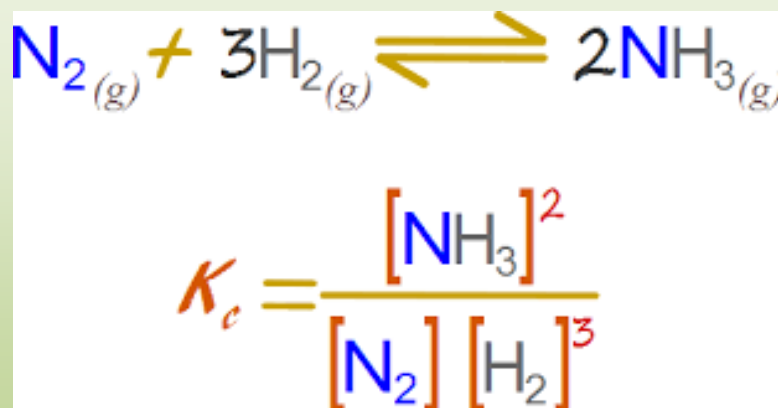


## Tema 5: Equilibrio en fase gaseosa

- 5.1 Condiciones de equilibrio y de no equilibrio:  $K$  y  $Q$
- 5.2  $K_c$  vs  $K_p$ : relación entre ambas constantes
- 5.3 Otros aspectos de la constante de equilibrio
- 5.4 Factores que afectan a la posición del equilibrio: Principio de Le Chatelier
- 5.5 Empleo de catalizadores
- 5.6 Algunas reacciones de interés que involucran gases
- 5.7 Problemas resueltos

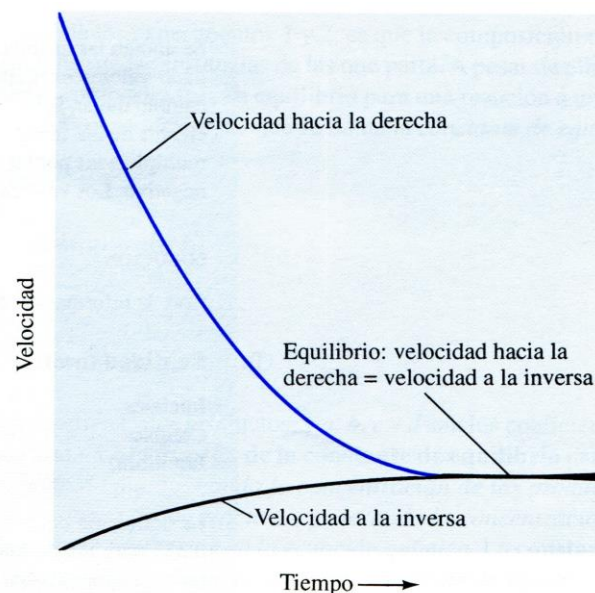
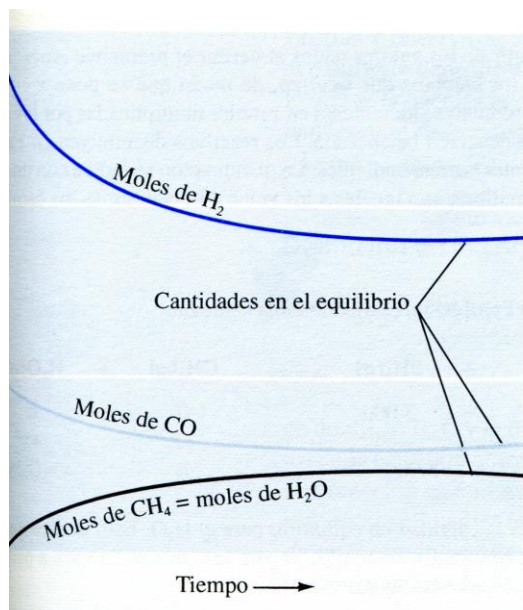


## Condiciones de equilibrio y no equilibrio: K y Q

Existen reacciones químicas que no se completan sino que una vez formados los productos, éstos reaccionan entre sí para formar de nuevo los reactivos. Cuando ambas velocidades de formación/destrucción de los productos se igualan se dice que se ha alcanzado el **equilibrio químico**. Este punto puede situarse en cualquier punto de mezcla de productos y va a depender de las condiciones de reacción. Nótese que la llegada a la posición de equilibrio no implica la paralización del proceso químico. Éste tiene lugar permanentemente en ambas direcciones por lo que se trata siempre de un **equilibrio dinámico**, aunque las concentraciones de reactivos y productos permanezcan constantes.

# Condiciones de equilibrio y no equilibrio: K y Q

Existen reacciones químicas que no se completan sino que una vez formados los productos, éstos reaccionan entre sí para formar de nuevo los reactivos. Cuando ambas velocidades de formación/destrucción de los productos se igualan se dice que se ha alcanzado el **equilibrio químico**. Este punto puede situarse en cualquier punto de mezcla de productos y va a depender de las condiciones de reacción. Nótese que la llegada a la posición de equilibrio no implica la paralización del proceso químico. Éste tiene lugar permanentemente en ambas direcciones por lo que se trata siempre de un **equilibrio dinámico**, aunque las concentraciones de reactivos y productos permanezcan constantes.



## Condiciones de equilibrio y no equilibrio: K y Q

La ley de acción de masas establece que establece que para una reacción química reversible en equilibrio a una temperatura constante, una relación determinada de concentraciones de reactivos y productos, tienen un valor constante.

Para las concentraciones en equilibrio químico, donde no se observa una transformación neta de reactivos en productos y viceversa, esta relación de masas se denomina **constante de equilibrio**,  $K$ .

