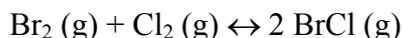


## TEMA 5: EL EQUILIBRIO EN LAS REACCIONES QUÍMICAS.

**5.1.-** Se introduce en un matraz de 2 litros una mezcla de 2 moles de  $\text{Cl}_2$  y 2 moles de  $\text{Br}_2$ . A cierta temperatura se produce la reacción



Cuando se establece el equilibrio se determina que se ha gastado el 9.8% del  $\text{Br}_2$ . Calcular la constante de equilibrio a esa temperatura.

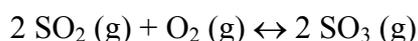
**5.2.-** El alcohol etílico y el ácido acético reaccionan según:



Se mezcla un mol de alcohol y un mol de ácido acético y se alcanza el equilibrio cuando se han formado  $2/3$  moles de éster y  $2/3$  moles de agua. Calcular:

- La constante de equilibrio.
- Los moles de cada compuesto en el equilibrio cuando se mezclan 1 mol de ácido acético y 5 moles de etanol.
- Los moles de cada compuesto en el equilibrio cuando se mezclan 1 mol de éster y 1 mol de agua.
- Los moles de cada compuesto en el equilibrio cuando se mezclan 1 mol de éster, 10 moles de agua y 1 mol de alcohol.

**5.3.-** La  $K_c$  para la reacción



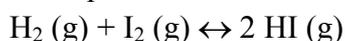
es 4.5 L/mol a  $600^\circ\text{C}$ . En una vasija de un litro se coloca una cantidad A de  $\text{SO}_3$ . La temperatura es de  $600^\circ\text{C}$ . Se deja alcanzar el equilibrio y se observa que la cantidad de  $\text{O}_2$  contenida en la vasija es de un mol. ¿Cuál es la cantidad A introducida en la vasija?

**5.4.-** A 700 K se tiene que  $K_p = K_c = 1.53$  para la reacción



Se calientan hasta 700 K 25.4 g de yodo y 0.25 g de hidrógeno en un matraz de 5 litros. ¿Cuáles son las concentraciones en el equilibrio expresadas en mol/L?

**5.5.-** Sabiendo que la constante del equilibrio



es  $K_p = (72/11)^2$  a una temperatura de  $440^\circ\text{C}$ , calcular la composición en el equilibrio si preparo las siguientes mezclas iniciales en un volumen de un litro:

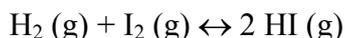
- Un mol de yodo y un mol de hidrógeno.
- Dos moles de yodo y un mol de hidrógeno.
- Un mol de yodo, un mol de hidrógeno y dos moles de HI.

**5.6.-** A 2000 K la constante de formación del NO a partir de sus elementos, según la ecuación



vale  $4 \cdot 10^{-4}$ . Si se determina que la presión del NO en el equilibrio es 0.2 atm y que la presión del  $\text{N}_2$  es igual a la del  $\text{O}_2$ , determinar las presiones en el equilibrio de los reaccionantes.

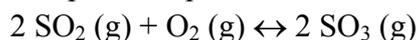
**5.7.-** En un recipiente de 4 litros en el que previamente se ha hecho el vacío, se introduce cierta cantidad de hidrógeno, de forma que la presión de este gas sea de 0.82 atm a 800 K. Seguidamente se introducen 0.2 moles de HI. El equilibrio que se establece es



A 800 K la constante  $K_p$  para este equilibrio vale 37.2. Calcular:

- La presión total en el equilibrio.
- El grado de disociación del HI.
- Las presiones parciales de los tres gases en el equilibrio.

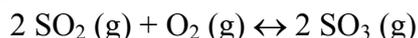
**5.8.-** A  $1000^\circ\text{C}$   $K_p = 31.18 \text{ atm}^{-1}$  para el equilibrio



Tenemos un recipiente de 10 litros que contiene solamente  $\text{SO}_3$ ,  $\text{SO}_2$  y  $\text{O}_2$  en equilibrio. Si la presión total en el recipiente es de 5.5 atm y hay 3.9 g de  $\text{O}_2$  en el equilibrio, ¿cuáles deben ser las presiones parciales del  $\text{SO}_2$  y  $\text{SO}_3$ ?

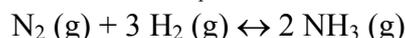
Dato:  $A_r (\text{O}) = 16$

**5.9.-** Una mezcla del 10% en volumen de  $\text{SO}_2$  y 90% de  $\text{O}_2$  se hace pasar a través de Pt en un aparato de contacto en el cual el 90% de  $\text{SO}_2$  se transforma en  $\text{SO}_3$  a  $575^\circ\text{C}$ . Calcúlese la constante de equilibrio de la reacción



si se expresan las concentraciones en presiones parciales y la presión total es de 1 atm.

