

**A. Las constantes de equilibrio son función de:**

- a. De la temperatura
- A 327°C la  $K_c = 77$
- b. De la reacción
- A 327°C la  $K_c = 77$  para el proceso:  $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$ , hallar la  $K_c$  a esa misma temperatura, para:  $2NH_3(g) \rightleftharpoons N_2(g) + 3H_2(g)$
- c. De los coeficientes estequiométricos
- A 327°C la  $K_c = 77$  para el proceso:  $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$ , hallar la  $K_c$  a esa misma temperatura, para:  $\frac{1}{2} N_2(g) + \frac{3}{2} H_2(g) \rightleftharpoons NH_3(g)$
- A 634K la reacción  $2 H_2S(g) \rightleftharpoons 2 H_2(g) + S_2(g)$  alcanza el equilibrio cuando hay 1 mol de  $H_2S$ ; 0,2 moles de  $H_2$  y 0,8 moles de  $S_2$  en un reactor de 2 litros. Hallar a)  $K_c$  a 634K. b) A la misma temperatura y en un reactor igual, hay 0,1 moles de  $H_2$  y 0,4 moles de  $S_2$ , en equilibrio con  $H_2S$  ¿Cuántas moles de  $H_2S$  habrá en la mezcla?  
Sol: 0,016 mol/l 0,3535 moles

**B. La constante de equilibrio en función de las presiones ¿Qué relación tiene con la  $K_c$ ?**

- A 327°C la  $K_c = 77$  para el proceso:  $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$ , hallar la  $K_p$  a esa misma temperatura.
- Un matraz contiene una mezcla de  $N_2$ ,  $H_2$  y  $NH_3$  en equilibrio a la presión total de 2,8 atm, la presión parcial del  $H_2$  es 0,4 atm y la del  $N_2$ , 0,8 atm. Calcula  $K_p$  para la reacción en fase gaseosa:  $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$  a la temperatura de la mezcla.
- La siguiente mezcla es un sistema en equilibrio: 3,6 moles de hidrógeno, 13,5 moles de nitrógeno y 1 mol de amoníaco a una presión total de 2 atm y a una temperatura de 25 °C. Se pide: a) la presión parcial de cada gas; b)  $K_c$  y  $K_p$  para la reacción  $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$  a 25 °C.  
Sol: 0,11 atm 1,492 atm 0,3978 atm b) 0,13; 77,62

**C. ¿Qué interpretamos con las constantes?**

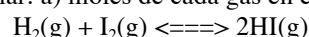
- La constante de equilibrio para:  $Cl_2(g) + CO(g) \rightleftharpoons COCl_2(g)$  es  $K_c = 5$  a cierta temperatura. Se tienen las siguientes mezclas en respectivos recipientes, todos de un litro:

a)	b)	c)
5 mol de $Cl_2$	2 mol de $Cl_2$	1 mol de $Cl_2$
2 mol de CO	2 mol de CO	1 mol de CO
20 mol $COCl_2$	20 mol $COCl_2$	6 mol $COCl_2$

¿Está cada uno de estos sistemas en equilibrio? Si no, ¿en qué sentido evolucionarán?

**D. ¿Y si los datos son la composición inicial (expresada en gramos, mol o M) del recipiente y alguna de las del equilibrio y me piden calcular los valores de las constantes?**

1. Se colocan en un recipiente de volumen V, 46 g de yodo y 1 g de hidrógeno a 450 °C, la mezcla en equilibrio contiene 1,9 g de yodo. Hallar: a) moles de cada gas en el equilibrio; b)  $K_c$  para el equilibrio



Datos: Masas atómicas I=127 H=1

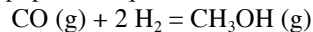
Sol: a) 0,00748 moles, 0,326 moles, 0,347 moles b) 49,152

2. A 270°C se mezclan 1 mol de  $N_2$  y 3 moles de  $H_2$ , al llegar al equilibrio, se han formado 0,4 moles de  $NH_3$ , y la presión es de 10 atm. Hallar: a) los moles de cada gas y la presión parcial de cada gas, en el equilibrio. b)  $K_p$  para la reacción  $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$  a 270°C

Datos: R= 0,082 atm.l/K.mol

Sol: a) 0,8 moles, 2,4 moles, 0,4 moles, 2,22 atm, 6,66 atm, 1,11 atm. b)  $1,88 \cdot 10^{-3}$

