



PROBLEMAS Y CUESTIONES DE LAS OLIMPIADAS DE QUÍMICA

*(VOLUMEN 8: PROBLEMAS DE
TERMOQUÍMICA, CINÉTICA Y
EQUILIBRIO QUÍMICO)*

**SERGIO MENARGUES
FERNANDO LATRE
NOVIEMBRE 2011**

INTRODUCCIÓN

El aprendizaje de la Química constituye un reto al que se enfrentan cada año los, cada vez más escasos, estudiantes de 2º de bachillerato que eligen las opciones de “Ciencias”, “Ciencias de la Salud” e “Ingeniería y Arquitectura”. Esto también constituye un reto para los profesores que, no solo deben ser capaces de buscar la forma más eficaz para explicar esta disciplina, sino además, inculcar el interés que nace del reconocimiento del papel que juega la Química en la vida y en el desarrollo de las sociedades humanas.

En este contexto, las Olimpiadas de Química suponen una herramienta muy importante ya que ofrecen un estímulo, al fomentar la competición entre estudiantes procedentes de diferentes centros y con distintos profesores y estilos o estrategias didácticas.

Esta colección de cuestiones y problemas surgió del interés por parte de los autores de realizar una recopilación de los exámenes propuestos en diferentes pruebas de Olimpiadas de Química, con el fin de utilizarlos como material de apoyo en sus clases de Química. Una vez inmersos en esta labor, y a la vista del volumen de cuestiones y problemas reunidos, la Comisión de Olimpiadas de Química de la Asociación de Químicos de la Comunidad Valenciana consideró que podía resultar interesante su publicación para ponerlo a disposición de todos los profesores y estudiantes de Química a los que les pudiera resultar de utilidad. De esta manera, el presente trabajo se propuso como un posible material de apoyo para la enseñanza de la Química en los cursos de bachillerato, así como en los primeros cursos de grados del área de Ciencia e Ingeniería. Desgraciadamente, no ha sido posible -por cuestiones que no vienen al caso- la publicación del material. No obstante, la puesta en común de la colección de cuestiones y problemas resueltos puede servir de germen para el desarrollo de un proyecto más amplio, en el que el diálogo, el intercambio de ideas y la compartición de material entre profesores de Química con distinta formación, origen y metodología, pero con objetivos e intereses comunes, contribuya a impulsar el estudio de la Química.

En el material original se presentan los exámenes correspondientes a las últimas Olimpiadas Nacionales de Química (1996-2011) así como otros exámenes correspondientes a fases locales de diferentes Comunidades Autónomas. En este último caso, se han incluido sólo las cuestiones y problemas que respondieron al mismo formato que las pruebas de la Fase Nacional. Se pretende ampliar el material con las contribuciones que realicen los profesores interesados en impulsar este proyecto, en cuyo caso se hará mención explícita de la persona que haya realizado la aportación.

Las cuestiones son de respuestas múltiples y se han clasificado por materias, de forma que al final de cada bloque de cuestiones se indican las soluciones correctas. Los problemas se presentan completamente resueltos. En la mayor parte de los casos constan de varios apartados, que en muchas ocasiones se podrían considerar como problemas independientes. Es por ello que en el caso de las Olimpiadas Nacionales se ha optado por presentar la resolución de los mismos planteando el enunciado de cada apartado y, a continuación, la resolución del mismo, en lugar de presentar el enunciado completo y después la resolución de todo el problema. En las cuestiones y en los problemas se ha indicado la procedencia y el año.

Los problemas y cuestiones recogidos en este trabajo han sido enviados por:

Juan A. Domínguez (Canarias), Juan Rubio (Murcia), Luis F. R. Vázquez y Cristina Pastoriza (Galicia), José A. Cruz, Nieves González, Gonzalo Isabel (Castilla y León), Ana Tejero (Castilla-La Mancha), Pedro Márquez (Extremadura), Pilar González (Cádiz), Ángel F. Sáenz de la Torre (La Rioja), José Luis Rodríguez (Asturias), Matilde Fernández (Baleares), Fernando Nogales (Málaga).

Finalmente, los autores agradecen a Humberto Bueno su ayuda en la realización de algunas de las figuras incluidas en este trabajo.

Los autores

5. TERMOQUÍMICA Y TERMODINÁMICA

5.1. El platino se utiliza como catalizador en los automóviles modernos. En la catálisis, el monóxido de carbono ($\Delta_f H^\circ = -110,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ y $\Delta_f G^\circ = -137,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) reacciona con el oxígeno para dar dióxido de carbono ($\Delta_f H^\circ = -393,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ y $\Delta_f G^\circ = -394,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Determina si:

a) La reacción es espontánea a 25°C .

b) La reacción es endotérmica.

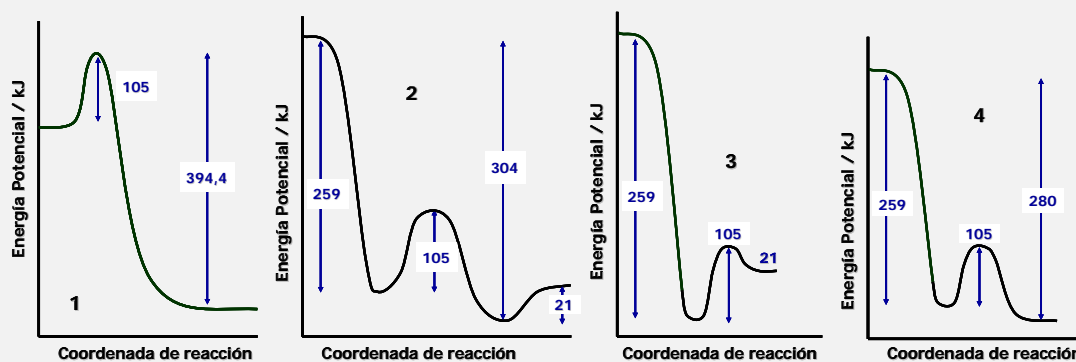
c) El valor de ΔS° para la reacción indicando si la entropía del sistema aumenta o disminuye. La reacción catalítica total es simple pero el mecanismo de reacción en fase homogénea es complicado y con un gran número de pasos de reacción que son:

1) Adsorción de CO y adsorción/disociación de O_2 ($\Delta H = 259 \text{ kJ/mol de CO} + \text{O}$)

2) Energía de activación ($105 \text{ kJ/mol de CO} + \text{O}$)

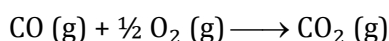
3) Formación/desorción de CO_2 ($\Delta H = 21 \text{ kJ/mol de CO}_2$)

Esta reacción de la oxidación de CO a CO_2 catalizada por Pt se puede representar en un diagrama de energía. Justifica a cuál de los representados en la figura correspondería la respuesta correcta.



(Canarias 1997)

La ecuación química correspondiente a la oxidación catalítica del CO es:



a) Para determinar si la reacción es espontánea a 25°C es necesario conocer el valor de $\Delta_r G^\circ$ de la reacción.

$$\Delta_r G^\circ = \sum [v_i G_i^\circ]_{\text{productos}} - \sum [v_i G_i^\circ]_{\text{reactivos}}$$

$$\Delta_r G^\circ = 1 \text{ mol CO}_2 \frac{-394,4 \text{ kJ}}{\text{mol CO}_2} - 1 \text{ mol CO} \frac{-137,3 \text{ kJ}}{\text{mol CO}} = -257,1 \text{ kJ}$$

Se trata de una **reacción espontánea** a 25°C ya que el valor de $\Delta_r G^\circ < 0$.

No se tiene en cuenta el valor de $\Delta_f G^\circ$ del O_2 (g) ya que por convenio este valor es nulo.

b) Para determinar si la reacción es endotérmica a 25°C es necesario conocer el valor de $\Delta_r H^\circ$ de la reacción.

$$\Delta_r H^\circ = \sum [v_i H_i^\circ]_{\text{productos}} - \sum [v_i H_i^\circ]_{\text{reactivos}}$$

$$\Delta_r H^\circ = 1 \text{ mol CO}_2 \frac{-393,5 \text{ kJ}}{\text{mol CO}_2} - 1 \text{ mol CO} \frac{-110,5 \text{ kJ}}{\text{mol CO}} = -283,0 \text{ kJ}$$

Se trata de una **reacción exotérmica** a 25°C ya que el valor de $\Delta_r H^\circ < 0$.

No se tiene en cuenta el valor de $\Delta_f H^\circ$ del O_2 (g) ya que por convenio este valor es nulo.

c) Para determinar el valor de $\Delta_r S^\circ$ de la reacción a 25°C se utiliza la expresión:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ$$

$$\Delta S^\circ = \frac{\Delta H^\circ - \Delta G^\circ}{T} = \frac{(-283,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}) - (-257,1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1})}{(25+273 \text{ K})} \frac{10^3 \text{ J}}{1 \text{ kJ}} = \mathbf{86,9 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}}$$

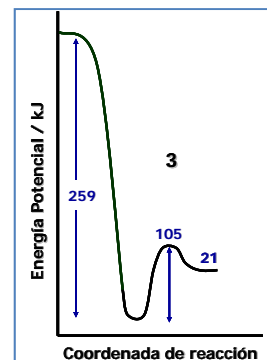
El siguiente diagrama de energía muestra las tres diferentes etapas del proceso de oxidación del CO a CO₂:

1) Adsorción de CO y adsorción/disociación de O₂

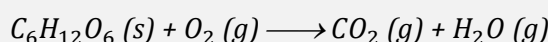
$$(\Delta H = 259 \text{ kJ/mol de CO} + \text{O})$$

2) Energía de activación (105 kJ/mol de CO + O)

3) Formación/desorción de CO₂ ($\Delta H = 21 \text{ kJ/mol de CO}_2$)



5.2. Los alimentos que comemos sufren un proceso de degradación en nuestro organismo por el que le proporcionan a éste la energía necesaria para el crecimiento y las funciones vitales. La ecuación de combustión de la glucosa es la que mejor describe el proceso.



Si la cantidad de alimentos que una persona consume al día equivale a una ingesta de 856 g de glucosa, calcula:

a) La masa de CO₂ que se produce como consecuencia de la combustión de tal cantidad de glucosa.

b) La energía que se suministra al organismo.

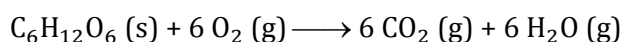
c) El volumen de aire, medido a 17°C y 770 Torr, que se necesita para la total combustión de la cantidad indicada.

(Datos. $\Delta_f H^\circ$ (kJ·mol⁻¹): C₆H₁₂O₆ (s) = -1260; CO₂ (g) = -393,5; H₂O (g) = -241,8

Constante R = 0,082 atm·L·mol⁻¹·K⁻¹. El aire contiene un 21% en volumen de oxígeno)

(Murcia 1998)

a) La ecuación química ajustada correspondiente a la combustión de la glucosa es:



El número de moles de C₆H₁₂O₆ es:

$$856 \text{ g C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \frac{1 \text{ mol C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6}{180 \text{ g C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} = 4,76 \text{ mol C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$$

Relacionando C₆H₁₂O₆ con CO₂:

$$4,76 \text{ mol C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \frac{6 \text{ mol CO}_2}{1 \text{ mol C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} \frac{44 \text{ g CO}_2}{1 \text{ mol CO}_2} = \mathbf{1256 \text{ g CO}_2}$$

b) La entalpía de combustión de la glucosa puede calcularse a partir de las entalpías de formación de productos y reactivos:

$$\Delta_r H^\circ = \Sigma [v_i H_i^\circ]_{\text{productos}} - \Sigma [v_i H_i^\circ]_{\text{reactivos}}$$

$$\Delta_c H^\circ = \left[6 \text{ mol H}_2\text{O} \frac{-241,8 \text{ kJ}}{\text{mol H}_2\text{O}} + 6 \text{ mol CO}_2 \frac{-393,5 \text{ kJ}}{\text{mol CO}_2} \right] - \left[1 \text{ mol C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \frac{-1260 \text{ kJ}}{\text{mol C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} \right]$$

$$\Delta_c H^\circ = 2552 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

No se tiene en cuenta el valor de $\Delta_f H^\circ$ del O_2 (g) ya que por convenio este valor es nulo.

La energía suministrada:

$$4,76 \text{ mol C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \frac{-2552 \text{ kJ}}{\text{mol C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} = -1,21 \cdot 10^4 \text{ kJ}$$

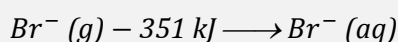
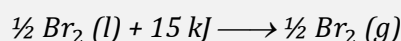
c) Relacionando $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ con O_2 :

$$4,76 \text{ mol C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \frac{6 \text{ mol O}_2}{1 \text{ mol C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} = 28,5 \text{ mol O}_2$$

Considerando comportamiento ideal:

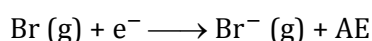
$$V = \frac{28,5 \text{ mol} (0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}) (17+273) \text{ K}}{1 \text{ atm}} \frac{100 \text{ L aire}}{20 \text{ L O}_2} = 3,2 \cdot 10^4 \text{ L aire}$$

5.3. ¿Podría calcular la afinidad electrónica del bromo a partir de las siguientes ecuaciones? Justifique la respuesta que obtenga interpretando cada una de las ecuaciones:

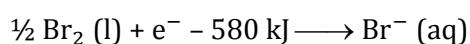


(Canarias 1998)

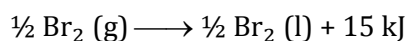
La afinidad electrónica de un elemento se define como "la energía que desprende un átomo cuando capta un electrón". Aplicado al bromo, es la energía asociada al siguiente proceso:



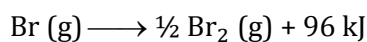
De acuerdo con la ley de Hess sí que se puede calcular la afinidad electrónica del bromo a partir de las ecuaciones químicas propuestas que se pueden reescribir para obtener la ecuación química problema.



Esta ecuación corresponde a tres procesos, disociación de la molécula de bromo, disolución acuosa del bromo (l) y formación del ión bromuro (aq).



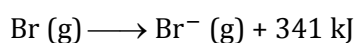
La ecuación anterior corresponde a un cambio de estado, la condensación del bromo (g).



