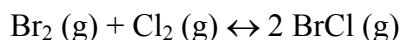


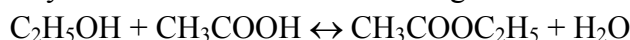
TEMA 5: EL EQUILIBRIO EN LAS REACCIONES QUÍMICAS.

5.1.- Se introduce en un matraz de 2 litros una mezcla de 2 moles de Cl_2 y 2 moles de Br_2 . A cierta temperatura se produce la reacción



Cuando se establece el equilibrio se determina que se ha gastado el 9.8% del Br_2 . Calcular la constante de equilibrio a esa temperatura.

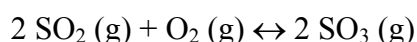
5.2.- El alcohol etílico y el ácido acético reaccionan según:



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:

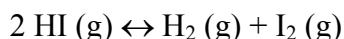
- La constante de equilibrio.
- Los moles de cada compuesto en el equilibrio cuando se mezclan 1 mol de ácido acético y 5 moles de etanol.
- Los moles de cada compuesto en el equilibrio cuando se mezclan 1 mol de éster y 1 mol de agua.
- Los moles de cada compuesto en el equilibrio cuando se mezclan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

5.3.- La K_c para la reacción



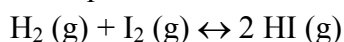
es 4.5 L/mol a 600°C . En una vasija de un litro se coloca una cantidad A de SO_3 . La temperatura es de 600°C . Se deja alcanzar el equilibrio y se observa que la cantidad de O_2 contenida en la vasija es de un mol. ¿Cuál es la cantidad A introducida en la vasija?

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?

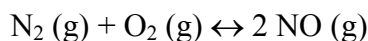
5.5.- Sabiendo que la constante del equilibrio



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

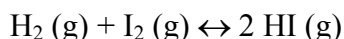
- Un mol de yodo y un mol de hidrógeno.
- Dos moles de yodo y un mol de hidrógeno.
- Un mol de yodo, un mol de hidrógeno y dos moles de HI.

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 N_2 es igual a la del O_2 , determinar las presiones en el equilibrio de los reaccionantes.

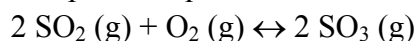
5.7.- En un recipiente de 4 litros en el que previamente se ha hecho el vacío, se introduce cierta cantidad de hidrógeno, de forma que la presión de este gas sea de 0.82 atm a 800 K. Seguidamente se introducen 0.2 moles de HI. El equilibrio que se establece es



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.

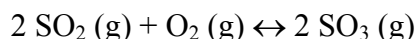
5.8.- A 1000°C $K_p = 31.18 \text{ atm}^{-1}$ para el equilibrio



Tenemos un recipiente de 10 litros que contiene solamente SO_3 , SO_2 y O_2 en equilibrio. Si la presión total en el recipiente es de 5.5 atm y hay 3.9 g de O_2 en el equilibrio, ¿cuáles deben ser las presiones parciales del SO_2 y SO_3 ?

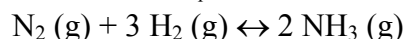
Dato: $A_r (\text{O}) = 16$

5.9.- Una mezcla del 10% en volumen de SO_2 y 90% de O_2 se hace pasar a través de Pt en un aparato de contacto en el cual el 90% de SO_2 se transforma en SO_3 a 575°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°C y se comprime a 50 atm. En la mezcla gaseosa en equilibrio existe un 15.11% de NH_3 . Calcular la constante K_p si la ecuación de dicho proceso es:



5.11.- Una muestra que contiene 0.8 moles de 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

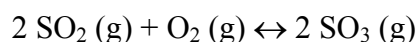


se determina que se ha disociado el 32.4%. Calcular la constante de equilibrio.

5.12.- A 27°C y 1 atm el N₂O₄ está disociado en un 20% en NO₂. Calcular:

- Calcular K_p
- 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 N₂O₄ contenidos en un recipiente de 20 litros a 27°C.