# Condiciones de equilibrio y no equilibrio: K y Q

La ley de acción de masas establece que establece que para una reacción química reversible en equilibrio a una temperatura constante, una relación determinada de concentraciones de reactivos y productos, tienen un valor constante.

Para las concentraciones en equilibrio químico, donde no se observa una transformación neta de reactivos en productos y viceversa, esta relación de masas se denomina **constante de equilibrio**,  $K$ .

Esta relación se denomina **cociente de reacción**,  $Q$ , para cualquier punto (dentro del *avance de la reacción*) que no está en equilibrio, por lo que sigue existiendo una transformación neta de reactivos o productos, o viceversa, según el valor de  $Q$  con respecto a  $K$ . Por tanto, para unas condiciones de reacción dadas,  $Q$  no es constante sino que evoluciona hasta  $K$ .

# Condiciones de equilibrio y no equilibrio: K y Q

La ley de acción de masas establece que para una reacción química reversible en equilibrio a una temperatura constante, una relación determinada de concentraciones de reactivos y productos, tienen un valor constante.

Para las concentraciones en equilibrio químico, donde no se observa una transformación neta de reactivos en productos y viceversa, esta relación de masas se denomina **constante de equilibrio**,  $K$ .

Esta relación se denomina **cociente de reacción**,  $Q$ , para cualquier punto (dentro del *avance de la reacción*) que no está en equilibrio, por lo que sigue existiendo una transformación neta de reactivos o productos, o viceversa, según el valor de  $Q$  con respecto a  $K$ . Por tanto, para unas condiciones de reacción dadas,  $Q$  no es constante sino que evoluciona hasta  $K$ .



$$\begin{array}{ccc} \text{no equilibrio} & & \text{equilibrio} \\ Q = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} & \longrightarrow & K = \frac{[C]_{eq}^c [D]_{eq}^d}{[A]_{eq}^a [B]_{eq}^b} \end{array}$$

En este tipo de procesos solo depende de la temperatura

## $K_C$ vs $K_P$

Cuando la constante de equilibrio se expresa en función de las concentraciones de reactivos y productos, según la ley de acción de masas, se escribe como  $K_C$ , en contraposición a  $K_P$ , que se escribe en función de las presiones parciales de los gases en una mezcla gaseosa. Esta forma de expresión es mucho más conveniente cuando hablamos de equilibrios en fase gaseosa. De igual forma, podríamos escribir el cociente de reacción en función de las presiones parciales de los gases reactantes en condiciones de no equilibrio ( $Q_P$  en lugar de  $Q_C$ ).

$$\begin{array}{ccc} \text{no equilibrio} & & \text{equilibrio} \\ Q_P = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} & \longrightarrow & K_P = \frac{P_{C_{eq}}^c P_{D_{eq}}^d}{P_{A_{eq}}^a P_{B_{eq}}^b} \end{array}$$

Donde la presión total,  $P_T$ , será la suma de las presiones parciales de cada gas en la mezcla gaseosa.

## **$K_c$ vs $K_p$**

Es evidente que un valor grande de la constante de equilibrio implica que la reacción está muy favorecida en el sentido que se ha escrito, es decir, hacia la formación de los productos. Un valor pequeño ( $\ll 1$ ) significa justamente lo contrario, que la reacción favorece la presencia de reactivos en el sentido en el que la reacción esté escrita. Cuando tenemos valores del orden de la unidad, significa que en el equilibrio encontraremos cantidades apreciables de todos los gases implicados en el mismo.



## $K_c$ vs $K_p$

Es evidente que un valor grande de la constante de equilibrio implica que la reacción está muy favorecida en el sentido que se ha escrito, es decir, hacia la formación de los productos. Un valor pequeño ( $\ll 1$ ) significa justamente lo contrario, que la reacción favorece la presencia de reactivos en el sentido en el que la reacción esté escrita. Cuando tenemos valores del orden de la unidad, significa que en el equilibrio encontraremos cantidades apreciables de todos los gases implicados en el mismo.

Cuando conocemos el valor de la constante de equilibrio, es fácil saber si una reacción irá hacia la izquierda o hacia la derecha a partir de una mezcla inicial dada. Esto se hace calculando el *cociente de reacción* para dicha mezcla inicial. De esta forma, si  $Q > K$  significa que hay más productos (o menos reactivos) de los que debería por lo que la reacción irá hacia la izquierda (formación de más reactivos) hasta alcanzar el equilibrio ( $Q = K$ ). En caso contrario, para  $Q < K$ , significará que faltan productos (o hay exceso de reactivos) por lo que la reacción irá hacia la derecha. Si resulta que  $Q = K$ , entonces la mezcla ya está en equilibrio.

## Relación entre $K_c$ y $K_p$

Dado que la ley de los gases ideales establece que  $PV = nRT$  (donde  $P$ ,  $V$  y  $T$  son la presión, el volumen y la temperatura, respectivamente,  $n$  el número de moles y  $R$  la constante de los gases), podemos establecer que  $n/V = P/RT$ , siendo  $n/V$  la concentración molar. Ya que la concentración molar es la base de  $K_c$ , resulta evidente que, a través de esta última igualdad, podemos relacionar  $K_p$  y  $K_c$ . Así, siendo que  $P = MRT$ , se tiene que la siguiente igualdad es totalmente correcta

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

donde  $\Delta n$  es la variación de los coeficientes estequiométricos entre los productos y los reactivos en la ecuación química ajustada ( $\sum n_p - \sum n_r$ ). Típicamente se conoce como **variación del número de moles**.