**5.10.-** Una mezcla de nitrógeno e hidrógeno, en la relación volumétrica y molar de 1 a 3, se calienta a  $400^\circ\text{C}$  y se comprime a 50 atm. En la mezcla gaseosa en equilibrio existe un 15.11% de  $\text{NH}_3$ . Calcular la constante  $K_p$  si la ecuación de dicho proceso es:



**5.11.-** Una muestra que contiene 0.8 moles de  $\text{POCl}_3$  se introduce en un recipiente de 0.5 litros a una determinada temperatura. Cuando se alcanza el equilibrio en la reacción de disociación

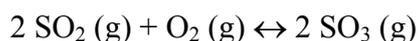


se determina que se ha disociado el 32.4%. Calcular la constante de equilibrio.

**5.12.-** A 27°C y 1 atm el N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> está disociado en un 20% en NO<sub>2</sub>. Calcular:

- Calcular K<sub>p</sub>
- El grado de disociación (en %) a 27°C y una presión total de 0.1 atm.
- El grado de disociación (en %) de una muestra de 69 g de N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> contenidos en un recipiente de 20 litros a 27°C.

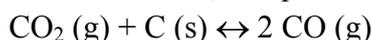
**5.13.-** Se quiere preparar SO<sub>3</sub> (g) a partir de una mezcla que contiene 2 moles de SO<sub>2</sub>, 1 mol de O<sub>2</sub> y 4 moles de N<sub>2</sub>. Sabiendo que a T = 800 K y P = 1 atm, la constante del equilibrio



es K<sub>x</sub> = 1.37·10<sup>3</sup>

- Calcular el grado de avance de la reacción al llegar al equilibrio.
- En ausencia de nitrógeno el rendimiento es de 0.893. ¿Cómo afectará la adición de una determinada cantidad de nitrógeno (gas inerte)?
- Obtener la composición de la mezcla en equilibrio en tanto por cien en volumen.

**5.14.-** A 1000°C y a la presión total de 30 atm, el equilibrio correspondiente al proceso



es tal que el 17% en volumen de los gases es de CO<sub>2</sub>. ¿Cuál sería el tanto por ciento de éste último si la presión fuera de 20 atm? ¿Están los resultados de acuerdo con el principio de Le Chatelier? Explícalo.

**5.15.-** K<sub>p</sub> es 0.05 atm<sup>2</sup> a 20°C para la reacción



Se introducen 0.06 moles de NH<sub>4</sub>SH (s) en un frasco de 2.4 litros a dicha temperatura.

- Calcular el porcentaje de sólido descompuesto en el equilibrio.
- Calcular el número de moles de NH<sub>3</sub> que hay que introducir en la vasija para reducir la descomposición del sólido al 1.1%.

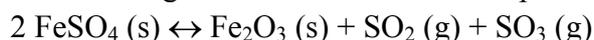
**5.16.-** En un recipiente que contiene un exceso de azufre se ha introducido CO hasta una presión de 2 atm. Cuando se alcanza el equilibrio, la presión total es de 1.03 atm.

- Calcular K<sub>p</sub> para el equilibrio



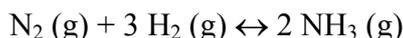
- Si a la misma temperatura se pasan dos moles de SO<sub>2</sub> sobre carbón en exceso, manteniendo la presión de equilibrio a 2 atm, calcular el peso de azufre en el equilibrio.

**5.17.-** El FeSO<sub>4</sub> experimenta la siguiente reacción de descomposición



A 929 K la presión total es 0.9 atm.

- Calcular K<sub>p</sub> a esta temperatura.
- Calcular la presión total que se obtendrá en el equilibrio si a esta temperatura se introduce FeSO<sub>4</sub> en exceso en un recipiente con una presión inicial de SO<sub>2</sub> de 0.6 atm.