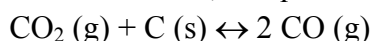
5.13.- Se quiere preparar SO₃ (g) a partir de una mezcla que contiene 2 moles de SO₂, 1 mol de O₂ y 4 moles de N₂. Sabiendo que a T = 800 K y P = 1 atm, la constante del equilibrio



es K_x = 1.37·10³

- 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 CO₂. ¿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_p es 0.05 atm² a 20°C para la reacción



Se introducen 0.06 moles de NH₄SH (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 NH₃ que hay que introducir en la vasija para reducir la descomposición del sólido al 1.1%.

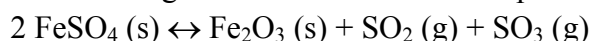
5.16.- En un recipiente que contiene un exceso de azufre se ha introducido CO hasta una presión de 2 atm. Cuando se alcanza el equilibrio, la presión total es de 1.03 atm.

- Calcular K_p para el equilibrio



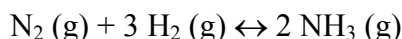
- Si a la misma temperatura se pasan dos moles de SO₂ sobre carbón en exceso, manteniendo la presión de equilibrio a 2 atm, calcular el peso de azufre en el equilibrio.

5.17.- El FeSO₄ experimenta la siguiente reacción de descomposición



A 929 K la presión total es 0.9 atm.

- Calcular K_p a esta temperatura.
- Calcular la presión total que se obtendrá en el equilibrio si a esta temperatura se introduce FeSO₄ en exceso en un recipiente con una presión inicial de SO₂ de 0.6 atm.

5.18.- Considerar el equilibrio

En las tablas termodinámicas se encuentran los valores siguientes:

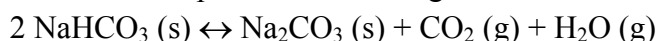
$$K_p^0 = 5.97 \cdot 10^5 \text{ y } \Delta H^0 = -22.04 \text{ kcal a } 298 \text{ K.}$$

- Calcular la constante de equilibrio a 1000 K suponiendo que ΔC_p^0 es muy pequeño entre 298 y 1000 K.
- Calcular la constante de equilibrio a 1000 K suponiendo que la variación de ΔH^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 ΔS^0 vale -10 cal/K (ΔH^0 y ΔS^0 no varían prácticamente con la temperatura). Se introducen 3 moles de CO_2 , 2 moles de H_2 y un mol de CO en un recipiente de 5 litros a 298 K. Calcular:

- ΔG^0 y ΔH^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?

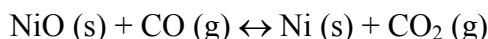
Datos:

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

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

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

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

5.21.- Para la reacción

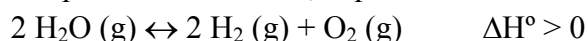
- Calcular el valor de K_p a 300°C a partir de los datos de entalpía y entropía a 25°C recogidos en la tabla adjunta. (NOTA: Suponer que dichas entalpías y entropías no cambian con la temperatura).
- En un recipiente a 754°C se introduce níquel y óxido de níquel en exceso junto a una cantidad indeterminada de 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 CO y del CO_2 en el equilibrio así como la presión parcial inicial del CO_2 .

Sustancia	NiO (s)	CO (g)	Ni (s)	CO ₂ (g)
ΔH_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 CaO (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° 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.- $K_{\text{p}} = 90.5$ atm⁻¹

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

5.11.- $K_{\text{c}} = 0.25$ 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% SO_3 , 4.8% SO_2 , 2.4% O_2 ,
65.1% N_2 .

5.14.- 12.6%; sí.

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

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

5.17.- a) $K_{\text{p}} = 0.2025$ atm²; 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 Na_2CO_3 , 51.08% de NaHCO_3

5.21.- a) $K_{\text{p}} = 2.3 \cdot 10^4$; b) P_{CO_2} (inic) = 2.5 atm, $P_{\text{CO}_2} = 2.49$ atm, $P_{\text{CO}} = 9.75 \cdot 10^{-3}$ atm

5.22.- a) $K_{\text{p}} = 9$ atm²; b) $\Delta H^{\circ} = 161.4$ kJ/mol; c) $x_{\text{HCl}} = 0.34$, $x_{\text{NH}_3} = 0.66$