Nota.- Como los valores de presión parcial se dan usualmente en atmósferas, el valor de  $R$  es  $0.0821 \text{ atm} \cdot \text{L} / (\text{K} \cdot \text{mol})$ .

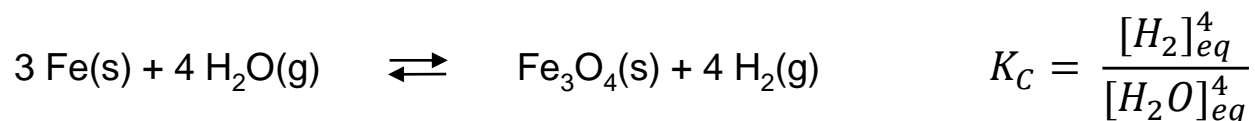
## Otros aspectos de la constante de equilibrio

Cuando se conocen las constantes de equilibrio de dos (o más) reacciones, y estas reacciones se suman algebraicamente, la constante resultante es el producto de las constantes para cada una de las reacciones que se suman. De igual forma, si se conoce el valor de la constante suma y la de uno de los sumandos, es posible conocer la de la otra simplemente dividiendo.

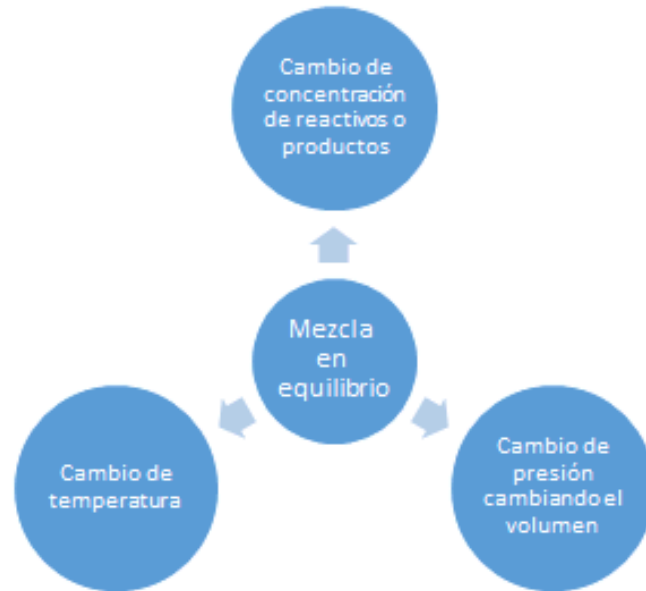
Ecuación 1	$K_1$
Ecuación 2	$K_2$
<hr/>	
Suma	$K = K_1 \cdot K_2$

En un equilibrio heterogéneo, esto es, donde hay más de una fase presente, sólo los términos gaseosos participan en la constante de equilibrio. Esto es así ya que las concentraciones de sólidos y líquidos puros permanecen aproximadamente constantes durante el equilibrio.

Por ejemplo, en la reacción del vapor de agua con limaduras de hierro para dar el óxido de hierro  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , se libera hidrógeno, de donde el valor de la constante será



# Factores que afectan a la posición del equilibrio en mezclas gaseosas



Aunque se habla de concentraciones y presiones por separado, ya que el equilibrio puede definirse en función de  $Q$  o  $K$ , en realidad, es la misma cosa, ya que ambas están relacionadas, por lo que en realidad habría que distinguir entre: a) **una modificación de la cantidad de sustancia (a volumen constante)**, lo que modifica su concentración o su presión parcial, y puede que también la presión total del sistema, b) **un cambio en la presión total del sistema**, lo que afecta a su concentración o a su presión parcial, y/o al volumen total del sistema, y c) **un cambio en la temperatura**, lo que afecta al valor de  $K$  a través del signo de  $\Delta H$ .

# Principio de Le Chatelier

Si en un sistema en equilibrio se modifica algún factor [concentración, presión total (volumen), temperatura] el sistema evoluciona en el sentido que tienda a oponerse a dicha modificación.

## Efecto de un cambio en la concentración (o presiones parciales)

Un aumento de la concentración de los reactivos (o una disminución en la de los reactivos) en una reacción en equilibrio, hará desplazar la reacción hacia la formación de los productos para hacer disminuir su concentración (o aumentar la de los productos). Está claro que en ambos casos,  $Q_c > K_c$ , por lo que la reacción se desplazará a la derecha para que  $Q_c = K_c$ . De forma similar, cuando  $Q_c < K_c$  por una disminución de la concentración de los reactivos (o aumento de la de los productos), el equilibrio se desplazará a la izquierda para contrarrestar tal modificación y restablecer el valor de  $K_c$  (o  $K_p$ ).



$$K_c = \frac{[C]_{eq}^c [D]_{eq}^d}{[A]_{eq}^a [B]_{eq}^b}$$


# Principio de Le Chatelier

Si en un sistema en equilibrio se modifica algún factor [concentración, presión total (volumen), temperatura] el sistema evoluciona en el sentido que tienda a oponerse a dicha modificación.

## Efecto de un cambio en la concentración (o presiones parciales)

Un aumento de la concentración de los reactivos (o una disminución en la de los reactivos) en una reacción en equilibrio, hará desplazar la reacción hacia la formación de los productos para hacer disminuir su concentración (o aumentar la de los productos). Está claro que en ambos casos,  $Q_c > K_c$ , por lo que la reacción se desplazará a la derecha para que  $Q_c = K_c$ . De forma similar, cuando  $Q_c < K_c$  por una disminución de la concentración de los reactivos (o aumento de la de los productos), el equilibrio se desplazará a la izquierda para contrarrestar tal modificación y restablecer el valor de  $K_c$  (o  $K_p$ ).



$$K_c = \frac{[C]_{eq}^c [D]_{eq}^d}{[A]_{eq}^a [B]_{eq}^b}$$



# Principio de Le Chatelier

Si en un sistema en equilibrio se modifica algún factor [concentración, presión total (volumen), temperatura] el sistema evoluciona en el sentido que tienda a oponerse a dicha modificación.

