

1.- Dado el siguiente sistema en equilibrio:



- Explique tres formas de favorecer la formación de $\text{SO}_3(\text{g})$.
- Deduzca la relación entre las constantes K_c y K_p , para esta reacción.

2.- A 1000 K se establece el siguiente equilibrio: $\text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{I}(\text{g})$

Sabiendo que cuando la concentración inicial de I_2 es 0,02 M, su grado de disociación es 2,14 %, calcule:

- El valor de K_c a esa temperatura.
- El grado de disociación del I_2 , cuando su concentración inicial es $5 \cdot 10^{-4}$ M.

3.- El etano, en presencia de un catalizador, se transforma en eteno e hidrógeno, estableciéndose el siguiente equilibrio:



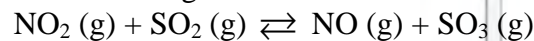
A 900 K, la constante de equilibrio K_p es $5,1 \cdot 10^{-2}$. A la presión total de 1 atm, calcule:

- El grado de disociación del etano.
- La presión parcial del hidrógeno.

4.- La ecuación de velocidad: $v = k \cdot [\text{A}]^2 \cdot [\text{B}]$, corresponde a la reacción: $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C}$

- Indique si la constante k es independiente de la temperatura.
- Razone si la reacción es de primer orden con respecto de A y de primer orden con respecto de B, pero de segundo orden para el conjunto de la reacción.

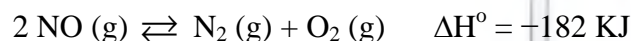
5.- El NO_2 y el SO_2 reaccionan según la ecuación:



Una vez alcanzado el equilibrio, la composición de la mezcla contenida en un recipiente de 1 litro de capacidad es: 0,6 moles de SO_3 , 0,4 moles de NO , 0,1 moles de NO_2 y 0,8 moles de SO_2 . Calcule:

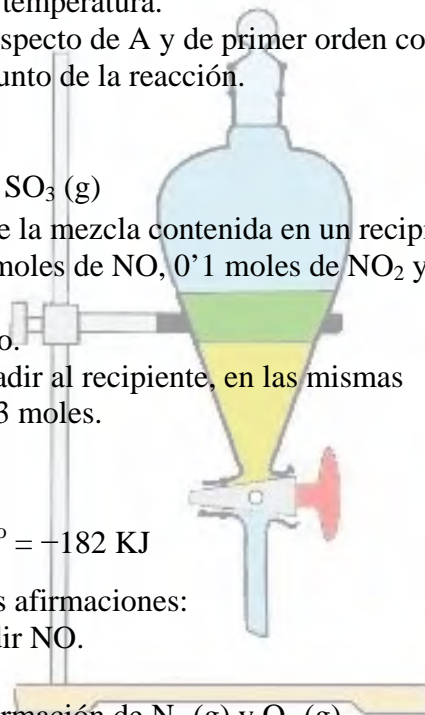
- El valor de K_p , en esas condiciones de equilibrio.
- La cantidad en moles de NO que habría que añadir al recipiente, en las mismas condiciones, para que la cantidad de NO_2 fuera 0,3 moles.

6.- Considérese el siguiente sistema en equilibrio:



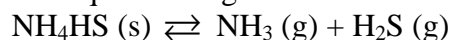
Justifique la veracidad o falsedad de las siguientes afirmaciones:

- La constante de equilibrio, K_c , aumenta al añadir NO .
- K_c aumenta con la temperatura.
- Una disminución de temperatura favorece la formación de $\text{N}_2(\text{g})$ y $\text{O}_2(\text{g})$.



EQUILIBRIO QUÍMICO QCA 05 ANDALUCÍA

7.- A 298 K se establece el equilibrio siguiente:



Sabiendo que la capacidad del recipiente es 100 litros y que a esa temperatura $K_p = 0,108$, calcule:

- La presión total ejercida por la mezcla gaseosa, una vez alcanzado el equilibrio.
 - La cantidad de sólido que quedará sin reaccionar si la cantidad inicial de hidrogenosulfuro de amonio es 102 g.
- Datos: $R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$. Masas atómicas: H = 1; S = 32; N = 14.

