilibrio.

(Pruebas de acceso a la Universidad – Madrid, modelo 2005)

### SOLUCIÓN:-

La constante de equilibrio en función de las presiones parciales:  $K_p$  es el cociente entre el producto de las presiones parciales de los productos -elevadas a sus respectivos coeficientes estíquiométricos- y el producto de las presiones parciales de los reactivos -elevadas a sus respectivos coeficientes estíquiométricos- (tanto los productos como los reactivos que se tienen en cuenta en el cálculo de  $K_p$  son los que están en fase gaseosa).

Por otra parte, la presión parcial para un determinado gas es el producto de su fracción molar por la presión total.

Proceso:



Moles iniciales:

1	-	-
---	---	---

Cambio en moles(reacción):

-y	y	y
----	---	---

Moles en equilibrio:

1-y	y	y
-----	---	---

Como  $1-y=y$  deducimos que:  $y=0,5$  mol.

Moles totales:  $(1-y)+2y=1+y=1,5$  moles.

La constante de equilibrio  $K_p$  vale, entonces:

$$K_p = \frac{p(PCl_3) \cdot p(Cl_2)}{p(PCl_5)} = \frac{[x(PCl_3) \cdot P_{total}] \cdot [x(Cl_2) \cdot P_{total}]}{x(PCl_5) \cdot P_{total}} =$$

$$= \frac{\left(\frac{y}{1+y} P_{total}\right) \cdot \left(\frac{y}{1+y} P_{total}\right)}{\frac{1-y}{1+y} P_{total}} = \frac{y^2}{1-y^2} P_{total}$$

$$K_p = \frac{0,5^2}{1-0,5^2} \cdot 1 = 0,33 \quad : \quad \text{RESULTADO}$$

Si la presión sube hasta valer 10 atm, pero la temperatura permanece constante la constante de equilibrio mantiene su valor. Ahora tenemos:

$$K_p = \frac{z^2}{1-z^2} P_{total} = \frac{z^2}{1-z^2} \cdot 10 = 0,33 ;$$

de donde:  $z = 0,18$  moles.

En resumen, ahora el número de moles de cada especie en el equilibrio es:

$$n(PCl_5) = 1-z = 1-0,18 = 0,82 \text{ moles} \quad : \text{RESULTADO}$$

$$n(PCl_3) = n(Cl_2) = z = 0,18 \text{ moles}$$

Comprobamos que, para oponerse a este aumento de presión, el equilibrio se ha desplazado hacia la izquierda -donde hay menos moles gaseosos-: Principio de Le Châtelier.

A 200 °C y presión de 1 atmósfera el  $\text{PCl}_5$  se disocia en  $\text{PCl}_3$  y  $\text{Cl}_2$ , en un 48,5 %. Calcule:

- $K_c$  y  $K_p$ .
- El grado de disociación a la misma temperatura pero a 10 atmósferas de presión.
- Explique en función de Principio de Le Chatelier si el resultado obtenido en b) le parece correcto.

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

Masas atómicas (u): P = 30,97 , Cl = 35,5 .

(Pruebas de acceso a la Universidad – Madrid, septiembre 1997)

### SOLUCIÓN.-

Recordamos que:

- El **grado de disociación**:  $\alpha$  es el tanto por uno de moléculas disociadas o, en otras palabras, la relación entre moles disociados y moles iniciales.
- La **constante de equilibrio en función de las concentraciones**:  $K_c$  es el cociente entre el producto de las concentraciones de los productos gaseosos o disueltos -elevadas a sus respectivos coeficientes estíquiométricos - y el producto de las concentraciones de los reactivos gaseosos o disueltos -elevadas a sus respectivos coeficientes estíquiométricos -.
- La **constante de equilibrio en función de las presiones parciales**:  $K_p$  tiene expresión análoga a  $K_c$ , sustituyendo concentraciones por presiones parciales -solo de reactivos y productos gaseosos-.

- La ecuación de los gases ideales establece que:
$$PV = nRT$$
- Con la ecuación anterior, la relación entre las constantes de equilibrio  $K_p$  y  $K_c$  es:
$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n(g)}$$

siendo  $\Delta n(g)$  el número total de moles de los productos gaseosos menos el número total de moles de los reactivos gaseosos.