Esta última ecuación corresponde a la disolución del ion bromuro (g).



Sumando las ecuaciones químicas anteriores se obtiene:

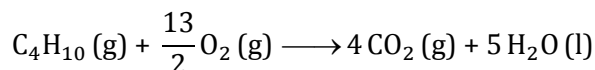


La afinidad electrónica del bromo es, **AE = -341 kJ·mol⁻¹**.

5.4. Las variaciones de entalpías normales de formación del butano, dióxido de carbono y agua líquida son: $-126,1$; $-393,7$ y $-285,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, respectivamente. Calcula la variación de entalpía en la reacción de combustión total de 3 kg de butano.

(Canarias 1998)

La ecuación química correspondiente a la combustión del butano, C_4H_{10} , es:



La variación de entalpía asociada al proceso puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta_r H^\circ = \Sigma[v_i H_i^\circ]_{\text{productos}} - \Sigma[v_i H_i^\circ]_{\text{reactivos}}$$

$$\Delta_c H^\circ = \left[5 \text{ mol H}_2\text{O} \frac{-285,9 \text{ kJ}}{\text{mol H}_2\text{O}} + 4 \text{ mol CO}_2 \frac{-393,7 \text{ kJ}}{\text{mol CO}_2} \right] - \left[1 \text{ mol C}_4\text{H}_{10} \frac{-126,1 \text{ kJ}}{\text{mol C}_4\text{H}_{10}} \right]$$

$$\Delta_c H^\circ = -2878,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

No se tiene en cuenta el valor de $\Delta_f H^\circ$ del $\text{O}_2(\text{g})$ ya que por convenio este valor es nulo.

De acuerdo con el signo negativo de la entalpía se trata de un **proceso exotérmico en el que se libera calor**.

Relacionando la entalpía de combustión con la cantidad de C_4H_{10} que se quema:

$$3000 \text{ g C}_4\text{H}_{10} \frac{1 \text{ mol C}_4\text{H}_{10}}{58 \text{ g C}_4\text{H}_{10}} \frac{-2878,2 \text{ kJ}}{1 \text{ mol C}_4\text{H}_{10}} = -1,5 \cdot 10^5 \text{ kJ}$$

5.5. Dada la siguiente reacción en fase gaseosa (que es necesario ajustar):



a) Calcule el calor de reacción estándar.

b) Calcule el calor absorbido o desprendido (especifique) cuando se mezclan 5 g de amoníaco con 5 g de oxígeno.

(Datos. Entalpías de formación estándar ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$): amoníaco = -46 ; monóxido de nitrógeno = 90 ; agua = -242)

(Extremadura 1998)

a) La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción propuesta es:



De acuerdo con el concepto de entalpía de reacción:

$$\Delta_r H^\circ = \Sigma[v_i H_i^\circ]_{\text{productos}} - \Sigma[v_i H_i^\circ]_{\text{reactivos}}$$

$$\Delta_r H^\circ = \left[4 \text{ mol NO} \frac{90 \text{ kJ}}{\text{mol NO}} + 6 \text{ mol H}_2\text{O} \frac{-242 \text{ kJ}}{\text{mol H}_2\text{O}} \right] - \left[4 \text{ mol NH}_3 \frac{-46 \text{ kJ}}{\text{mol NH}_3} \right] = -908 \text{ kJ}$$

No se tiene en cuenta el valor de $\Delta_f H^\circ$ del $\text{O}_2(\text{g})$ ya que por convenio este valor es nulo.

b) Al existir cantidades de los dos reactivos, es necesario determinar previamente cuál de ellos es el reactivo limitante:

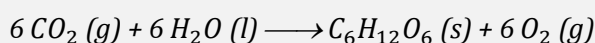
$$\left. \begin{array}{l} 5 \text{ g O}_2 \frac{1 \text{ mol O}_2}{32 \text{ g O}_2} = 0,16 \text{ mol O}_2 \\ 5 \text{ g NH}_3 \frac{1 \text{ mol NH}_3}{17 \text{ g NH}_3} = 0,29 \text{ mol NH}_3 \end{array} \right\} \longrightarrow \frac{0,16 \text{ mol O}_2}{0,29 \text{ mol NH}_3} = 0,55$$

Como se observa, la relación molar entre O_2 y NH_3 es menor que $5/4$, lo cual quiere decir que sobra NH_3 , por lo que se gasta todo el O_2 que es el **reactivo limitante** y que determina la cantidad de calor desprendido.

$$5 \text{ g O}_2 \frac{1 \text{ mol O}_2}{32 \text{ g O}_2} \frac{-908 \text{ kJ}}{5 \text{ mol O}_2} = \mathbf{-28,4 \text{ kJ}}$$

5.6. Mediante la fotosíntesis las plantas transforman el dióxido de carbono y el agua en hidratos de carbono, como la glucosa, obteniendo la energía necesaria de la luz solar.

Considerando la reacción:



y sabiendo que a 25°C y 1 atm :

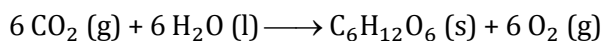
	$\text{CO}_2 (\text{g})$	$\text{H}_2\text{O} (\text{l})$	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 (\text{s})$	$\text{O}_2 (\text{g})$
$\Delta_f H^\circ (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	-393,5	-285,8	-1273,3	0
$S^\circ (\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	213,6	69,9	212,1	205

En estas condiciones, determinar:

- a) La energía solar mínima necesaria para la formación de 9 g de glucosa por fotosíntesis.
b) ¿Se trata de un proceso espontáneo? Razone y fundamente su respuesta.

(Murcia 1999)

a) La energía necesaria para la formación de la glucosa por medio de esa reacción se calcula a partir de la entalpía de reacción, que puede calcularse a partir de las entalpías de formación de productos y reactivos.



$$\Delta_r H^\circ = \Sigma [v_i H_i^\circ]_{\text{productos}} - \Sigma [v_i H_i^\circ]_{\text{reactivos}}$$

$$\Delta_r H^\circ = \left[1 \text{ mol C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \frac{-1260 \text{ kJ}}{\text{mol C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} \right] - \left[6 \text{ mol H}_2\text{O} \frac{-285,8 \text{ kJ}}{\text{mol H}_2\text{O}} + 6 \text{ mol CO}_2 \frac{-393,5 \text{ kJ}}{\text{mol CO}_2} \right]$$

$$\Delta_r H^\circ = 2802,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

No se tiene en cuenta el valor de $\Delta_f H^\circ$ del $\text{O}_2 (\text{g})$ ya que por convenio este valor es nulo.

La energía necesaria para obtener 9 g de $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ es:

$$9 \text{ g C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \frac{1 \text{ mol C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6}{180 \text{ g C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} \frac{2802,5 \text{ kJ}}{1 \text{ mol C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} = \mathbf{140 \text{ kJ}}$$

b) Para saber si se trata o no de un proceso espontáneo es necesario calcular ΔG° :

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$$

Como ΔH° ya es conocido, se calcula ΔS° a partir de las entropías molares de productos y reactivos:

$$\Delta_r S^\circ = \Sigma [v_i S_i^\circ]_{\text{productos}} - \Sigma [v_i S_i^\circ]_{\text{reactivos}}$$

$$\Delta_r S^\circ = \left[1 \text{ mol } C_6H_{12}O_6 \frac{212 \text{ J}}{\text{K}\cdot\text{mol } C_6H_{12}O_6} + 6 \text{ mol } O_2 \frac{205 \text{ J}}{\text{K}\cdot\text{mol } O_2} \right] - \left[6 \text{ mol } H_2O \frac{69,9 \text{ J}}{\text{K}\cdot\text{mol } H_2O} + 6 \text{ mol } CO_2 \frac{213,6 \text{ J}}{\text{K}\cdot\text{mol } CO_2} \right] = -258,9 \frac{\text{J}}{\text{K}\cdot\text{mol}}$$

La variación de energía libre de *Gibbs*:

$$\Delta_r G^\circ = \frac{2802,5 \text{ kJ}}{\text{mol}} - 298 \text{ K} \frac{-258,9 \text{ J}}{\text{K}\cdot\text{mol}} \frac{1 \text{ kJ}}{10^3 \text{ J}} = 2879,7 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

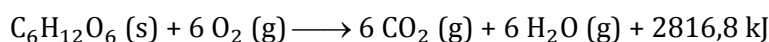
Se trata de un **proceso no espontáneo** a 25°C ya que el valor de $\Delta_r G^\circ > 0$.

5.7. El calor de combustión de la glucosa ($C_6H_{12}O_6$) es 2816,8 kJ/mol y el del etanol es 1366,9 kJ/mol.

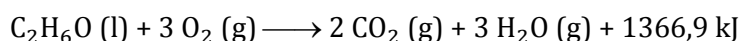
¿Cuál es el calor desprendido cuando se forma un mol de etanol por fermentación de glucosa?

(Galicia 1999)

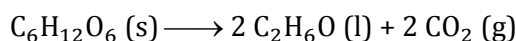
La ecuación termoquímica correspondiente a la combustión de la glucosa es:



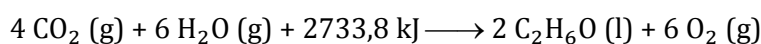
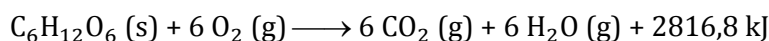
y la ecuación termoquímica correspondiente a la combustión del etanol es:



La ecuación termoquímica correspondiente a la fermentación de la glucosa es:



Aplicando la ley de *Hess*, la entalpía correspondiente a esta reacción se puede obtener combinando las reacciones anteriores:



Este valor corresponde a la cantidad de calor desprendido en la formación de 2 moles de C_2H_6O en la fermentación de glucosa. Para un mol:

$$\frac{-83 \text{ kJ}}{2 \text{ mol}} = -41,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

5.8. Determina la entalpía de la reacción correspondiente a la obtención del tetracloruro de carbono según la ecuación:



sabiendo que las entalpías de formación de $CS_2 (l)$, $CCl_4 (l)$ y $S_2Cl_2 (l)$ son, respectivamente, 89,7; -135,44 y -143,5 kJ·mol⁻¹.

Si la energía del enlace C-Cl es 322 kJ·mol⁻¹, la del enlace Cl-Cl es 243 kJ·mol⁻¹, la del enlace C=S es 477 kJ·mol⁻¹ y la del enlace S-Cl es 255 kJ·mol⁻¹, estima la del enlace entre los átomos de azufre en el S_2Cl_2 .

(C. Valenciana 1999) (Castilla-La Mancha 2011)

La variación de entalpía asociada al proceso puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta_r H^\circ = \Sigma [v_i H_i^\circ]_{\text{productos}} - \Sigma [v_i H_i^\circ]_{\text{reactivos}}$$

Sustituyendo:

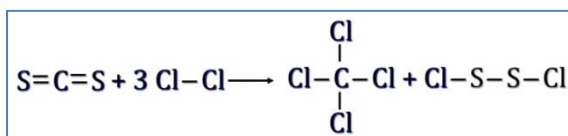
$$\Delta_r H^\circ = \left[1 \text{ mol CCl}_4 \frac{-135,44 \text{ kJ}}{\text{mol CCl}_4} + 1 \text{ mol S}_2\text{Cl}_2 \frac{-143,5 \text{ kJ}}{\text{mol S}_2\text{Cl}_2} \right] - \left[1 \text{ mol CS}_2 \frac{89,7 \text{ kJ}}{\text{mol CS}_2} \right] = -368,64 \text{ kJ}$$

No se tiene en cuenta el valor de $\Delta_f H^\circ$ del Cl_2 (g) ya que por convenio este valor es nulo.

La variación de entalpía asociada a una reacción también se puede calcular a partir de las energías de enlace mediante la expresión:

$$\Delta_r H^\circ = \sum [v_i H_i^\circ]_{\text{enlaces formados}} - \sum [v_i H_i^\circ]_{\text{enlaces rotos}}$$

Reescribiendo la ecuación química de forma que se vean todos los enlaces existentes:



Los enlaces formados en los productos y los rotos en los reactivos son:

$$\Delta_r H^\circ = (E_{\text{S-S}} + 4 \cdot E_{\text{C-Cl}} + 2 \cdot E_{\text{S-Cl}}) - (2 \cdot E_{\text{C=S}} + 3 \cdot E_{\text{C-Cl}})$$

Sustituyendo en la ecuación de la entalpía y teniendo en cuenta que las energías de enlace se consideran negativas ya que la formación de un enlace es un proceso exotérmico:

$$\begin{aligned} -368,64 \text{ kJ} = & \left[1 \text{ mol S-S} \cdot E_{\text{S-S}} + 4 \text{ mol C-Cl} \frac{-322 \text{ kJ}}{\text{mol C-Cl}} + 2 \text{ mol S-Cl} \frac{-255 \text{ kJ}}{\text{mol S-Cl}} \right] - \\ & - \left[2 \text{ mol C=S} \frac{-477 \text{ kJ}}{\text{mol C=S}} + 3 \text{ mol Cl-Cl} \frac{-243 \text{ kJ}}{\text{mol Cl-Cl}} \right] \end{aligned}$$

Se obtiene, $E_{\text{S-S}} = -253,64 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

5.9. Utilizando el ciclo de Born-Haber, unos alumnos resuelven el siguiente problema: A partir de los datos de la tabla, a 25°C, determinan la energía reticular (U) de un compuesto AX (s). (A representa un alcalino y X un halógeno):

<u>Energía</u>	<u>Valor absoluto (kcal·mol⁻¹)</u>
Entalpía de formación de AX (s)	150,0
Potencial de ionización de A (g)	95,9
Afinidad electrónica de X (g)	90,7
Energía de disociación de X ₂ (g)	57,6
Energía de sublimación de A (s)	20,6

Cinco alumnos dan cinco respuestas, sólo una es correcta. Justifica cuál:

- a) $U = 150,0 - 20,6 + 95,9 - 57,6 - 90,7 = 77,0 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$
 b) $U = -150,0 - (20,6 + 95,9 + 57,6 - 90,7) = -233,4 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$
 c) $U = -150,0 - (20,6 + 95,9 + 28,8 - 90,7) = -204,6 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$
 d) $U = -150,0 - (20,6 + 95,9 + 28,8 + 90,7) = -385,0 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$
 e) $U = -150,0 - (-20,6 + 95,9 + 28,8 - 90,7) = -163,4 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$

(C. Valenciana 1999)

Respecto al signo de las energías implicadas en el proceso cabe decir que:

- el potencial de ionización de A (I)
- la energía de disociación de X₂ (E_D) y,

- la energía de sublimación de A ($\Delta_s H$)

tienen signo positivo ya que corresponden a procesos endotérmicos.