## Efecto de un cambio en la concentración (o presiones parciales)

Un aumento de la concentración de los reactivos (o una disminución en la de los reactivos) en una reacción en equilibrio, hará desplazar la reacción hacia la formación de los productos para hacer disminuir su concentración (o aumentar la de los productos). Está claro que en ambos casos,  $Q_c > K_c$ , por lo que la reacción se desplazará a la derecha para que  $Q_c = K_c$ . De forma similar, cuando  $Q_c < K_c$  por una disminución de la concentración de los reactivos (o aumento de la de los productos), el equilibrio se desplazará a la izquierda para contrarrestar tal modificación y restablecer el valor de  $K_c$  (o  $K_p$ ).



$$K_c = \frac{[C]_{eq}^c [D]_{eq}^d}{[A]_{eq}^a [B]_{eq}^b}$$


# Principio de Le Chatelier

Si en un sistema en equilibrio se modifica algún factor [concentración, presión total (volumen), temperatura] el sistema evoluciona en el sentido que tienda a oponerse a dicha modificación.

## Efecto de un cambio en la concentración (o presiones parciales)

Un aumento de la concentración de los reactivos (o una disminución en la de los reactivos) en una reacción en equilibrio, hará desplazar la reacción hacia la formación de los productos para hacer disminuir su concentración (o aumentar la de los productos). Está claro que en ambos casos,  $Q_c > K_c$ , por lo que la reacción se desplazará a la derecha para que  $Q_c = K_c$ . De forma similar, cuando  $Q_c < K_c$  por una disminución de la concentración de los reactivos (o aumento de la de los productos), el equilibrio se desplazará a la izquierda para contrarrestar tal modificación y restablecer el valor de  $K_c$  (o  $K_p$ ).



$$K_c = \frac{[C]_{eq}^c [D]_{eq}^d}{[A]_{eq}^a [B]_{eq}^b}$$



El equilibrio debe desplazarse a la derecha para formar más productos.

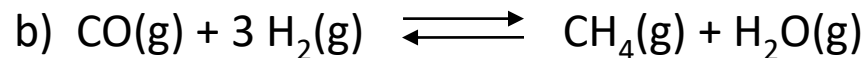
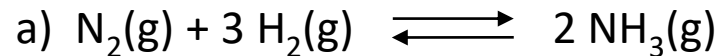


# Principio de Le Chatelier

Si en un sistema en equilibrio se modifica algún factor [concentración, presión total (volumen), temperatura] el sistema evoluciona en el sentido que tienda a oponerse a dicha modificación.

## Efecto de un cambio en la concentración (o presiones parciales)

¿Cómo se favorecería en estos casos el desplazamiento de la reacción hacia la derecha por un cambio en la concentración?



# Principio de Le Chatelier

Si en un sistema en equilibrio se modifica algún factor [concentración, presión total (volumen), temperatura] el sistema evoluciona en el sentido que tienda a oponerse a dicha modificación.

## Efecto de un cambio en la presión total (por un cambio de volumen)

Un aumento de la presión total por una disminución del volumen del sistema, hará desplazar la reacción hacia la formación de productos o reactivos según los que estequiométricamente sumen menos moles totales. Así, si  $\sum n_p > \sum n_r$ , entonces el equilibrio se desplazará hacia la izquierda (formación de reactivos), y al contrario si  $\sum n_p < \sum n_r$ . Una disminución de la presión producirá el efecto contrario, por lo que se desplazará hacia la izquierda si  $\sum n_p < \sum n_r$  y hacia la derecha si  $\sum n_p > \sum n_r$ . De esta forma, se contrarresta la modificación introducida externamente.

# Principio de Le Chatelier

Si en un sistema en equilibrio se modifica algún factor [concentración, presión total (volumen), temperatura] el sistema evoluciona en el sentido que tienda a oponerse a dicha modificación.

## Efecto de un cambio en la presión total (por un cambio de volumen)

Un aumento de la presión total por una disminución del volumen del sistema, hará desplazar la reacción hacia la formación de productos o reactivos según los que estequiométricamente sumen menos moles totales. Así, si  $\Sigma n_p > \Sigma n_r$ , entonces el equilibrio se desplazará hacia la izquierda (formación de reactivos), y al contrario si  $\Sigma n_p < \Sigma n_r$ . Una disminución de la presión producirá el efecto contrario, por lo que se desplazará hacia la izquierda si  $\Sigma n_p < \Sigma n_r$  y hacia la derecha si  $\Sigma n_p > \Sigma n_r$ . De esta forma, se contrarresta la modificación introducida externamente.

Si  $P_T$  aumenta y  $(a + b) > (c + d)$ , entonces



# Principio de Le Chatelier

Si en un sistema en equilibrio se modifica algún factor [concentración, presión total (volumen), temperatura] el sistema evoluciona en el sentido que tienda a oponerse a dicha modificación.

