7. Equilibrio químico

ACTIVIDADES (pág. 169)

• a) SO₂ + $\frac{1}{9}$ O₂ \rightarrow SO₃

O también: $2 SO_2 + O_2 \rightarrow 2 SO_3$

 $b) \ \mathrm{H_2S} + \ \frac{3}{2} \ \mathrm{O_2} \rightarrow \mathrm{H_2O} + \mathrm{SO_2}$

O también: $2 \text{ H}_2\text{S} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2 \text{ H}_2\text{O} + 2 \text{ SO}_2$

c) $2 \text{ NH}_3 + \frac{5}{2} \text{ O}_2 \rightarrow 2 \text{ NO} + 3 \text{ H}_2 \text{O}$

O también: $4 \text{ NH}_3 + 5 \text{O}_2 \rightarrow 4 \text{ NO} + 6 \text{ H}_2 \text{O}$

1. REACCIONES REVERSIBLES. CONCEPTO DE EQUILIBRIO (pág. 170)

En un equilibrio estático no se produce ningún cambio.
 En un equilibrio dinámico se producen cambios, pero la velocidad a la que sucede el cambio en un sentido es la misma que la del cambio en sentido opuesto. Por tanto, el sistema no presenta ningún cambio global.

Una sustancia en un recipiente es un ejemplo de equilibrio estático: en ella no se produce ningún cambio.

Una mezcla de los reactivos y productos de una reacción es un ejemplo de *equilibrio dinámico*: la velocidad de reacción en un sentido es igual a la velocidad de reacción en sentido opuesto.

- Puesto que la velocidad con que desaparece una sustancia según la reacción en un sentido es igual a la velocidad con que aparece según la reacción en el sentido contrario, su concentración deberá permanecer constante.
- 3. El recipiente debe mantenerse cerrado para evitar intercambio de sustancias con el exterior, hecho que provocaría que no se llegara nunca a una situación de equilibrio.

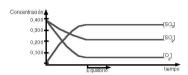
Por otro lado, la temperatura debe ser constante, ya que si variara, el estado de equilibrio que se alcanzaría sería distinto, y no se llegaría nunca a un estado en concreto.

2. LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO K $_{\mathbf{C}}$ (págs. 172 y 173)

4. Experiencia 1:

$\left[\mathrm{SO}_2\right]_0$	$\left[\mathbf{O}_{2}\right] _{0}$	$\left[\mathrm{SO}_{3}\right] _{0}$	$\left[\mathrm{SO}_{2}\right]$	$\left[\mathrm{O}_{2}\right]$	$[SO_3]$
0,200	0,200	0,080	0,030	0,115	0,171

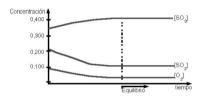
(concentraciones en mol·L-1)



Experiencia 2:

$[SO_2]_0$	$\left[\mathbf{O}_{2}\right] _{0}$	$\left[\mathrm{SO}_3 \right]_0$	$[SO_2]$	$\left[\mathbf{O}_{2}\right]$	$[SO_3]$
0,205	0,082	0,346	0,125	0,042	0,430

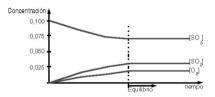
(concentraciones en mol·L-1)



Experiencia 3:

$[SO_2]_0$	$\left[O_{2}\right]_{0}$	$[SO_3]_0$	$[SO_2]$	$\left[\mathbf{O}_{2}\right]$	[SO ₃]
0,000	0,000	0,000	0,032	0,016	0,068

(concentraciones en mol·L-1)



5.
$$a$$
) $K_C = \frac{\left[\text{NOBr}\right]^2}{\left[\text{NO}\right]^2 \cdot \left[\text{Br}_2\right]}$

$$b) \quad \mathbf{K}_{\mathbf{C}} = \frac{\left[\mathbf{SO}_{2}\right]^{2} \cdot \left[\mathbf{O}_{2}\right]}{\left[\mathbf{SO}_{3}\right]^{2}}$$

$$c) \quad \mathbf{K}_{\mathrm{C}} = \frac{\left[\mathbf{H}_{2}\mathbf{O}\right]^{2} \cdot \left[\mathbf{S}\mathbf{O}_{2}\right]^{2}}{\left[\mathbf{H}_{2}\mathbf{S}\right]^{2} \cdot \left[\mathbf{O}_{3}\right]^{3}}$$

$$d) \quad \mathbf{K}_{\mathrm{C}} = \frac{\left[\mathrm{NO}\right]^4 \cdot \left[\mathrm{H}_2\mathrm{O}\right]^6}{\left[\mathrm{NH}_3\right]^4 \cdot \left[\mathrm{O}_2\right]^5}$$

6.
$$a) N_2(g) + 3 H_2(g) \rightleftharpoons 2 NH_3(g)$$

$$\mathbf{K}_{\mathbf{Ca}_{\mathbf{a}}} = \frac{\left[\mathbf{N}\mathbf{H}_{\mathbf{3}}\right]^{2}}{\left[\mathbf{N}_{\mathbf{2}}\right] \cdot \left[\mathbf{H}_{\mathbf{2}}\right]^{3}}$$

$$b) \ \frac{1}{2} \ \mathrm{N_2} \left(\mathrm{g} \right) + \, \frac{3}{2} \ \mathrm{H_2} \left(\mathrm{g} \right) \rightleftarrows \mathrm{NH_3} \left(\mathrm{g} \right)$$

$$K_{Cb} = \frac{\left[NH_3\right]}{\left[N_2\right]^{\frac{1}{2}} \cdot \left[H_2\right]^{\frac{3}{2}}}$$

c)
$$2 N_9 (g) + 6 H_9 (g) \rightleftharpoons 4 NH_8 (g)$$

$$K_{C_{c}} = \frac{\left[NH_{3}\right]^{4}}{\left[N_{2}\right]^{2} \cdot \left[H_{2}\right]^{6}}$$

$$K_{C_{b)}} = K_{C_{a}}^{\frac{1}{2}}$$

$$K_{C_{c)}} = K_{C_{a)}}^2$$

7.
$$H_2CO_3$$
 (aq) $\rightleftharpoons H^+$ (aq) + HCO_3^- (aq) $K' = 4.2 \cdot 10^{-7}$
 HCO_3^- (aq) $\rightleftharpoons H^+$ (aq) + CO_3^{9-} (aq) $K'' = 4.8 \cdot 10^{-1}$

$$K' = \frac{[H^+] \cdot [HCO_3^-]}{[H_0CO_3]} \qquad K'' = \frac{[H^+] \cdot [CO_3^{2-}]}{[HCO_5^-]}$$

Reacción global:

$$H_9CO_3$$
 (aq) $\Rightarrow 2 H^+$ (aq) + CO_3^{2-} (aq)

$$K_{C} = \frac{[H^{+}]^{2} \cdot [CO_{3}^{2-}]}{[H_{2}CO_{3}]}$$

Para obtener K_C multiplicamos las dos anteriores, ya que la reacción global se obtiene por suma de las otras dos:

$$\mathbf{K}_{\mathbf{C}} = \mathbf{K}' \cdot \mathbf{K}'' = \frac{[\mathbf{H}^+] \cdot [\mathbf{H}\mathbf{C}\mathbf{O}_3^-]}{[\mathbf{H}_2\mathbf{C}\mathbf{O}_3]} \cdot \frac{[\mathbf{H}^+] \cdot [\mathbf{C}\mathbf{O}_3^{2-}]}{[\mathbf{H}\mathbf{C}\mathbf{O}_3^-]}$$

$$K_{C} = \frac{[H^{+}]^{2} \cdot [CO_{3}^{2-}]}{[H_{9}CO_{3}]}$$

$$K_C = 4.2 \cdot 10^{-7} \cdot 4.8 \cdot 10^{-11} = 2.0 \cdot 10^{-17}$$

El valor de la constante de equilibrio K_c es $2,0 \cdot 10^{-17}$.

3. CÁLCULOS EN EQUILIBRIOS HOMOGÉNEOS EN FASE GAS (pág. 178)

8. Datos:
$$V = 2.0 L$$
 $m(O_2)_{eq} = 4.0 g$ $m(SO_3)_{eq} = 4.0 g$ $m(SO_3)_{eq} = 20 g$

Equilibrio:
$$2 SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2 SO_3(g)$$

Calculamos primero los moles de cada sustancia en el equilibrio:

$$n(O_2)_{eq} = 4.0 \text{ g } O_2 \cdot \frac{1 \text{ mol } O_2}{32.00 \text{ g } O_2} = 0.125 \text{ mol } O_2$$

$$n(SO_2)_{eq} = 4.0 \text{ g } SO_2 \cdot \frac{1 \text{ mol } SO_2}{64.07 \text{ g } SO_2} = 0.062 \text{ mol } SO_2$$

$$n(SO_3)_{eq} = 20 \text{ g SO}_3 \cdot \frac{1 \text{ mol SO}_3}{80,07 \text{ g SO}_3} = 0,250 \text{ mol SO}_3$$

Con los valores obtenidos y el volumen del recipiente, calculamos las concentraciones en el equilibrio:

$$\left[SO_{2}\right]_{eq} = \frac{0.062 \,\text{mol }SO_{2}}{2.0 \,\text{L}} = 0.031 \,\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\left[O_{2}\right]_{eq} = \frac{0.125 \, \text{mol} \, O_{2}}{20 \, \text{L}} = 0.063 \, \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[SO_3]_{eq} = \frac{0.250 \, mol \, SO_3}{2 \, L} = 0.125 \, mol \cdot L^{-1}$$

Sustituimos los valores de las concentraciones en la expresión de K_C :

$$K_{C} = \frac{\left[SO_{3}\right]^{2}}{\left[SO_{2}\right]^{2} \cdot \left[O_{2}\right]} =$$

$$= \frac{\left(0,125 \, \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\right)^{2}}{\left(0,031 \, \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\right)^{2} \cdot 0,063 \, \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}} = 258,08 \, \text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$$

El valor de la constante K_C es **258,08 L·mol**⁻¹.

9. Datos:
$$T = 1~000~K$$
 $K_C = 2,38 \cdot 10^{-3}~L^2 \cdot mol^{-2}$

$$[N_2]_{eq} = 1.03 \,\text{mol} \cdot L^{-1}$$

$$[H_2]_{eq} = 1,62 \,\text{mol} \cdot L^{-1}$$

Equilibrio:
$$N_2(g) + 3 H_2(g) \rightleftharpoons 2 NH_3(g)$$

Sustituimos los valores de las concentraciones en la expresión de la constante de equilibrio para encontrar la $\left[NH_3 \right]_{eq}$:

$$K_{C} = \frac{\left[NH_{3}\right]^{2}}{\left[N_{2}\right] \cdot \left[H_{2}\right]^{3}} \Rightarrow \left[NH_{3}\right] = \sqrt{K_{C} \cdot \left[N_{2}\right] \cdot \left[H_{2}\right]^{3}}$$

$$[NH_3] = \sqrt{2.38 \cdot 10^{-3} \frac{L^2}{\text{mol}^2} \cdot 1.03 \frac{\text{mol}}{L} \cdot \left(1.62 \frac{\text{mol}}{L}\right)^3} =$$

 $= 0.102 \,\mathrm{mol} \cdot \mathrm{L}^{-1}$

La concentración de NH_3 en el equilibrio es $0,102~L \cdot mol^{-1}$.

10. Datos: V = 10,0 L

$$n_0 (PCl_5) = 1 \text{ mol}$$
 $n_{eq} (PCl_5) = 0.30 \text{ mol}$

Equilibrio: $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$

Si han desaparecido 1 - 0.3 = 0.7 mol de PCl_5 , se habrán formado 0.7 mol de PCl_3 y 0.7 mol de Cl_9 .

	$PCl_5(g)$	$PCl_3(g)$	$Cl_2(g)$
Moles iniciales	1	0	0
Cambios	-0,7	0,7	0,7
Moles en equil.	0,3	0,7	0,7

Calculamos las concentraciones en el equilibrio:

$$[PCl_5]_{eq} = \frac{0.3 \text{ mol}}{10.0 \text{ L}} = 0.03 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[PCl_3]_{eq} = \frac{0.7 \text{ mol}}{10.0 \text{ L}} = 0.07 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\left[\text{Cl}_{2}\right]_{\text{eq}} = \frac{0.7 \text{ mol}}{10.0 \text{ L}} = 0.07 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Sustituimos los valores en la expresión de la constante de equilibrio y obtenemos su valor:

$$K_{C} = \frac{\left[PCl_{3}\right] \cdot \left[Cl_{2}\right]}{\left[PCl_{5}\right]}$$

$$K_{C} = \frac{0.07 \, \mathrm{mol} \cdot L^{-1} \cdot 0.07 \, \mathrm{mol} \cdot L^{-1}}{0.03 \, \mathrm{mol} \cdot L^{-1}} = 0.163 \, \mathrm{mol} \cdot L^{-1}$$

El valor de la constante K_C es **0,163 mol·L**⁻¹.

11. Datos: V = 1,0 L

Equilibrio:
$$2 SO_3 (g) \rightleftharpoons 2 SO_2 (g) + O_2 (g)$$

Calculamos primero los moles iniciales de SO₃:

$$n_0(SO_3) = 80.0 \text{ g } SO_3 \cdot \frac{1 \text{ mol } SO_3}{80.07 \text{ g } SO_3} \approx 1 \text{ mol } SO_3$$

Si han aparecido 0,60 mol de SO_2 , según la estequiometría de la reacción, habrán reaccionado 0,60 mol de SO_3 y se han producido 0,30 mol de O_9 .