Por otro lado:

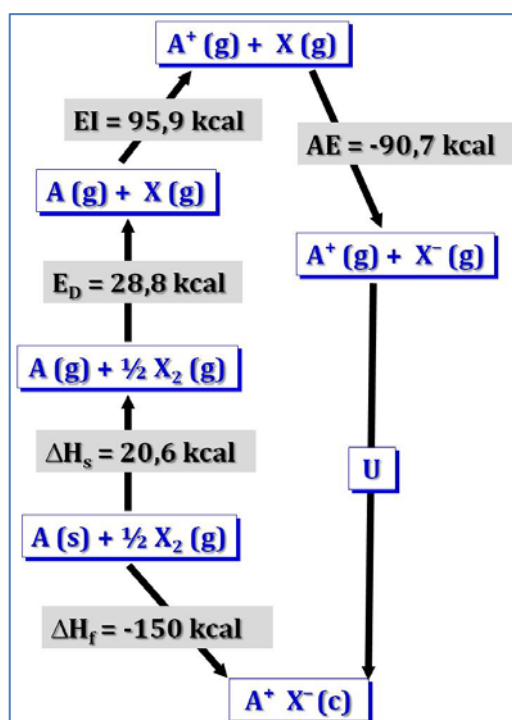
- la afinidad electrónica de X (AE) y,

- la entalpía de formación de AX ($\Delta_f H$)

tienen signo negativo ya que corresponden a procesos exotérmicos.

Respecto a la energía de disociación de X_2 (E_D), según la estequiometría del proceso, el valor a utilizar es la mitad del valor dado.

El ciclo de *Born-Haber* permite calcular la energía reticular de una sustancia con enlace iónico como AX:



De acuerdo con la ley de Hess se puede escribir:

$$\Delta_f H = \Delta_s H + E_D + I + AE + U$$

Despejando U y sustituyendo:

$$U = -150,0 - (20,6 + 95,9 + 28,8 - 90,7)$$

$$U = -204,6 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

La respuesta correcta es la c.

5.10. Calcula la variación de energía interna para el proceso de fusión de un mol de hielo a 0°C y 1 atmósfera de presión, sabiendo que en estas condiciones el sistema absorbe 1440 calorías.

(Datos. Densidad del hielo a $0^\circ\text{C} = 0,92 \text{ g/cm}^3$; densidad del agua líquida = $1,00 \text{ g/cm}^3$.
Constante $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L/mol} \cdot \text{K} = 1,98 \text{ cal/mol} \cdot \text{K}$)

(C. Valenciana 1999)

El proceso del que se desea saber la variación de energía interna es:



La variación de energía interna de un proceso viene dado por la ecuación:

$$\Delta E = Q - p\Delta V \rightarrow \begin{cases} Q = \text{calor intercambiado por el sistema} \\ p\Delta V = \text{trabajo realizado contra el sistema} \end{cases}$$

$$p \cdot \Delta V = 1 \text{ atm} \left[18 \text{ g} \frac{1 \text{ cm}^3}{1 \text{ g}} - 18 \text{ g} \frac{1 \text{ cm}^3}{0,92 \text{ g}} \right] \frac{1 \text{ L}}{10^3 \text{ cm}^3} = -1,6 \cdot 10^{-3} \text{ atm} \cdot \text{L}$$

Cambiando unidades

$$-1,6 \cdot 10^{-3} \text{ atm} \cdot \text{L} \frac{1,98 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{K}}}{0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}}} = -0,03 \text{ cal}$$

Sustituyendo en la expresión de ΔE :

$$\Delta E = 1440 - (-0,03) \approx \mathbf{1440 \text{ cal/mol}}$$

Como se observa, el trabajo es despreciable comparado con el calor, lo cual es debido a la mínima variación de volumen que experimenta el hielo al convertirse en agua líquida.

5.11. La "reacción de la termita" produce hierro por reducción del trióxido de dihierro con aluminio. Sabiendo que el calor de formación del óxido de aluminio es $-400 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ y el del trióxido de dihierro $-200 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, calcule:

- a) El calor liberado en la fabricación de 1 kg de hierro por la reacción de la termita.
 b) ¿Cuántos gramos de agua podrían calentarse de 0°C a 100°C utilizando el calor liberado al formarse un mol de óxido de aluminio por la reacción de la termita?

(Dato. Calor específico del agua = $1,00 \text{ cal} \cdot \text{g}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$)

(Castilla y León 1999)

a) La ecuación química correspondiente a la reacción de la termita es:



De acuerdo con el concepto de entalpía de reacción:

$$\Delta_r H^\circ = \Sigma [v_i H_i^\circ]_{\text{productos}} - \Sigma [v_i H_i^\circ]_{\text{reactivos}}$$

$$\Delta_r H^\circ = \left[1 \text{ mol Al}_2\text{O}_3 \frac{-400 \text{ kcal}}{\text{mol Al}_2\text{O}_3} \right] - \left[1 \text{ mol Fe}_2\text{O}_3 \frac{-200 \text{ kcal}}{\text{mol Fe}_2\text{O}_3} \right] = -200 \text{ kcal}$$

No se tiene en cuenta el valor de $\Delta_r H^\circ$ del Al (s) y Fe (s) ya que por convenio estos valores son nulos.

Relacionando la entalpía de reacción con la cantidad de sustancia se obtiene el calor desprendido en el proceso:

$$1 \text{ kg Fe} \frac{10^3 \text{ g Fe}}{1 \text{ kg Fe}} \frac{1 \text{ mol Fe}}{56 \text{ g Fe}} \frac{-200 \text{ kcal}}{2 \text{ mol Fe}} = \mathbf{-1786 \text{ kcal}}$$

b) Considerando que el calentamiento del agua tiene lugar en un sistema aislado en el que no entra ni sale calor, $Q_{\text{sistema}} = 0$, luego:

$$Q_{\text{sistema}} = Q_{\text{H}_2\text{O}} + Q_{\text{reacción}} \longrightarrow \begin{cases} Q_{\text{H}_2\text{O}} = \text{calor absorbido por el agua} \\ Q_{\text{reacción}} = \text{calor cedido en la reacción} \end{cases}$$

$$Q_{\text{H}_2\text{O}} = m_{\text{H}_2\text{O}} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \Delta T = m_{\text{H}_2\text{O}} \cdot 1 \frac{\text{cal}}{\text{g} \cdot ^\circ\text{C}} (100 - 0)^\circ\text{C}$$

$$Q_{\text{reacción}} = 1 \text{ mol Al}_2\text{O}_3 \frac{-200 \text{ kcal}}{\text{mol Al}_2\text{O}_3} \frac{10^3 \text{ cal}}{1 \text{ kcal}} = -2 \cdot 10^5 \text{ cal}$$

$$m_{\text{H}_2\text{O}} \cdot 1 \frac{\text{cal}}{\text{g} \cdot ^\circ\text{C}} (100 - 0)^\circ\text{C} + (-2 \cdot 10^5 \text{ cal}) = 0 \quad \longrightarrow \quad m_{\text{H}_2\text{O}} = \mathbf{2000 \text{ g}}$$

5.12. Para la descomposición del óxido de plata, a 298 K y 1 atm, según la ecuación química:



se sabe que $\Delta H = -30,6 \text{ kJ}$ y $\Delta S = 60,2 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$.

Calcule:

a) El valor de ΔG para esa reacción.

b) La temperatura a la que $\Delta G = 0$. (Suponga que ΔH y ΔS no cambian con la temperatura y que se sigue estando a 1 atm).

c) La temperatura a la que será espontánea la reacción.

(Murcia 2000)

a) La variación de energía libre de Gibbs de una reacción se puede calcular por medio de la expresión:

$$\begin{aligned} \Delta_r G^\circ &= \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ \\ &= -30,6 \text{ kJ} - 298 \text{ K} \frac{60,2 \text{ J}}{\text{K}} \frac{1 \text{ kJ}}{10^3 \text{ J}} = \mathbf{-48,5 \text{ kJ}} \end{aligned}$$

b) Despejando T en la expresión anterior cuando $\Delta G = 0$:

$$T = \frac{\Delta_r H^\circ}{\Delta_r S^\circ} = \frac{-30,6 \text{ kJ}}{60,2 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}} \frac{10^3 \text{ J}}{1 \text{ kJ}} = -508 \text{ K}$$

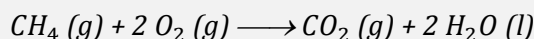
c) Como se observa en el apartado anterior, se obtiene un **valor absurdo de T**, lo cual quiere decir que **la reacción es espontánea a cualquier temperatura**.

Se trata de un proceso en el que en el sistema:

▪ **disminuye la energía**

▪ **aumenta el desorden.**

5.13. Calcula la variación de entalpía para la siguiente reacción:



(Datos. Entalpías de formación ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$): $\text{CH}_4 (g) = -74,8$; $\text{CO}_2 (g) = -393,5$; $\text{H}_2\text{O} (l) = -285,8$)

(Canarias 2000)

La variación de entalpía asociada al proceso puede calcularse a partir de la expresión:

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ &= \Sigma [v_i H_i^\circ]_{\text{productos}} - \Sigma [v_i H_i^\circ]_{\text{reactivos}} \\ \Delta_r H^\circ &= \left[2 \text{ mol H}_2\text{O} \frac{-285,8 \text{ kJ}}{\text{mol H}_2\text{O}} + 1 \text{ mol CO}_2 \frac{-393,5 \text{ kJ}}{\text{mol CO}_2} \right] - \left[1 \text{ mol CH}_4 \frac{-74,8 \text{ kJ}}{\text{mol CH}_4} \right] = \mathbf{-890,3 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}} \end{aligned}$$

No se tiene en cuenta el valor de $\Delta_f H^\circ$ del $\text{O}_2 (g)$ ya que por convenio este valor es nulo.

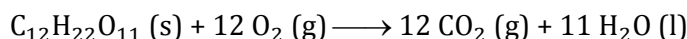
De acuerdo con el signo negativo de la entalpía se trata de un **proceso exotérmico en el que se libera calor**.

5.14. Un ciclista consume, durante las carreras, 40 kJ/min de energía por encima de sus necesidades normales. Calcule el volumen de una bebida energética, que contiene una fracción molar de sacarosa 0,02 y tiene una densidad 1,35 g/cm³, que ha de tomar para compensar las necesidades extra de energía al disputar una etapa de 6 horas.

(Datos. Fórmula de la sacarosa: C₁₂H₂₂O₁₁; Δ_fH°(CO₂) = -393,5 kJ/mol; Δ_fH°(H₂O) = -285,8 kJ/mol; Δ_fH°(C₁₂H₂₂O₁₁) = -2225 kJ/mol)

(Extremadura 2000)

La ecuación química ajustada correspondiente a la combustión de la sacarosa es:



De acuerdo con el concepto de entalpía de reacción:

$$\Delta_r H^\circ = \sum [v_i H_i^\circ]_{\text{productos}} - \sum [v_i H_i^\circ]_{\text{reactivos}}$$

$$\Delta_r H^\circ = \left[11 \text{ mol H}_2\text{O} \frac{-285,8 \text{ kJ}}{\text{mol H}_2\text{O}} + 12 \text{ mol CO}_2 \frac{-393,5 \text{ kJ}}{\text{mol CO}_2} \right] - \left[1 \text{ mol C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} \frac{-2225 \text{ kJ}}{\text{mol C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}} \right]$$

Se obtiene, Δ_rH° = **-5640,8 kJ**.

No se tiene en cuenta el valor de Δ_fH° del O₂ (g) ya que por convenio este valor es nulo.

Relacionando el consumo energético de la carrera con la entalpía de reacción se obtiene la cantidad de sacarosa que se necesita para la carrera:

$$6 \text{ h} \frac{-40 \text{ kJ}}{\text{min}} \frac{60 \text{ min}}{\text{h}} \frac{1 \text{ mol C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}}{-5640,8 \text{ kJ}} = 2,55 \text{ mol C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$$

Para relacionar el número de moles de soluto con el volumen de disolución es preciso saber el volumen que ocupa una cierta masa de disolución.

Una disolución de C₁₂H₂₂O₁₁ cuya fracción molar de soluto es 0,02:

$$\frac{0,02 \text{ mol C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}}{0,02 \text{ mol C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} + 0,98 \text{ mol H}_2\text{O}}$$

contiene 0,02 moles de C₁₂H₂₂O₁₁ y (1 - 0,02) moles de H₂O.

$$\left. \begin{array}{l} 0,02 \text{ mol C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} \frac{342 \text{ g C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}}{1 \text{ mol C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}} = 6,84 \text{ g C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} \\ 0,98 \text{ mol H}_2\text{O} \frac{18 \text{ g H}_2\text{O}}{1 \text{ mol H}_2\text{O}} = 17,64 \text{ g H}_2\text{O} \end{array} \right\} \longrightarrow 24,48 \text{ g disolución}$$

$$24,48 \text{ g disolución} \frac{1 \text{ mL disolución}}{1,35 \text{ g disolución}} = 18,1 \text{ mL disolución}$$

El volumen de bebida energética que se necesita para la carrera es:

$$2,55 \text{ mol C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} \frac{18,1 \text{ mL disolución}}{0,02 \text{ mol C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}} = \mathbf{2315 \text{ mL disolución}}$$

5.15. La gasolina es una mezcla de hidrocarburos entre C_5 y C_{10} . Calcula:

a) Calor desprendido en la combustión de 5 L de una gasolina que contiene 50% de octano, 30% de hexano y 20% de pentano.

b) Las entalpías de formación del pentano y hexano.

c) Volumen de aire, medido en condiciones normales, necesario para la combustión de 5 L de gasolina.