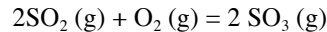
3. Cuando se encierran 1,36 mol/L de  $H_2$  y 0,78 mol/L de CO en un recipiente, a  $160^\circ C$ , se establece el equilibrio de formación del metanol en fase gaseosa. La concentración de  $H_2$  en el equilibrio vale 0,12 moles/l. Calcule los valores de  $K_c$  y  $K_p$  para el equilibrio:



Datos:  $R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{l}/\text{K}\cdot\text{mol}$

(Sol.:  $K_c = 269,1$ ;  $K_p = 0,21$ )

4. En un recipiente de un litro se introducen 0,02 moles de dióxido de azufre y 0,01 moles de oxígeno. Cuando se alcanza el equilibrio a 900 K, se forman 0,0148 moles de trióxido de azufre.



Calcula: a) La constante de equilibrio  $K_p$  b) Los moles de dióxido y de trióxido de azufre en el equilibrio. (Sol.: a) 42,2; b)  $5,2 \cdot 10^{-3}$  y 0,0148).

Datos:  $R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{l}/\text{K}\cdot\text{mol}$

5. En un recipiente de 10 litros se introducen 2 mol de compuesto A y 1 mol de compuesto B. Se calienta a  $300^\circ C$  y al cabo del tiempo se establece el siguiente equilibrio:  $A(g) + 3 B(g) = 2 C(g)$  Sabiendo que en el equilibrio el número de moles de B es igual que de C.

Calcule:

a) Los moles de cada componente en el equilibrio

(Sol:  $A = 1,8 \text{ mol}$ ;  $B = C = 0,4 \text{ mol}$ )

b) El valor de las constantes de equilibrio.

(Sol:  $K_c = 138,88$ ;  $K_p = 0,063$ )

Datos:  $R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{l}/\text{K}\cdot\text{mol}$

6. En un recipiente de 1L se introducen 2 moles de  $N_2$  y 6 moles de  $H_2$  a  $400^\circ C$ , estableciéndose el equilibrio:  $N_2(g) + 3 H_2(g) = 2 NH_3(g)$

Si la presión del sistema en el equilibrio es 288,2 atm, calcule el valor de  $K_c$  y  $K_p$  a esa temperatura.

Datos:  $R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{l}/\text{K}\cdot\text{mol}$

(Sol.:  $K_c \sim 2,05$ ;  $K_p = 6,7 \cdot 10^{-4}$ )

**E. ¿ Y si los datos son composición inicial y el valor de la constante me piden calcular la composición en el equilibrio?**

1. Para la reacción entre gases ideales:  $PCl_3(g) + Cl_2(g) = PCl_5(g)$  la constante de equilibrio  $K_c$  vale 49 a  $230^\circ C$ .

Si se introducen 0,5 moles tanto de  $PCl_3$  como de  $Cl_2$  a un recipiente de 5 litros, ¿Cuál será la composición en el equilibrio a esa temperatura?

(Sol.:  $[PCl_3]_{eq} = [Cl_2]_{eq} = 3,6 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ ;  $[PCl_5]_{eq} = 6,4 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ )

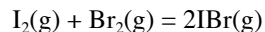
2. Para la reacción:  $2ICl(g) = I_2(g) + Cl_2(g)$  a cierta temperatura, el valor de  $K_c$  es 0,11.

Las concentraciones iniciales en mol/l para el ICl,  $I_2$  Y  $Cl_2$  valen 0,20, 0,00 y 0,00 respectivamente.

Parte del ICl se descompone y el sistema alcanza el equilibrio. ¿Cuál es la concentración de cada especie en el equilibrio?

(Sol.:  $[I_2] = [Cl_2] = 0,04 \text{ M}$ ;  $[ICl] = 0,12 \text{ M}$ )

3. En la reacción en estado gaseoso entre yodo y bromo elementales para dar IBr, la constante  $K_c = 120$ , a  $150^\circ C$ . Calcule la composición en el equilibrio si se introducen 0,001 moles de yodo y 0,001 moles de bromo en un recipiente de 5 litros, a  $150^\circ C$ .



(Sol.:  $1,5 \cdot 10^{-4}$  moles de yodo,  $1,5 \cdot 10^{-4}$  moles de  $Br_2$ ,  $1,7 \cdot 10^{-3}$  moles de IBr)

4. En un recipiente de 3 L se introducen 8,4 g de monóxido de carbono y 5,4 g de agua.

La mezcla se calienta a 600 K, estableciéndose el equilibrio  $CO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2(g)$ , cuya  $K_c$  vale 23,2. Calcula para el equilibrio a 600 K:

a) La concentración de todas las especies en el equilibrio

b) La presión total de la mezcla.