- Finalmente, el Principio de Le Châtelier establece que al aumentar la presión el equilibrio trata de oponerse a dicho incremento, desplazándose hacia el miembro de la ecuación química donde hay menor número total de moles gaseosos; en nuestro caso el equilibrio se desplaza hacia la izquierda y el grado de disociación disminuye al subir la presión.

Con todo lo anterior, tenemos:

Proceso:



Moles iniciales :

$n_0$  — —

Cambio en moles(reacción):

$-x$   $x$   $x$

$-n_0\alpha$   $n_0\alpha$   $n_0\alpha$

Moles en equilibrio :

$n_0 - n_0\alpha$   $n_0\alpha$   $n_0\alpha$

$n_0(1-\alpha)$   $n_0\alpha$   $n_0\alpha$

Inicialmente:  $P_0 V = n_0 RT$ ;  $\frac{n_0}{V} = \frac{P_0}{RT}$ .

$$K_c = \frac{[P(Cl_3)][Cl_2]}{[P(Cl_5)]} = \frac{\left(\frac{n_0 \alpha_1}{V}\right)^2}{\frac{n_0(1-\alpha_1)}{V}} = \frac{\alpha_1^2}{1-\alpha_1} \cdot \frac{n_0}{V} = \frac{\alpha_1^2}{1-\alpha_1} \cdot \frac{P_{O_2}}{RT}$$

$$K_c = \frac{0,485^2}{1-0,485} \cdot \frac{1}{0,082(273+200)} = 0,012 : \text{RESULTADO}$$

$$K_p = K_c (RT)^{(1+1-1)} = K_c \cdot RT = \frac{\alpha_1^2}{1-\alpha_1} \cdot P_{O_2} = \frac{0,485^2}{1-0,485} \cdot 1$$

$$K_p = 0,457 : \text{RESULTADO}$$

A  $P_{O_2} = 10 \text{ atm}$  tendríamos, recordando que al no variar la temperatura las constantes de equilibrio tampoco se modifican:

$$K_p = \frac{\alpha_2^2}{1-\alpha_2} P_{O_2}; \quad 0,457 = \frac{\alpha_2^2}{1-\alpha_2} \cdot 10;$$

de donde obtenemos la ecuación de segundo grado:

$$\alpha_2^2 + 0,0457 \alpha_2 - 0,0457 = 0$$

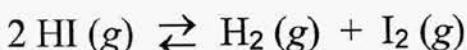
cuya solución válida -la otra es absurda al salir negativa- es:

$$\alpha_2 = 0,192 \quad - 19,2 \% -$$

Al ser  $\alpha_2 < \alpha_1$ , el resultado está de acuerdo con lo previsto según el Principio de Le Châtelier.

RESULTADO

El yoduro de hidrógeno se descompone a 400 °C de acuerdo con la ecuación:



siendo el valor de  $K_c = 0,0156$ . Una muestra de 0,6 moles de HI se introduce en un matraz de 1 L y parte del HI se descompone hasta que el sistema alcanza el equilibrio.

- ¿Cuál es la concentración de cada especie en el equilibrio?
- Calcule  $K_p$ .
- Calcule la presión total en el equilibrio.

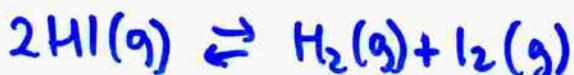
Dato:  $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ .

(Pruebas de acceso a la Universidad – Madrid, junio 2004)

### SOLUCIÓN:-

Las constantes de equilibrio en función de las concentraciones -  $K_c$  - y de las presiones parciales -  $K_p$  - son, respectivamente, el cociente entre el producto de las concentraciones de los productos gaseosos o disueltos (o las presiones parciales de los productos gaseosos) - elevadas a sus respectivos coeficientes estíquiométricos - y el producto de las concentraciones de los reactivos gaseosos o disueltos (o las presiones parciales de los reactivos gaseosos) - elevadas a sus respectivos coeficientes estíquiométricos -. Tenemos:

Proceso :



Moles iniciales:

0,6	-	-
-----	---	---

Cambio en moles (reacción):

-2x	x	x
-----	---	---

Moles en equilibrio:

0,6-2x	x	x
--------	---	---

Según esto, la constante de equilibrio  $K_c$  vale:

$$K_c = \frac{[\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]}{[\text{HI}]^2} = \frac{x \cdot x}{(0,6-2x)^2} = 0,0156 \quad (\nu=1 \text{ L})$$