	$SO_3(g)$	$SO_2(g)$	$O_2(g)$
Moles iniciales	1	0	0
Cambios	- 0,60	+ 0,60	+ 0,30
Moles en equil.	0,40	0,60	0,30

Calculamos las concentraciones en el equilibrio:

$$[SO_3]_{eq} = \frac{0.40 \text{ mol}}{1 \text{ L}} = 0.40 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[SO_2]_{eq} = \frac{0.60 \text{ mol}}{1 \text{ L}} = 0.60 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\left[O_{2}\right]_{eq} = \frac{0.30 \text{ mol}}{1.0 \text{ L}} = 0.30 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Sustituimos los valores en la expresión de la constante de equilibrio y obtenemos su valor:

$$\mathbf{K}_{\mathrm{C}} = \frac{\left[\mathbf{O}_{2}\right] \cdot \left[\mathbf{S}\mathbf{O}_{2}\right]^{2}}{\left[\mathbf{S}\mathbf{O}_{3}\right]^{2}}$$

$$K_{C} = \frac{0.30 \,\text{mol} \cdot L^{-1} \cdot \left(0.60 \,\text{mol} \cdot L^{-1}\right)^{2}}{\left(0.40 \,\text{mol} \cdot L^{-1}\right)^{2}} = 0.675 \,\text{mol} \cdot L^{-1}$$

El valor de la constante K_C es **0,675 mol·L**⁻¹.

12. Datos:
$$m_0$$
 (HCl) = 104,39 g n_{eq} (HCl) = 1,30 mol

$$m_0 (H_9) = 2,00 g$$
 $V = 10,0 L$

Equilibrio:
$$2 \text{ HCl } (g) \rightleftharpoons 2 \text{ H}_2 (g) + \text{Cl}_2 (g)$$

Calculamos los moles iniciales de HCl y H₉:

$$n_0(HCl) = 104,39~g~HCl \cdot \frac{1~mol~HCl}{36,458~g~HCl} = 2,86~mol~HCl$$

$$n_0(H_2) = 2,00 \text{ g H}_2 \cdot \frac{1 \text{ mol H}_2}{2,016 \text{ g H}_2} = 0,99 \text{ mol H}_2$$

Han desaparecido 2,86 - 1,30 = 1,56 mol HCl; luego, según la estequiometría de la reacción, se habrán formado 0,78 mol de H_9 y 0,78 mol de Cl_9 .

	HCl (g)	$H_2(g)$	$Cl_2(g)$
Moles iniciales	2,86	0,99	0
Cambios	- 1,56	+ 0,78	+ 0,78
Moles en equil.	1,30	1,77	0,78

Calculamos las concentraciones en el equilibrio:

$$[HCl]_{eq} = \frac{1,30 \text{ mol}}{10.0 \text{ L}} = 0,13 \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

$$[H_2]_{eq} = \frac{1,77 \text{ mol}}{10.0 \text{ L}} = 0,177 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\left[\text{Cl}_{2}\right]_{\text{eq}} = \frac{0.78 \text{ mol}}{10.0 \text{ L}} = 0.078 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Sustituimos los valores en la expresión de la constante de equilibrio y obtenemos su valor:

$$\mathbf{K}_{\mathbf{C}} = \frac{\left[\mathbf{Cl}_{2}\right] \cdot \left[\mathbf{H}_{2}\right]}{\left[\mathbf{HCl}\right]^{2}}$$

$$K_{C} = \frac{0,177 \text{ mol} \cdot L^{-1} \cdot 0,078 \text{ mol} \cdot L^{-1}}{\left(0,13 \text{ mol} \cdot L^{-1}\right)^{2}} = 0,82$$

El valor de la constante K_C es 0.82 (adimensional).

13. *Datos*:
$$V = 2,00 L$$
 $K_C = 0,58 \text{ mol} \cdot L^{-1}$

$$n_0 (N_9 O_4) = 0.10 \text{ mol}$$

Equilibrio:
$$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2 NO_2(g)$$

Según la estequiometría de la reacción, al alcanzar el equilibrio habrán desaparecido x mol de N_2O_4 y se habrán formado 2x mol de NO_2 .

	$N_2O_4(g)$	$NO_2(g)$
Moles iniciales	0,1	0
Cambios	- x	+ 2x
Moles en equil.	0.1 - x	2x

Determinamos la expresión de las concentraciones en el equilibrio:

$$[N_2O_4]_{eq} = \frac{0.10 - x}{2.00} = \frac{0.10 - x}{2} \text{mol} \cdot L^{-1}$$

$$\left[NO_2\right]_{eq} = \frac{2x}{200} = x \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

Sustituimos en la expresión de la constante de equilibrio y calculamos el valor de x:

$$K_{C} = \frac{[NO_{2}]^{2}}{[N_{2}O_{4}]} \Rightarrow 0.58 = \frac{x^{2}}{0.10 - x} \Rightarrow x = 0.08 \text{ mol}$$

Conocido x, calculamos las concentraciones en el equilibrio.

$$[N_2O_4]_{eq} = \frac{0.10 - x}{9} = \frac{0.10 - 0.08}{9} = 0.01 \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

$$\left[NO_{2}\right]_{eq} = x = 0.08 \,\text{mol} \cdot L^{-1}$$

Las concentraciones de las sustancias en equilibrio son:

$$[N_2O_4] = 0.01 \text{ mol} \cdot L^{-1} \text{ y } [NO_2] = 0.08 \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

14. *Datos*:
$$K_C = 3.80 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$
 $T = 1 000 \text{ K}$

$$n_0(I_2) = 0.0456 \text{ mol}$$
 $V = 2.30 \text{ L}$

Equilibrio:
$$I_9(g) \rightleftharpoons 2I(g)$$

Según la estequiometría de la reacción, al alcanzar el equilibrio habrán desaparecido x mol de I_2 y se habrán formado 2x mol de I.

	$I_2(g)$	I (g)	
Moles iniciales	0,0456	0	
Cambios	- x	+ 2x	
Moles en equil.	0.0456 - x	2x	

Determinamos la expresión de las concentraciones en el equilibrio:

$$\left[I_{2}\right]_{eq} = \frac{0.0456 - x}{2.30} mol \cdot L^{-1} \qquad \quad \left[I\right]_{eq} = \frac{2x}{2.30} mol \cdot L^{-1}$$

Sustituimos en la expresión de la constante de equilibrio y calculamos el valor de x:

$$K_{C} = \frac{[I]^{2}}{[I_{2}]} \implies 3.80 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot L^{-1} = \frac{\left(\frac{2x}{2.30}\right)^{2}}{0.0456 - x} \implies$$

$$\Rightarrow 3.80 \cdot 10^{-5} = \frac{\frac{4x^2}{2.30}}{0.0456 - x} \Rightarrow x = 9.87 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

Conocido x, calculamos las concentraciones en el equilibrio:

$$\left[I_{2}\right]_{eq} = \frac{0.0456 - x}{2.30} = \frac{0.0456 - 9.87 \cdot 10^{-4}}{2.30} = 0.0194 \frac{mol}{L}$$

$$[I]_{eq} = \frac{2x}{2.30 L} = \frac{2 \cdot 9.87 \cdot 10^{-4}}{2.30} = 8.58 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{L}$$

Las concentraciones de las sustancias en equilibrio son:

$$[I_2] = 0.0194 \text{ mol} \cdot L^{-1} \text{ y } [I] = 8.58 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

15. *Datos:* $K_C = 0.00793 \text{ mol} \cdot L^{-1}$

$$V = 1,00 L$$
 $m_0 (PCl_5) = 3,13 g$

Equilibrio:

$$PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_9(g)$$

Calculamos los moles iniciales de PCl5:

$$n_0 \left(PCl_5 \right) = 3{,}13 \text{ g PCl}_5 \cdot \frac{1 \text{ mol PCl}_5}{208{,}5 \text{ g PCl}_5} = 1{,}50 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

Si llamamos α al grado de disociación del PCl₅, la relación molar que se establece en el equilibrio viene dada por la tabla siguiente:

	PCl_5 (g)	PCl_3 (g)	$Cl_2(g)$
Moles iniciales	n	0	0
Cambios	$-n\alpha$	nα	nα
Moles en equil.	$n(1-\alpha)$	nα	nα

Determinamos la expresión de las concentraciones en el equilibrio en función de α :

$$\begin{aligned} \left[PCl_5 \right]_{eq} &= \frac{n(1-\alpha)}{V} = \frac{1,50 \cdot 10^{-2} (1-\alpha)}{1,00} = \\ &= 1,50 \cdot 10^{-2} (1-\alpha) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \end{aligned}$$

$$\left[PCl_{3}\right]_{eq} = \frac{n\alpha}{V} = \frac{1,50 \cdot 10^{-2} \ \alpha}{1,00} = 1,50 \cdot 10^{-2} \ \alpha \ mol \cdot L^{-1}$$

$$\left[\mathrm{Cl}_2 \right]_{\mathrm{eq}} = \frac{n\alpha}{V} = \frac{1,50 \cdot 10^{-2} \ \alpha}{1.00} = 1,50 \cdot 10^{-2} \ \alpha \ \mathrm{mol} \cdot \mathrm{L}^{-1}$$

Sustituimos en la expresión de la constante de equilibrio y calculamos el valor de α :

$$\mathbf{K}_{\mathbf{C}} = \frac{\left[\mathbf{PCl}_{3}\right] \cdot \left[\mathbf{Cl}_{2}\right]}{\left[\mathbf{PCl}_{5}\right]}$$

$$0,00793 = \frac{1,50 \cdot 10^{-2} \,\alpha \cdot 1,50 \cdot 10^{-2} \,\alpha}{1,50 \cdot 10^{-2} \,(1-\alpha)}$$

$$1,19 \cdot 10^{-4} - 1,19 \cdot 10^{-4} \alpha = 2,25 \cdot 10^{-4} \alpha^2$$

$$\alpha = 0.51$$

El grado de disociación es $\alpha = 0.51$

4. EL COCIENTE DE REACCIÓN (pág. 179)

16. Datos:
$$K_C = 1.0 \cdot 10^{-13}$$

Equilibrio:
$$2 \text{ HF } (g) \rightleftharpoons H_2 (g) + F_2 (g)$$

Sustituimos los valores en la expresión de K_C para obtener Q_C :

$$\begin{split} K_{C} &= \frac{\left[H_{2}\right]_{eq} \cdot \left[F_{2}\right]_{eq}}{\left[HF\right]_{eq}^{2}} \quad \Rightarrow \quad Q_{C} = \frac{\left[H_{2}\right] \cdot \left[F_{2}\right]}{\left[HF\right]^{2}} \\ Q_{C} &= \frac{1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 3,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{\left(0,45 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}\right)^{2}} = \\ &= 1.48 \cdot 10^{-5} \end{split}$$

El cociente de reacción es 1,48 10⁻⁵.

Como $Q_C > K_C$, significa que el sistema no está en equilibrio y debe disminuir el valor de Q_C para alcanzarlo. El descenso del valor de Q_C significa que ha de aumentar el denominador y disminuir el numerador. Para ello, el sistema debe progresar *hacia la izquierda*, en sentido inverso a como indica la reacción, para llegar al equilibrio.

5. LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO K_P (pág. 182)

17. Datos:
$$K_p = 1,05$$
 atm $t = 250$ °C $P_{eq}(PCl_5) = 0,875$ atm $P_{eq}(PCl_3) = 0,463$ atm $V = 1$ L.

Equilibrio:
$$PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_9(g)$$

Sustituimos los valores conocidos en la expresión de la constante de equilibrio K_p y calculamos el valor de $P_{eq}(Cl_p)$:

$$\mathbf{K}_{\mathrm{P}} = \frac{\mathbf{P}_{\mathrm{eq}}\left(\mathrm{Cl}_{3}\right) \cdot \mathbf{P}_{\mathrm{eq}}\left(\mathrm{Cl}_{2}\right)}{\mathbf{P}_{\mathrm{eq}}\left(\mathrm{Cl}_{5}\right)} \Longrightarrow \mathbf{P}_{\mathrm{eq}}\left(\mathrm{Cl}_{2}\right) = \frac{\mathbf{K}_{\mathrm{p}} \cdot \mathbf{P}_{\mathrm{eq}}\left(\mathrm{Cl}_{5}\right)}{\mathbf{P}_{\mathrm{eq}}\left(\mathrm{Cl}_{3}\right)}$$

$$P(Cl_2) = \frac{1,05 \text{ atm} \cdot 0,875 \text{ atm}}{0,463 \text{ atm}} = 1,98 \text{ atm}$$

La presión parcial del Cl₂ en equilibrio es 1,98 atm.

18. Datos:
$$K_p = 0.143$$
 atm $t = 25$ °C
$$P_0(N_2O_4) = 0.05 \text{ atm} \qquad V = 1.0 \text{ L}$$

Equilibrio:
$$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2 NO_2(g)$$

Teniendo en cuenta la estequiometría de la reacción, confeccionamos una tabla similar a las de los ejercicios anteriores, pero sustituyendo los moles por presiones.

	$N_2O_4(g)$	$NO_2(g)$
Presiones iniciales	0,05	0
Cambios	- x	+ 2x
Presiones en equil.	0.05 - x	2x

Sustituimos en la expresión de la constante de equilibrio K_D y calculamos el valor de x:

$$K_P = \frac{P_{eq}(NO_2)^2}{P_{eq}(N_2O_4)} \Rightarrow 0.143 = \frac{(2x)^2}{0.05 - x} \Rightarrow x = 0.028 \text{ atm}$$

Conocido el valor de x, calculamos las presiones parcia-

$$P_{eq}(N_2O_4) = 0.05 - x = 0.022 \text{ atm}$$

$$P_{eq}(NO_2) = 2x = 0.056 \text{ atm}$$

Aplicamos la ley de Dalton y calculamos la presión total:

$$P_T = P_{eq}(N_2O_4) + P_{eq}(NO_2) = 0.078 \text{ atm}$$

Las presiones parciales en equilibrio del $\rm N_2O_4$ y del $\rm NO_2$ son, respectivamente, **0,022 atm** y **0,056 atm.** La presión total es **0,078 atm.**

19. Datos:
$$K_p = 1,80 \text{ atm}$$
 $t = 250 \text{ °C}$ $n_0 \text{ (PCl}_5) = 0,1 \text{ mol}$ $V = 2 \text{ L}$

Equilibrio:
$$PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$$

Calculamos K_C a partir de $K_c = K_P \cdot (RT)^{-\Delta n}$.