DATOS:  $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ; Masas atómicas (C) = 12 ; (H) = 1 ; (O) = 16 .

(Sol.: 0,017 mol/L y 0,083 mol/L)

5. Para la reacción  $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$ ,  $K_c = 50$  a  $450^\circ C$ . En un reactor de 1 litro se introducen 1 mol de  $H_2$ , 1 mol de  $I_2$  y 2 moles de HI.

a) ¿En qué sentido se producirá la reacción? b) Hallar los moles de cada gas en el equilibrio.

(Sol.: En sentido directo 3,12 mol 0,44 mol y 0,44 mol)

**F. Sobre el grado de disociación**

1. El tetróxido de dinitrógeno es un gas incoloro que se descompone en dióxido de nitrógeno gaseoso de color rojo. Sabiendo que a 25°C la constante  $K_c$  tiene el valor de 0,125, escriba la reacción ajustada y calcule el porcentaje de tetraóxido disociado en dióxido cuando se encierran 0,03 moles de tetróxido de dinitrógeno en un recipiente de 1 litro a 25°C.

(Sol.: 62,5%)

2. Se introducen 0,2 moles de  $\text{Br}_2(\text{g})$  en un recipiente de 0,5 litros a 600°C, siendo el grado de disociación en esas condiciones 0,8. Calcule las constantes  $K_p$  y  $K_c$  del equilibrio:  $\text{Br}_2(\text{g}) = 2 \text{Br}(\text{g})$

(Sol.:  $K_c=5,12$ ;  $K_p=366,52$ )

3. Para la reacción en equilibrio:  $\text{SO}_2\text{Cl}_2(\text{g}) = \text{SO}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$  la constante  $K_p=2'4$ , a 375 K. A esta temperatura, se introducen 0'050 moles de  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  en un recipiente cerrado de 1 litro de capacidad.

En el equilibrio, calcule: a) Las presiones parciales de cada uno de los gases presentes. b) El grado de disociación del  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  a esa temperatura.

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

(Sol.: 1,06 atm; 0,47 atm; 69,3%)

4. A la temperatura de 60 °C la constante de equilibrio  $K_p=2'49$  para la reacción:  $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) = 2\text{NO}_2(\text{g})$

Determine:

a) El valor de  $K_c$ ; b) El grado de disociación del citado compuesto a la misma temperatura cuando la presión del recipiente es de 1 atm.

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

(Sol= a) 0,091; b)0,62)

!!!! No siempre los datos de un porcentaje son datos del grado de disociación!!!!

5. En un recipiente de 5 litros se introducen 1'84 moles de nitrógeno y 1'02 moles de oxígeno. Se calienta el recipiente hasta 2000° C estableciéndose el equilibrio:  $\text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2 \text{NO}(\text{g})$

En estas condiciones reacciona el 3% del nitrógeno existente. Calcule: a) El valor de  $K_c$  a dicha temperatura. b) La presión total en el recipiente, una vez alcanzado el equilibrio.

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

(Sol.:  $7,15 \cdot 10^{-3}$ ; 106,61 atm;)

**G. ¿Y si los equilibrios son heterogéneos?**

1. Para la reacción en equilibrio:  $\text{SnO}_2(\text{s}) + 2 \text{H}_2(\text{g}) = \text{Sn}(\text{s}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$  a 750° C, la presión total del sistema es 32'0 mm de Hg y la presión parcial del agua 23'7 mm de Hg.

Calcule: a) El valor de la constante  $K_p$  para dicha reacción, a 750° C. b) El número de moles de vapor de agua y de hidrógeno presentes en el equilibrio, sabiendo que el volumen del reactor es de dos litros.

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

(Sol.: 8'15;  $7'43 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ ;  $2,6 \cdot 10^{-4} \text{ moles}$ )

2. A 500K,  $K_p=67$  para:  $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{HCl}(\text{g}) + \text{NH}_3(\text{g})$  En un recipiente cerrado de 500 ml ponemos 0,4 moles de  $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$ . Cuando se alcance el equilibrio hallar los moles de cada sustancia.