8.- En la siguiente tabla se presentan los valores de la constante de equilibrio y la temperatura, para la síntesis del amoníaco: $\text{N}_2 \text{ (g)} + 3 \text{H}_2 \text{ (g)} \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3 \text{ (g)}$

Temp. (°C)	25	200	300	400	500
K_c	$6,0\cdot 10^5$	0,65	$1,1\cdot 10^{-2}$	$6,2\cdot 10^{-4}$	$7,4\cdot 10^{-5}$

Justifique si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas:

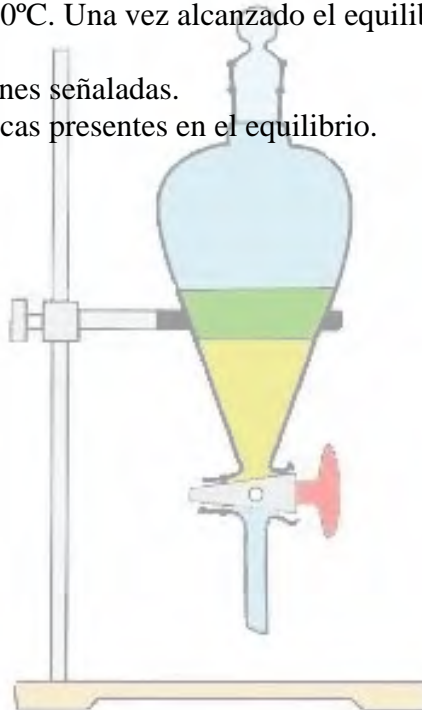
- La reacción directa es endotérmica.
- Un aumento de la presión favorece la obtención de amoníaco.

9.- Cuando se calienta el pentacloruro de fósforo se disocia según:

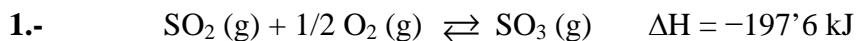


A 250°C, la constante K_p es igual a 1,79. Un recipiente de 1,00 dm³, que contiene inicialmente 0,01 mol de PCl_5 se calienta hasta 250°C. Una vez alcanzado el equilibrio, calcule:

- El grado de disociación del PCl_5 en las condiciones señaladas.
 - Las concentraciones de todas las especies químicas presentes en el equilibrio.
- Datos: $R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$.



EQUILIBRIO QUÍMICO QCA 05 ANDALUCÍA



a) Actuando sobre la concentración, encontramos la primera forma de favorecer la formación de SO_3 , retirando este producto del reactor. Al disminuir su concentración el equilibrio se desplaza hacia la derecha.

Actuando sobre la presión, encontramos la segunda manera de favorecer la formación de SO_3 , si aumentamos la presión en el reactor el equilibrio se desplaza hacia donde halla menor número de moles para contrarrestar dicho aumento, es decir, hacia la derecha.

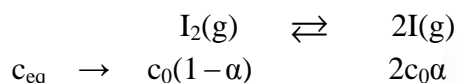
Actuando sobre la temperatura, encontramos la tercera forma de favorecer la formación de SO_3 , como la reacción es exotérmica (desprende calor) al enfriar, el equilibrio se desplaza hacia la derecha.

b) la variación de moles en esta reacción es $\Delta n = 1 - 1,5 = -0,5 = -\frac{1}{2}$

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n} = K_c (RT)^{-\frac{1}{2}} = \frac{K_c}{\sqrt{RT}}$$

2.- $T = 1000 \text{ K} \quad c_0(\text{I}_2) = 0,02 \text{ M} \quad \alpha = 0,0214$

a) Usando el concepto de grado de disociación podemos formular las concentraciones de cada especie en el equilibrio de la siguiente manera