En este caso: $\Delta n = 2 - 1 = 1$; T = 250 + 273 = 523 K; $y R = 0.082 \frac{atm \cdot L}{K \cdot mol}$

$$K_{C} = 1,80 \text{ atm} \cdot \left(0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 523 \text{ K}\right)^{-1} = 0,042 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

Para calcular el grado de disociación, hemos de determinar el número de moles de que han desaparecido. Confeccionamos una tabla teniendo en cuenta la estequiometría de la reacción:

	$PCl_5(g)$	$PCl_3(g)$	$\operatorname{Cl}_2(\mathbf{g})$
Moles iniciales	0,1	0	0
Cambios	- x	X	x
Moles en equil.	0,1 - x	X	X

Determinamos la expresión de las concentraciones en el equilibrio:

$$[PCl_5]_{eq} = \frac{0.1 - x}{2.00} = \frac{0.1 - x}{2} \text{mol} \cdot L^{-1}$$

$$\left[PCl_3\right]_{eq} = \frac{x}{200} = \frac{x}{2} \operatorname{mol} \cdot L^{-1}$$

$$\left[\operatorname{Cl}_{2}\right]_{\operatorname{eq}} = \frac{x}{200} = \frac{x}{2} \operatorname{mol} \cdot \operatorname{L}^{-1}$$

Sustituimos en la expresión de la constante de equilibrio y calculamos el valor de x:

$$K_{C} = \frac{[PCl_{5}] \cdot [Cl_{2}]}{[PCl_{5}]} \implies 0.042 = \frac{\frac{x}{2} \cdot \frac{x}{2}}{\frac{0.1 - x}{2}} = \frac{x^{2}}{2(0.1 - x)}$$

$$x = 0.059$$

Con este dato calculamos el grado de disociación:

$$\alpha = \frac{x}{n_0} = \frac{0,059}{0,1} = 0,59$$

El valor de la constante de equilibrio K_C es **0,042 mol** · L^{-1} y el grado de disociación α es **0,59.**

20. *Datos*: $\alpha = 0.3$

$$T = 423 \text{ K}$$
 $P = 200 \text{ atm}$

$$2 \text{ NH}_{3} (g) \rightleftharpoons N_{9} (g) + 3 \text{ H}_{9} (g)$$

Suponemos que inicialmente sólo tenemos NH_3 , y llamamos n_0 al número de moles iniciales de esta sustancia.

Confeccionamos una tabla de acuerdo con la estequiometría de la reacción:

	NH_3 (g)	$N_2(g)$	$H_2(g)$
Moles iniciales	n_0	0	0
Cambios	$-n_0\alpha$	$\frac{1}{2} n_0 \alpha$	$\frac{3}{2}n_{_0}\alpha$
Moles en equil.	$n_0 (1 - \alpha)$	$\frac{1}{2}n_{_0}\alpha$	$\frac{3}{2} n_0 \alpha$

El número de moles totales en el equilibrio será:

$$n_T = n_0(1 - \alpha) + \frac{1}{9}n_0\alpha + \frac{3}{9}n_0\alpha = n_0(1 + \alpha)$$

Calculamos las fracciones molares de cada sustancia en el equilibrio:

$$\chi(NH_3) = \frac{n_0(1-\alpha)}{n_0(1+\alpha)} = \frac{1-\alpha}{1+\alpha} = \frac{1-0.3}{1+0.3} = 0.538$$

$$\chi(N_2) = \frac{\frac{1}{2}n_0\alpha}{n_0(1+\alpha)} = \frac{\alpha}{2(1+\alpha)} = \frac{0.3}{2(1+0.3)} = 0.115$$

$$\chi(H_2) = \frac{\frac{3}{2}n_0\alpha}{n_0(1+\alpha)} = \frac{3\alpha}{2(1+\alpha)} = \frac{3\cdot0.3}{2(1+0.3)} = 0.346$$

Calculamos las presiones parciales de cada sustancia.

$$P(NH_3) = \chi(NH_3) \cdot P = 0.538 \cdot 200 \text{ atm} = 107.6 \text{ atm}$$

$$P(N_9) = \chi(N_9) \cdot P = 0.115 \cdot 200 \text{ atm} = 23.0 \text{ atm}$$

$$P(H_9) = \chi(H_9) \cdot P = 0.346 \cdot 200 \text{ atm} = 69.2 \text{ atm}$$

Sustituimos estos valores en la expresión de K_p para determinar su valor:

$$K_P = \frac{P(N_2) \cdot P^3(H_2)}{P^2(NH_3)} = \frac{23.0 \text{ atm} \cdot (69.2 \text{ atm})^3}{(107.6 \text{ atm})^2} =$$

$$= 658.3 \text{ atm}^2$$

A partir del valor de K_p , calculamos K_C , según la expresión: $K_c = K_P \cdot (RT)^{-\Delta n}$

En este caso: $\Delta n = 4 - 2 = 2$; T = 423 K; $y = R = 0.082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$

$$K_{\rm C} = 658.3 \,\text{atm}^2 \cdot \left(0.082 \,\frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 423 \,\text{K}\right)^{-2} = 0.55 \,\frac{\text{mol}^2}{\text{L}^2}$$

El valor de las constantes de equilibrio es $K_P = 658,3 \text{ atm}^2$ y $K_C = 0.55 \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}$.

6. EQUILIBRIOS HETEROGÉNEOS (pág. 184)

21. a)
$$MgCO_3$$
 (s) $\Rightarrow MgO$ (s) + CO_9 (g)

$$K_C = [CO_2]$$
 $K_P = P(CO_2)$

b)
$$Cu(s) + Cl_{2}(g) \rightleftharpoons CuCl_{2}(s)$$

$$K_{C} = \frac{1}{Cl_{2}}$$
 $K_{P} = \frac{1}{P(Cl_{2})}$

c)
$$CaCO_3(s) + H_0O(l) + CO_2(g) \Rightarrow Ca(HCO_3)_0(s)$$

$$K_{C} = \; \frac{1}{\left[CO_{2}\right]} \qquad \quad K_{P} = \; \frac{1}{P\!\!\left(CO_{2}\right)} \label{eq:KC}$$

d) 2 HgO (s)
$$\rightleftharpoons$$
 2 Hg (l) + O₂ (g)

$$K_{C} = [O_{9}] K_{P} = P(O_{9})$$

22. *a)* Datos: $d = 0.92 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$

$$M_r(H_0O) = 2 \cdot 1,008 \text{ u} + 16,00 \text{ u} = 18,016 \text{ u}$$

$${\rm M} = 0.92 \frac{{\rm g \ H_2O}}{{\rm cm}^3} \cdot \frac{1 \ {\rm mol}}{18,016 \ {\rm g \ H_2O}} \cdot \frac{1 \ 000 \ {\rm cm}^3}{1 \ {\rm L}} =$$

$$= 51.07 \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

b) Datos: $d = 8.94 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$

$$A_r(Cu) = 63,55 u$$

$$M = 8.94 \frac{g \text{ Cu}}{\text{cm}^3} \cdot \frac{1 \text{ mol Cu}}{63.55 \text{ g Cu}} \cdot \frac{1000 \text{ cm}^3}{1 \text{ L}} =$$

$= 140,68 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

c) Datos: $d = 0.793 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$

$$M_r(CH_3OH) = 12,01 \text{ u} + 4.1,008 \text{ u} + 16,00 \text{ u} =$$

$$= 32,042 \text{ u}$$

$$M = 0.793 \cdot \frac{g \text{ CH}_3 \text{OH}}{\text{cm}^3} \cdot \frac{1 \text{ mol CH}_3 \text{OH}}{32,042 \text{ g CH}_3 \text{OH}} \cdot \frac{1000 \text{ cm}^3}{1 \text{ L}} =$$

$$= 24,75 \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

23. *Datos:*
$$t = 120 \, ^{\circ}C$$

$$P_T = 1720 \text{ mm Hg}$$

Equilibrio:

$$2 \text{ NaHCO}_3 (s) \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{CO}_3 (s) + \text{CO}_2 (g) + \text{H}_2\text{O} (g)$$

Si al principio solamente se introdujo $NaHCO_3$, la P_T en el equilibrio será debida a la presión parcial del CO_2 y del vapor de agua, y, según la estequiometría de la reacción, $P(CO_9) = P(H_9O)$. Por lo tanto:

$$P_T = P(CO_2) + P(H_2O) = 2 P(CO_2)$$

$$P(CO_2) = \frac{P_T}{9} = \frac{1720 \text{ mm Hg}}{9} = 860 \text{ mm Hg}$$

Cambiamos de unidades:

$$P(CO_2) = 860 \text{ mm Hg} \cdot \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mm Hg}} = 1{,}13 \text{ atm}$$

$$P(H_0O) = P(CO_0) = 1.13 \text{ atm}$$

A partir de estos datos, calculamos el valor de Kp:

$$K_p = P(CO_2) \cdot P(H_2O) = 1,13 \text{ atm} \cdot 1,13 \text{ atm}$$

 $K_p = 1,28 \text{ atm}^2$

A partir del valor de K_p , calculamos K_C , según la expresión: $K_c = K_p \cdot (RT)^{-\Delta n}$

En este caso: $\Delta n = 2$; T = 120 + 273 = 423 K; $y = 0.082 \frac{\text{atm} \cdot L}{\text{K} \cdot \text{mol}}$

$$K_{\rm C} = 1{,}28 \text{ atm}^2 \cdot \left(0{,}082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 393 \text{K}\right)^{-2} =$$

$$= 1{,}23{\cdot}10^{-3} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}$$

Las presiones parciales del CO_2 y del H_2O son iguales a 1,13 atm. El valor de las constantes de equilibrio es $K_p = 1,28$ atm² y $K_C = 1,23 \cdot 10^{-3}$ mol² L⁻².

24. Hemos de sumar las reacciones conocidas de modo que se obtenga la reacción pedida:

$$C(s) + CO_2(g) \rightleftharpoons 2CO(g)$$

$$K_p = \frac{P^2(CO)}{P(CO_9)} = 121,5$$

$$CO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2(g)$$

$$K'_{P} = \frac{1}{K_{P}} = \frac{P(CO_{2}) \cdot P(H_{2})}{P(H_{2}O) \cdot P(CO)} = \frac{1}{1,59}$$

C (s) +
$$H_2O$$
 (g) \rightleftharpoons CO (g) + H_2 (g)

$$K''_{P} = \frac{P(CO) \cdot P(H_2)}{P(H_2O)}$$

La constante K" que queremos hallar se obtiene multiplicando K_p por K'_p . En efecto:

$$\begin{split} \mathbf{K'}_{P} &= \mathbf{K}_{P} \cdot \mathbf{K'}_{P} = \frac{\mathbf{P}^{2}(\mathbf{CO})}{\mathbf{P}(\mathbf{CO}_{2})} \cdot \frac{\mathbf{P}(\mathbf{CO}_{2}) \cdot \mathbf{P}(\mathbf{H}_{2})}{\mathbf{P}(\mathbf{H}_{2}\mathbf{O}) \cdot \mathbf{P}(\mathbf{CO})} = \\ &= \frac{\mathbf{P}(\mathbf{CO}) \cdot \mathbf{P}(\mathbf{H}_{2})}{\mathbf{P}(\mathbf{H}_{2}\mathbf{O})} \end{split}$$

$$K''_P = 121.5 \cdot \frac{1}{1.59} = 76.4 \text{ atm}$$

El valor de K_P es 76,4 atm.

25. Datos: $K_P = 1,52$

$$P_T = 4,50 \text{ atm}$$
 $t = 700 \,^{\circ}\text{C}$

Fauilibrio:

$$C(s) + CO_{9}(g) \rightleftharpoons 2 CO(g)$$

Elegimos variables: $x = P(CO_2)$; y = P(CO). Sustituimos en la expresión de K_p y en la de la P_T :

$$K_P = \frac{P^2(CO)}{P(CO_2)} = \frac{y^2}{x} = 1,52$$

 $P_T = P(CO_2) + P(CO) = x + y = 4,50$

Resolvemos el sistema de ecuaciones por sustitución:

$$4,50 = x + y \implies x = 4,50 - y$$

$$1,52 = \frac{y^2}{x} = \frac{y^2}{4,50 - y}$$

$$y^2 + 1,52y - 6,84 = 0 \implies y = 1,96 \text{ atm}$$

$$x = 4,50 - y = 4,50 - 1,96 = 2,54$$

Las presiones parciales son: $P(CO_2) = 2,54$ atm y P(CO) = 1,96 atm.

26. Datos:
$$t = 25$$
 °C $K_p = 0.24$
$$n_0 \text{ (ICl)} = 2.0 \text{ mol} \qquad V = 1.0 \text{ L}$$

Equilibrio:
$$2 \text{ ICl } (s) \rightleftharpoons I_2(s) + \text{Cl}_2(g)$$

$$K_p = P(Cl_2)$$
 $K_C = [Cl_2]$

La presión parcial del Cl₂ en el equilibrio es igual al valor de la constante K_P. Por tanto:

$$P(Cl_9) = K_p = 0.24 \text{ atm}$$

Para determinar la concentración de Cl_2 en el equilibrio, hemos de calcular $\operatorname{K}_{\operatorname{C}}$. Para ello, utilizaremos la expresión $\operatorname{K}_c = \operatorname{K}_{\operatorname{P}} \cdot (\operatorname{RT})^{-\Delta n}$.

En este caso: $\Delta n = 1$; T = 25 + 273 = 298 K; y

$$R = 0.082 \frac{atm \cdot L}{K \cdot mol}$$

$$K_{C} = 0.24 \text{ atm} \cdot \left(0.082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 298 \text{ K}\right)^{-1} =$$

$$=9.8 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = [\text{Cl}_2]_{\text{eq}}$$

La presión parcial del Cl_2 en el equilibrio era de 0.24 atm, y su concentración, de $9.8 \cdot 10^{-3}$ mol·L⁻¹.

7. ENERGÍA LIBRE Y CONSTANTE DE EQUILIBRIO (pág. 185)

27. *Datos*: $\Delta G^0 = 474.4 \text{ kJ} = 474.4 \cdot 10^{-3} \text{ J}$ T = 298 K

Equilibrio:
$$2 H_2O(l) \rightleftharpoons 2 H_2(g) + O_2(g)$$

De la expresión: $\Delta G^0 = -RT \cdot lnK$, despejamos ln K.