(Sol.: 0,1 mol y 0,3 mol)

**H. Principio de Le Chatelier**

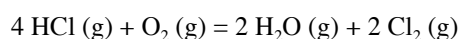
1. La obtención del trióxido de azufre se basa en la reacción del dióxido de azufre con oxígeno, que es exotérmica ( $\Delta H^\circ = -95 \text{ kJ/mol}$ ) en estado gaseoso. A partir de la reacción ajustada:

a) Razone si afectaría un aumento de presión. a temperatura constante, sobre la composición en el equilibrio y sobre el valor de la constante de equilibrio.

b) ¿Y si se aumenta la temperatura?

c) ¿Y si se añade oxígeno?

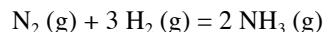
2. El  $\text{Cl}_2(\text{g})$  puede obtenerse por oxidación de cloruro de hidrógeno en fase gaseosa:



Para incrementar el rendimiento en la obtención de  $\text{Cl}_2$  (g) lo más conveniente es:

- Disminuir la presión manteniendo constante la temperatura.
- Aumentar la presión manteniendo constante la temperatura.
- Reducir la concentración de HCl.
- Aumentar la concentración de agua.

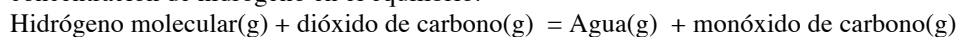
3. La síntesis de  $\text{NH}_3$  (g) a partir de  $\text{N}_2$  y  $\text{H}_2$  (síntesis de Haber) es un proceso exotérmico:



¿Cuál de las siguientes afirmaciones es falsa?

- La obtención de amoníaco se favorece al disminuir la temperatura.
- Un aumento de la presión incrementa la concentración de amoníaco en el equilibrio.
- Si mediante un dispositivo adecuado se retira parte del amoníaco formado, el equilibrio se desplaza hacia la formación de amoníaco.
- Una alternativa para favorecer la obtención de amoníaco es duplicar el volumen del reactor manteniendo constante la temperatura.

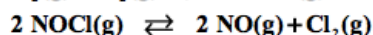
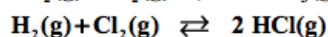
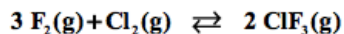
4. Sabiendo que para la reacción  $\Delta H < 0$ , indique como influye cada uno de los siguientes cambios sobre la concentración de hidrógeno en el equilibrio:



- La adición de dióxido de carbono
- La adición de agua
- La presencia de un catalizador
- El aumento de temperatura
- La disminución de volumen

5.

**Dados los equilibrios:**



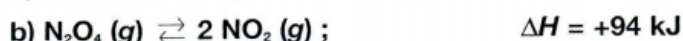
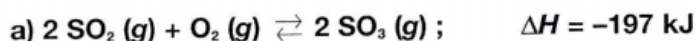
- Indique cuál de ellos no se afectará por un cambio de volumen, a temperatura constante.
  - ¿Cómo afectará a cada equilibrio un incremento en el número de moles de cloro?
  - ¿Cómo influirá en los equilibrios un aumento de presión en los mismos?
- Justifique las respuestas.**

6. Considerando el equilibrio existente entre el oxígeno molecular y el ozono, de acuerdo a la reacción  $3 \text{O}_2 (\text{g}) = 2 \text{O}_3 (\text{g})$ , justifica:

- El efecto que tendría sobre el equilibrio un aumento de la presión del sistema.
- El efecto que tendría sobre el equilibrio la adición de un catalizador.
- El efecto que tendría sobre la constante de equilibrio  $K_p$  añadir más ozono al sistema.

7.

**Considera los siguientes equilibrios:**



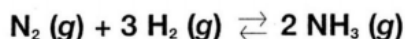
**Explica cómo habrá que modificar la temperatura para aumentar el rendimiento de las reacciones, manteniendo volumen y presión constantes.**

**I. El principio de Le Chatelier en cifras**

- En un reactor de 1 L, a temperatura constante, se establece el equilibrio:
 