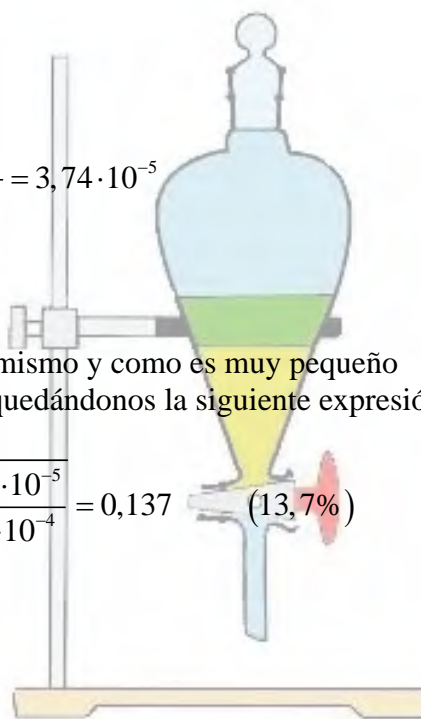


$$K_c = \frac{[\text{I}(\text{g})]^2}{[\text{I}_2(\text{g})]} = \frac{4c_0^2\alpha^2}{c_0(1-\alpha)} = \frac{4c_0\alpha^2}{1-\alpha} = 3,74 \cdot 10^{-5}$$

b) $c_0 = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$

Como la temperatura no cambia el valor de K_c es el mismo y como es muy pequeño podemos despreciar α frente al 1 en el denominador quedándonos la siguiente expresión

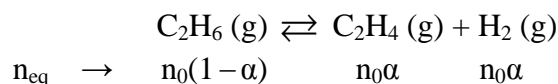
$$K_c = 4c_0\alpha^2 \quad \text{despejando} \quad \alpha = \sqrt{\frac{K_c}{4c_0}} = \sqrt{\frac{3,74 \cdot 10^{-5}}{4 \cdot 5 \cdot 10^{-4}}} = 0,137 \quad (13,7\%)$$



EQUILIBRIO QUÍMICO QCA 05 ANDALUCÍA

3.- $T = 900 \text{ K}$ $K_p = 5,1 \cdot 10^{-2}$ $P_T = 1 \text{ atm}$

a) Usando el concepto de grado de disociación y llamando n_0 al número de moles iniciales de etano, podemos formular los moles de cada especie en el equilibrio de la siguiente manera



el número total de moles en el equilibrio $n_T(\text{eq}) = n_0(1-\alpha) + n_0\alpha + n_0\alpha = n_0(1+\alpha)$
formulamos la ecuación de los gases en el equilibrio

$$P_T = \frac{n_T}{V} RT = \frac{n_0(1+\alpha)}{V} RT \quad \text{como} \quad c_0 = \frac{n_0}{V}$$

nos queda $P_T = c_0(1+\alpha)RT$ (1)

formulamos la ecuación de K_p

$$K_p = \frac{P_{\text{C}_2\text{H}_4} \cdot P_{\text{H}_2}}{P_{\text{C}_2\text{H}_6}} = \frac{\left(\frac{n_0\alpha}{V} RT\right)^2}{\frac{n_0(1-\alpha)}{V} RT} = \frac{c_0^2 \alpha^2 R^2 T^2}{c_0(1-\alpha)RT} = \frac{c_0 \alpha^2 RT}{1-\alpha} \quad (2)$$

si dividimos miembro a miembro la ecuación (2) por la (1) nos queda

$$\frac{K_p}{P_T} = \frac{c_0 \alpha^2 RT}{c_0(1+\alpha)(1-\alpha)RT} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2} \quad \text{sustituyendo} \quad 5,1 \cdot 10^{-2} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2}$$

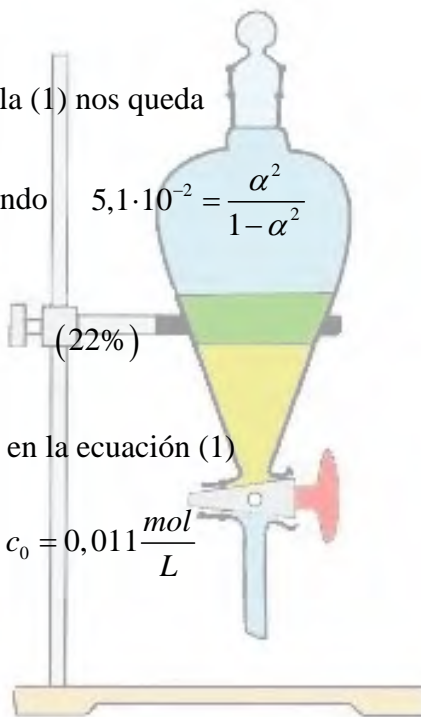
despejamos $\alpha = \sqrt{\frac{5,1 \cdot 10^{-2}}{1+5,1 \cdot 10^{-2}}} = 0,22$ (22%)