In K =
$$-\frac{\Delta G^0}{RT}$$
 = $\frac{475.4 \cdot 10^{-3} \text{ J}}{8.31 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 298 \text{ K}}$ = -191.57

$$K = e^{-191,57} = 6,34 \cdot 10^{-84}$$

La constante de equilibrio vale: $K = 6.34 \cdot 10^{-84}$

28. *Datos*:
$$K_p = 0.350$$
 $t = 25^{\circ} C$

Equilibrio:
$$H_9(g) + I_9(g) \rightleftharpoons 2 \text{ HI } (g)$$

Aplicamos la expresión $\Delta G^0 = -RT \cdot lnK$, siendo:

$$R = 8.31 \cdot \frac{J}{K \cdot mol}$$
 y T = 25 + 273 = 298 K

$$\Delta G^0 = -8.31 \frac{J}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 298 \text{ K} \cdot \ln 0.350 = 2.60 \cdot 10^3 \text{ J}$$

La variación de energía libre estándar es $+2,60 \cdot 10^3$ J.

29. *Datos*:
$$K_P = 5.0 \cdot 10^{17}$$
 $t = 25 \, ^{\circ}C$

Equilibrio:
$$C_2H_4(g) + H_2(g) \rightleftharpoons C_2H_6(g)$$

Aplicamos la expresión
$$\Delta G^0 = -RT \cdot lnK$$
, siendo:

$$R = 8.31 \cdot \frac{J}{K \cdot mol}$$
 y T = 25 + 273 = 298 K

$$\Delta G^0 = -8.31 \frac{J}{K \cdot mol} \cdot 298 \ K \cdot ln \left(5.0 \cdot 10^{17}\right)$$

$$\Delta G^0 = -100,92 \cdot 10^3 \text{ J} = -100,92 \text{ kJ}$$

La variación de energía libre estándar es - 100,92 kJ.

30. Datos:
$$\Delta G_f^0 (N_2 O_4) = 97.9 \text{ kJ}$$

$$\Delta G_{\rm f}^0 \, (\mathrm{NO_2}) = 51.3 \; \mathrm{kJ}$$

$$t = 25$$
 °C

Equilibrio:

$$N_9O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_9(g)$$

Calculamos ΔG^0 de la reacción a partir de la expresión: $\Delta G^0 = \Delta G^0$ (productos) – ΔG^0 (reactivos)

$$\Delta G^0 = 2 \cdot \Delta G_f^0(NO_2) - \Delta G_f^0(N_2O_4)$$

$$\Delta G^0 = 2 \cdot 51.3 \text{ kJ} - 97.9 \text{ kJ} = 4.7 \text{ kJ} = 4.7 \cdot 10^3 \text{ J}$$

De la expresión: $\Delta G^0 = -RT \cdot lnK$, despejamos ln K, sabiendo que $R = 8.31 \frac{J}{K \cdot mol}$ y T = 25 + 273 = 298 K.

$$\ln K_{p} = -\frac{\Delta G^{0}}{RT} = \frac{4.7 \cdot 10^{3} \text{ J}}{8.31 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}} 298 \text{ K}} = -1.9$$

$$K = e^{-1.9} = 0.15$$

El valor de K_p es **0,15 atm.**

8. ALTERACIÓN DEL EQUILIBRIO. PRINCIPIO DE LE CHATELIER (pág. 189)

31. a)
$$H_9(g) + I_9(g) \rightleftharpoons 2 HI(g) \Delta H^0 = -9.45 \text{ kJ}$$

Al aumentar la temperatura, el sistema se desplazará de manera que absorba calor para contrarrestar el aumento. Como la reacción es exotérmica deberá desplazarse *hacia la izquierda* (en sentido de la reacción endotérmica) para absorber el calor.

$$Q_{C} = \frac{\left[HI\right]^{2}}{\left[H_{2}\right] \cdot \left[I_{2}\right]}$$

Como la reacción directa es exotérmica, al aumentar la temperatura, disminuye $K_{\mathbb{C}}$. Para que $Q_{\mathbb{C}}$ disminuya, deberá disminuir [HI], esto es, el sistema se desplazará hacia la izquierda.

b)
$$PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$$
 $\Delta H^0 = +92.5 \text{ kJ}$

Al aumentar la temperatura, el sistema se desplazará de manera que absorba calor para contrarrestar el aumento. Como la reacción es endotérmica, deberá desplazarse en sentido de la reacción directa, es decir, hacia la derecha.

$$Q_{C} = \frac{\left[PCl_{3}\right]\left[Cl_{2}\right]}{\left[PCl_{5}\right]}$$

Como la reacción es endotérmica, al aumentar la temperatura, aumenta K_C . Para que Q_C aumente, deberán aumentar $[PCl_3]$ y $[Cl_2]$, esto es, el sistema deberá desplazarse *hacia la derecha*.

32.
$$a)$$
 2 CO (g) + O₂ (g) \rightleftharpoons 2 CO₂ (g)

Al disminuir el volumen, aumenta la presión. Esto supone un incremento del número de moléculas por unidad de volumen. El sistema contrarresta el efecto disminuyendo el número de moléculas y, por tanto, desplazándose *hacia la derecha*.

$$Q_{C} = \frac{\left(\frac{n\left(CO_{2}\right)}{V}\right)^{2}}{\left(\frac{n\left(CO\right)}{V}\right)^{2} \cdot \frac{n\left(O_{2}\right)}{V}}$$

Al disminuir el V, Q_C será menor que K_C , y para que sean iguales deberá aumentar n (CO_2), esto es, el sistema debe desplazarse *hacia la derecha*.

b) 2 NO (g)
$$\rightleftharpoons$$
 N₂ (g) + O₂ (g)

Al disminuir el volumen, aumenta la presión, es decir, el número de moléculas por unidad de volumen. El sistema contrarresta el efecto disminuyendo el número de moléculas, pero en este caso *no hay variación* ya que el desplazamiento del equilibrio hacia un sentido u otro no modifica el efecto.

c)
$$2 \text{ NH}_3 (g) \rightleftharpoons N_2 (g) + 3 \text{ H}_2 (g)$$

Al disminuir el volumen, aumenta la presión, es decir, el número de moléculas por unidad de volumen. El sistema contrarresta el efecto disminuyendo el número de moléculas, esto es, desplazando el equilibrio hacia la izquierda.

$$Q_{C} = \frac{\frac{n\left(N_{2}\right)}{V} \cdot \left(\frac{n\left(H_{2}\right)}{V}\right)^{3}}{\left(\frac{n\left(NH_{3}\right)}{V}\right)^{2}}$$

Al disminuir V, Q_C será mayor que K_C , y para que sean iguales deberá disminuir Q_C , es decir, ha de aumentar $n(NH_3)$, con lo que el sistema deberá desplazarse hacia la izquierda.

33. a) CO (g) + Cl₂ (g)
$$\rightleftharpoons$$
 COCl₂ (g)

Añadir CO supone que el sistema se desplazará en el sentido de consumir el exceso de CO, es decir, *hacia la derecha*.

$$Q_{C} = \frac{\left[COCl_{2}\right]}{\left[CO\right] \cdot \left[Cl_{2}\right]}$$

Al aumentar [CO], Q_C se hace menor que K_C . Para que sean iguales, Q_C debe aumentar, es decir, el equilibrio se desplazará *hacia la derecha* para aumentar [COCl₂].

b) HgO (s) + SO₃ (g)
$$\rightleftharpoons$$
 MgSO₄ (s)

Añadir SO₃ supone que el sistema se desplazará en el sentido de consumir el exceso de SO₃, es decir, *hacia la derecha*.

$$Q_{C} = \frac{1}{[SO_{3}]}$$

Al aumentar $[SO_3]$, Q_C se hace menor que K_C . Para que sean iguales, Q_C debe aumentar, es decir, el equilibrio se desplazará *hacia la derecha* para disminuir $[SO_3]$.

c)
$$2 \text{ PbS (s)} + 3 O_9 (g) \rightleftharpoons 2 \text{ PbO (s)} + 2 SO_9 (g)$$

Al retirar O_2 , el sistema se desplaza de manera que se produzca O_2 , es decir, *hacia la izquierda*.

$$Q_{C} = \frac{\left[SO_{2}\right]^{2}}{\left[O_{2}\right]^{3}}$$

Al retirar O_2 , Q_C se hace mayor que K_C , de manera que, para que sean iguales, Q_C deberá disminuir, esto es, el equilibrio se desplazará *hacia la izquierda* para aumentar $[O_9]$.

34.
$$PCl_{5}(g) \Rightarrow PCl_{3}(g) + Cl_{9}(g) \quad \Delta H^{0} = +92.5 \text{ kJ}$$

a) Disminuir la temperatura.

El sistema se desplazará de manera que contrarreste la modificación, es decir, cediendo calor al medio. Como la reacción directa es endotérmica, el equilibrio se desplazará en sentido de la reacción inversa, es decir, *hacia la izquierda*.

$$Q_{C} = \frac{\left[PCl_{3}\right] \cdot \left[Cl_{2}\right]}{\left[PCl_{5}\right]}$$

Al descender la temperatura, K_C disminuye por tratarse de una reacción endotérmica. Para que Q_C disminuya, deberá aumentar la $[PCl_5]$, esto es, el equilibrio se deplazará hacia la izquierda.

b) Aumentar la presión.

El sistema se desplazará de manera que disminuya el número de moléculas por unidad de volumen y, de este modo, disminuya la presión. Para ello se desplazará *hacia la izquierda*.

c) Aumentar la [PCl₃].

El sistema se desplazará de manera que se consuma el exceso de PCl₃, es decir, se desplazará *hacia la izquierda*.

$$Q_{C} = \frac{\left[PCl_{3}\right] \cdot \left[Cl_{2}\right]}{\left[PCl_{5}\right]}$$

Al aumentar $[PCl_3]$, Q_C se hace mayor que K_C . Para que sean de nuevo iguales, Q_C deberá disminuir, aumentando $[PCl_5]$, esto es, desplazando el equilibrio hacia la izquierda.

d) Disminuir la [PCl₅].

El sistema se desplazará de manera que se produzca PCl₅, es decir, se desplazará *hacia la izquierda*.

$$Q_{C} = \frac{\left[PCl_{3}\right] \cdot \left[Cl_{2}\right]}{\left[PCl_{5}\right]}$$

Al disminuir $[PCl_5]$, Q_C se hace mayor que K_C . Para que sean de nuevo iguales, Q_C deberá disminuir, y para ello aumentará $[PCl_5]$, esto es, desplazando el equilibrio *hacia la izquierda*.

35.
$$4 \text{ HCl } (g) + O_2 (g) \rightleftharpoons 2 \text{ H}_2\text{O} (g) + 2 \text{ Cl}_2 (g)$$

 $\Delta H^0 = -11.5 \text{ kJ}$

a) Aumentar la temperatura.

El sistema se desplazará de manera que absorba calor. Como la reacción directa es exotérmica, el equilibrio se desplazará en sentido de la reacción inversa, es decir, *hacia la izquierda*.

$$Q_{C} = \frac{\left[H_{2}O\right]^{2} \cdot \left[Cl_{2}\right]^{2}}{\left[HCl\right]^{4} \cdot \left[O_{2}\right]}$$

En una reacción exotérmica, al aumentar la temperatura disminuye K_C . Para que Q_C disminuya, deberá aumentar la concentración de reactivos, esto es, el equilibrio se desplazará *hacia la izquierda*.

b) Aumentar la presión reduciendo volumen.

El sistema se desplazará de manera que disminuya el número de moléculas por unidad de volumen, esto es, *hacia la derecha*.

$$Q_{C} = \frac{\left(\frac{n\left(H_{2}O\right)}{V}\right)^{2} \cdot \left(\frac{n\left(Cl_{2}\right)}{V}\right)^{2}}{\left(\frac{n\left(HCl\right)}{V}\right)^{4} \cdot \left(\frac{n\left(O_{2}\right)}{V}\right)}$$

Al reducir el V, Q_C disminuye. Para que aumente, deberán aumentar $n(H_2O)$ y $n(Cl_2)$, es decir, el sistema deberá desplazarse *hacia la derecha*.

c) Añadir algo de O₂.

El sistema se desplazará de manera que se consuma el exceso de O₉, esto es, *hacia la derecha*.

$$Q_{C} = \frac{\left[Cl_{2}\right]^{2} \cdot \left[H_{2}O\right]^{2}}{\left[HCl\right]^{4} \cdot \left[O_{2}\right]}$$

Al añadir O_2 , Q_C se hace menor que K_C . Para que sean iguales, Q_C debe aumentar, luego el equilibrio se desplazará *hacia la derecha* para aumentar las concentraciones de $[Cl_9]$ y $[H_9O]$.

d) Retirar algo de H₂O.

El sistema se desplazará de manera que se produzca H₂O, esto es, *hacia la derecha*.

Al retirar H_2O , Q_C se hace menor que K_C . Para que sean iguales, Q_C debe aumentar, de manera que el equilibrio se desplazará *hacia la derecha* para aumentar $[Cl_9]$ y $[H_9O]$.

e) Añadir un catalizador.

No cambia el equilibrio. Tan sólo aumenta la velocidad en ambos sentidos al disminuir la energía de activación.

f) Añadir algo de helio.

Al añadir un gas inerte no se modifican las presiones parciales de los gases que intervienen en el equilibrio, de manera que continuamos en una situación de equilibrio.

RESOLUCIÓN DE EJERCICIOS Y PROBLEMAS (pág. 193)

36. Datos:
$$T = 250 \, ^{\circ}C$$

$$[A]_{eq} = 0.30 \, \text{mol} \cdot L^{-1}$$

$$[B]_{eq} = 0.20 \, \text{mol} \cdot L^{-1}$$

$$[C]_{eq} = 0.20 \, \text{mol} \cdot L^{-1}$$
 Equilibrio: $A(g) \rightleftharpoons B(g) + C(g)$

$$a) \quad \mathbf{K}_{\mathbf{C}} = \frac{\left[\mathbf{C}\right] \cdot \left[\mathbf{B}\right]}{\left[\mathbf{A}\right]}$$

Sustituimos los valores dados y calculamos su valor:

$$K_{\rm C} = \frac{0.20 \frac{\rm mol}{\rm L} \cdot 0.20 \frac{\rm mol}{\rm L}}{0.30 \frac{\rm mol}{\rm L}} = 0.13 \, \rm mol \cdot L^{-1}$$

b) Si se aumenta el volumen al doble, las concentraciones disminuyen a la mitad:

$$\left[A\right]_0 = 0.15 \, \text{mol} \cdot L^{-1}$$

$$\left[B\right]_0 = 0.10 \,\mathrm{mol} \cdot L^{-1}$$

$$[C]_0 = 0.10 \,\mathrm{mol} \cdot L^{-1}$$

Por otra parte, si aumenta el volumen, el sistema evolucionará de manera que se incremente el número de moles de gas, es decir, se desplazará hacia la derecha.