(Datos. $\Delta_f H^\circ$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$): CO_2 (g) = -393; H_2O (l) = -286; octano = -250

$\Delta_c H^\circ$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$): pentano = -3537; hexano = -4163

Densidad de la gasolina = $0,83 \text{ g/cm}^3$. El aire contiene 21% en volumen de O_2)

(C. Valenciana 2000)

a) El número de moles de cada componente de la mezcla es:

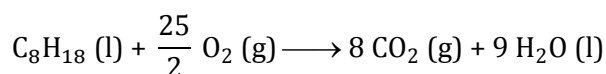
$$5 \text{ L gasolina} \frac{10^3 \text{ cm}^3 \text{ gasolina}}{1 \text{ L gasolina}} \frac{0,83 \text{ g gasolina}}{1 \text{ cm}^3 \text{ gasolina}} = 4150 \text{ g gasolina}$$

$$4150 \text{ g gasolina} \frac{20 \text{ g C}_5\text{H}_{12}}{100 \text{ g gasolina}} \frac{1 \text{ mol C}_5\text{H}_{12}}{72 \text{ g C}_5\text{H}_{12}} = 11,5 \text{ mol C}_5\text{H}_{12}$$

$$4150 \text{ g gasolina} \frac{30 \text{ g C}_6\text{H}_{14}}{100 \text{ g gasolina}} \frac{1 \text{ mol C}_6\text{H}_{14}}{86 \text{ g C}_6\text{H}_{14}} = 14,5 \text{ mol C}_6\text{H}_{14}$$

$$4150 \text{ g gasolina} \frac{50 \text{ g C}_8\text{H}_{18}}{100 \text{ g gasolina}} \frac{1 \text{ mol C}_8\text{H}_{18}}{114 \text{ g C}_8\text{H}_{18}} = 18,2 \text{ mol C}_8\text{H}_{18}$$

Previamente, es necesario calcular la entalpía de combustión del octano, C_8H_{18} , a partir de las entalpías de formación de productos y reactivos:



De acuerdo con el concepto de entalpía de reacción:

$$\Delta_r H^\circ = \Sigma [v_i H_i^\circ]_{\text{productos}} - \Sigma [v_i H_i^\circ]_{\text{reactivos}}$$

Para la ecuación citada:

$$\Delta_c H^\circ = \left[9 \text{ mol H}_2\text{O} \frac{-286 \text{ kJ}}{\text{mol H}_2\text{O}} + 8 \text{ mol CO}_2 \frac{-393 \text{ kJ}}{\text{mol CO}_2} \right] - \left[1 \text{ mol C}_8\text{H}_{18} \frac{-250 \text{ kJ}}{\text{mol C}_8\text{H}_{18}} \right]$$

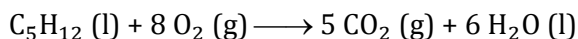
Se obtiene, $\Delta_c H^\circ = -5468 \text{ kJ/mol}$.

No se tiene en cuenta el valor de $\Delta_f H^\circ$ del O_2 (g) ya que por convenio este valor es nulo.

El calor desprendido en la combustión de cada uno de los componentes de la gasolina y el calor total son:

$$\left. \begin{aligned} Q_1 &= 11,5 \text{ mol C}_5\text{H}_{12} \frac{-3537 \text{ kJ}}{\text{mol C}_5\text{H}_{12}} = -40676 \text{ kJ} \\ Q_2 &= 14,5 \text{ mol C}_6\text{H}_{14} \frac{-4163 \text{ kJ}}{\text{mol C}_6\text{H}_{14}} = -60364 \text{ kJ} \\ Q_3 &= 18,2 \text{ mol C}_8\text{H}_{18} \frac{-5468 \text{ kJ}}{\text{mol C}_8\text{H}_{18}} = -99518 \text{ kJ} \end{aligned} \right\} \longrightarrow Q_t = -2,01 \cdot 10^5 \text{ kJ}$$

b) A partir de la entalpía de combustión del pentano (l) se puede obtener su entalpía de formación:

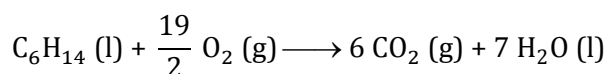


De acuerdo con el concepto de entalpía de reacción, para la ecuación citada:

$$-3537 \text{ kJ} = \left[6 \text{ mol H}_2\text{O} \frac{-286 \text{ kJ}}{\text{mol H}_2\text{O}} + 5 \text{ mol CO}_2 \frac{-393 \text{ kJ}}{\text{mol CO}_2} \right] - [\Delta_f \text{H}^\circ (\text{C}_5\text{H}_{12})]$$

Se obtiene, $\Delta_f \text{H}^\circ (\text{C}_5\text{H}_{12}) = -144 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

■ Repitiendo el proceso con la combustión del hexano (l):



$$-4163 \text{ kJ} = \left[7 \text{ mol H}_2\text{O} \frac{-286 \text{ kJ}}{\text{mol H}_2\text{O}} + 6 \text{ mol CO}_2 \frac{-393 \text{ kJ}}{\text{mol CO}_2} \right] - [\Delta_f \text{H}^\circ (\text{C}_6\text{H}_{14})]$$

Se obtiene, $\Delta_f \text{H}^\circ (\text{C}_6\text{H}_{14}) = -197 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

c) Relacionando los componentes de la gasolina con O_2 :

$$\left. \begin{aligned} n_1 &= 11,5 \text{ mol C}_5\text{H}_{12} \frac{8 \text{ mol O}_2}{\text{mol C}_5\text{H}_{12}} = 92 \text{ mol O}_2 \\ n_2 &= 14,5 \text{ mol C}_6\text{H}_{14} \frac{19 \text{ mol O}_2}{2 \text{ mol C}_6\text{H}_{14}} = 137,8 \text{ mol O}_2 \\ n_3 &= 18,2 \text{ mol C}_8\text{H}_{18} \frac{25 \text{ mol O}_2}{2 \text{ mol C}_8\text{H}_{18}} = 227,5 \text{ mol O}_2 \end{aligned} \right\} \longrightarrow n_t = 457,3 \text{ mol O}_2$$

Relacionando O_2 con aire en condiciones normales:

$$457,3 \text{ mol O}_2 \frac{22,4 \text{ L O}_2}{\text{mol O}_2} \frac{100 \text{ L aire}}{21 \text{ L O}_2} = 4,9 \cdot 10^4 \text{ L aire}$$

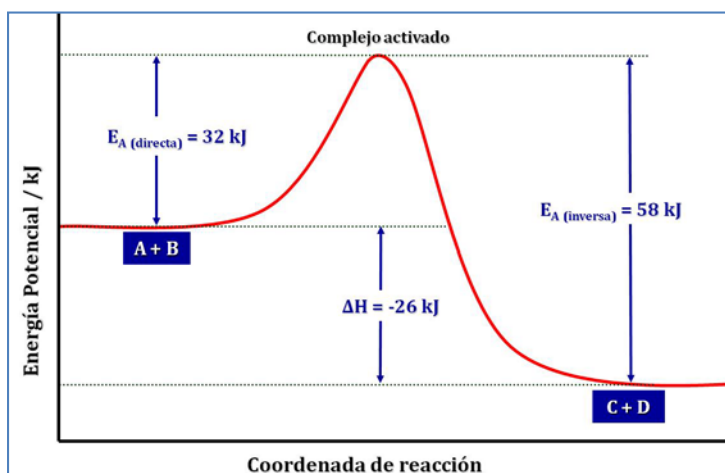
5.16. Para la reacción hipotética $A + B \longrightarrow C + D$, en condiciones también hipotéticas, la energía de activación es $32 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Para la reacción inversa la energía de activación es $58 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Razone si la reacción dada es exotérmica o endotérmica.

(Canarias 2001)

Del diagrama entálpico correspondiente al proceso se deduce que:

$$\begin{aligned} \Delta_r \text{H} &= E_A (\text{directa}) - E_A (\text{inversa}) \\ &= (32 - 58) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \\ &= -26 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

El signo negativo de la entalpía indica que se trata de un **proceso exotérmico**.



5.17. En la combustión de 24,5 L de una mezcla de n_1 moles de etano y n_2 moles de propano, a 25°C y 1 atm, se liberan 1889 kJ.

a) Calcule el número total de moles ($n_1 + n_2$).

b) Escriba las ecuaciones termoquímicas correspondientes a la combustión del etano y del propano.

c) Calcule n_1 y n_2 e indique en que cuantía contribuye cada gas a la entalpía total de la combustión.

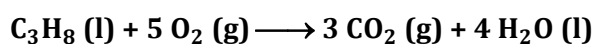
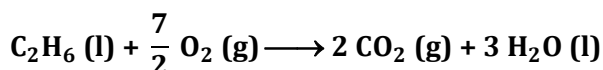
(Datos. $\Delta_f H^\circ$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$): etano (g) = -85; propano (g) = -104; dióxido de carbono (g) = -393,5; agua (l) = -285,8. Constante $R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)

(Castilla y León 2001)

a) Aplicando la ecuación de estado de los gases ideales se obtiene el número de moles de gas que integran la mezcla que se quema:

$$(n_1+n_2) = \frac{1 \text{ atm} \cdot 24,5 \text{ L}}{(0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}) (25+273) \text{ K}} = \mathbf{1 \text{ mol mezcla}}$$

b-c) Las ecuaciones químicas correspondientes a las combustiones del etano y propano son, respectivamente:



De acuerdo con el concepto de entalpía de reacción se obtienen las entalpías de combustión de ambos hidrocarburos:

$$\Delta_r H^\circ = \sum [v_i H_i^\circ]_{\text{productos}} - \sum [v_i H_i^\circ]_{\text{reactivos}}$$

$$\Delta_c H^\circ = \left[2 \text{ mol CO}_2 \frac{-393,5 \text{ kJ}}{\text{mol CO}_2} + 3 \text{ mol H}_2\text{O} \frac{-285,8 \text{ kJ}}{\text{mol H}_2\text{O}} \right] - \left[1 \text{ mol C}_2\text{H}_6 \frac{-85 \text{ kJ}}{\text{mol C}_2\text{H}_6} \right] = -1559,4 \text{ kJ}$$

$$\Delta_c H^\circ = \left[3 \text{ mol CO}_2 \frac{-393,5 \text{ kJ}}{\text{mol CO}_2} + 4 \text{ mol H}_2\text{O} \frac{-285,8 \text{ kJ}}{\text{mol H}_2\text{O}} \right] - \left[1 \text{ mol C}_3\text{H}_8 \frac{-85 \text{ kJ}}{\text{mol C}_3\text{H}_8} \right] = -2219,7 \text{ kJ}$$

No se tiene en cuenta el valor de $\Delta_f H^\circ$ del O_2 (g) ya que por convenio este valor es nulo.

Para calcular la composición de la mezcla combustible es preciso resolver el sistema formado por las siguientes ecuaciones:

$$\left. \begin{array}{l} n_1 \text{ mol C}_2\text{H}_6 + n_2 \text{ mol C}_3\text{H}_8 = 1 \text{ mol mezcla} \\ n_1 \text{ mol C}_2\text{H}_6 \frac{-1559,4 \text{ kJ}}{\text{mol C}_2\text{H}_6} + n_2 \text{ mol C}_3\text{H}_8 \frac{-2219,7 \text{ kJ}}{\text{mol C}_3\text{H}_8} = -1889 \text{ kJ} \end{array} \right\} \rightarrow \begin{cases} n_1 = 0,5 \text{ mol C}_2\text{H}_6 \\ n_2 = 0,5 \text{ mol C}_3\text{H}_8 \end{cases}$$

La contribución de cada gas a la entalpía de mezcla se calcula a partir del calor desprendido al quemarse las cantidades de cada uno de los gases:

$$\text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \frac{0,5 \text{ mol C}_2\text{H}_6 \frac{-1559,4 \text{ kJ}}{\text{mol C}_2\text{H}_6}}{1 \text{ mol mezcla} \frac{-1889 \text{ kJ}}{\text{mol mezcla}}} 100 = \mathbf{41,3\%}$$

$$\text{C}_3\text{H}_8 \rightarrow \frac{0,5 \text{ mol C}_3\text{H}_8 \frac{-2219,7 \text{ kJ}}{\text{mol C}_3\text{H}_8}}{1 \text{ mol mezcla} \frac{-1889 \text{ kJ}}{\text{mol mezcla}}} 100 = \mathbf{58,7\%}$$

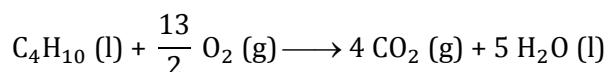
5.18. Un quemador industrial, alimentado con aire como comburente, consume 24 kg por hora de butano como combustible. ¿Cuál es la potencia energética de este dispositivo? ¿Cuál es la composición de los gases emitidos a la atmósfera?

(Datos. Entalpía de combustión del butano = -689,98 kcal/mol.

Composición aproximada del aire atmosférico: O₂ = 20% y N₂ = 80%)

(Galicia 2001)

La ecuación química correspondiente a la combustión del butano (g) es:



La cantidad de butano consumida es:

$$\frac{24 \text{ kg C}_4\text{H}_{10}}{\text{h}} \frac{10^3 \text{ g C}_4\text{H}_{10}}{1 \text{ kg C}_4\text{H}_{10}} \frac{1 \text{ mol C}_4\text{H}_{10}}{58 \text{ g C}_4\text{H}_{10}} = 413,2 \frac{\text{mol C}_4\text{H}_{10}}{\text{h}}$$

Relacionando esta cantidad con la entalpía de combustión:

$$\frac{413,2 \text{ mol C}_4\text{H}_{10}}{\text{h}} \frac{-689,98 \text{ kcal}}{\text{mol C}_4\text{H}_{10}} = -2,85 \cdot 10^5 \frac{\text{kcal}}{\text{h}}$$

Los gases emitidos a la atmósfera son el CO₂ formado en la combustión (el H₂O es líquida) y el N₂ que acompaña al O₂ del aire.