Operando encontramos:  $0,938x^2 + 0,037x - 0,006 = 0$ ; despreciando, por absurda, la solución negativa, nos quedamos con la solución positiva y válida de esta ecuación de segundo grado:

$$x = 0,06 \text{ moles.}$$

Recordando que:  $V = 1 \text{ L}$ , las concentraciones en el equilibrio son las siguientes:

$$[\text{HI}] = 0,6 - 2x = 0,6 - (2 \cdot 0,06) = 0,48 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{H}_2] = [\text{I}_2] = x = 0,06 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$
: RESULTADO

Con la ecuación de los gases ideales encontramos:

- $P = \frac{n}{V} RT = c RT$

de donde aparece la relación entre  $K_p$  y  $K_c$ :

$K_p = K_c (RT)^{\Delta n(g)}$ , donde  $\Delta n$  es la variación de moles totales gaseosos; aquí:

$$\Delta n = (1+1) - 2 = 0 \quad \text{y entonces:}$$

$$K_p = K_c (RT)^0 = K_c = 0,0156 \quad : \text{RESULTADO}$$

- Moles totales en el equilibrio:

$$n_{\text{tot}} = n(\text{HI}) + n(\text{H}_2) + n(\text{I}_2) = (0,6 - 2x) + x + x = 0,6 \text{ moles}$$

La presión total en el equilibrio, a una temperatura:  $T = 400^\circ\text{C} = (400 + 273)\text{K} = 673\text{K}$  es:

$$P_{\text{total}} = \frac{n_{\text{total}}}{V} RT = \frac{0,6}{1} \cdot 0,082 \cdot 673 = 33,11 \text{ atm} \quad : \text{RESULTADO}$$

## QUÍMICA de 2º de BACHILLERATO

## EL EQUILIBRIO QUÍMICO

El valor de la constante de equilibrio a 700 K para la reacción:



es 0,0183. Si se introducen 3,0 moles de HI en un recipiente de 5 L que estaba vacío y se deja alcanzar el equilibrio:

- ¿Cuántos moles de I<sub>2</sub> se forman?
- ¿Cuál es la presión total?
- ¿Cuál será la concentración de HI en el equilibrio si a la misma temperatura se aumenta el volumen al doble?

Dato: R = 0,082 atm·L·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>.

(Pruebas de acceso a la Universidad – Madrid, septiembre 2008)

SOLUCIÓN.-

**La constante de equilibrio en función de las concentraciones:** K<sub>c</sub> es el cociente entre el producto de las concentraciones de los productos gaseosos o disueltos -elevadas a sus respectivos coeficientes estíquiométricos- y el producto de las concentraciones de los reactivos gaseosos o disueltos -elevadas a sus respectivos coeficientes estíquiométricos-. Tenemos:

Proceso:



Moles iniciales:

$$\begin{array}{cccc} 3,0 & - & - \end{array}$$

Cambio en moles (reacción):

$$\begin{array}{cccc} -2x & x & x \end{array}$$

Moles en equilibrio:

$$\begin{array}{cccc} 3,0-2x & x & x \end{array}$$

La constante de equilibrio K<sub>c</sub> vale:

$$K_c = \frac{[\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]}{[\text{HI}]^2} = \frac{\frac{x}{5} \cdot \frac{x}{5}}{\left(\frac{3,0-2x}{5}\right)^2} = \frac{x^2}{(3,0-2x)^2} = 0,0183.$$

Ignorando, por absurda, la solución negativa, despejando resulta: x = 0,319 moles.

Es decir:

Se forman 0,319 moles de I<sub>2</sub> : RESULTADO

El número de moles totales en el equilibrio es:

$$n_{\text{total}} = n(\text{HI}) + n(\text{H}_2) + n(\text{I}_2) = (3,0 - 2x) + x + x = 3,0 \text{ moles.}$$

Aplicando la ecuación de los gases ideales, encontramos la presión total en el equilibrio:

$$P_{\text{total}} = \frac{n_{\text{total}} \cdot RT}{V} = \frac{3,0 \times 0,082 \times 700}{5} = 34,44 \text{ atm} : \text{RESULTADO}$$

Según el Principio de Le Châtelier, si aumenta el volumen en el equilibrio se desplaza hacia el miembro con mayor número de moles gaseosos. Sin embargo, en nuestro caso el número de moles gaseosos es el mismo: 2 en los dos miembros, por lo cual si el volumen se duplica el equilibrio, y el número de moles de cada sustancia, no se modifica.