$$\text{NO}_2 + \text{SO}_2 \rightleftharpoons \text{NO} + \text{SO}_3,$$
 siendo las concentraciones molares en el equilibrio:  $[\text{NO}_2]=0,2$ ,  $[\text{SO}_2]=0,6$ ,  $[\text{NO}]=4,0$ ,  $[\text{SO}_3]=1,2$ .
  - Calcular el valor de la  $K_c$  a esa temperatura
  - Si se añaden 0,4 moles de  $\text{NO}_2$  ¿Cuál será la nueva concentración de reactivos y productos cuando se reestablezca de nuevo el equilibrio?
- La composición de equilibrio para la reacción  $\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$  es: 0,1 0,1, 0,4 y 0,1 moles, respectivamente, en un matraz de 1 litro. Se añaden a la mezcla en equilibrio (sin modificar el volumen) 0,3 moles de  $\text{H}_2$ . Hallar la nueva concentración de  $\text{CO}$  una vez restablecido el equilibrio.  
(Sol.: 0,167 mol/l)
- Un recipiente de 1 litro contiene una mezcla en equilibrio según la reacción  $\text{PCl}_5(\text{g}) = \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$ . Las concentraciones de equilibrio son 0,2, 0,1 y 0,4 moles/L respectivamente.
  - Calcular  $K_c$ ,
  - Se añade, sin modificar el volumen 0,1 moles de  $\text{Cl}_2$ , calcula la concentración de  $\text{PCl}_5$  cuando se alcanza de nuevo el equilibrio.  
(Sol.: 0,2; 0,2127 mol/L)
- Cuando se ponen 0,7 moles de  $\text{N}_2\text{O}_4$  en un reactor de 10 L a 359 K se establece el equilibrio
 
$$\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) = 2 \text{NO}_2(\text{g})$$
 y la presión es de 3,3 atm. Calcula:
  - La concentración molar de todas las especies en el equilibrio.
  - El valor de  $K_c$
  - Si el sistema se comprime hasta reducir el volumen a 8 L ¿cuál sería la presión total en el equilibrio?  
Dato.  $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

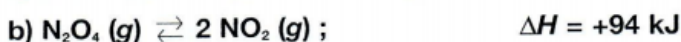
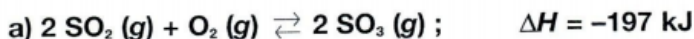
**J. Modificación de las constantes con la temperatura**

- Para el equilibrio de formación del amoníaco:**



$K_p = 40,7$  a  $150^\circ\text{C}$  y  $K_p = 1,7 \cdot 10^{-3}$  a  $350^\circ\text{C}$ . Indica si la reacción de síntesis del amoníaco es endotérmica o exotérmica. Justifica en qué condiciones debería desarrollarse la reacción para obtener un buen rendimiento en  $\text{NH}_3$ .

- Considera los siguientes equilibrios:

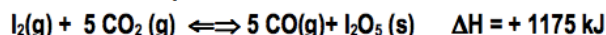


Explica cómo se modificará el valor de la constante al aumentar la temperatura en ambos equilibrios.

- En las siguientes comparaciones entre magnitudes termodinámicas y cinéticas indica qué parte de la afirmación es falsa y qué parte es cierta:
  - En una reacción exotérmica tanto la entalpía de reacción como la energía de activación son negativas.
  - Las constantes de velocidad y de equilibrio son adimensionales.
  - Un aumento de temperatura siempre aumenta los valores de las constantes de velocidad y de equilibrio.
  - La presencia de catalizadores aumenta tanto la velocidad de reacción como la constante de equilibrio.

## K. Le Chatelier en heterogéneos

1. Considere el siguiente sistema en equilibrio:

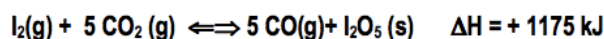


Justifique el efecto que tendrá sobre los parámetros que se indican el cambio que se propone:

Cambio	Efecto sobre
a) Aumento de la temperatura	Kc
b) Adición de $\text{I}_2\text{O}_5(\text{s})$	Cantidad de $\text{I}_2$
c) Aumento de la presión	Cantidad de CO

- 2.

Al calentar yodo en una atmósfera de dióxido de carbono, se produce monóxido de carbono y pentóxido de yodo:



Justifique el efecto que tendrán los cambios que se proponen:

- Disminución del volumen sobre el valor de la constante  $K_p$ .
- Adición de yodo sobre la cantidad de CO.
- Reducción de la temperatura sobre la cantidad de  $\text{CO}_2$ .

3. La siguiente reacción, no ajustada:  $\text{CH}_3\text{OH}(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g}) = \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{CO}_2(\text{g})$  es exotérmica a  $25^\circ\text{C}$

- Escribe la expresión para la constante de equilibrio  $K_p$  de la reacción indicada.
- Razona cómo afecta al equilibrio un aumento de la temperatura.
- Razona cómo afecta a la cantidad de  $\text{CO}_2$  desprendido un aumento de la cantidad de  $\text{CH}_3\text{OH}(\text{l})$ .
- Justifica cómo se modifica el equilibrio si se elimina  $\text{CO}_2$  del reactor