Teniendo en cuenta que, de acuerdo con la ley de Avogadro, en los gases la composición volumétrica coincide con la composición molar, el número de moles de gases emitidos es:

$$\frac{413,2 \text{ mol C}_4\text{H}_{10}}{\text{h}} \frac{4 \text{ mol CO}_2}{\text{mol C}_4\text{H}_{10}} = 1653 \frac{\text{mol CO}_2}{\text{h}}$$

$$\frac{413,2 \text{ mol C}_4\text{H}_{10}}{\text{h}} \frac{6,5 \text{ mol O}_2}{\text{mol C}_4\text{H}_{10}} \frac{80 \text{ mol N}_2}{20 \text{ mol O}_2} = 10743 \frac{\text{mol N}_2}{\text{h}}$$

Expresando el resultado como porcentaje en moles (volumen):

$$\frac{1653 \text{ mol CO}_2/\text{h}}{1653 \text{ mol CO}_2/\text{h} + 10743 \text{ mol N}_2/\text{h}} 100 = 13,3\% \text{ CO}_2$$

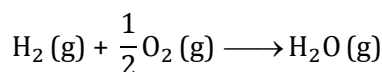
$$\frac{10743 \text{ mol N}_2/\text{h}}{1653 \text{ mol CO}_2/\text{h} + 10743 \text{ mol N}_2/\text{h}} 100 = 86,7\% \text{ N}_2$$

5.19. Un recipiente cerrado y aislado del exterior a 25°C y presión de 1 atm contiene 1 mol de hidrógeno molecular y 0,5 moles de oxígeno molecular. Por medio de una chispa eléctrica se provoca la explosión de la mezcla. Calcula la temperatura y la presión máximas conseguidas teóricamente por el vapor de agua formado en el proceso. El calor de formación del vapor de agua a volumen constante es -57,5 kcal/mol y la capacidad calorífica a volumen constante del vapor de agua entre 25°C y temperaturas muy elevadas es de 0,68 cal/°C g.

(Dato. Constante R = 0,082 atm·L·mol⁻¹·K⁻¹)

(Balears 2001)

Considerando que la formación del agua:



tiene lugar en un sistema aislado en el que no entra ni sale calor, Q_{sistema} = 0, luego:

$$Q_{\text{sistema}} = Q_f + Q_{\text{H}_2\text{O (V)}} \longrightarrow \begin{cases} Q_f = \text{calor desprendido en la reacción} \\ Q_{\text{H}_2\text{O (V)}} = \text{calor absorbido por la agua a V cte.} \end{cases}$$

$$\left. \begin{array}{l} Q_f = n \cdot \Delta_f H \\ Q_{\text{H}_2\text{O (V)}} = m_{\text{H}_2\text{O}} \cdot C_V \cdot \Delta T \end{array} \right\} \longrightarrow n \cdot \Delta_c H = m_{\text{H}_2\text{O}} \cdot C_V \cdot \Delta T$$

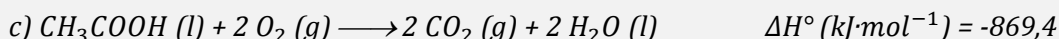
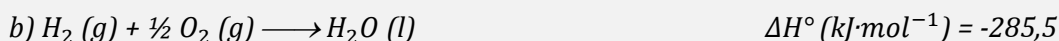
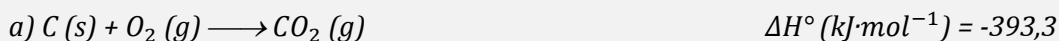
$$1 \text{ mol H}_2\text{O} \frac{-57,5 \text{ kcal}}{\text{mol H}_2\text{O}} \frac{10^3 \text{ cal}}{1 \text{ kcal}} + 1 \text{ mol H}_2\text{O} \frac{18 \text{ g H}_2\text{O}}{\text{mol H}_2\text{O}} 0,68 \frac{\text{cal}}{\text{g} \cdot ^\circ\text{C}} (T - 25)^\circ\text{C}$$

Se obtiene, $T = 4722^\circ\text{C}$.

Suponiendo un recipiente de 1 L y aplicando la ecuación de estado de los gases ideales se calcula la presión ejercida por el vapor de agua a esa temperatura:

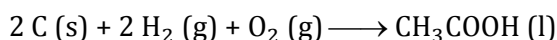
$$p = \frac{1 \text{ mol H}_2\text{O} (0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) (4722+273) \text{ K}}{1 \text{ L}} = 410 \text{ atm}$$

5.20. Determina la entalpía de formación del ácido acético a partir de las siguientes reacciones:

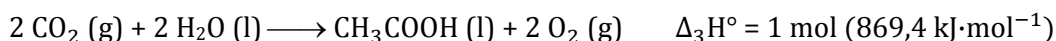


(C. Valenciana 2001)

La ecuación termoquímica correspondiente a la formación del ácido acético es:



De acuerdo con la ley de Hess, las ecuaciones termoquímicas dadas pueden reescribirse:



Sumando estas ecuaciones se obtiene la ecuación problema:



5.21. El octano (C_8H_{18}) es un hidrocarburo líquido de densidad 0,79 kg/L. Calcula:

a) La entalpía de combustión del octano en estado tipo.

b) La variación de energía interna, en estado tipo, para la reacción anterior.

c) ¿Cuál será el volumen de octano, medido en condiciones normales, que debe quemarse para evaporar 100 g de agua, inicialmente a 25°C ?

(Datos. $\Delta_f H^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$: $\text{CO}_2 \text{ (g)} = -393,5$; $\text{H}_2\text{O (l)} = -285,8$; $\text{C}_8\text{H}_{18} \text{ (l)} = -249,9$.

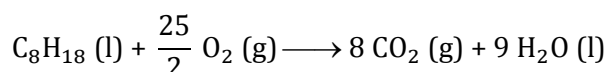
Entalpía de vaporización del $\text{H}_2\text{O (l)} = 40,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Capacidad calorífica molar del $\text{H}_2\text{O (l)} = 75,2 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

Constante $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

(C. Valenciana 2001)

a) La ecuación química correspondiente a la combustión del C_8H_{18} :



De acuerdo con el concepto de entalpía de reacción:

$$\Delta_r H^\circ = \Sigma [v_i H_i^\circ]_{\text{productos}} - \Sigma [v_i H_i^\circ]_{\text{reactivos}}$$

Para la ecuación citada:

$$\Delta_c H^\circ = \left[9 \text{ mol H}_2\text{O} \frac{-285,8 \text{ kJ}}{\text{mol H}_2\text{O}} + 8 \text{ mol CO}_2 \frac{-393,5 \text{ kJ}}{\text{mol CO}_2} \right] - \left[1 \text{ mol C}_8\text{H}_{18} \frac{-249,9 \text{ kJ}}{\text{mol C}_8\text{H}_{18}} \right]$$

Se obtiene, $\Delta_c H^\circ = -5470,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

No se tiene en cuenta el valor de $\Delta_f H^\circ$ del O_2 (g) ya que por convenio este valor es nulo.

b) La variación de energía interna se calcula por medio de la expresión:

$$\Delta E^\circ = \Delta H^\circ - \Delta nRT$$

siendo Δn = moles de gas en productos – moles de gas en reactivos

Para la ecuación citada:

$$\Delta nRT = \left[8 - \frac{25}{2} \right] \text{ mol} \cdot 8,314 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kJ}}{\text{mol}\cdot\text{K}} (25+273) \text{ K} = -11,1 \text{ kJ}$$

Sustituyendo valores

$$\Delta E^\circ = (-5470,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}) - (-11,1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}) = -5459,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

c) Considerando como aislado, el sistema formado por agua y octano, se puede escribir:

$$Q_{\text{sistema}} = Q_{\text{H}_2\text{O}} + Q_{\text{vap}} + Q_{\text{comb}} = 0 \longrightarrow \begin{cases} Q_{\text{H}_2\text{O}} = \text{calor absorbido por el H}_2\text{O} \\ Q_{\text{vap}} = \text{calor de vaporización} \\ Q_c = \text{calor desprendido por el C}_8\text{H}_{18} \end{cases}$$

$$[n_{\text{H}_2\text{O}} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \Delta T] + [n_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \Delta_{\text{vap}} H^\circ] + [n_{\text{C}_8\text{H}_{18}} \cdot \Delta_c H^\circ] = 0$$

Sustituyendo:

$$100 \text{ g H}_2\text{O} \frac{1 \text{ mol H}_2\text{O}}{18 \text{ g H}_2\text{O}} \left[75,2 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kJ}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \cdot 75 \text{ K} + 40,6 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right] + \left[n_{\text{C}_8\text{H}_{18}} \frac{-5470,3 \text{ kJ}}{\text{mol}} \right] = 0$$

Se obtiene, $n = 4,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol C}_8\text{H}_{18}$.

La densidad permite relacionar moles y volumen de C_8H_{18} :

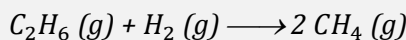
$$4,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol C}_8\text{H}_{18} \frac{114 \text{ g C}_8\text{H}_{18}}{1 \text{ mol C}_8\text{H}_{18}} \frac{1 \text{ kg C}_8\text{H}_{18}}{10^3 \text{ g C}_8\text{H}_{18}} = 5,4 \cdot 10^{-3} \text{ kg C}_8\text{H}_{18}$$

$$5,4 \cdot 10^{-3} \text{ kg C}_8\text{H}_{18} \frac{1 \text{ L C}_8\text{H}_{18}}{0,79 \text{ kg C}_8\text{H}_{18}} \frac{10^3 \text{ mL C}_8\text{H}_{18}}{1 \text{ L C}_8\text{H}_{18}} = \mathbf{6,8 \text{ mL C}_8\text{H}_{18}}$$

5.22. Las entalpías normales de combustión del hidrógeno gaseoso, carbono sólido, metano gaseoso y etano gaseoso (en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) son, respectivamente, $-285,8$; $-393,5$; $-889,5$ y $-1558,3$; siendo $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ y $\text{CO}_2(\text{g})$ los productos de estas reacciones. Calcular:

a) La entalpía estándar de formación del metano y etano gaseosos.

b) ΔH° de la reacción:

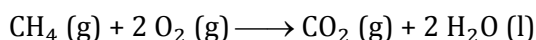


c) ΔG° de la reacción anterior. ¿Es espontánea esta reacción?

(Datos. Sustancia $\text{CH}_4(\text{g})$ $\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$ $\text{H}_2(\text{g})$
 $S^\circ (\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$ 186,3 229,6 130,7)

(Canarias 2002) (Córdoba 2005)

a) Considerando que la entalpías de combustión de carbono e hidrógeno coinciden con las de formación de dióxido de carbono y agua, respectivamente, la entalpía de combustión del metano puede calcularse a partir de las entalpías de formación de productos y reactivos:



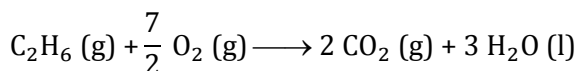
$$\Delta_r H^\circ = \sum [v_i H_i^\circ]_{\text{productos}} - \sum [v_i H_i^\circ]_{\text{reactivos}}$$

Para la ecuación citada:

$$-889,5 \text{ kJ} = \left[2 \text{ mol H}_2\text{O} \frac{-285,8 \text{ kJ}}{\text{mol H}_2\text{O}} + 1 \text{ mol CO}_2 \frac{-393,5 \text{ kJ}}{\text{mol CO}_2} \right] - \Delta H_{(\text{CH}_4)}^\circ$$

Se obtiene, $\Delta H_{(\text{CH}_4)}^\circ = -75,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Procediendo de igual forma que con el metano:

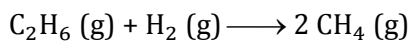


$$-1558,3 \text{ kJ} = \left[3 \text{ mol H}_2\text{O} \frac{-285,8 \text{ kJ}}{\text{mol H}_2\text{O}} + 2 \text{ mol CO}_2 \frac{-393,5 \text{ kJ}}{\text{mol CO}_2} \right] - \Delta_f H_{(\text{C}_2\text{H}_6)}^\circ$$

Se obtiene, $\Delta_f H_{(\text{C}_2\text{H}_6)}^\circ = -86,1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

No se tiene en cuenta el valor de $\Delta_f H^\circ$ del $\text{O}_2(\text{g})$ ya que por convenio este valor es nulo.

b) La entalpía de la reacción:



puede calcularse a partir de las entalpías de formación de productos y reactivos:

$$\Delta_r H^\circ = \left[2 \text{ mol CH}_4 \frac{-75,6 \text{ kJ}}{\text{mol CH}_4} - 1 \text{ mol C}_2\text{H}_6 \frac{-86,1 \text{ kJ}}{\text{mol C}_2\text{H}_6} \right] = -65,1 \text{ kJ}$$

No se tiene en cuenta el valor de $\Delta_f H^\circ$ del $\text{H}_2(\text{g})$ ya que por convenio este valor es nulo.

c) La variación de entropía de la reacción anterior puede calcularse a partir de las entropías molares de los reactivos y productos:

$$\begin{aligned} \Delta_r S^\circ &= \sum [v_i S_i^\circ]_{\text{productos}} - \sum [v_i S_i^\circ]_{\text{reactivos}} = \\ &= \left[2 \text{ mol CH}_4 \frac{186,3 \text{ J}}{\text{K}\cdot\text{mol}} \right] - \left[1 \text{ mol H}_2 \frac{130,7 \text{ J}}{\text{K}\cdot\text{mol}} + 1 \text{ mol C}_2\text{H}_6 \frac{229,6 \text{ J}}{\text{K}\cdot\text{mol}} \right] = 12,3 \frac{\text{J}}{\text{K}} \end{aligned}$$

En el apartado anterior se ha obtenido que $\Delta_r H^\circ = -65,1 \text{ kJ}$, por lo tanto, como $\Delta_r S^\circ > 0$, es una reacción en la que sea cual sea el valor de la temperatura, se cumple que $\Delta_r G^\circ < 0$, por lo tanto, se trata de una **reacción que es espontánea a cualquier temperatura**.

La variación de energía libre de Gibbs de una reacción se puede calcular por medio de la expresión:

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$$

$$\Delta_r G^\circ = -65,1 \text{ kJ} - 298 \text{ K} \frac{12,3 \text{ J}}{\text{K}} \frac{1 \text{ kJ}}{10^3 \text{ J}} = -68,7 \text{ kJ}$$

Se obtiene, $\Delta_r G^\circ = 102,5 \text{ kJ}$. De acuerdo con el signo negativo, se trata de un **proceso espontáneo** a 298 K.