## Efecto de un cambio en la presión total (por un cambio de volumen)

Un aumento de la presión total por una disminución del volumen del sistema, hará desplazar la reacción hacia la formación de productos o reactivos según los que estequiométricamente sumen menos moles totales. Así, si  $\Sigma n_p > \Sigma n_r$ , entonces el equilibrio se desplazará hacia la izquierda (formación de reactivos), y al contrario si  $\Sigma n_p < \Sigma n_r$ . Una disminución de la presión producirá el efecto contrario, por lo que se desplazará hacia la izquierda si  $\Sigma n_p < \Sigma n_r$  y hacia la derecha si  $\Sigma n_p > \Sigma n_r$ . De esta forma, se contrarresta la modificación introducida externamente.

Si  $P_T$  aumenta y  $(a + b) > (c + d)$ , entonces



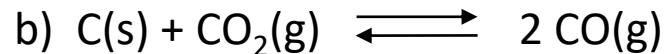
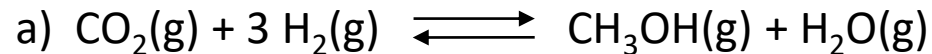
La razón es que ocupando menos moles totales, el volumen de la mezcla gaseosa disminuye, ya que cada mol de gas suponen 22,4 L.

# Principio de Le Chatelier

Si en un sistema en equilibrio se modifica algún factor [concentración, presión total (volumen), temperatura] el sistema evoluciona en el sentido que tienda a oponerse a dicha modificación.

## Efecto de un cambio en la presión total (por un cambio de volumen)

¿Cómo se favorecería en estos casos el desplazamiento de la reacción hacia la derecha por un cambio en la presión total?

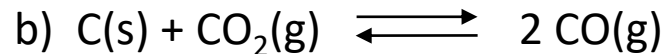
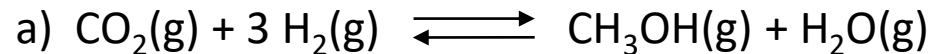


# Principio de Le Chatelier

Si en un sistema en equilibrio se modifica algún factor [concentración, presión total (volumen), temperatura] el sistema evoluciona en el sentido que tienda a oponerse a dicha modificación.

## Efecto de un cambio en la presión total (por un cambio de volumen)

¿Cómo se favorecería en estos casos el desplazamiento de la reacción hacia la derecha por un cambio en la presión total?



Nota.- Si  $\Delta n = 0$ , entonces una modificación en la presión total no afectaría al equilibrio.

# Principio de Le Chatelier

Si en un sistema en equilibrio se modifica algún factor [concentración, presión total (volumen), temperatura] el sistema evoluciona en el sentido que tienda a oponerse a dicha modificación.

## Efecto de un cambio en la temperatura

Un aumento de la temperatura en una reacción exotérmica hará desplazarse el equilibrio hacia la izquierda ya que en ese sentido será endotérmica y, por tanto, podrá absorber el calor proporcionado por el aumento de la temperatura. Un descenso de la temperatura desplazará el equilibrio hacia la derecha ya que en ese sentido la reacción es exotérmica y se contrarrestará el descenso de temperatura. Lo contrario se deduce para una reacción endotérmica.



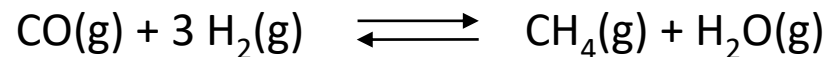
Si el proceso es exotérmico, se favorece con un descenso de la temperatura.  
Si es endotérmico, se favorecerá con un aumento de la misma.

# Principio de Le Chatelier

Si en un sistema en equilibrio se modifica algún factor [concentración, presión total (volumen), temperatura] el sistema evoluciona en el sentido que tienda a oponerse a dicha modificación.

## Efecto de un cambio en la temperatura

La temperatura es la que provee a los equilibrios del efecto más notable. Por ejemplo, para la reacción de metanación del CO, a 1200 K,  $K_c = 3.93$ , pero a 298 K es de  $4.9 \cdot 10^{27}$ . Eso es debido a que la reacción es exotérmica ( $\Delta H^\circ = -206.2$  kJ/mol) y una disminución de la temperatura modificará el equilibrio en el sentido en el que se genere calor (hacia la derecha). Por tanto, la reacción de metanación dará una mezcla de metano y agua a temperatura ambiente. El problema es la cinética, por lo que se suelen emplear catalizadores (níquel).





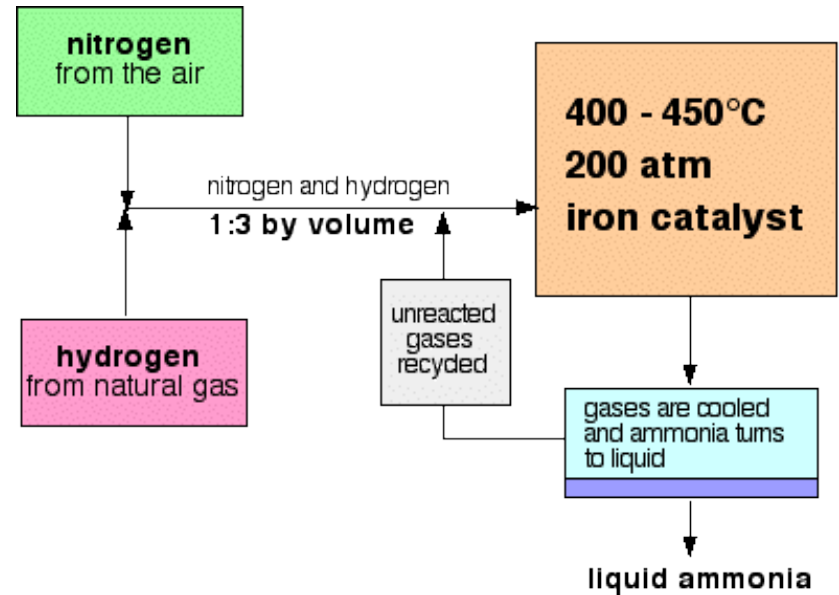
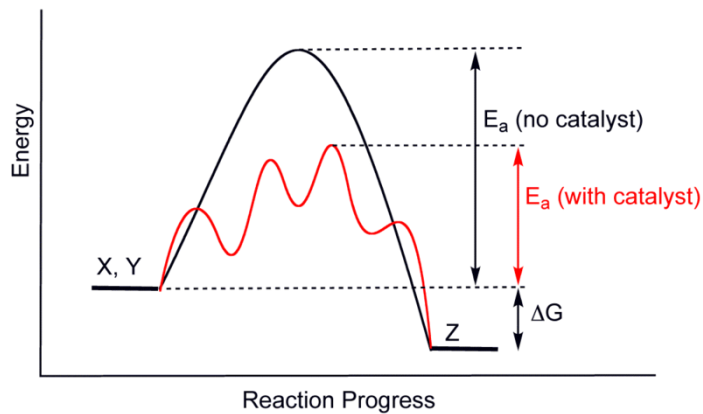
# Empleo de catalizadores