Para calcular las nuevas concentraciones en equilibrio, confeccionamos una tabla teniendo en cuenta la estequiometría de la reacción.

	A (g)	B (g)	C (g)
[] iniciales	0,15	0,10	0,10
Cambios	- x	+ x	+ x
[] en equil.	0.15 - x	0.10 + x	0,10 + x

Sustituimos las nuevas concentraciones en equilibrio en la expresión de $K_{\rm c}$ y calculamos el valor de x.

$$K_{C} = \frac{[C] \cdot [B]}{[A]} = \frac{(0,10+x) \cdot (0,10+x)}{0,15-x} = 0,13$$
$$x^{2} + 0.33 \ x - 0.0095 = 0 \implies x = 0.03$$

Las nuevas concentraciones son:

$$[A]_{eq} = 0.15 - x = 0.15 - 0.03 = 0.12 \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

$$[B]_{eq} = 0.10 + x = 0.10 + 0.03 = 0.13 \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

$$[C]_{eq} = 0.10 + x = 0.10 + 0.03 = 0.13 \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

La constante K_c vale $0.13 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ y las nuevas concentraciones en el equilibrio son: [A] = $0.12 \text{ mol} \cdot L^{-1}$, [B] = [C] = $0.013 \text{ mol} \cdot L^{-1}$

37. Datos:
$$V = 10 L$$
 $t = 1 250 \,^{\circ}C$ $n_0(CO_2) = 0.61 \, \text{mol}$ $n_0(H_2) = 0.39 \, \text{mol}$ $n_{eq}(CO_2) = 0.35 \, \text{mol}$ $n'(H_2) = 0.22 \, \text{mol}$

Equilibrio: $CO_2(g) + H_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2O(g)$

Confeccionamos una tabla, de acuerdo con la estequiometría de la reacción, para determinar el número de moles de cada especie en equilibrio.

	$CO_2(g)$	$H_2(g)$	CO (g)	$H_2\mathbf{O}(\mathbf{g})$
\mathbf{n}_0	0,61	0,39	0	0
Cambios	- 0,26	- 0,26	+ 0,26	+ 0,26
\mathbf{n}_{eq}	0,35	0,13	0,26	0,26

Calculamos las concentraciones de las especies en equilibrio y las sustituimos en la expresión de K_C :

$$\left[\text{CO}_2 \right]_{\text{eq}} = \frac{0.35 \text{ mol}}{10 \text{ L}} = 0.035 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[H_2]_{eq} = \frac{0.13 \text{ mol}}{10 \text{ L}} = 0.013 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[CO]_{eq} = \frac{0.26 \text{ mol}}{10 \text{ L}} = 0.026 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[H_2O]_{eq} = \frac{0.26 \text{ mol}}{10 \text{ L}} = 0.026 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$K_{C} = \frac{[H_{2}O] \cdot [CO]}{[CO_{2}] \cdot [H_{2}]} = \frac{0.026 \text{ mol} \cdot L^{-1} \cdot 0.026 \text{ mol} \cdot L^{-1}}{0.035 \text{ mol} \cdot L^{-1} \cdot 0.013 \text{ mol} \cdot L^{-1}} = 1.49$$

Para calcular las concentraciones en el nuevo equilibrio que se establezca, tomaremos los valores del equilibrio anterior como valores iniciales y le añadiremos los 0,22 mol de H_2 .

Al aumentar el número de moles de los reactivos, el sistema se desplazará hacia la derecha para mantener el valor de K_C . En consecuencia, disminuirá la cantidad de CO_9 y de H_9 .

	$CO_2(g)$	$H_2(g)$	CO (g)	$H_2\mathbf{O}(\mathbf{g})$
\mathbf{n}_0	0,35	0,13 + 0,22	0,26	0,26
Cambios	- x	- x	+ x	+ x
n _{eq}	0.35 - x	0,35 x	0,26 + x	0,26 + x

Determinamos la expresión de las nuevas concentraciones en equilibrio, las sustituimos en la expresión de K_C y calculamos el valor de x:

$$\begin{split} \left[\text{CO}_2 \right]_{\text{eq}} &= \frac{0,35 - x}{10} & \left[\text{H}_2 \right]_{\text{eq}} &= \frac{0,35 - x}{10} \\ \\ \left[\text{CO} \right]_{\text{eq}} &= \frac{0,26 + x}{10} & \left[\text{H}_2 \text{O} \right]_{\text{eq}} &= \frac{0,26 + x}{10} \\ \\ \text{K}_{\text{C}} &= \frac{\left[\text{H}_2 \text{O} \right] \cdot \left[\text{CO} \right]}{\left[\text{CO}_2 \right] \cdot \left[\text{H}_2 \right]} &= \frac{\frac{\left(0,26 + x \right) \cdot \left(0,26 + x \right)}{10} \cdot \frac{\left(0,26 + x \right)}{10}}{\frac{\left(0,35 - x \right) \cdot \left(0,35 - x \right)}{10}} = 1,49 \end{split}$$

$$0,49 \text{ } x^2 - 1,563 \text{ } x + 0,1149 = 0 \implies x = 0,075$$

Las nuevas concentraciones en equilibrio son:

$$\begin{aligned} \left[\mathbf{H}_{2}\mathbf{O} \right] &= \frac{0.26 + \mathbf{x}}{10} = 0.034 \, \text{mol} \cdot \mathbf{L}^{-1} \\ \left[\mathbf{CO} \right] &= \frac{0.26 + \mathbf{x}}{10} = 0.034 \, \text{mol} \cdot \mathbf{L}^{-1} \\ \left[\mathbf{CO}_{2} \right] &= \frac{0.35 - \mathbf{x}}{10} = 0.028 \, \text{mol} \cdot \mathbf{L}^{-1} \\ \left[\mathbf{H}_{2} \right] &= \frac{0.35 - \mathbf{x}}{10} = 0.028 \, \text{mol} \cdot \mathbf{L}^{-1} \end{aligned}$$

La constante K_C vale **1,49** (adimensional) y las nuevas concentraciones en el equilibrio son:

$$[CO_2] = [H_2] = 0.028 \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

 $[CO] = [H_2O] = 0.034 \text{ mol} \cdot L^{-1}$

38. Datos:
$$V = 10 L$$
 [PCl_{5}] = 0,80 mol· L^{-1} [Cl_{2}] = 0,20 mol· L^{-1} [Cl_{2}] = 0,20 mol· L^{-1} Equilibrio: PCl_{5} (g) $\rightleftharpoons PCl_{3}$ (g) + Cl_{2} (g)

Sustituimos los valores en la expresión de la constante de equilibrio para calcular su valor:

$$K_{C} = \frac{[PCl_{3}] \cdot [Cl_{2}]}{[PCl_{5}]} = \frac{0,20 \cdot 0,20}{0,80} = 0,05 \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

La constante de equilibrio es $K_C = 0.05 \text{ mol} \cdot L^{-1}$.

a) Se añaden 2 mol de PCl₅:

Calculamos la nueva concentración de PCl₅:

$$10 \text{ L} \cdot \frac{0.80 \text{ mol PCl}_5}{1 \text{ L}} = 8.0 \text{ mol PCl}_5$$

$$n_0 = 8.0 \text{ mol} + 2.0 \text{ mol} = 10.0 \text{ mol PCl}_5$$

$$[PCl_5]_0 = \frac{10,0 \text{ mol } PCl_5}{10,0 \text{ L}} = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Al aumentar el número de moles de los reactivos, el equilibrio debe desplazarse hacia la derecha, para mantener el valor de K_C:

	PCl ₅ (g)	$PCl_3(g)$	Cl ₂ (g)
[] iniciales	1,0	0,2	0,2
Cambios	-x	+ x	+ x
[] en equil.	1,0 - x	0.2 + x	0.2 + x

Sustituimos las nuevas concentraciones en la expresión de K_c y calculamos el valor de x:

$$K_{C} = \frac{[PCl_{3}] \cdot [Cl_{2}]}{[PCl_{5}]} = \frac{(0.2 + x) \cdot (0.2 + x)}{1 - x} = 0.05$$

$$x^2 + 0.45 x - 0.01 = 0 \Rightarrow x = 0.02$$

Las nuevas concentraciones en equilibrio son:

$$\begin{split} \left[\text{PCl}_5 \right]_{\text{eq}} &= 1 - \text{x} = 1 - 0,02 = \textbf{0,98 mol} \cdot \textbf{L}^{-1} \\ \left[\text{PCl}_3 \right]_{\text{eq}} &= 0,2 + \text{x} = 0,2 + 0,02 = \textbf{0,22 mol} \cdot \textbf{L}^{-1} \\ \left[\text{Cl}_2 \right]_{\text{eq}} &= 0,2 + \text{x} = 0,2 + 0,02 = \textbf{0,22 mol} \cdot \textbf{L}^{-1} \end{split}$$

b) Disminuye el volumen del recipiente a 5 L.

Si disminuye el volumen del recipiente a la mitad, las concentraciones, ahora iniciales, serán el doble de las del equilibrio inicial:

$$[PCl_5] = 1,60 \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

 $[PCl_3] = [Cl_2] = 0,40 \text{ mol} \cdot L^{-1}$

Al disminuir el volumen, aumenta la presión y el equilibrio se desplazará de manera que disminuya el número de moles, esto es, hacia la izquierda.

	PCl_5 (g)	PCl_3 (g)	$Cl_2(g)$
[] iniciales	1,60	0,40	0,40
Cambios	+ x	- x	- x
[] en equil.	1,60 + x	0,40 - x	0,40 - x

Sustituimos las nuevas concentraciones en la expresión de K_C y calculamos el valor de x:

$$K_{C} = \frac{[PCl_{3}] \cdot [Cl_{2}]}{[PCl_{5}]} = \frac{(0.4 - x) \cdot (0.4 - x)}{1.6 + x} = 0.05$$

$$x^2 + 0.85 x - 0.08 = 0 \implies x = 0.11$$

Las nuevas concentraciones en equilibrio son:

$$[PCl_5]_{eq} = 1,60 + x = 1,60 + 0,11 = 1,71 \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

$$[PCl_3]_{eq} = 0.4 - x = 0.4 - 0.11 = 0.29 \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

$$\left[\mathrm{Cl}_{2}\right]_{\mathrm{eq}}=0,4-\mathrm{x}=0,4-0,11=$$
0,29 mol · \mathbf{L}^{-1}

EJERCICIOS Y PROBLEMAS (págs. 194 y 195)

39. a) 2 NOCl (g) \rightleftharpoons 2 NO (g) + Cl₂ (g)

$$K_{C} = \frac{\left[Cl_{2}\right] \cdot \left[NO\right]^{2}}{\left[NOCl\right]^{2}}$$

$$b) \text{ N}_2\text{O}_5 \text{ (g)} \rightleftarrows 2 \text{ NO (g)} + \frac{1}{2} \text{ O}_2 \text{ (g)}$$

$$K_{C} = \frac{\left[NO\right]^{2} \cdot \left[O_{2}\right]^{\frac{1}{2}}}{\left[N_{2}O_{5}\right]}$$

c) $C_6H_5COOH(aq) + H_9O(l) \rightleftharpoons$

$$\rightleftharpoons C_6H_5COO^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

$$\mathbf{K}_{\mathbf{C}} = \frac{\left[\mathbf{H}_{3}\mathbf{O}^{+}\right] \cdot \left[\mathbf{C}_{6}\mathbf{H}_{5}\mathbf{COO}^{-}\right]}{\left[\mathbf{C}_{6}\mathbf{H}_{5}\mathbf{COOH}\right]}$$

40. La expresión general de una reacción reversible es:

$$A + B \rightleftharpoons C + D$$

$$K_C = \frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]}$$

Si se multiplican los coeficientes por 2, resulta:

$$2 A + 2 B \rightleftharpoons 2 C + 2 D$$

$$\mathbf{K}_{\mathbf{C}}' = \frac{\left[\mathbf{C}\right]^2 \cdot \left[\mathbf{D}\right]^2}{\left[\mathbf{A}\right]^2 \cdot \left[\mathbf{B}\right]^2} = \left[\frac{\left[\mathbf{C}\right] \cdot \left[\mathbf{D}\right]}{\left[\mathbf{A}\right] \cdot \left[\mathbf{B}\right]}\right]^2 = \mathbf{K}_{\mathbf{C}}^2$$

Al multiplicar por 2 los coeficientes, el valor de la constante se eleva al cuadrado.

Si se dividen por 2 los coeficientes, resulta:

$$\frac{1}{2} A + \frac{1}{2} B \rightleftharpoons \frac{1}{2} C + \frac{1}{2} D$$

$$\mathbf{K}_{\mathbf{C}}'' = \frac{\left[\mathbf{C}\right]^{\frac{1}{2}} \cdot \left[\mathbf{D}\right]^{\frac{1}{2}}}{\left[\mathbf{A}\right]^{\frac{1}{2}} \cdot \left[\mathbf{B}\right]^{\frac{1}{2}}} = \left[\frac{\left[\mathbf{C}\right] \cdot \left[\mathbf{D}\right]}{\left[\mathbf{A}\right] \cdot \left[\mathbf{B}\right]}\right]^{\frac{1}{2}} = \mathbf{K}_{\mathbf{C}}^{\frac{1}{2}}$$

Al dividir por 2 los coeficientes, el valor de la constante se eleva a $\frac{1}{9}$.

41.
$$\text{Cl}_2(g) \rightleftharpoons \text{Cl}(g) + \text{Cl}(g)$$
 $K_C = 1, 4 \cdot 10^{-38}$

Teniendo en cuenta que $K_C = \frac{\left[Cl\right] \cdot \left[Cl\right]}{\left[Cl_2\right]}$, el valor tan

pequeño significa que el numerador es pequeño y el denominador muy grande, es decir, que en el equilibrio, la concentración de reactivos es mucho mayor que la de productos y que este equilibrio está muy desplazado hacia la izquierda.