(En el problema propuesto en Canarias 2002 sólo se preguntan los apartados a y b).

5.23. El análisis elemental de un compuesto determinó que éste estaba formado únicamente por carbono, hidrógeno y nitrógeno.

Por combustión de una muestra del mismo se recogieron 72,68 litros de una mezcla de gases formada por CO_2 , H_2O y N_2 y oxígeno sobrante, medidos a unas determinadas condiciones de presión y temperatura. El análisis volumétrico de dicha mezcla arrojó los siguientes resultados: 27,74% de dióxido de carbono, 48,53% de agua y 6,93% de nitrógeno.

a) Determinar la fórmula empírica del compuesto.

b) Sabiendo que la densidad del compuesto, en estado gaseoso, es $1,80 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$, cuando la presión es de 748 Torr y la temperatura de 27°C , ¿cuál es su fórmula molecular?

c) Se sabe que las entalpías de formación del CO_2 (g) y del H_2O (l) son, en condiciones estándar, $-394,76$ y $-286,75 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, respectivamente, y que en la combustión de 32,25 g del compuesto, también en condiciones estándar, se desprenden 1249,82 kJ. ¿Cuál es la entalpía de formación del compuesto en dichas condiciones?

(Dato. Constante $R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)

(Murcia 2002)

a) De acuerdo con la ley de Avogadro, en una mezcla gaseosa la composición volumétrica coincide con la composición molar, así se puede calcular el número de moles de átomos de cada elemento:

$$72,68 \text{ mol mezcla} \frac{27,74 \text{ mol CO}_2}{100 \text{ mol mezcla}} \frac{1 \text{ mol C}}{1 \text{ mol CO}_2} = 20,16 \text{ mol C}$$

$$72,68 \text{ mol mezcla} \frac{48,53 \text{ mol H}_2\text{O}}{100 \text{ mol mezcla}} \frac{2 \text{ mol H}}{1 \text{ mol H}_2\text{O}} = 70,54 \text{ mol H}$$

$$72,68 \text{ mol mezcla} \frac{6,93 \text{ mol N}_2}{100 \text{ mol mezcla}} \frac{2 \text{ mol N}}{1 \text{ mol N}_2} = 10,07 \text{ mol N}$$

Se divide el número de moles de cada elemento por la menor de estas cantidades para saber cuántos átomos de cada elemento se combinan con uno del que se encuentre en menor proporción:

$$\left. \begin{array}{l} \frac{20,16 \text{ mol C}}{10,07 \text{ mol N}} = 2 \frac{\text{mol C}}{\text{mol N}} \\ \frac{70,54 \text{ mol H}}{10,07 \text{ mol N}} = 7 \frac{\text{mol H}}{\text{mol N}} \end{array} \right\} \longrightarrow \text{fórmula empírica: } (\text{C}_2\text{H}_7\text{N})_n$$

b) Considerando comportamiento ideal, la ecuación de estado permite calcular la masa molar de la sustancia problema:

$$M = \frac{1,80 \text{ g} (0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}) (27+273) \text{ K} \frac{760 \text{ Torr}}{1 \text{ atm}}}{748 \text{ Torr} \cdot 1 \text{ L}} = \mathbf{45 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}}$$

Con la masa molar y la fórmula empírica se obtiene la fórmula molecular:

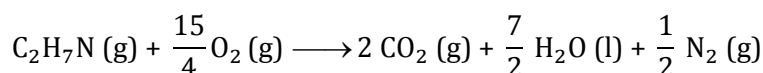
$$n = \frac{45 \text{ g}}{2 \text{ mol C} \frac{12 \text{ g C}}{1 \text{ mol C}} + 7 \text{ mol H} \frac{1 \text{ g H}}{1 \text{ mol H}} + 1 \text{ mol N} \frac{14 \text{ g N}}{1 \text{ mol N}}} = \mathbf{1}$$

La fórmula molecular de la sustancia es **C₂H₇N**.

c) La entalpía de combustión de la sustancia es:

$$\Delta_c H^\circ = \frac{-1249,82 \text{ kJ}}{32,25 \text{ g C}_2\text{H}_7\text{N}} \frac{45 \text{ g C}_2\text{H}_7\text{N}}{1 \text{ mol C}_2\text{H}_7\text{N}} = \mathbf{-1743,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$$

La ecuación química correspondiente a la reacción de combustión del C₂H₇N es:



La entalpía de una reacción puede calcularse a partir de las entalpías de formación de productos y reactivos.

$$\Delta_r H^\circ = \Sigma [v_i H_i^\circ]_{\text{productos}} - \Sigma [v_i H_i^\circ]_{\text{reactivos}}$$

$$-1743,9 \text{ kJ} = \left[2 \text{ mol CO}_2 \frac{-394,76 \text{ kJ}}{\text{mol CO}_2} + \frac{7}{2} \text{ mol H}_2\text{O} \frac{-286,75 \text{ kJ}}{\text{mol H}_2\text{O}} \right] - [\Delta_f H^\circ_{(\text{C}_2\text{H}_7\text{N})}]$$

Se obtiene, $\Delta_f H^\circ_{(\text{C}_2\text{H}_7\text{N})} = \mathbf{-49,25 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$.

No se tienen en cuenta los valores de $\Delta_f H^\circ$ del O₂ (g) y N₂ (g) ya que por convenio estos valores son nulos.

5.24. A 25°C los calores de formación del agua líquida y del dióxido de carbono son -68,31 y -94,03 kcal·mol⁻¹, respectivamente. El calor de combustión del acetileno (etino) cuando el agua queda en estado líquido es de -310,61 kcal·mol⁻¹. Calcular el calor de formación del acetileno.

(Balears 2002)

La entalpía de combustión del acetileno puede calcularse a partir de las entalpías de formación de productos y reactivos:

$$\text{C}_2\text{H}_2 (\text{g}) + \frac{5}{2} \text{O}_2 (\text{g}) \longrightarrow 2 \text{CO}_2 (\text{g}) + \text{H}_2\text{O} (\text{l})$$

$$\Delta_r H^\circ = \Sigma [v_i H_i^\circ]_{\text{productos}} - \Sigma [v_i H_i^\circ]_{\text{reactivos}}$$

$$-310,61 \text{ kcal} = \left[1 \text{ mol H}_2\text{O} \frac{-68,31 \text{ kcal}}{\text{mol H}_2\text{O}} + 2 \text{ mol CO}_2 \frac{-94,03 \text{ kcal}}{\text{mol CO}_2} \right] - [\Delta_f H^\circ_{(\text{C}_2\text{H}_2)}]$$

Se obtiene, $\Delta_f H^\circ_{(\text{C}_2\text{H}_2)} = \mathbf{54,24 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}}$.

No se tiene en cuenta el valor de $\Delta_f H^\circ$ del O₂ (g) ya que por convenio este valor es nulo.

5.25. Tanto el etanol (C_2H_5OH) como la gasolina (supuestamente octano puro, C_8H_{18}) se usan como combustibles para automóviles.

a) Establece las reacciones de combustión de ambos compuestos.

b) Calcula las entalpías de combustión del etanol y la gasolina.

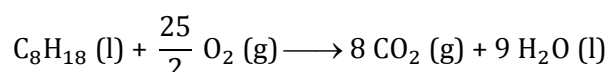
c) Si la gasolina se está vendiendo a 0,900 €/L. ¿Cuál debería ser el precio del litro de etanol para proporcionar la misma cantidad de energía por peso?

(Datos. Densidades ($g \cdot cm^{-3}$): octano = 0,7025; etanol = 0,7894.

$\Delta_f H^\circ$ ($kJ \cdot mol^{-1}$): octano = -249,9; etanol = -277,0; CO_2 = -393,5; H_2O = -285,8)

(Castilla y León 2002) (Castilla y León 2009)

a) Las ecuaciones químicas ajustadas correspondientes a la combustión del etanol y octano, respectivamente, son:



b) La entalpía de esta reacción puede calcularse a partir de las entalpías de formación de productos y reactivos.

$$\Delta_r H^\circ = \sum [v_i H_i^\circ]_{\text{productos}} - \sum [v_i H_i^\circ]_{\text{reactivos}}$$

▪ Para el etanol:

$$\Delta_c H^\circ = \left[3 \text{ mol } H_2O \frac{-285,8 \text{ kJ}}{\text{mol } H_2O} + 2 \text{ mol } CO_2 \frac{-393,5 \text{ kJ}}{\text{mol } CO_2} \right] - \left[1 \text{ mol } C_2H_5OH \frac{-277 \text{ kJ}}{\text{mol } C_2H_5OH} \right]$$

Se obtiene, $\Delta_f H_{(C_2H_5OH)}^\circ = -1367,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

▪ Para el octano:

$$\Delta_c H^\circ = \left[9 \text{ mol } H_2O \frac{-285,8 \text{ kJ}}{\text{mol } H_2O} + 8 \text{ mol } CO_2 \frac{-393,5 \text{ kJ}}{\text{mol } CO_2} \right] - \left[1 \text{ mol } C_8H_{18} \frac{-249,9 \text{ kJ}}{\text{mol } C_8H_{18}} \right]$$

Se obtiene, $\Delta_f H_{(C_8H_{18})}^\circ = -5470,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

No se tiene en cuenta el valor de $\Delta_f H^\circ$ del $O_2(g)$ ya que por convenio este valor es nulo.

c) Relacionando en la gasolina el precio con su potencia energética:

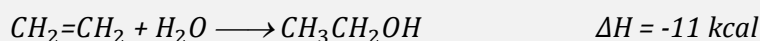
$$\frac{0,900 \text{ €}}{\text{L } C_8H_{18}} \frac{1 \text{ L } C_8H_{18}}{10^3 \text{ mL } C_8H_{18}} \frac{1 \text{ mL } C_8H_{18}}{0,7025 \text{ g } C_8H_{18}} \frac{114 \text{ g } C_8H_{18}}{1 \text{ mol } C_8H_{18}} \frac{1 \text{ mol } C_8H_{18}}{5470,3 \text{ kJ}} = 2,7 \cdot 10^{-5} \frac{\text{€}}{\text{kJ}}$$

Relacionando la potencia energética de la gasolina con el etanol:

$$\frac{2,7 \cdot 10^{-5} \text{ €}}{\text{kJ}} \frac{1374,4 \text{ kJ}}{1 \text{ mol } C_2H_5OH} \frac{1 \text{ mol } C_2H_5OH}{46 \text{ g } C_2H_5OH} = \frac{8,1 \cdot 10^{-4} \text{ €}}{\text{g } C_2H_5OH}$$

$$\frac{8,1 \cdot 10^{-4} \text{ €}}{\text{g } C_2H_5OH} \frac{0,7984 \text{ g } C_2H_5OH}{1 \text{ mL } C_2H_5OH} \frac{10^3 \text{ mL } C_2H_5OH}{1 \text{ L } C_2H_5OH} = \mathbf{0,647 \frac{\text{€}}{\text{L } C_2H_5OH}}$$

5.26. Calcula la energía del enlace O-H a partir de los siguientes datos:



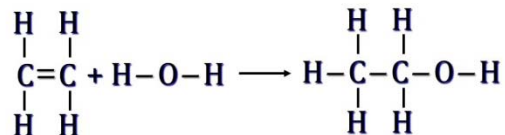
Energías de enlace ($kcal \cdot mol^{-1}$): C=C: 147; C-H: 99; C-C: 83; C-O: 86

(C. Valenciana 2002)

La variación de entalpía asociada a una reacción se calcula a partir de las energías de enlace mediante la expresión:

$$\Delta_r H^\circ = \Sigma [v_i H_i^\circ]_{\text{enlaces formados}} - \Sigma [v_i H_i^\circ]_{\text{enlaces rotos}}$$

Reescribiendo la ecuación química de forma que se vean todos los enlaces existentes:



Los enlaces formados en los productos y los rotos en los reactivos son:

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ &= (E_{\text{C-C}} + 5 \cdot E_{\text{C-H}} + E_{\text{C-O}} + E_{\text{O-H}}) - (E_{\text{C=C}} + 4 \cdot E_{\text{C-H}} + 2 \cdot E_{\text{O-H}}) = \\ &= (E_{\text{C-C}} + E_{\text{C-H}} + E_{\text{C-O}}) - (E_{\text{C=C}} + E_{\text{O-H}}) \end{aligned}$$

Sustituyendo en la ecuación de la entalpía y teniendo en cuenta que las energías de enlace se consideran negativas ya que la formación de un enlace es un proceso exotérmico:

$$\begin{aligned} -11 \text{ kcal} &= \left[1 \text{ mol C-C} \frac{-83 \text{ kcal}}{\text{mol C-C}} + 1 \text{ mol C-H} \frac{-99 \text{ kcal}}{\text{mol C-H}} + 1 \text{ mol C-O} \frac{-86 \text{ kcal}}{\text{mol C-O}} \right] - \\ &\quad - \left[1 \text{ mol C=C} \frac{-147 \text{ kcal}}{\text{mol C=C}} + 1 \text{ mol O-H} \cdot E_{\text{O-H}} \right] \end{aligned}$$

Se obtiene, $E_{\text{O-H}} = -110 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$.