b) Calculamos primero c_0 sustituyendo el valor de α en la ecuación (1)

$$1 = c_0(1+0,22) \cdot 0,082 \cdot 900 \quad \text{despejando} \quad c_0 = 0,011 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

calculamos la presión parcial del hidrógeno

$$P_{\text{H}_2} = \frac{n_0\alpha}{V} RT = c_0 \alpha RT = 0,011 \cdot 0,22 \cdot 0,082 \cdot 900 = 0,18 \text{ atm}$$



EQUILIBRIO QUÍMICO QCA 05 ANDALUCÍA



a) La constante k depende entre otros factores de la temperatura, pero no de las concentraciones. Esto significa que dicha constante no es independiente de la temperatura.

Arrhenius demostró que la dependencia de la constante cinética con la temperatura de muchas reacciones viene dada por la siguiente ecuación

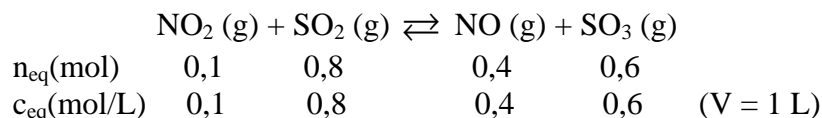
$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

donde A y E_a (energía de activación) son constantes características de cada reacción química.

b) Los exponentes a los que están elevadas las concentraciones en la ecuación cinética reciben el nombre de órdenes parciales de reacción. La suma de todos ellos se denomina orden total de reacción, por lo tanto, la reacción es de segundo orden con respecto a A, de primer orden con respecto a B y de tercer orden para el conjunto de la reacción.

5.-

a) Las concentraciones de cada especie en el equilibrio son

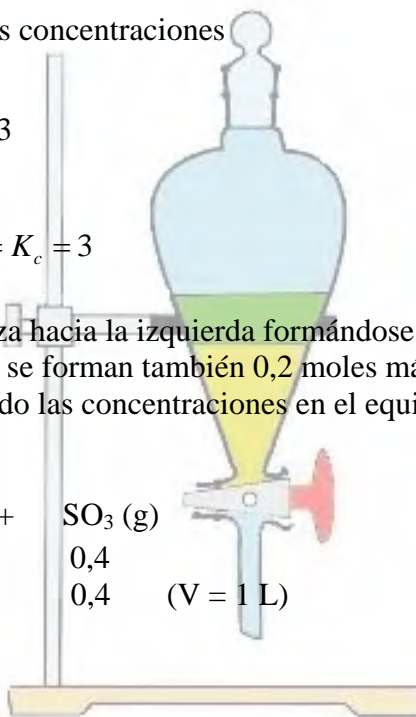
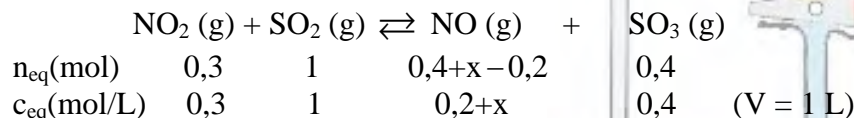


calculamos la constante de equilibrio en función de las concentraciones

$$K_c = \frac{[\text{NO}] \cdot [\text{SO}_3]}{[\text{NO}_2] \cdot [\text{SO}_2]} = \frac{0,4 \cdot 0,6}{0,1 \cdot 0,8} = 3$$

como $K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta n}$ y como $\Delta n = 0$ $K_p = K_c = 3$

b) Si añadimos x moles de NO la reacción se desplaza hacia la izquierda formándose 0,2 mol más de NO_2 (hasta 0,3 mol de NO_2), por lo tanto, se forman también 0,2 moles más de SO_2 y desaparecen 0,2 moles de NO y de SO_3 quedando las concentraciones en el equilibrio de la siguiente manera