Para la reacción contraria:

$$\operatorname{Cl}\left(\mathbf{g}\right) + \operatorname{Cl}\left(\mathbf{g}\right) \rightleftarrows \operatorname{Cl}_{2}\left(\mathbf{g}\right)$$
 $\mathbf{K}_{\mathbf{C}}' = \frac{\left[\operatorname{Cl}_{2}\right]}{\left[\operatorname{Cl}\right] \cdot \left[\operatorname{Cl}\right]}$

La relación existente entre K_C y K_C' es:

$$\mathbf{K}_{\mathbf{C}}' = \frac{\begin{bmatrix} \mathbf{C} \mathbf{I}_2 \end{bmatrix}}{\begin{bmatrix} \mathbf{C} \mathbf{I} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \mathbf{C} \mathbf{I} \end{bmatrix}} = \frac{1}{\begin{bmatrix} \mathbf{C} \mathbf{I} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \mathbf{C} \mathbf{I} \end{bmatrix}} = \frac{1}{\mathbf{K}_{\mathbf{C}}}$$

A partir de esta relación, calculamos K_C':

$$K_C' = \frac{1}{K_C} = \frac{1}{1.4 \cdot 10^{-38}} = 7.1 \cdot 10^{37}$$

42.
$$A + B \rightleftharpoons C + D$$

$$K_{C} = \frac{[C] \cdot [B]}{[A] \cdot [B]} \cong 1$$

Podemos decir que las concentraciones de productos y de reactivos son aproximadamente las mismas:

$$\begin{bmatrix} \mathbf{C} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \mathbf{B} \end{bmatrix} \cong \mathbf{1} \cdot \begin{bmatrix} \mathbf{A} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \mathbf{B} \end{bmatrix} \implies \quad \begin{bmatrix} \mathbf{C} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \mathbf{B} \end{bmatrix} \cong \begin{bmatrix} \mathbf{A} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \mathbf{B} \end{bmatrix}$$

43. *Datos:*
$$[NO_2]_{eq} = 0.048 \text{ mol } L^{-1}$$

$$\left[N_2O_4\right]_{eq} = 0.491 \,\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Equilibrio:

$$N_9O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_9(g)$$

$$K_{C} = \frac{\left[NO_{2}\right]^{2}}{\left[N_{2}O_{4}\right]}$$

Sustituimos las concentraciones en la expresión de K_C y obtenemos su valor:

$$K_C = \frac{\left(0.048 \text{ mol} \cdot L^{-1}\right)^2}{0.491 \text{ mol} \cdot L^{-1}} = 4.69 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

Si el equilibrio se expresa en la forma:

$$\frac{1}{2} \, \operatorname{N}_2 \! \operatorname{O}_4 \left(g \right) \rightleftarrows \operatorname{NO}_2 \left(g \right)$$

la nueva expresión de la constante de equilibrio es:

$$K_{C}' = \frac{\left[NO_{2}\right]}{\left[N_{2}O_{4}\right]^{\frac{1}{2}}}$$

y su valor:

$$K_{C}' = \frac{0.048 \text{ mol} \cdot L^{-1}}{\left(0.491 \text{ mol} \cdot L^{-1}\right)^{\frac{1}{2}}} = 6.85 \cdot 10^{-2} \text{ mol}^{\frac{1}{2}} \cdot L^{-\frac{1}{2}}$$

44. *Datos*: $K_C = 6.44 \cdot 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\left[\mathrm{NO}\right]_{\mathrm{eq}} = 0.054 \frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{L}} \qquad \left[\mathrm{NO}_{2}\right]_{\mathrm{eq}} = 15.5 \frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{L}}$$

Equilibrio:

$$2 \text{ NO}_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2 \text{ NO}_2(g)$$

$$K_{C} = \frac{\left[NO_{2}\right]^{2}}{\left[NO\right]^{2} \cdot \left[O_{2}\right]}$$

Sustituimos los valores conocidos en la expresión de K_C y determinamos el valor de $[O_{\nu}]$:

$$6,44 \cdot 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} = \frac{\left(15,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}\right)^2}{\left(0,054 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}\right)^2 \cdot \left[\text{O}_2\right]}$$

$$[O_2] = \frac{(15.5 \,\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})^2}{(0.054 \,\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})^2 \cdot 6.44 \cdot 10^5 \,\,\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.128 \,\,\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

La [O₂] en equilibrio es **0,128 mol·L**⁻¹.

45. Datos:
$$V = 0.76 L$$
 $n(SO_3)_{eq} = 0.60 mol$ $n(NO)_{eq} = 0.40 mol$ $n(NO_2)_{eq} = 0.10 mol$ $n(SO_2)_{eq} = 0.80 mol$ $n'(NO_2)_{eq} = 0.30 mol$

Equilibrio:
$$SO_3(g) + NO(g) \rightleftharpoons SO_2(g) + NO_2(g)$$

$$\mathbf{K}_{\mathbf{C}} = \frac{\left[\mathbf{SO}_{2}\right] \cdot \left[\mathbf{NO}_{2}\right]}{\left[\mathbf{SO}_{3}\right] \cdot \left[\mathbf{NO}\right]}$$

Calculamos las concentraciones de las especies en equilibrio y las sustituimos en la expresión de K_C :

$$\begin{split} \left[SO_3\right]_{eq} &= \frac{0.60\,\mathrm{mol}}{0.76\,\mathrm{L}} = 0.789\,\mathrm{mol}\cdot\mathrm{L}^{-1} \\ \left[NO\right]_{eq} &= \frac{0.40\,\mathrm{mol}}{0.76\,\mathrm{L}} = 0.526\,\mathrm{mol}\cdot\mathrm{L}^{-1} \\ \left[SO_2\right]_{eq} &= \frac{0.80\,\mathrm{mol}}{0.76\,\mathrm{L}} = 1.053\,\mathrm{mol}\cdot\mathrm{L}^{-1} \\ \left[NO_2\right]_{eq} &= \frac{0.10\,\mathrm{mol}}{0.76\,\mathrm{L}} = 0.132\,\mathrm{mol}\cdot\mathrm{L}^{-1} \\ K_C &= \frac{\left[SO_2\right]_{eq}\cdot\left[NO_2\right]_{eq}}{\left[SO_3\right]_{eq}\cdot\left[NO\right]_{eq}} = \\ &= \frac{1.053\,\mathrm{mol}\cdot\mathrm{L}^{-1}\cdot0.132\,\mathrm{mol}\cdot\mathrm{L}^{-1}}{0.789\,\mathrm{mol}\cdot\mathrm{L}^{-1}\cdot0.526\,\mathrm{mol}\cdot\mathrm{L}^{-1}} = 0.33 \end{split}$$

Al introducir x mol de NO para que haya 0,30 mol de NO_2 en el equilibrio, se modificarán todas las concentraciones: desaparecerán 0,2 mol de reactivos y se formarán 0,2 mol de productos, como se indica en la tabla siguiente:

	$SO_3(g)$	NO (g)	$SO_2(g)$	$NO_2(\mathbf{g})$
\mathbf{n}_0	0,60	0,40 + x	0,80	0,10
Cambios	- 0,20	- 0,20	+ 0,20	+ 0,20
\mathbf{n}_{eq}	0,40	0,20 + x	1,00	0,30

Determinamos la expresión de las nuevas concentraciones en equilibrio, las sustituimos en la expresión de K_C y calculamos el valor de x:

$$\begin{split} \left[\mathrm{SO_3}\right]_\mathrm{eq}^{\cdot} &= \frac{0.40\,\mathrm{mol}}{0.76\,\mathrm{L}} = 0.526\,\mathrm{mol}\cdot\mathrm{L}^{-1} \\ \left[\mathrm{NO}\right]_\mathrm{eq}^{\cdot} &= \frac{(0.20+\mathrm{x})}{0.76}\,\mathrm{mol}\cdot\mathrm{L}^{-1} \\ \left[\mathrm{SO_2}\right]_\mathrm{eq}^{\cdot} &= \frac{1.00\,\mathrm{mol}}{0.76\,\mathrm{L}} = 1.316\,\mathrm{mol}\cdot\mathrm{L}^{-1} \\ \left[\mathrm{NO_2}\right]_\mathrm{eq}^{\cdot} &= \frac{0.30\,\mathrm{mol}}{0.76\,\mathrm{L}} = 0.395\,\mathrm{mol}\cdot\mathrm{L}^{-1} \end{split}$$

$$K_{C} = \frac{\left[SO_{2}\right]_{eq} \cdot \left[NO_{2}\right]_{eq}}{\left[SO_{3}\right]_{eq} \cdot \left[NO\right]_{eq}} = \frac{1,316 \cdot 0,395}{0,526 \cdot \frac{(0,20+x)}{0,76}} = 0,33$$

$$0.395 = 0.035 + 0.173 \text{ x} \implies \text{x} = 2.07$$

Deberían introducirse 2,07 mol de NO.

46. *Datos*: t = 1 000 °C

 n_{eq}

$$n_0(\mathrm{CO_2}) = 3 \; \mathrm{mol}$$
 $n_0(\mathrm{H_2}) = 1 \; \mathrm{mol}$ $n_\mathrm{eq} \; (\mathrm{CO}) = 0.8 \; \mathrm{mol}$ $n_\mathrm{eq} \; (\mathrm{H_2O}) = 0.8 \; \mathrm{mol}$

Equilibrio: $CO_9(g) + H_9(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_9O(g)$

Si se han formado 0,8 mol de productos, habrán desaparecido 0,8 mol de reactivos, de acuerdo con la estequiometría de la reacción. Confeccionamos una tabla:

Sustituimos en la expresión de la constante de equilibrio:

0.20

0.8

0.8

$$K_{C} = \frac{\left[CO\right] \cdot \left[H_{2}O\right]}{\left[CO_{2}\right] \cdot \left[H_{2}\right]} = \frac{\frac{0.8 \text{ mol}}{V} \cdot \frac{0.8 \text{ mol}}{V}}{\frac{2.2 \text{ mol}}{V} \cdot \frac{0.2 \text{ mol}}{V}} = 1,45$$

El valor de K_c es 1,45 (adimensional).

2.2

47. Datos: V = 1 L
$$m_0(H_2) = 1,04 \text{ g}$$
 $m_0(O_2) = 8,32 \text{ g}$ $m_{eq} (H_2O) = 2,16 \text{ g}$ Equilibrio: $2 H_2 (g) + O_2 (g) \rightleftharpoons 2 H_2O (g)$ $K_C = \frac{\left[H_2O\right]^2}{\left[H_0\right]^2 \cdot \left[O_2\right]}$

Calculamos el número de moles de cada sustancia:

$$n_0(H_2) = 1,04 \text{ g H}_2 \cdot \frac{1 \text{ mol } H_2}{2016 \text{ g H}_2} = 0,52 \text{ mol } H_2$$

$$n_0(O_2) = 8,32 \text{ g } O_2 \cdot \frac{1 \text{ mol } O_2}{3200 \text{ g } O_2} = 0,26 \text{ mol } O_2$$

$$n_{eq}(H_2O) = 2,16 \text{ g H}_2O \cdot \frac{1 \text{ mol } H_2O}{18,016 \text{ g H}_2O} =$$

Si se han formado 0,12 mol de H_2O , según la estequiometría de la reacción habrán desaparecido 0,12 mol de H_2 y 0,6 mol de O_2 . Confeccionamos la tabla:

 $= 0.12 \, \text{mol H}_{2} \, \text{O}$

	$\mathbf{H}_{2}\left(\mathbf{g}\right)$	$O_2(g)$	$H_2O(g)$
Moles iniciales	0,52	0,26	0
Cambios	- 0,12	-0,6	+ 0,12
Moles en equil.	0,40	0,20	0,12

Calculamos las concentraciones de las especies en equilibrio y las sustituimos en la expresión de K_C :

$$[H_2]_{eq} = \frac{0.40 \text{ mol}}{1.00 \text{ L}} = 0.40 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\left[O_2\right]_{eq} = \frac{0.20 \,\text{mol}}{1.00 \,\text{L}} = 0.20 \,\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[H_2O]_{eq} = \frac{0.12 \,\text{mol}}{1.00 \,\text{L}} = 0.12 \,\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$K_{C} = \frac{\left[H_{2}O\right]^{2}}{\left[H_{2}\right]^{2} \cdot \left[O_{2}\right]} = \frac{\left(0.12 \,\text{mol} \cdot L^{-1}\right)^{2}}{\left(0.40 \,\text{mol} \cdot L^{-1}\right)^{2} \cdot \left(0.20 \,\text{mol} \cdot L^{-1}\right)} = 0.45 \,L \cdot \text{mol}^{-1}$$

El valor de la constante es $K_C = 0.45 \, \text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$.