5.27. Calcula la afinidad electrónica del cloro a partir de los siguientes datos:

Energía de sublimación del calcio: 46 kcal/mol

Primer potencial de ionización del calcio = 6,1 eV

Segundo potencial de ionización del calcio = 11,9 eV

Energía de disociación del enlace Cl-Cl = 58 kcal/mol

Energía reticular del $\text{CaCl}_2 = -513 \text{ kcal/mol}$

Entalpía de formación del $\text{CaCl}_2 = -179 \text{ kcal/mol}$

(Datos. 1 eV = $1,6 \cdot 10^{-19}$ J; 1 J = 0,24 cal; Número de Avogadro, $L = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)

(C. Valenciana 2002)

Escribiendo todas las energías en las mismas unidades, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$:

$$E_{\text{sub (Ca)}} = \frac{46 \text{ kcal}}{\text{mol}} \frac{1 \text{ kJ}}{0,24 \text{ kcal}} = 191,7 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

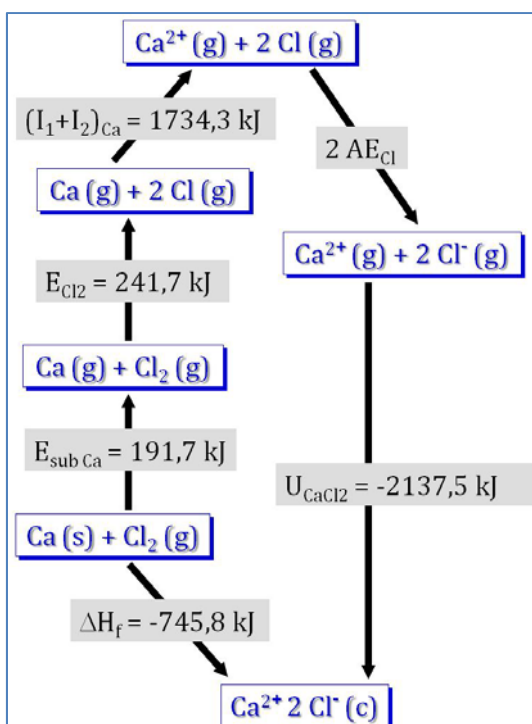
$$I_1 (\text{Ca}) = \frac{6,1 \text{ eV}}{\text{átomo}} \frac{1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}}{1 \text{ eV}} \frac{6,022 \cdot 10^{23} \text{ átomo}}{1 \text{ mol}} \frac{1 \text{ kJ}}{10^3 \text{ J}} = 587,7 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$I_2 (\text{Ca}) = \frac{11,9 \text{ eV}}{\text{átomo}} \frac{1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}}{1 \text{ eV}} \frac{6,022 \cdot 10^{23} \text{ átomo}}{1 \text{ mol}} \frac{1 \text{ kJ}}{10^3 \text{ J}} = 1146,6 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$E_{\text{dis (Cl-Cl)}} = \frac{58 \text{ kcal}}{\text{mol}} \frac{1 \text{ kJ}}{0,24 \text{ kcal}} = 241,7 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$U_{\text{CaCl}_2} = \frac{-513 \text{ kcal}}{\text{mol}} \frac{1 \text{ kJ}}{0,24 \text{ kcal}} = -2137,5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$\Delta_f H^\circ_{(\text{CaCl}_2)} = \frac{-179 \text{ kcal}}{\text{mol}} \frac{1 \text{ kJ}}{0,24 \text{ kcal}} = -745,8 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$



El ciclo de *Born-Haber* permite calcular la energía reticular de una sustancia con enlace iónico. No obstante, una aplicación del ciclo es, conocida la energía reticular, calcular la afinidad electrónica del no metal que forma el compuesto.

De acuerdo con la ley de *Hess* se puede escribir:

$$\Delta_f H^\circ_{(\text{CaCl}_2)} = E_{\text{sub}(\text{Ca})} + E_{\text{Cl-Cl}} + (I_1 + I_2)_{(\text{Ca})} + 2 \text{ AE}_{\text{Cl}} + U_{\text{CaCl}_2}$$

$$-745,8 \text{ kJ} = 191,7 \text{ kJ} + 241,7 \text{ kJ} + 1734,3 \text{ kJ} + 2 \text{ AE}_{\text{Cl}} + (-2137,5 \text{ kJ})$$

Se obtiene,

$$\text{AE}_{\text{Cl}} = -388 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}.$$

5.28. En un recipiente cerrado se introducen 1,89 g de ácido benzoico ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$) y un exceso de oxígeno, colocando posteriormente el recipiente dentro de otro, también cerrado con 18,84 kg de agua a 25°C . El calor que se desprende en la combustión del ácido benzoico eleva la temperatura del agua $0,632^\circ\text{C}$. Calcula:

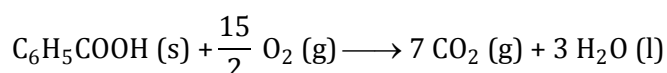
a) El calor molar estándar de combustión a volumen constante del ácido benzoico.

b) El calor molar estándar de combustión a presión constante del ácido benzoico.

(Datos. El ácido benzoico es sólido en condiciones estándar; $R = 1,9872 \text{ cal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
Capacidad calorífica específica del agua a $25^\circ\text{C} = 0,998 \text{ cal}\cdot\text{g}^{-1}\cdot^\circ\text{C}^{-1}$)

(C. Valenciana 2002)

a) La ecuación química correspondiente a la combustión del ácido benzoico es:



Considerando aislado el sistema formado por H_2O y $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$, se puede escribir:

$$Q_{\text{sistema}} = Q_{\text{H}_2\text{O}} + Q_{\text{c}} = 0 \longrightarrow \begin{cases} Q_{\text{H}_2\text{O}} = \text{calor absorbido por el H}_2\text{O} \\ Q_{\text{c}} = \text{calor desprendido en la combustión a V cte} \end{cases}$$

$$(m_{\text{H}_2\text{O}} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \Delta T) + (n \cdot Q_{\text{v}}) = 0$$

Sustituyendo:

$$\left[18840 \text{ g H}_2\text{O} \cdot 0,998 \frac{\text{cal}}{\text{g}\cdot^\circ\text{C}} \frac{1 \text{ kcal}}{10^3 \text{ cal}} 0,632^\circ\text{C} \right] + 1,89 \text{ g C}_6\text{H}_5\text{COOH} \frac{1 \text{ mol C}_6\text{H}_5\text{COOH}}{122 \text{ g C}_6\text{H}_5\text{COOH}} Q_{\text{v}} = 0$$

Se obtiene, $Q_{\text{v}} = \Delta E^\circ = -767,1 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$

b) La relación entre el calor molar a presión constante (ΔH) y el calor molar a volumen constante (ΔE) viene dada por la expresión:

$$\Delta H = \Delta E + \Delta n RT$$

Siendo, Δn = moles de gas en productos – moles de gas en reactivos

Para la combustión de un mol de ácido benzoico:

$$\Delta nRT = \left[7 - \frac{15}{2}\right] 1,9872 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kcal}}{\text{mol} \cdot \text{K}} (25+273) \text{ K} = -0,3 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$$

$$\Delta_c H^\circ = (-767,1 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}) + (-0,3 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}) = -767,4 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

5.29. La propulsión de vehículos teniendo como combustible hidrógeno se presenta actualmente como la alternativa, respecto al motor de explosión clásico, con mayores posibilidades de éxito inmediato. Las principales ventajas que se plantean son la cantidad prácticamente ilimitada de combustible que puede estar disponible y los residuos no contaminantes del proceso. Todo el sistema se basa en hacer reaccionar hidrógeno gaseoso (H_2) con oxígeno gaseoso (O_2) para obtener agua (que sería el único producto del proceso). Imaginemos que un ingeniero industrial, que intenta diseñar el mencionado sistema de propulsión, le pide ayuda dado que carece que los conocimientos químicos necesarios. ¿Sería capaz de resolver todas sus interrogantes?

a) Para empezar, le dice que ha encontrado en una tabla los siguientes datos:

Bloque de datos A

$$\Delta_{f,298} G = -237,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_{f,298} H = -285,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_{f,298} S = -163,2 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

Bloque de datos B

$$\Delta_{f,298} G = -228,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_{f,298} H = -241,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_{f,298} S = -44,4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

Él sabe que uno de estos conjuntos de datos corresponde al proceso en el que el agua aparece en forma gaseosa y el otro al que el agua se produce en forma líquida, ¿pero cuál corresponde a cuál? Razónelo.

b) A continuación le pide que le aclare por qué es interesante esta reacción para obtener energía y que le diga cuánta energía se puede obtener de cada kg de combustible en cada uno de los procesos.

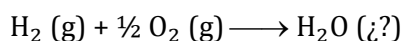
c) También quiere saber si se obtendrá, trabajando a 25°C , agua líquida o en estado gaseoso.

d) Por último, indica que es muy importante para él optimizar el rendimiento energético. Técnicamente puede limitar las temperaturas a las que se produce la reacción dentro de un determinado rango con un valor mínimo de 0°C , pero ¿cuál sería el valor máximo que se debería permitir?

Nota: Asuma que los valores de $\Delta_f H^\circ$ y $\Delta_f S^\circ$ no varían en el rango de temperaturas de trabajo y que siempre vamos a poder mantener las condiciones estándar de reactivos y productos.

(Murcia 2003)

a) La ecuación química correspondiente a la reacción de combustión del H_2 (g) es:



En el **bloque A se registra un descenso de entropía**, $\Delta_A S^\circ$, de $163,2 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, que es **mayor** que el registrado en el bloque B, $\Delta_B S^\circ$, de $44,4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Esto quiere decir que los datos del bloque A **corresponden a la formación de H_2O (l)**, mientras que los datos del bloque B corresponden a H_2O (g).

Si se tiene en cuenta la entalpía, en el **bloque A se registra un variación de entalpía**, $\Delta_A H^\circ$, de $-285,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, que es **mayor** que el registrado en el bloque B, $\Delta_B H^\circ$, de $-241,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, la diferencia entre ambos valores es $44,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, valor positivo que quiere decir que en el cambio de estado se absorbe calor, por lo tanto, los **datos del bloque A corresponden a la formación de H_2O (l)**, mientras que los del bloque B corresponden a H_2O (g).

b) La **combustión del H₂ produce H₂O**, sustancia que **no produce contaminación ambiental**, por lo que desde este punto de vista, se puede decir que el **H₂ es un combustible limpio**.

■ Bloque A

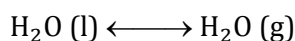
$$\frac{1000 \text{ g H}_2}{1 \text{ kg H}_2} \frac{1 \text{ mol H}_2}{2 \text{ g H}_2} \frac{-285,8 \text{ kJ}}{1 \text{ mol H}_2} = -1,43 \cdot 10^5 \frac{\text{kJ}}{\text{kg H}_2}$$

■ Bloque B

$$\frac{1000 \text{ g H}_2}{1 \text{ kg H}_2} \frac{1 \text{ mol H}_2}{2 \text{ g H}_2} \frac{-241,8 \text{ kJ}}{1 \text{ mol H}_2} = -1,21 \cdot 10^5 \frac{\text{kJ}}{\text{kg H}_2}$$

c) **Se formará H₂O (l)** ya que en el proceso de formación de esta sustancia es en el que se registra un mayor descenso en la energía libre de *Gibbs*, -237,2 kJ, frente a -228,6 kJ para H₂O (g).

d) En el equilibrio $\Delta G = 0$, lo que permite calcular la temperatura de equilibrio del proceso:



Teniendo en cuenta que:

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$$

$$T = \frac{\Delta_r H^\circ}{\Delta_r S^\circ} = \frac{(-241,8 \text{ kJ}) - (-285,8 \text{ kJ})}{[(-44,4) - (-163,2)] \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}} \frac{10^3 \text{ J}}{1 \text{ kJ}} = 370,4 \text{ K} \rightarrow 97,4^\circ\text{C} \approx 100^\circ\text{C}$$

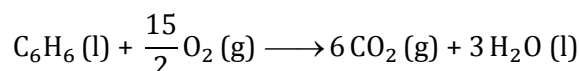
Por encima de esta temperatura, el H₂O (l) se convierte en H₂O (g) con el consiguiente consumo de energía, la entalpía de vaporización, con lo que no se optimizaría el rendimiento energético.

5.30. Cuando se queman 2,35 g de benceno (C₆H₆) a volumen constante y a 25°C se desprenden 98,53 kJ. Calcula el calor de combustión del benceno a presión constante y a esa misma temperatura.

(Dato. Constante $R = 8,3 \cdot 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

(Canarias 2003)

La ecuación química correspondiente a la combustión del benceno es:



El calor medido a volumen constante es la variación de energía interna asociada al proceso y su valor es:

$$\Delta E = \frac{-98,53 \text{ kJ}}{2,35 \text{ g C}_6\text{H}_6} \frac{78 \text{ g C}_6\text{H}_6}{1 \text{ mol C}_6\text{H}_6} = -3270,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

La relación existente entre el calor medido a volumen constante, ΔE , y el calor medido a presión constante, ΔH , viene dada por la expresión:

$$\Delta H = \Delta E + \Delta n RT$$

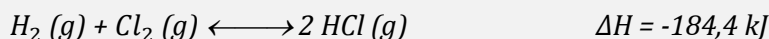
siendo, $\Delta n = \Sigma \text{coef. esteq. productos gas} - \Sigma \text{coef. esteq. reactivos gas} = (6 - 7,5) = -1,5$

Sustituyendo:

$$\Delta nRT = \left[6 - \frac{15}{2} \right] 8,3 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kJ}}{\text{mol} \cdot \text{K}} (25+273) \text{ K} = -3,7 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$\Delta_c H^\circ = (-3270,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) + (-3,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = \mathbf{-3274,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

5.31. Para la reacción:



Calcule la entalpía del enlace H-Cl, si las entalpías de los enlaces H-H y Cl-Cl son respectivamente $435 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ y $243 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

(Córdoba 2003)

La entalpía de una reacción se puede calcular (de forma aproximada) a partir de las energías de enlaces de las sustancias que intervienen en la reacción:

$$\Delta_r H^\circ = \Sigma [v_i H_i^\circ]_{\text{enlaces formados}} - \Sigma [v_i H_i^\circ]_{\text{enlaces rotos}}$$

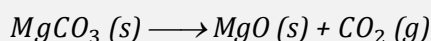
En la reacción propuesta se forman 2 moles de enlaces H-Cl, mientras que se rompen 1 mol de enlaces H-H y otro mol de enlaces Cl-Cl.

Considerando que la energía de enlace es energía desprendida en la formación de un mol de enlaces (negativa), la variación de entalpía asociada a la reacción es:

$$-184,4 \text{ kJ} = [2 \text{ mol H-Cl} \cdot \Delta_{\text{H-Cl}}] - \left[1 \text{ mol H-H} \frac{-435 \text{ kJ}}{\text{mol H-H}} + 1 \text{ mol Cl-Cl} \frac{-243 \text{ kJ}}{\text{mol Cl-Cl}} \right]$$

Se obtiene, $\Delta_{\text{H-Cl}} = \mathbf{-431,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$.