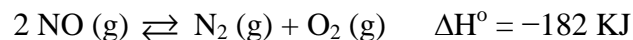
EQUILIBRIO QUÍMICO QCA 05 ANDALUCÍA

5.-

b) (continuación) sustituimos en la ecuación de la constante de equilibrio K_c

$$3 = \frac{(0,2+x) \cdot 0,4}{0,3 \cdot 1} \quad \text{despejando} \quad x = 2,05 \text{ mol}$$

6.-



a) Esta afirmación es falsa, la constante de equilibrio no depende de las concentraciones.

b) El valor de la constante de equilibrio viene dado por la expresión

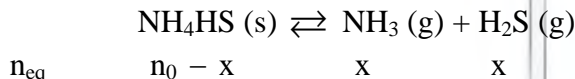
$$K_c = \frac{[\text{N}_2] \cdot [\text{O}_2]}{[\text{NO}]^2}$$

como es una reacción exotérmica, al aumentar la temperatura el equilibrio se desplaza hacia donde absorbe calor, es decir, hacia la izquierda aumentando la concentración de NO y disminuyendo las de N_2 y O_2 haciendo que el valor de K_c disminuya. La afirmación es falsa.

c) Al contrario que en el apartado anterior, una disminución de temperatura hace desplazarse al equilibrio hacia la derecha, favoreciendo la formación de N_2 y O_2 por lo tanto la afirmación es verdadera.

7.-

a) Si llamamos x al número de moles de NH_4HS que se descomponen, podemos formular el número de moles de cada especie en el equilibrio de la siguiente manera

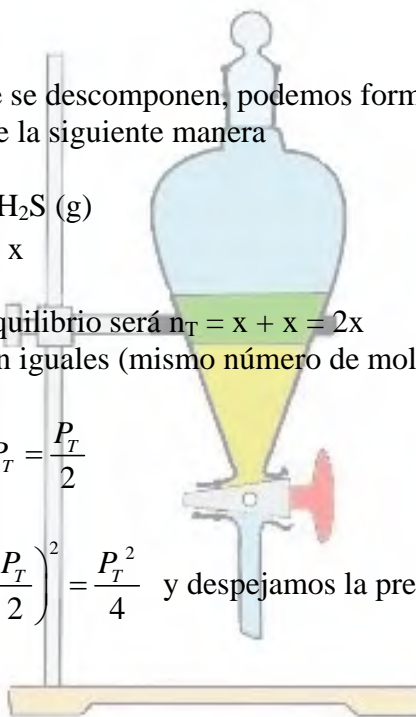


el número total de moles de especies gaseosas en el equilibrio será $n_T = x + x = 2x$
calculamos las presiones parciales de cada gas que son iguales (mismo número de moles)

$$P_{\text{H}_2\text{S}} = P_{\text{NH}_3} = X_{\text{NH}_3} \cdot P_T = \frac{x}{2x} \cdot P_T = \frac{P_T}{2}$$

formulamos la expresión de K_p $K_p = P_{\text{NH}_3} \cdot P_{\text{H}_2\text{S}} = \left(\frac{P_T}{2}\right)^2 = \frac{P_T^2}{4}$ y despejamos la presión

$$\text{total} \quad P_T = \sqrt{4K_p} = 2\sqrt{0,108} = 0,657 \text{ atm}$$



EQUILIBRIO QUÍMICO QCA 05 ANDALUCÍA

7.-

b) Calculamos el número inicial de moles de hidrogenosulfuro de amonio

$Mm(\text{NH}_4\text{HS}) = 51 \text{ g/mol}$

$$n_0 = \frac{m_0}{Mm} = \frac{102 \text{ g}}{51 \text{ g/mol}} = 2 \text{ mol}$$

aplicamos la ecuación de los gases perfectos para calcular x (número de moles de NH_4HS que han reaccionado)

$$P_T \cdot V = n_T \cdot R \cdot T \quad P_T \cdot V = 2x \cdot R \cdot T \quad \text{despejamos } x \text{ y sustituimos}$$