A pesar de disponer de reacciones con una termodinámica favorable, en muchas ocasiones, las reacciones en fase gaseosa presentan una  $E_a$  elevada, por lo que se requiere el uso de catalizadores para mejorar el rendimiento en el producto deseado.

Un catalizador **no afecta a la posición del equilibrio** pero, dado que reduce significativamente el valor de  $E_a$ , sí hace que las reacciones implicadas transcurran mucho más rápidamente por lo que su efecto es solo cinético: **llegar más rápido al equilibrio**. No hay que despreciar este punto puesto que eso tiene efectos colaterales de gran importancia:

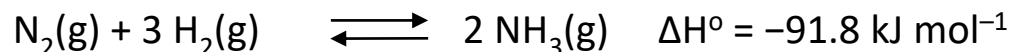
- a) En ocasiones hace que reacciones que no se dan en un rango 'normal' de temperaturas, tengan lugar.
- b) Dado que disminuye la energía de activación, suaviza las condiciones del equilibrio lo que permite usar equipos menos costosos al requerir menos presión o temperatura.
- c) El problema es que los catalizadores requieren de una temperatura óptima de trabajo de unos cuantos cientos de grados, por lo que es delicada la selección de temperaturas en procesos exotérmicos, sobre los que hay que trabajar, comúnmente a altas presiones.

# Empleo de catalizadores

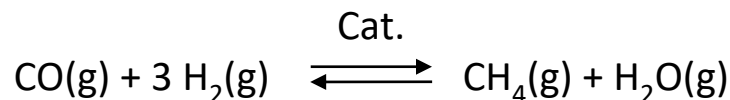


# Algunas reacciones de interés que involucran gases

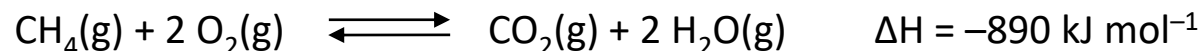
Por ejemplo, la reacción de formación de amoníaco se favorece a baja temperatura, pero para que el catalizador funcione óptimamente se precisan 450 °C. A esta temperatura  $K_c$  sólo vale 0.159, por lo que se precisan presiones de hasta 200 atm para que sea un proceso rentable en amoníaco. Los gases de salida se licúan y el nitrógeno y el hidrógeno se recirculan.



La reacción entre el CO y el  $\text{H}_2$  para formar metano en presencia de un catalizador se denomina *metanación catalítica*, y el proceso contrario *reformación de vapor*. Se trata de un típico proceso químico en equilibrio, aunque puede favorecerse una u otra reacción en función de las condiciones empleadas.



El gas natural está constituido principalmente por metano junto con pequeñas cantidades de etano y propano. Se utiliza en los hogares para cocinar y como calefacción, así como en algunas centrales térmicas para la producción de energía:



# Algunas reacciones de interés que involucran gases

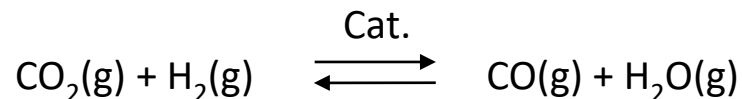
Las siguientes reacciones explican cómo se genera metanol a partir de combustibles fósiles. La primera reacción es la reacción con vapor de agua, ya se trate de carbón o de gas natural.



A la mezcla de CO e H<sub>2</sub> se le denomina **gas de síntesis** ya que a partir de él se pueden obtener muchos compuestos diferentes. Así por ejemplo, con la mezcla adecuada de ambos gases calientes y en presencia de un catalizador, se obtiene el metanol:



Como la proporción requerida es de 1:2, y en las reacciones anteriores obtenemos proporciones 1:1 o 1:3, lo que suele hacerse es someter la mezcla a un proceso llamado **cambio de agua-gas**, Según:



# Problemas resueltos

**Problema 1.** Si se colocan 1 mol de CO y 3 mol de H<sub>2</sub> en un reactor de 10 L a 927 °C (1200 K) y se deja que lleguen al equilibrio para formar metano y agua, encontrando que existen 0.387 mol de H<sub>2</sub>O ¿cuál es la concentración de la mezcla en equilibrio?