**5.18.-** Considerar el equilibrio

En las tablas termodinámicas se encuentran los valores siguientes:

$$K_p^0 = 5.97 \cdot 10^5 \text{ y } \Delta H^0 = -22.04 \text{ kcal a } 298 \text{ K.}$$

- Calcular la constante de equilibrio a 1000 K suponiendo que  $\Delta C_p^0$  es muy pequeño entre 298 y 1000 K.
- Calcular la constante de equilibrio a 1000 K suponiendo que la variación de  $\Delta H^0$  con la temperatura viene dada por:  $\Delta H^0 = -19130 - 12.17 T + 4.38 \cdot 10^{-3} T^2 + 98000 T^{-1} \text{ cal.}$

**5.19.-** A 298 K,  $K_p$  tiene el valor de  $10^{-5}$  para el equilibrio

y  $\Delta S^0$  vale -10 cal/K ( $\Delta H^0$  y  $\Delta S^0$  no varían prácticamente con la temperatura). Se introducen 3 moles de  $\text{CO}_2$ , 2 moles de  $\text{H}_2$  y un mol de  $\text{CO}$  en un recipiente de 5 litros a 298 K. Calcular:

- $\Delta G^0$  y  $\Delta H^0$  a 298 K.
- La presión total y los moles de cada especie en el equilibrio.
- $K_p$  a 100°C.

**5.20.-** Para la reacción de descomposición del hidrógenocarbonato de sodio:

la presión total en el equilibrio con los dos sólidos presentes es de 1.648 atm a 110°C.

- Determinar la variación de energía libre estándar de la reacción.
- ¿Cuál es la composición de los sólidos en un recipiente de 5 litros si calentamos 100 g de  $\text{NaHCO}_3 (\text{s})$  hasta alcanzar el equilibrio a 130°C?

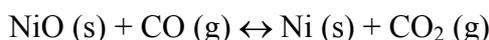
Datos:

$$\Delta H_f^0 (\text{NaHCO}_3, \text{s}) = -950.81 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_f^0 (\text{Na}_2\text{CO}_3, \text{s}) = -1130.68 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_f^0 (\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = -241.82 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_f^0 (\text{CO}_2, \text{g}) = -393.51 \text{ kJ/mol}$$

**5.21.-** Para la reacción

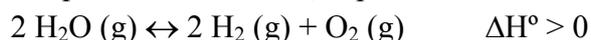
- Calcular el valor de  $K_p$  a 300°C a partir de los datos de entalpía y entropía a 25°C recogidos en la tabla adjunta. (NOTA: Suponer que dichas entalpías y entropías no cambian con la temperatura).
- En un recipiente a 754°C se introduce níquel y óxido de níquel en exceso junto a una cantidad indeterminada de  $\text{CO}_2$ . Sabiendo que  $K_p$  a 754°C vale 255.4 y que la presión total del sistema en el equilibrio es de 2.50 atm, calcular las presiones parciales del  $\text{CO}$  y del  $\text{CO}_2$  en el equilibrio así como la presión parcial inicial del  $\text{CO}_2$ .

Sustancia	NiO (s)	CO (g)	Ni (s)	CO <sub>2</sub> (g)
$\Delta H_f^0$ (kJ/mol)	-239.7	-110.52	0	-393.51
$S^0$ (J/mol K)	37.99	197.56	29.87	213.63

**5.22.-** Cuando se calienta el cloruro amónico (sólido) se descompone produciendo cloruro de hidrógeno y amoniaco en fase gas. La presión total en el equilibrio a 427°C vale 4560 mmHg y a 459°C vale 8360 mmHg. Calcular:

- El valor de la constante de equilibrio  $K_p$  a 427°C.
- La entalpía de la reacción de descomposición, considerándola independiente de la temperatura.
- La composición molar de los gases si en un recipiente de 1 L ponemos 3 g de cloruro de hidrógeno y 2 g de amoniaco a 427°C.

**5.23.-** Utilizando el principio de Le Châtelier, explicar cómo afectarán al equilibrio



las siguientes modificaciones:

- Aumento de la presión a temperatura constante.
  - Adición de hidrógeno a temperatura y volumen constantes.
  - Aumento de la temperatura a presión constante.
  - Disminución del volumen del recipiente a temperatura constante.
- 5.24.-** Predecir cómo se modificará el equilibrio  $\text{CaCO}_3 (\text{s}) \leftrightarrow \text{CO}_2 (\text{g}) + \text{CaO} (\text{s})$  si
- Adicionamos  $\text{CaO} (\text{s})$ .
  - Adicionamos un catalizador.
  - Extraemos  $\text{CO}_2 (\text{g})$  del recipiente, manteniendo el volumen constante.

**5.25.-** ¿Cómo afectan los cambios siguientes al valor de la constante de equilibrio  $K_p^\circ$  de una reacción exotérmica?

- Adición de un catalizador.
- Extracción de un reactivo.
- Disminución del volumen.
- Disminución de la temperatura.