Además, al permanecer constante la temperatura tampoco cambia la constante de equilibrio K<sub>c</sub>.

Por todo lo anterior, la nueva concentración de HI en el equilibrio con V = 10 L, es:

$$[\text{HI}] = \frac{n(\text{HI})}{V} = \frac{3,0 - (2 \times 0,319)}{10} = 0,236 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} : \text{RESULTADO}$$

NOTA: Dada la nula variación de moles totales gaseosos, ya comentada, las constantes de equilibrio K<sub>p</sub> y K<sub>c</sub> son iguales, y por eso el enunciado no especifica a cuál de ellas se refiere el valor dado.

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n(g)} = K_c (RT)^0 = K_c = 0,0183 .$$

Una mezcla gaseosa constituida inicialmente por 3,5 moles de hidrógeno y 2,5 moles de yodo se calienta a 400 °C con lo que al alcanzar el equilibrio se obtienen 4,5 moles de HI, siendo el volumen del recipiente de reacción de 10 litros. Calcule:

- El valor de las constantes de equilibrio  $K_c$  y  $K_p$ .
- La concentración de los compuestos si el volumen se reduce a la mitad manteniendo constante la temperatura de 400 °C.

(Pruebas de acceso a la Universidad – Madrid, junio 1998)

### SOLUCIÓN.-

Tenemos:

Proceso:



Moles iniciales:

3,5	2,5	—
-----	-----	---

Cambio en moles (reacción):

-x	-x	2x
----	----	----

Moles en equilibrio:

3,5-x	2,5-x	2x
-------	-------	----

Como en el equilibrio tenemos 4,5 moles de  $HI(g)$ :

$$2x = 4,5; \quad x = 2,25 \text{ moles.}$$

Las constantes de equilibrio en función de las concentraciones:  $K_c$  y de las presiones parciales:  $K_p$  son, respectivamente, el cociente entre el producto de las concentraciones de los productos gaseosos o disueltos -para  $K_c$ ; presiones parciales de los productos gaseosos para  $K_p$ - (elevadas a sus respectivos coeficientes estíquiométricos) y el producto de las concentraciones de los reactivos gaseosos o disueltos -para  $K_c$ ; presiones parciales de los reactivos gaseosos para  $K_p$ - (elevadas a sus respectivos coeficientes estíquiométricos).

En nuestro caso:

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2] \cdot [I_2]} = \frac{\left(\frac{n(HI)}{V}\right)^2}{\frac{n(H_2)}{V} \cdot \frac{n(I_2)}{V}} = \frac{[n(HI)]^2}{[n(H_2)] \cdot [n(I_2)]} = \frac{(2x)^2}{(3,5-x)(2,5-x)}$$

$$K_c = \frac{(2 \cdot 2,25)^2}{(3,5 - 2,25) \cdot (2,5 - 2,25)} = 64,8 : \text{RESULTADO}$$

Con la ecuación de los gases ideales:

$$P = \frac{n}{V} RT = c RT$$

se obtiene la relación entre las constantes de equilibrio  $K_p$  y  $K_c$ :

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

siendo  $\Delta n(g)$  la variación en el número total de moles gaseosos; aquí:

$$K_p = K_c (RT)^{[2-(1+1)]} = K_c (RT)^0 = K_c = 64,8 : \text{RESULTADO}$$

Precisamente al no haber variación en el número total de moles gaseosos una variación del volumen no desplaza el equilibrio, de acuerdo con el Principio de Le Châtelier (observe que el volumen se simplifica en el cálculo de la constante de equilibrio  $K_c$  -la cual permanece invariable si la temperatura no se altera-).

Por consiguiente, las nuevas concentraciones en el equilibrio, para  $V' = 5L$ , son:

$$[H_2] = \frac{3,5 - 2,25}{5} = 0,25 \text{ mol} \cdot L^{-1}; [I_2] = \frac{2,5 - 2,25}{5} = 0,05 \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

$$[HI] = \frac{2 \cdot 2,25}{5} = 0,90 \text{ mol} \cdot L^{-1}; K_c = \frac{(0,90)^2}{0,25 \cdot 0,05} = 64,8$$

RESULTADO