Para resolver este tipo de problemas, procederemos siempre a crear una tabla con la composición inicial y la composición en el equilibrio:

Cantidad(moles)	$\text{CO(g)} + 3 \text{H}_2\text{(g)} \rightleftharpoons \text{CH}_4\text{(g)} + \text{H}_2\text{O(g)}$			
Inicial	1	3	0	0
Equilibrio	$1 - x$	$3 - 3x$	$x$	$x (= 0.387)$

Nótese que la cantidad de agua en el equilibrio la da el problema, pero tiene que ser igual a x, ya que ésta se genera en igual número de moles que el metano. Por la misma razón, si en el equilibrio aparecen x moles de metano, han de desaparecer x moles de CO ya que están en igualdad estequiométrica. Sin embargo, puesto que con cada mol de CO reaccionan 3 moles de H<sub>2</sub>, por cada x moles desaparecidos de CO, desaparecerán 3x moles de H<sub>2</sub>, que habrá que restar a sus cantidades iniciales.

Así pues, la composición en el equilibrio sale directamente de sustituir x por 0.387:

Moles de CO = 0.613 mol

Moles de H<sub>2</sub> = 1.839 mol

Moles de CH<sub>4</sub> = 0.387 mol

Moles de H<sub>2</sub>O = 0.387 mol

de donde la concentración se obtiene considerando el volumen del reactor (10 L):

**[CO] = 0.0613 M**

**[H<sub>2</sub>] = 0.1839 M**

**[CH<sub>4</sub>] = 0.0387 M**

**[H<sub>2</sub>O] = 0.0387 M**

# Problemas resueltos

**Problema 2.** El gas de síntesis se incrementa o reduce en concentración de hidrógeno cuando se hace reaccionar con vapor de agua mediante la ayuda de un catalizador (cambio de agua-gas). Supongamos que la reacción se inicia con 1 mol de CO y 1 mol de H<sub>2</sub>O. Cuando se alcanza el equilibrio a 273 K y 1 atm, la mezcla contiene 9.63 L de H<sub>2</sub> ¿cuál es la composición de la mezcla en el equilibrio?

Cantidad(moles)	CO(g) + H <sub>2</sub> O(g) $\rightleftharpoons$ CO <sub>2</sub> (g) + H <sub>2</sub> (g)			
Inicial	1	1	0	0
Equilibrio	1 - x	1 - x	x	x

El problema nos dice que tenemos 9.63 L de H<sub>2</sub> en el equilibrio. Como el volumen molar de un gas en c. n. es 22.4 L · mol<sup>-1</sup>, se tiene que 9.63 L / 22.4 L · mol<sup>-1</sup> = 0.43 mol de H<sub>2</sub>.

Fácilmente se deduce que la composición en el equilibrio es:

**Moles de CO = 0.57 mol**

**Moles de H<sub>2</sub>O = 0.57 mol**

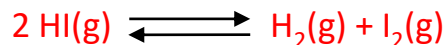
**Moles de CO<sub>2</sub> = 0.43 mol**

**Moles de H<sub>2</sub> = 0.43 mol**

Nótese que se pide **composición** y no concentración en este caso.

# Problemas resueltos

Problema 3. El yoduro de hidrógeno, HI, se descompone a temperaturas moderadas de acuerdo con la ecuación



La cantidad de  $\text{I}_2$  en la mezcla de reacción se puede determinar por la intensidad del color violeta del  $\text{I}_2$ . Mientras más intenso sea, más  $\text{I}_2$  habrá en el reactor. Cuando se colocaron 4 mol de HI en un vaso de 5 L a 458 °C, se encontró que la mezcla en equilibrio contiene 0.442 mol de  $\text{I}_2$  ¿Cuál es el valor de  $K_c$  para la descomposición de HI a esta temperatura?

Cantidad(moles)	2 HI(g)	$\rightleftharpoons$	H <sub>2</sub> (g)	+ I <sub>2</sub> (g)
Inicial	4		0	0
Equilibrio	4 – 2x		x	x (= 0.442)

De aquí se obtiene directamente la composición de la mezcla en el equilibrio y, al dividir por el volumen del reactor (5 L), las concentraciones, por lo que el cálculo de  $K_c$  es inmediato:

$$[\text{HI}] = (4 - 2x) \text{ mol} / 5 \text{ L} = 0.623 \text{ M}$$

$$[\text{H}_2] = x \text{ mol} / 5 \text{ L} = 0.0884 \text{ M}$$

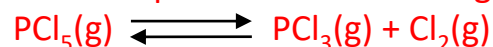
$$[\text{I}_2] = x \text{ mol} / 5 \text{ L} = 0.0884 \text{ M}$$

$$\text{Como } K_c = \frac{[\text{H}_2]_{eq}[\text{I}_2]_{eq}}{[\text{HI}]_{eq}^2}, \text{ se tiene que } K_c = 0.0201 \text{ a } 458 \text{ °C}.$$

Del valor de  $K_c$  se deduce que el equilibrio está desplazado hacia los reactivos. Nótese también que, en este caso,  $K_c$  es **adimensional**. La dimensiones de  $K_c$  y  $K_p$  debemos deducirlas de su expresión derivada de la *ley de acción de masas* para cada caso.

# Problemas resueltos

Problema 4. El pentacloruro de fósforo se disocia por calentamiento según la reacción:



Si  $K_p$  es igual a 1.24 atm a 191 °C, a) ¿cuál es el valor de  $K_c$  a esa temperatura? Y b) si se parte de 1 mol de  $\text{PCl}_5$ , ¿qué cantidad en gramos tendremos de  $\text{Cl}_2(\text{g})$  en el equilibrio para un reactor de 1 L de capacidad?  $P_{\text{atm}} = 35.453$

Una de las precauciones a tener en cuenta es poner siempre la temperatura en grados Kelvin.