48.
$$Datos: [HI]_0 = 2.1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$
 $K_C = 0.022$

 $2 \text{ HI } (g) \rightleftharpoons H_9 (g) + I_9 (g)$

Equilibrio:

eccionamos la tabla, de acuerdo con la esteg

Confeccionamos la tabla, de acuerdo con la estequiometría de la reacción:

	HI (g)	$H_2(g)$	$I_2(g)$
[] iniciales	$2,1\cdot 10^{-3}$	0	0
Cambios	- 2x	+ x	+ x
[] en equil.	$2,1 \cdot 10^{-3} - 2x$	X	x

Sustituimos las concentraciones en la expresión de K_C y calculamos el valor de x:

$$K_{C} = \frac{[H_{2}] \cdot [I_{2}]}{[HI]^{2}} \implies 0.022 = \frac{x \cdot x}{(2.1 \cdot 10^{-3} - 2x)^{2}}$$

$$0.022 \cdot \left[\left(2.1 \cdot 10^{-3} \right)^2 - 2 \cdot 2.1 \cdot 10^{-3} + 4x^2 \right] = x^2$$

Resolviendo la ecuación: x = 2,40 · 10⁻⁴ mol·L⁻¹

Por tanto:

$$[HI]_{eq} = 2.1 \cdot 10^{-3} - 2x = 1.6 \cdot 10^{-3} \text{ mol } L^{-1}$$

$$[H_2]_{eq} = 0.24 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

$$\left[I_{2}\right]_{\text{eq}} = 0.24 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Las concentraciones de las especies en equilibrio son: $[H_2] = [I_2] = 0.24 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}; [HI] = 1.6 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$

49.
$$Datos: V = 1,0 L$$

$$K_C = 0.045 \,\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$n_0(PCl_5) = 1 \text{ mol}$$

$$PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$$

Confeccionamos la tabla, de acuerdo con la estequiometría de la reacción:

	PCl ₅ (g)	PCl_3 (g)	$Cl_2(g)$
Moles iniciales	1	0	0
Cambios	- x	+ x	+ x
Moles en equil.	1 – x	X	X

Determinamos la expresión de las concentraciones en equilibrio:

$$[PCl_5]_{eq} = \frac{1 - x \text{ mol}}{1.0 \text{ L}} = 1 - x \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\left[PCl_3\right]_{eq} = \frac{x \text{ mol}}{1.0 \text{ L}} = x \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\left[\operatorname{Cl}_{2}\right]_{\operatorname{eq}} = \frac{\operatorname{x} \operatorname{mol}}{1.0 \operatorname{L}} = \operatorname{x} \operatorname{mol} \cdot \operatorname{L}^{-1}$$

Sustituimos las concentraciones en la expresión de K_C y calculamos el valor de x:

$$K_C = \frac{[PCl_3] \cdot [Cl_2]}{[PCl_5]} \Rightarrow 0.045 = \frac{x \cdot x}{1 - x}$$

$$0.045 \cdot (1 - x) = x^2 \implies x = 0.19 \,\text{mol}$$

Por tanto:

$$\left[PCl_3\right]_{eq} = x = 0.19 \,\text{mol} \cdot L^{-1}$$

$$[Cl_2]_{eq} = x = 0.19 \,\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[PCl_5]_{eq} = 1 - x = 1 - 0.19 = 0.81 \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

Las concentraciones de las especies en equilibrio son: $[PCl_3] = [Cl_2] = 0,19 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[PCl_5] = 0,81 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

50. Datos:
$$K_C = 2.0 L^2 \text{ mol}^{-2}$$
 $V = 1.0 L$

$$n_{eq}(N_2) = 2.0 \text{ mol}$$

Equilibrio:
$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$$

Si al principio sólo se ha introducido NH_3 , y aparecen 2 moles de N_2 , por la estequiometría de la reacción aparecerán también 6 moles de H_2 y permanecerá todavía x mol de NH_3 .

Determinamos la expresión de las concentraciones en equilibrio:

$$[N_2]_{eq} = \frac{2 \text{ mol}}{1.0 \text{ J}} = 2,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[H_2]_{eq} = \frac{6 \text{ mol}}{1.0 \text{ J}} = 6.0 \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

$$\left[NH_3\right]_{eq} = \frac{x \ mol}{1.0 \ L} = x \ mol \cdot L^{-1}$$

Sustituimos las concentraciones en la expresión de K_C y calculamos el valor de x:

$$K_{C} = \frac{\left[NH_{3}\right]^{2}}{\left[N_{2}\right] \cdot \left[H_{2}\right]^{3}} \implies 20 = \frac{x^{2}}{2 \cdot 6^{3}}$$

$$x^2 = 864 \implies x = \sqrt{864} = 29.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Las concentraciones en el equilibrio son, por tanto, las siguientes: $[N_2] = 2,0 \text{ mol} \cdot L^{-1}$, $[H_2] = 6,0 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ y

$$[NH_3] = 29,4 \text{ mol} \cdot L^{-1}$$
.

51. Datos:
$$K_C = 5.8 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$
 $\left[N_2 O_4\right]_0 = 0.02 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$

Equilibrio:

$$N_9O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_9(g)$$

Si llamamos al grado de disociación, según la estequiometría de la reacción, $[N_2O_4]_{eq} = 0.02 \cdot (1-\alpha)$ y $[NO_2]_{eq} = 0.02 \cdot 2\alpha$.

Sustituimos en la expresión de K_{C} y determinamos el valor de α .

$$K_{C} = \frac{\left[NO_{2}\right]^{2}}{\left[N_{2}O_{4}\right]} \implies 5.8 \cdot 10^{-3} = \frac{(0.02 \cdot 2 \alpha)^{2}}{0.02 \cdot (1 - \alpha)}$$

$$5.8 \cdot 10^{-3} = \frac{0.0016 \,\alpha^2}{0.02 - 0.02 \,\alpha} \implies \alpha = 0.24$$

El grado de disociación del N_2O_4 es $\alpha = 0,24$.

52.
$$Datos$$
: $\left[N_{2}\right]_{0} = 0.003 \text{ mol} \cdot L^{-1}$

$$\left[H_{2}\right]_{0} = 0.001 \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

$$\left[NH_{3}\right]_{0} = 0.002 \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

$$t = 500 \, ^{\circ}\text{C} \qquad \qquad K_{C} = 0.11 \, L^{2} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Equilibrio:

$$N_9(g) + 3 H_9(g) \rightleftharpoons 2 NH_3(g)$$

Calculamos el cociente de reacción Q_c sustituyendo las concentraciones en la expresión de K_c :

$$Q_{C} = \frac{\left[NH_{3}\right]^{2}}{\left[N_{2}\right] \cdot \left[H_{2}\right]^{3}} = \frac{\left(0.002 \frac{mol}{L}\right)^{2}}{0.003 \frac{mol}{L} \cdot \left(0.001 \frac{mol}{L}\right)^{3}} =$$

$$=1,33\cdot10^6 \text{ L}^2\cdot\text{mol}^{-2}$$

Como $Q_C \neq K_C$, el sistema no está en equilibrio.

Dado que $Q_C >> K_C$, Q_C debe disminuir para llegar al estado de equilibrio; es decir, el denominador debe aumentar y el numerador disminuir. Por tanto, la reacción se producirá en el sentido de la descomposición del amoniaco, es decir, hacia la izquierda.

53. Datos:
$$[H_2]_0 = [I_2]_0 = [HI]_0 = 0,002 \,\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

 $K'_C = 46,0$ $t = 490 \,^{\circ}\text{C}$

Equilibrio:

$$H_9(g) + I_9(g) \rightleftharpoons 2 HI(g)$$

Calculamos el cociente de reacción Q_C sustituyendo las concentraciones en la expresión de K_C :

$$Q_{C} = \frac{\left[HI\right]^{2}}{\left[H_{2}\right] \cdot \left[I_{2}\right]} = \frac{\left(0,002\right)^{2}}{0,002 \cdot 0,002} = 1 \quad < 46,0$$

Dado que $Q_C < K_C$, Q_C debe aumentar para llegar al estado de equilibrio; es decir, el denominador debe disminuir y el numerador aumentar. Por tanto, el equilibrio deberá desplazarse hacia la derecha para aumentar la concentración de HI y disminuir la de reactivos.

Equilibrio: $2 SO_2 (g) + O_2 (g) \rightleftharpoons 2 SO_3 (g)$

Calculamos las concentraciones en equilibrio y, con ellas, el valor de K_C .

$$\begin{aligned} \left[\text{SO}_3 \right]_{\text{eq}} &= \frac{0.50 \,\text{mol}}{1.0 \,\text{L}} = 0.50 \,\frac{\text{mol}}{\text{L}} \\ \left[\text{SO}_2 \right]_{\text{eq}} &= \frac{1.30 \,\text{mol}}{1.0 \,\text{L}} = 1.30 \,\frac{\text{mol}}{\text{L}} \\ \left[\text{O}_2 \right]_{\text{eq}} &= \frac{1.06 \,\text{mol}}{1.0 \,\text{L}} = 1.06 \,\frac{\text{mol}}{\text{L}} \end{aligned}$$

$$K_{C} = \frac{\left[SO_{3}\right]^{2}}{\left[SO_{2}\right]^{2} \cdot \left[O_{2}\right]} = \frac{\left(0.50 \frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)^{2}}{\left(1.30 \frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)^{2} \cdot 1.06 \frac{\text{mol}}{\text{L}}} = 0.14 \frac{\text{L}}{\text{mol}}$$

Calculamos K_p a partir de $K_p = K_C \cdot (RT)^{\Delta n}$.

En este caso: $\Delta n = 2 - 3 = -1$; T = 300 + 273 = 573 K y

$$R = 0.082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$$

$$K_{P} = 0.14 \frac{L}{\text{mol}} \cdot \left(0.082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 573 \text{K}\right)^{-1} =$$

$$= 0.003 \text{ atm}^{-1}$$

Calculamos la presión parcial de cada gas utilizando la ecuación de estado.

$$PV = nRT \implies P = \frac{nRT}{V} = [] \cdot RT$$

$$P_{SO_3} = [SO_3] \cdot RT = 0.50 \frac{mol}{L} \cdot 0.082 \frac{atm \cdot L}{K \cdot mol} \cdot 573 K = 23.49 atm$$

$$mol \qquad atm \cdot L$$

$$P_{SO_2} = [SO_2] \cdot RT = 1,30 \frac{\text{mol}}{L} \cdot 0,082 \frac{\text{atm} \cdot L}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 573 \text{K} =$$

= 61,08 atm

$$P_{O_2} = [O_2] \cdot RT = 1,06 \frac{\text{mol}}{L} \cdot 0,082 \frac{\text{atm} \cdot L}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 573 \text{K} = 49,81 \text{ atm}$$

Las presiones parciales son: $P(SO_3) = 23,49$ atm; $P(SO_2) = 61,08$ atm y $P(O_2) = 49,81$ atm. El valor de las constantes es $K_C = 0,14$ L·mol⁻¹ y $K_P = 0,003$ atm⁻¹.

55. Datos:
$$T = 600 \text{ K}$$
 $\left[NO_2\right]_{eq} = 0.0146 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ $\left[NO\right]_{eq} = 0.00382 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ $\left[O_2\right]_{eq} = 0.00191 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$

$$2\:\text{NO}_2\:(g) \rightleftarrows 2\:\text{NO}\:(g) + \text{O}_2\:(g)$$

Calculamos primero el valor de K_C a partir de las concentraciones en equilibrio:

$$\begin{split} K_{C} = & \frac{\left[\text{NO} \right]^{2} \cdot \left[\text{O}_{2} \right]}{\left[\text{NO}_{2} \right]^{2}} = \frac{0.00191 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot \left(0.00382 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \right)^{2}}{\left(0.0146 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \right)^{2}} = \\ = & 1.31 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \end{split}$$

Calculamos K_p a partir de $K_p = K_C \cdot (RT)^{\Delta n}$.

En este caso: $\Delta n = 3 - 2 = 1$; T = 600 K y $R = 0.082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$

$$K_{P} = 1.31 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot \left(0.082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 600 \,\text{K}\right)^{1} =$$

$$= 6.44 \cdot 10^{-3} \, \text{atm}$$

El valor de la constante K_p es $6,44 \cdot 10^{-3}$ atm.

56. *Datos*:
$$P = 1.0$$
 atm

$$T = 573 \text{ K}$$

$$K_{\rm p} = 1.0 \cdot 10^{-3} \text{ atm}$$

$$COCl_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + Cl_2(g)$$

Confeccionamos una tabla, de acuerdo con la estequiometría de la reacción:

	$COCl_2(g)$	CO (g)	$\operatorname{Cl}_2(\mathbf{g})$
P inicial	1,0	0	0
Cambios	- x	+ x	+ x
P en equil.	1,0 - x	x	x

Sustituimos las presiones en la expresión de $K_{\!\scriptscriptstyle P}$ y calculamos el valor de x:

$$K_{P} = \frac{P_{CO} \cdot P_{Cl_{2}}}{P_{COCl_{2}}} \implies 1.0 \cdot 10^{-3} = \frac{x \cdot x}{1.0 - x}$$

$$x^2 + 10^{-3}x - 10^{-3} = 0 \implies x = 0.031$$

Las presiones parciales de los gases en equilibrio son:

$$P(COCl_2) = 1.0 - x = 1.0 - 0.031 = 0.969 \text{ atm}$$

$$P(CO) = 0.031 \text{ atm}$$

$$P(Cl_9) = 0.031 \text{ atm}$$

De acuerdo con la ley de Dalton, la presión total es:

$$P_T = P(COCl_2) + P(CO) + P(Cl_2) =$$

= 0,969 atm + 0,031 atm + 0,031 atm = 1,031 atm

Las presiones parciales de $COCl_2$, CO y Cl_2 son, respectivamente, **0,969 atm**, **0,031 atm** y **0,031 atm**. La presión total es de **1,031 atm**.

57. *Datos*:
$$T = 298 \text{ K}$$
 $K_P = 0,140 \text{ atm}$ $P_T = 2,0 \text{ atm}$

Equilibrio:
$$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2 NO_2(g)$$

Llamamos x e y, respectivamente, a las presiones parciales de N_2O_4 y de NO_2 .

Sustituimos en las expresiones de K_P y P_T , y obtenemos un sistema de dos ecuaciones.

$$K_P = \frac{\left(P_{NO_2}\right)^2}{P_{N_2O_4}} = \frac{y^2}{x} = 0.140$$

$$P_T = P_{N_2O_4} + P_{NO_2} = x + y = 2.0$$

La solución del sistema es x = 1,54 atm; y = 0,46 atm.

Por tanto, las presiones parciales del N_2O_4 y del NO_2 son, respectivamente, **1,54 atm** y **0,46 atm**.

58. Datos:
$$T = 1\,300\,\mathrm{K}$$
 $K_p = 0,70$
$$n_0(\mathrm{CO}_2) = 10\,\mathrm{mol}$$
 $n_0(\mathrm{H}_2) = 10\,\mathrm{mol}$
$$P_T = 10\,\mathrm{atm}$$

Equilibrio:
$$CO_9(g) + H_9(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_9O(g)$$

Calculamos K_C a partir de $K_C = K_P \cdot (RT)^{-\Delta n}$.