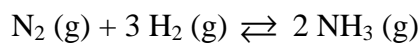
$$x = \frac{P_T \cdot V}{2 \cdot R \cdot T} = \frac{0,657 \text{ atm} \cdot 100 \text{ L}}{2 \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} / \text{K} \cdot \text{mol} \cdot 298 \text{ K}} = 1,34 \text{ mol}$$

el número de moles de NH_4HS que quedará sin reaccionar será la diferencia

$$n = 2 \text{ mol} - 1,34 \text{ mol} = 0,66 \text{ mol} \quad \text{lo pasamos a gramos}$$

$$m = n \cdot Mm = 0,66 \text{ mol} \cdot 51 \text{ g/mol} = 33,66 \text{ g}$$

8.-



a) La expresión de la constante de equilibrio para este proceso es

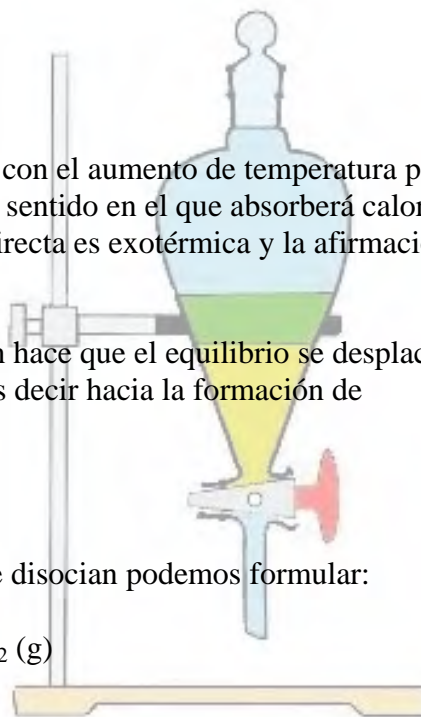
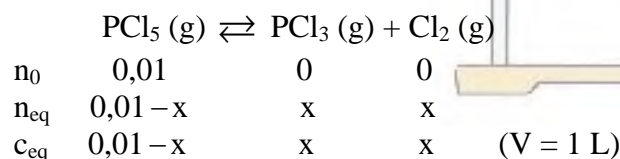
$$K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2] \cdot [\text{H}_2]^3}$$

como vemos en la tabla del enunciado, K_c disminuye con el aumento de temperatura para lo cual el equilibrio ha de desplazarse hacia la izquierda sentido en el que absorberá calor, por lo tanto hacia la derecha liberará calor. La reacción directa es exotérmica y la afirmación es falsa.

b) En los equilibrios gaseosos el aumento de presión hace que el equilibrio se desplace en el sentido en el que disminuye el número de moles, es decir hacia la formación de amoníaco. La afirmación es verdadera.

9.- $T = 523 \text{ K} \quad K_p = 1,79 \quad V = 1 \text{ L}$

a) Si llamamos x al número de moles de PCl_5 que se disocian podemos formular:



EQUILIBRIO QUÍMICO QCA 05 ANDALUCÍA

9.-

a) (continuación) calculamos las presión parcial de cada gas en el equilibrio

$$P_{PCl_3} = P_{Cl_2} = \frac{n_{Cl_2} \cdot R \cdot T}{V} = \frac{x \cdot R \cdot T}{V}$$

$$P_{PCl_5} = \frac{n_{PCl_5} \cdot R \cdot T}{V} = \frac{(0,01 - x) \cdot R \cdot T}{V}$$

sustituimos en la expresión de la constante de equilibrio K_p

$$K_p = \frac{P_{PCl_3} \cdot P_{PCl_2}}{P_{PCl_5}} = \frac{x^2}{0,01 - x} \cdot \frac{R \cdot T}{V}$$

sustituimos los datos del ejercicio y resolvemos la ecuación

$$1,79 = \frac{x^2}{0,01 - x} \cdot \frac{0,082 \cdot 523}{1} \quad x = 0,008 \text{ mol}$$

el grado de disociación del PCl_5 es la fracción de mol que se disocia

$$\alpha = \frac{0,008 \text{ mol}}{0,01 \text{ mol}} = 0,8 \quad (80\%)$$

b)

$$[PCl_5]_{eq} = 0,01 - x = 0,002 \frac{\text{mol}}{L}$$

$$[PCl_3]_{eq} = [Cl_2]_{eq} = x = 0,008 \frac{\text{mol}}{L}$$