**5.26.-** ¿Verdadero o falso? Razonar la respuesta: a) Si  $\Delta G^\circ = 0$  para una reacción dada, ésta se encontrará en equilibrio.

## SOLUCIONES DE LOS PROBLEMAS NUMÉRICOS

**5.1.-**  $K_c = K_p = 0.0472$

**5.2.-** a)  $K_c = 4$

b)  $n(\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5) = n(\text{H}_2\text{O}) = 0.945$  moles,  $n(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0.055$  moles,  
 $n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 4.055$  moles;

c)  $n(\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5) = n(\text{H}_2\text{O}) = 2/3$  moles,  
 $n(\text{CH}_3\text{COOH}) = n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 1/3$  moles;

d)  $n(\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5) = 0.404$  moles,  $n(\text{H}_2\text{O}) = 9.404$  moles,  
 $n(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0.596$  moles,  $n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 1.596$  moles.

5.3.- 6.24 moles.

5.4.-  $[\text{HI}] = 1.28 \cdot 10^{-2}$  M,  $[\text{H}_2] = 1.86 \cdot 10^{-2}$  M,  $[\text{I}_2] = 1.36 \cdot 10^{-2}$  M.

5.5.- a)  $n_{\text{I}_2} = n_{\text{H}_2} = 0.234$  moles,  $n_{\text{HI}} = 1.532$  moles

b)  $n_{\text{I}_2} = 1.074$  moles,  $n_{\text{H}_2} = 0.074$  moles,  $n_{\text{HI}} = 1.851$  moles

c)  $n_{\text{I}_2} = n_{\text{H}_2} = 0.468$  moles,  $n_{\text{HI}} = 3.064$  moles

5.6.-  $P_{\text{N}_2} = P_{\text{O}_2} = 10$  atm.

5.7.- a)  $P_{\text{T}} = 4.10$  atm; b) 12.9%; c)  $P_{\text{H}_2} = 1.03$  atm,  $P_{\text{I}_2} = 0.212$  atm,  $P_{\text{HI}} = 2.855$  atm.

5.8.-  $P_{\text{SO}_3} = 3.65$  atm,  $P_{\text{SO}_2} = 0.58$  atm.

5.9.-  $K_{\text{p}} = 90.5 \text{ atm}^{-1}$

5.10.-  $K_{\text{p}} = 1.67 \cdot 10^{-4} \text{ atm}^{-2}$

5.11.-  $K_{\text{c}} = 0.25 \text{ mol/L}$

5.12.- a)  $K_{\text{p}} = 0.167$  atm; b) 54.3%; c) 19.1%

5.13.- a) 85.2%; b) el equilibrio no se desplaza; c) 27.7%  $\text{SO}_3$ , 4.8%  $\text{SO}_2$ , 2.4%  $\text{O}_2$ ,  
65.1%  $\text{N}_2$ .

5.14.- 12.6%; sí.

5.15.- a) 37.2%; b)  $n_{\text{NH}_3} = 0.755$  moles.

5.16.- a)  $K_{\text{p}} = 269.4 \text{ atm}^{-1}$ ; b) 1.376 g de S

5.17.- a)  $K_{\text{p}} = 0.2025 \text{ atm}^2$ ; b)  $P_{\text{T}} = 1.08$  atm.

5.18.- a)  $K_{\text{p}}^{\circ} = 2.68 \cdot 10^{-6}$ ; b)  $K_{\text{p}}^{\circ} = 3.08 \cdot 10^{-7}$

5.19.- a) 6.82 kcal/mol, 3.84 kcal/mol

b)  $P_{\text{T}} = 29.32$  atm,  $n_{\text{H}_2\text{O}} = 6 \cdot 10^{-5}$  moles,  $n_{\text{CO}} = 1$  mol,  $n_{\text{CO}_2} = 3$  moles,  
 $n_{\text{H}_2} = 2$  moles

c)  $K_{373} = 3.68 \cdot 10^{-5}$

5.20.- a) 1.19 kJ/mol; b) 48.92 % de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 51.08% de  $\text{NaHCO}_3$

5.21.- a)  $K_{\text{p}} = 2.3 \cdot 10^4$ ; b)  $P_{\text{CO}_2}(\text{inic}) = 2.5$  atm,  $P_{\text{CO}_2} = 2.49$  atm,  $P_{\text{CO}} = 9.75 \cdot 10^{-3}$  atm

5.22.- a)  $K_{\text{p}} = 9 \text{ atm}^2$ ; b)  $\Delta H^{\circ} = 161.4$  kJ/mol; c)  $x_{\text{HCl}} = 0.34$ ,  $x_{\text{NH}_3} = 0.66$