Como en este caso, $\Delta n = 2 - 2 = 0$:

$$K_{C} = K_{P} \cdot (RT)^{-\Delta n} = K_{P} \cdot (RT)^{0} = K_{P} = 0,70$$

Confeccionamos una tabla, de acuerdo con la estequiometría de la reacción:

	$CO_2(g)$	$H_2(g)$	CO(g)	H_2O (g)
\mathbf{n}_0	10	10	0	0
Cambios	- x	- x	+ x	+ x
\mathbf{n}_{eq}	10 – x	10 - x	x	X

Determinamos la expresión de las concentraciones en equilibrio:

$$[CO_2] = \frac{10 - x}{V} \text{mol} \cdot L^{-1}$$
$$[H_2] = \frac{10 - x}{V} \text{mol} \cdot L^{-1}$$

$$[CO] = \frac{x}{V} mol \cdot L^{-1}$$

$$[H_2O] = \frac{x}{V} mol \cdot L^{-1}$$

Sustituimos en la expresión de K_C y determinamos el valor de x.

$$K_{C} = \frac{\left[\text{CO}\right] \cdot \left[\text{H}_{2}\text{O}\right]}{\left[\text{CO}_{2}\right] \cdot \left[\text{H}_{2}\right]} \quad \Rightarrow \quad 0,70 = \frac{\frac{x}{V} \cdot \frac{x}{V}}{\frac{10 - x}{V} \cdot \frac{10 - x}{V}}$$

$$0,70 = \frac{x^2}{(10-x)^2} \Rightarrow 0,3 x^2 + 14x - 70 = 0 \Rightarrow x = 4,56$$

A partir del valor obtenido, calculamos el número de moles de cada sustancia en equilibrio:

$$n(CO_2) = 10 - x = 5,44 \text{ mol} \quad n(CO) = 4,56 \text{ mol}$$

$$n(H_2) = 10 - x = 5,44 \text{ mol}$$
 $n(H_2O) = 4,56 \text{ mol}$

Determinamos la fracción molar de cada sustancia:

$$n_T = n(CO_2) + n(H_2) + n(CO) + n(H_2O) =$$

= 5,44 + 5,44 + 4,56 + 4,56 = 20,0 mol

$$\chi(\text{CO}_2) = \frac{5,44 \text{ mol}}{20,0 \text{ mol}} = 0,272$$

$$\chi(CO) = \frac{4,56 \text{ mol}}{20,0 \text{ mol}} = 0,228$$

$$\chi(H_2) = \frac{5,44 \text{ mol}}{20,0 \text{ mol}} = 0,272$$

$$\chi(H_2O) = \frac{4,56 \text{ mol}}{20,0 \text{ mol}} = 0.228$$

Con los datos anteriores, y conocida la presión total, calculamos las presiones parciales de cada gas:

$$P(CO_9) = \chi(CO_9) \cdot P_T = 0.272 \cdot 10 \text{ atm} = 2.72 \text{ atm}$$

$$P(H_9) = \chi(H_9) \cdot P_T = 0.272 \cdot 10 \text{ atm} = 2.72 \text{ atm}$$

$$P(CO) = \chi(CO) \cdot P_T = 0.228 \cdot 10 \text{ atm} = 2.28 \text{ atm}$$

$$P(H_2O) = \chi(H_2O) \cdot P_T = 0.228 \cdot 10 \text{ atm} = 2.28 \text{ atm}$$

Las presiones parciales de las cuatro fases en equilibrio son las siguientes:

$$P(CO_9) = 2,72 \text{ atm}; P(H_9) = 2,72 \text{ atm};$$

$$P(CO) = 2,28 \text{ atm}; P(H_{\circ}O) = 2,28 \text{ atm}$$

59. *Datos*:
$$V = 7.5 L$$
 $t = 448 °C$ $K_c = 50$

$$n_0(H_2) = 0.50 \text{ mol}$$
 $n_0(I_2) = 0.50 \text{ mol}$

$$n_0(I_2) = 0.50 \text{ mo}$$

$$H_9(g) + I_9(g) \rightleftharpoons 2 HI(g)$$

Calculamos K_C a partir de $K_C = K_P \cdot (RT)^{-\Delta n}$.

Como en este caso, $\Delta n = 2 - 2 = 0$:

$$K_C = K_P \cdot (RT)^{-\Delta n} = K_P \cdot (RT)^0 = K_P = 50$$

Confeccionamos una tabla, de acuerdo con la estequiometría de la reacción:

	$\mathbf{H}_{2}\left(\mathbf{g}\right)$	$I_2(g)$	HI (g)
Moles iniciales	0,50	0,50	0
Cambios	- x	- x	+ x
Moles en equil.	0,50 - x	0,50 - x	X

Determinamos la expresión de las concentraciones en equilibrio:

$$[H_2] = \frac{0.50 - x}{7.5} \operatorname{mol} \cdot L^{-1} \qquad \qquad [I_2] = \frac{0.50 - x}{7.5} \operatorname{mol} \cdot L^{-1}$$

$$[HI] = \frac{x}{7.5} \text{mol} \cdot L^{-1}$$

Sustituimos en la expresión de K_C y determinamos el va-

$$K_{C} = \frac{[HI]^{2}}{[H_{2}] \cdot [I_{2}]} \implies 50 = \frac{\left(\frac{2x}{7,5}\right)^{2}}{\frac{(0,5-x)}{7,5} \cdot \frac{(0,5-x)}{7,5}}$$

$$46x^{2} - 50x + 125 = 0 \implies \begin{cases} x_{1} = 0,6972 \\ x_{2} = 0,3898 \end{cases}$$

La primera solución, aunque es positiva, no se acepta, ya que no se puede consumir un número de moles superior a los moles iniciales (0,50).

A partir del segundo valor obtenido, calculamos el número de moles de cada sustancia en equilibrio:

$$n_{eq} (H_2) = 0.5 - x = 0.5 - 0.3898 = 0.1102 \text{ mol}$$

$$n_{eq} (I_2) = 0.5 - x = 0.5 - 0.3898 = 0.1102 \text{ mol}$$

$$n_{eq}$$
 (HI) = 2 x = 2 · 0,3898 = 0,7796 mol

Calculamos el número total de moles presentes en el equilibrio y, a partir de ellos, la presión total:

$$n_T = n(H_2) + n(I_2) + n(HI) =$$

$$= 0.1102 + 0.1102 + 0.7796 = 1.00 \text{ mol}$$

$$= nRT$$

$$PV = nRT \implies P = \frac{nRT}{V}$$

$$T = 448 + 273 = 721 \text{ K}$$

$$P_{T} = \frac{1,00 \,\text{mol} \cdot 0,082 \,\frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 721 \,\text{K}}{7,5 \,\text{L}} = 7,88 \,\text{atm}$$

Utilizando la misma expresión, calculamos las presiones parciales de cada sustancia a partir de los moles de cada una de ellas en el equilibrio:

$$P_{H_2} = \frac{n_{H_2}RT}{V} = \frac{0.1102 \,\text{mol} \cdot 0.082 \,\frac{\text{atm} \cdot L}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 721 \,\text{K}}{7.5 \,\text{L}} = 0.87 \,\text{atm}$$

$$P_{I_{2}} = \frac{n_{I_{2}}RT}{V} = \frac{0.1102 \,\text{mol} \cdot 0.082 \,\frac{\text{atm} \cdot L}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 721 \,\text{K}}{7.5 \,\text{L}} =$$

$$= 0.87 atm$$

$$P_{HI} = \frac{n_{HI}RT}{V} = \frac{0,7796 \text{ mol} \cdot 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 721 \text{K}}{7,5 \text{ L}} = 6.15 \text{ atm}$$

El valor de la constante K_p es **50** (adimensional). La presión total en el equilibrio es **7,88 atm.** Los moles de cada sustancia son: $n(H_2) = n$ (I_2) = **0,1102 mol,** y n(HI) =**0,7796 mol.** Las presiones parciales de cada sustancia son: $P(H_2) = P(I_2) =$ **0,87 atm,** y P(HI) =**6,15 atm.**

60. *Datos*:
$$K_P = 0.17$$
 atm $P_T = 1$ atm $T = 300 \text{ K}$

Equilibrio: $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2 NO_2(g)$

Llamamos x e y, respectivamente, a las presiones parciales de N_9O_4 y de NO_9 .

Sustituimos en las expresiones de K_p y P_T , y obtenemos un sistema de dos ecuaciones:

$$K_P = \frac{P^2(NO_2)}{P(N_2O_4)} = \frac{y^2}{x}$$

$$P_T = P(NO_9) + P(N_9O_4) = x + y$$

La solución del sistema es: x = 0,664 atm y = 0,336 atm

Para calcular el grado de disociación, necesitamos conocer la relación entre el número de moles de N_2O_4 disociados y el número de moles iniciales:

$$\alpha = \frac{n(N_2O_4)_{disociados}}{n(N_2O_4)_{iniciales}}$$

Una parte de los moles de N₂O₄ iniciales se disocian y el resto permanece en el equilibrio. Es decir:

$$n(N_2O_4)_{\text{iniciales}} = n(N_2O_4)_{\text{disociados}} + n(N_2O_4)_{\text{eq}}$$

Pero, según la estequiometría de la reacción, por cada mol de N_2O_4 que se disocia, se forman dos moles de NO_9 . Por lo tanto:

$$n(N_2O_4)_{disociados} = \frac{1}{9}n(NO_2)_{eq}$$

En consecuencia:

$$n(N_2O_4)_{iniciales} = \frac{1}{2}n(NO_2)_{eq} + n(N_2O_4)_{eq}$$

Así pues, el grado de disociación puede expresarse del modo siguiente:

$$\alpha = \frac{\frac{1}{2}n(NO_2)_{eq}}{\frac{1}{2}n(NO_2)_{eq} + n(N_2O_4)_{eq}}$$

Conocida la presión parcial de cada componente, podemos deducir el número de moles en equilibrio a partir de la ecuación de estado:

$$PV = nRT \implies n = \frac{PV}{RT}$$

$$\label{eq:nonlinear_problem} \text{n}\big(\text{NO}_2\big)_{\text{eq}} = \frac{\text{P}_{\text{NO}_2} \cdot \text{V}}{\text{RT}} = \frac{\text{y} \cdot \text{V}}{\text{RT}}$$

$$n(N_2O_4)_{eq} = \frac{P_{N_2O_4} \cdot V}{RT} = \frac{x \cdot V}{RT}$$

Sustituimos estas expresiones en a:

$$\alpha = \frac{\frac{1}{2}n(NO_2)_{eq}}{\frac{1}{2}n(NO_2)_{eq} + n(N_2O_4)_{eq}} = \frac{\frac{1}{2}\frac{y \cdot V}{RT}}{\frac{1}{2}\frac{y \cdot V}{RT} + \frac{x \cdot V}{RT}} = \frac{\frac{1}{2}y}{\frac{1}{2}y + x} = \frac{\frac{1}{2}\cdot 0.336}{0.664 + \frac{1}{2}\cdot 0.336} = 0.20$$

El grado de disociación es α = 0,20. Es decir, el N_2O_4 está disociado un **20** %.

61. a) C (s) +
$$H_9O$$
 (g) \rightleftharpoons CO (g) + H_9 (g)

$$\mathbf{K}_{\mathrm{C}} = \frac{\left[\mathrm{CO}\right] \cdot \left[\mathrm{H}_{2}\right]}{\left[\mathrm{H}_{2}\mathrm{O}\right]} \qquad \qquad \mathbf{K}_{\mathrm{P}} = \frac{\mathrm{P}_{\mathrm{CO}} \cdot \mathrm{P}_{\mathrm{H}_{2}}}{\mathrm{P}_{\mathrm{H}_{2}\mathrm{O}}}$$

b)
$$(NH_4)_9Se$$
 (s) $\rightleftharpoons 2 NH_3$ (g) $+ H_9Se$ (g)

$$\mathbf{K}_{\mathrm{C}} = \left[\mathbf{N} \mathbf{H}_{3} \right]^{2} \cdot \left[\mathbf{H}_{2} \mathbf{S} \mathbf{e} \right] \qquad \qquad \mathbf{K}_{\mathrm{P}} = \mathbf{P}_{\mathrm{N} \mathbf{H}_{3}}^{2} \cdot \mathbf{P}_{\mathbf{H}_{2} \mathbf{S} \mathbf{e}}$$

62. *Datos*:
$$K_p = 0.12 \text{ atm}^2$$
 $t = 25 \, ^{\circ}\text{C}$

Equilibrio: $NH_4HS(s) \rightleftharpoons NH_3(g) + H_2S(g)$

Calculamos K_C a partir de $K_C = K_P \cdot (RT)^{-\Delta n}$.

En este caso, Δn = 2 - 0 = 2; T = 25 + 273 = 298 K y $R = 0.082 \frac{atm \cdot L}{K \cdot mol}$

$$K_{\rm C} = 0.12 \, \text{atm}^2 \cdot \left(0.082 \, \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 298 \, \text{K} \right)^{-2} =$$

$$= 2.01 \cdot 10^{-4} \, \text{mol}^2 \, \text{L}^{-2}.$$

La constante K, vale $2,01\cdot10^{-4} \text{ mol}^2\cdot\text{L}^{-2}$.

63. a)
$$2 SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2 SO_3(g)$$

$$\Delta H^0 = -198 \text{ kJ}$$

Al aumentar la temperatura, el equilibrio se desplaza en el sentido de la reacción endotérmica. Como la reacción directa es exotérmica, el equilibrio se desplazará *hacia la izquierda*.

$$b)~\mathrm{C(s)} + \mathrm{H_2O(g)} \rightleftarrows \mathrm{CO(g)} + \mathrm{H_2(g)}$$

$$\Delta H^0 = + 131 \text{ kJ}$$

Al aumentar la temperatura, el equilibrio se desplaza en el sentido de la reacción endotérmica. Como la reacción directa es endotérmica, el equilibrio se desplazará hacia la derecha.

64.
$$a$$
) 2 NO₂ (g) \rightleftharpoons N₂O₄ (g)

Al disminuir el volumen, aumenta la presión y el sistema se desplaza en el sentido en que disminuya el número de moléculas por unidad de volumen. Como en este caso hay menos moléculas *a la derecha*, el equilibrio se desplazará en este sentido.

b)
$$2 SO_3(g) \rightleftharpoons 2 SO_2(g) + O_2(g)$$