$K_c = 1.24 \text{ atm} / (0.0821 \text{ atm} \cdot \text{L} / (\text{K} \cdot \text{mol}) \cdot 464 \text{ K}) = 3.26 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ . Luego, a partir del valor de  $K_c$  podremos determinar la cantidad de cloro, ya que se tiene que

$$K_c = \frac{[\text{PCl}_3]_{\text{eq}}[\text{Cl}_2]_{\text{eq}}}{[\text{PCl}_5]_{\text{eq}}} = 3,26 \times 10^{-2} \text{ M}, \text{ por lo que las concentraciones en el equilibrio para este proceso serán:}$$

Cantidad(moles)	$\text{PCl}_5(\text{g})$	$\rightleftharpoons$	$\text{PCl}_3(\text{g})$	$+$	$\text{Cl}_2(\text{g})$
Inicial	1		0		0
Equilibrio	$1 - x$		$x$		$x$

Como el volumen del reactor es 1 L, se tiene que

$$[\text{PCl}_5]_{\text{eq}} = (1 - x) \text{ M}$$

$$[\text{PCl}_3]_{\text{eq}} = x \text{ M}$$

$$[\text{Cl}_2]_{\text{eq}} = x \text{ M}$$

O sea, que sustituyendo estos valores en la expresión de  $K_c$  se tiene:

$$K_c = 3,26 \times 10^{-2} \text{ M} = \frac{x^2}{1-x}, \text{ de donde se sigue la siguiente ecuación cuadrática}$$

$x^2 + 3,26 \times 10^{-2}x - 3,26 \times 10^{-2} = 0$ , y por tanto,  $x = 0.165 \text{ mol/L}$ . Como el volumen del reactor es 1 L, tendremos que se han generado 0.165 moles de cloro. Como su peso molecular es 70.91 g/mol, se habrán generado **11.7 g de  $\text{Cl}_2$** .



# Problemas resueltos

**Problema 5.** Se coloca cierta cantidad de  $\text{SO}_3$  en un matraz de 0.80 L. A cierta temperatura se establece el equilibrio de disociación:  $2 \text{SO}_3(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ . Se comprueba que en el equilibrio hay 2 moles de  $\text{O}_2$ . Si  $K_C$  es 0.22 M a la temperatura de la experiencia, calcula las concentraciones de las sustancias presentes en el equilibrio y el grado de disociación del  $\text{SO}_3$ .

En este caso, se desconocen las concentraciones iniciales, de tal forma que la tabla quedaría como sigue:

<b>Cantidad(moles)</b>	<b><math>2 \text{SO}_3(\text{g})</math></b>	<b><math>\rightleftharpoons</math></b>	<b><math>2 \text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})</math></b>
Inicial	i		0      0
Equilibrio	$i - 2x$		$2x$ $x (= 2 \text{ mol})$

Dado que  $x = 2 \text{ mol}$ , y el volumen del sistema es 0.8 L, podemos conocer fácilmente las concentraciones en el equilibrio a partir del valor de  $K_C$ .

$$K_C = \frac{[\text{SO}_2]_{eq}^2 [\text{O}_2]_{eq}}{[\text{SO}_3]_{eq}^2} = 0,22 \text{ M} = \frac{\left(\frac{4}{0.8}\right)^2 \text{ M}^2 \times \frac{2}{0.8} \text{ M}}{\left(\frac{i-4}{0.8}\right)^2 \text{ M}^2} = \frac{40}{(i^2 + 16 - 8i)} \text{ M}, \text{ de donde } 0,22i^2 - 1.76i - 36.48 = 0$$

Despejando:  $i = 17.48 \text{ moles}$ . Y por tanto, las concentraciones de las especies en el equilibrio serán:

$$[\text{O}_2]_{eq} = 2 \text{ mol} / 0.8 \text{ L} = 2.5 \text{ M}$$

$$[\text{SO}_2]_{eq} = 4 \text{ mol} / 0.8 \text{ L} = 5.0 \text{ M}$$

$$[\text{SO}_3]_{eq} = (17.48 - 4.0) \text{ mol} / 0.8 \text{ L} = 16.85 \text{ M}$$

$$\text{Y el grado de disociación del } \text{SO}_3, \alpha(\%) = \frac{2x}{i} \times 100 = \frac{4 \text{ mol}}{17.48 \text{ mol}} \times 100 = 22.9\%$$

# Problemas resueltos

Problema 6. Dada la reacción:  $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{C}(\text{grafito}) \rightleftharpoons 2 \text{CO}(\text{g})$   $\Delta H^\circ = +172.5 \text{ kJ/mol}$

¿Cuáles serían las mejores condiciones (respecto de las concentraciones de reactivos y productos, presión total y temperatura) para la obtención de grafito?

- ❑ Efecto de las concentraciones: **la reacción ya se desplaza hacia la izquierda** ya que se forma carbono sólido que se retira del equilibrio, por lo que hay más tendencia a generarlo. Por otro lado, **ayudaríamos más retirando  $\text{CO}_2$** .
- ❑ Efecto de la presión: **funcionará mejor a alta presión** ya que pasaríamos de dos moles gaseosos a un mol gaseoso, haciendo así descender la presión contrarrestando el efecto de su aumento.
- ❑ Efecto de la temperatura: **funcionará mejor a baja temperatura** ya que la reacción hacia la izquierda es exotérmica, y tenderá a generar más calor ya que se le está retirando artificialmente al enfriar.