5.32. a) Con los datos aportados en la siguiente tabla, calcule el calor necesario a presión constante y a volumen constante para descomponer 121 g de carbonato de magnesio a 298 K según la reacción:



Sustancia	$\Delta_f H^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$S^\circ (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$
$\text{MgCO}_3 (\text{s})$	-1096,2	65,7
$\text{MgO} (\text{s})$	-601,6	26,8
$\text{CO}_2 (\text{g})$	-393,5	213,4

b) Con los datos aportados en el apartado a), calcule la variación de energía libre de Gibbs a dicha temperatura. ¿Es espontáneo el proceso?

(Dato. Constante $R = 8,3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

(Córdoba 2003)

a) La entalpía de reacción se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta_r H^\circ = \Sigma [v_i H_i^\circ]_{\text{productos}} - \Sigma [v_i H_i^\circ]_{\text{reactivos}}$$

$$\Delta_r H^\circ = \left[1 \text{ mol CO}_2 \frac{-393,5 \text{ kJ}}{\text{mol CO}_2} + 1 \text{ mol MgO} \frac{-601,6 \text{ kJ}}{\text{mol MgO}} \right] - \left[1 \text{ mol MgCO}_3 \frac{-1096,2 \text{ kJ}}{\text{mol MgCO}_3} \right] = 101,1 \text{ kJ}$$

Relacionando la masa de sustancia con la entalpía de la reacción:

$$121 \text{ g MgCO}_3 \frac{1 \text{ mol MgCO}_3}{84,3 \text{ g MgCO}_3} \frac{101,1 \text{ kJ}}{1 \text{ mol MgCO}_3} = \mathbf{145 \text{ kJ}}$$

La relación existente entre el calor medido a volumen constante, ΔE , y el calor medido a presión constante, ΔH , viene dada por la expresión:

$$\Delta E = \Delta H - \Delta nRT$$

siendo, $\Delta n = \Sigma \text{coef. esteq. productos gas} - \Sigma \text{coef. esteq reactivos gas} = (1 - 0) = 1$

Sustituyendo:

$$\Delta nRT = (1 - 0) 8,3 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kJ}}{\text{mol} \cdot \text{K}} (25 + 273) \text{ K} = 2,5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$\Delta E = (101,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) - (2,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = \mathbf{98,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

Relacionando la masa de sustancia con la variación de energía interna de la reacción:

$$121 \text{ g MgCO}_3 \frac{1 \text{ mol MgCO}_3}{84,3 \text{ g MgCO}_3} \frac{98,6 \text{ kJ}}{1 \text{ mol MgCO}_3} = \mathbf{141,5 \text{ kJ}}$$

b) La variación de entropía de reacción se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta_r S^\circ = \Sigma [v_i S_i^\circ]_{\text{productos}} - \Sigma [v_i S_i^\circ]_{\text{reactivos}}$$

$$\Delta_r S^\circ = \left[1 \text{ mol CO}_2 \frac{213,4 \text{ J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} + 1 \text{ mol MgO} \frac{26,8 \text{ J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \right] - \left[1 \text{ mol MgCO}_3 \frac{65,7 \text{ J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \right] = 174,5 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

La variación de energía libre de Gibbs de una reacción se puede calcular por medio de la expresión:

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$$

$$\Delta_r G^\circ = 101,1 \text{ kJ} - 298 \text{ K} \frac{174,5 \text{ J}}{\text{K}} \frac{1 \text{ kJ}}{10^3 \text{ J}} = \mathbf{49,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

Se trata de una **reacción no espontánea** ya que $\Delta_r G^\circ > 0$.

5.33. Calcula la variación de entalpía y energía interna, a 25°C y 1 atm, para el proceso:



(Datos. Entalpías de formación ($\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$): $\text{CO}_2 (\text{g}) = -94$; $\text{H}_2\text{O} (\text{l}) = -68,3$; $\text{C}_3\text{H}_8 (\text{g}) = -24,8$. Constante $R = 8,3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; $1 \text{ J} = 0,24 \text{ cal}$)

(C. Valenciana 2003)

La entalpía de reacción se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta_r H^\circ = \Sigma [v_i H_i^\circ]_{\text{productos}} - \Sigma [v_i H_i^\circ]_{\text{reactivos}}$$

Sustituyendo:

$$\Delta_c H^\circ = \left[4 \text{ mol H}_2\text{O} \frac{-68,3 \text{ kcal}}{\text{mol H}_2\text{O}} + 3 \text{ mol CO}_2 \frac{-94 \text{ kcal}}{\text{mol CO}_2} \right] - \left[1 \text{ mol C}_3\text{H}_8 \frac{-24,8 \text{ kcal}}{\text{mol C}_3\text{H}_8} \right]$$

Se obtiene, $\Delta_c H^\circ = -530,4 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$

Cambiando unidades

$$\Delta_c H^\circ = -530,4 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \frac{1 \text{ kJ}}{0,24 \text{ kcal}} = \mathbf{-2210,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

No se tiene en cuenta el valor de $\Delta_f H^\circ$ del $\text{O}_2 (\text{g})$ ya que por convenio este valor es nulo.

La variación de energía interna asociada a una reacción se calcula mediante la expresión:

$$\Delta E = \Delta H - \Delta n RT$$

donde, $\Delta n = \Sigma \text{ moles gas en productos} - \Sigma \text{ moles de gas en reactivos}$

Sustituyendo:

$$\Delta nRT = (3 - 6) 8,3 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kJ}}{\text{mol} \cdot \text{K}} (25 + 273) \text{ K} = -7,4 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$\Delta E = (-2210,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) - (-7,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = \mathbf{-2202,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

5.34. Suponga que el carbón está formado exclusivamente por carbono, el gas natural por metano y la gasolina por hexano. Cuando se queman:

a) ¿Cuál de estas sustancias produce mayor cantidad de energía por kg de combustible?

b) ¿Cuál de estas sustancias produce mayor contaminación (cantidad de CO_2) por kg de combustible?

c) ¿Qué cantidades de estas tres sustancias se requieren para obtener una misma cantidad de energía, por ejemplo 1000 kJ? En este caso, ¿qué combustible produce mayor contaminación?

(Datos. $\Delta_f H^\circ$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$): $\text{CO}_2 = -394$; $\text{H}_2\text{O} = -286$; $\text{CH}_4 = -75$; $\text{C}_6\text{H}_{14} = -225$)

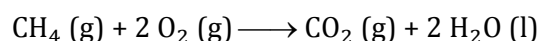
(C. Valenciana 2003)

a) Combustión de C (carbón):



$$\frac{1000 \text{ g C}}{1 \text{ kg C}} \frac{1 \text{ mol C}}{12 \text{ g C}} \frac{-394 \text{ kJ}}{\text{mol C}} = \mathbf{-32833 \frac{\text{kJ}}{\text{kg C}}}$$

▪ Combustión de CH_4 (gas natural):



La entalpía de reacción se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta_r H^\circ = \sum [v_i H_i^\circ]_{\text{productos}} - \sum [v_i H_i^\circ]_{\text{reactivos}}$$

Para la ecuación citada:

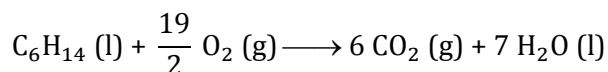
$$\Delta_c H^\circ = \left[2 \text{ mol H}_2\text{O} \frac{-286 \text{ kJ}}{\text{mol H}_2\text{O}} + 1 \text{ mol CO}_2 \frac{-394 \text{ kJ}}{\text{mol CO}_2} \right] - \left[1 \text{ mol CH}_4 \frac{-75 \text{ kJ}}{\text{mol CH}_4} \right]$$

Se obtiene, $\Delta_c H^\circ = -891 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

No se tiene en cuenta el valor de $\Delta_f H^\circ$ del O_2 (g) ya que por convenio este valor es nulo.

$$\frac{1000 \text{ g CH}_4}{1 \text{ kg CH}_4} \frac{1 \text{ mol CH}_4}{16 \text{ g CH}_4} \frac{-891 \text{ kJ}}{\text{mol CH}_4} = \mathbf{-55688 \frac{\text{kJ}}{\text{kg CH}_4}}$$

▪ Combustión de C_6H_{14} (gasolina):



Procediendo de igual forma que con el metano:

$$\Delta_c H^\circ = \left[7 \text{ mol H}_2\text{O} \frac{-286 \text{ kJ}}{\text{mol H}_2\text{O}} + 6 \text{ mol CO}_2 \frac{-394 \text{ kJ}}{\text{mol CO}_2} \right] - \left[1 \text{ mol C}_6\text{H}_{14} \frac{-225 \text{ kJ}}{\text{mol C}_6\text{H}_{14}} \right]$$

Se obtiene, $\Delta_c H^\circ = -4141 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

$$\frac{1000 \text{ g C}_6\text{H}_{14}}{1 \text{ kg C}_6\text{H}_{14}} \frac{1 \text{ mol C}_6\text{H}_{14}}{86 \text{ g C}_6\text{H}_{14}} \frac{-4141 \text{ kJ}}{\text{mol C}_6\text{H}_{14}} = \mathbf{-48151 \frac{\text{kJ}}{\text{kg C}_6\text{H}_{14}}}$$

Como se observa, el **CH₄ (gas natural)** es la sustancia cuya combustión produce **mayor cantidad de energía por kg de combustible**.

b) Relacionando cada una de las sustancias con el CO₂ producido en la combustión de las mismas:

$$\text{Carbón} \rightarrow \frac{1000 \text{ g C}}{1 \text{ kg C}} \frac{1 \text{ mol C}}{12 \text{ g C}} \frac{1 \text{ mol CO}_2}{1 \text{ mol C}} = \mathbf{83,3 \frac{\text{mol CO}_2}{\text{kg C}}}$$

$$\text{Gas natural} \rightarrow \frac{1000 \text{ g CH}_4}{1 \text{ kg CH}_4} \frac{1 \text{ mol CH}_4}{16 \text{ g CH}_4} \frac{1 \text{ mol CO}_2}{1 \text{ mol CH}_4} = \mathbf{62,5 \frac{\text{mol CO}_2}{\text{kg CH}_4}}$$

$$\text{Gasolina} \rightarrow \frac{1000 \text{ g C}_6\text{H}_{14}}{1 \text{ kg C}_6\text{H}_{14}} \frac{1 \text{ mol C}_6\text{H}_{14}}{86 \text{ g C}_6\text{H}_{14}} \frac{6 \text{ mol CO}_2}{1 \text{ mol C}_6\text{H}_{14}} = \mathbf{69,8 \frac{\text{mol CO}_2}{\text{kg C}_6\text{H}_{14}}}$$

Como se observa, el **C (carbón)** es la sustancia cuya combustión produce **mayor contaminación (CO₂) por kg de combustible**.

c) Relacionando los diferentes valores de energía/kg de combustible con una misma cantidad de energía (-1000 kJ):

$$\text{Carbón} \rightarrow -1000 \text{ kJ} \frac{1 \text{ kg C}}{-32833 \text{ kJ}} \frac{10^3 \text{ g C}}{1 \text{ kg C}} = 30,5 \text{ g C}$$

$$\text{Gas natural} \rightarrow -1000 \text{ kJ} \frac{1 \text{ kg CH}_4}{-55688 \text{ kJ}} \frac{10^3 \text{ g CH}_4}{1 \text{ kg CH}_4} = 18,0 \text{ g CH}_4$$

$$\text{Gasolina} \rightarrow -1000 \text{ kJ} \frac{1 \text{ kg C}_6\text{H}_{14}}{-48151 \text{ kJ}} \frac{10^3 \text{ g C}_6\text{H}_{14}}{1 \text{ kg C}_6\text{H}_{14}} = 20,8 \text{ g C}_6\text{H}_{14}$$

Relacionando estas diferentes masas de sustancia con los moles de CO₂ que producen:

$$\text{Carbón} \rightarrow 30,5 \text{ g C} \frac{1 \text{ mol C}}{12 \text{ g C}} \frac{1 \text{ mol CO}_2}{1 \text{ mol C}} \frac{44 \text{ mol CO}_2}{1 \text{ mol CO}_2} = \mathbf{111,8 \text{ g CO}_2}$$

$$\text{Gas natural} \rightarrow 18,0 \text{ g CH}_4 \frac{1 \text{ mol CH}_4}{16 \text{ g CH}_4} \frac{1 \text{ mol CO}_2}{1 \text{ mol CH}_4} \frac{44 \text{ mol CO}_2}{1 \text{ mol CO}_2} = \mathbf{49,5 \text{ g CO}_2}$$

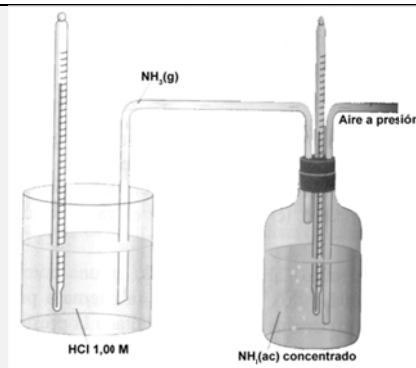
$$\text{Gasolina} \rightarrow 20,8 \text{ g C}_6\text{H}_{14} \frac{1 \text{ mol C}_6\text{H}_{14}}{86 \text{ g C}_6\text{H}_{14}} \frac{6 \text{ mol CO}_2}{1 \text{ mol C}_6\text{H}_{14}} \frac{44 \text{ mol CO}_2}{1 \text{ mol CO}_2} = \mathbf{63,9 \text{ g CO}_2}$$

Como se observa, el **C (carbón)** es la sustancia cuya combustión produce **mayor contaminación (CO₂) por cada 1000 kJ**.

5.35. En una experiencia encaminada a demostrar la ley de Hess se llevó a cabo de dos maneras distintas la reacción:



En primer lugar se añadieron en un calorímetro 8 mL de NH_3 (aq) concentrado a 100 mL de HCl 1,00 M (hay un ligero exceso de amoníaco). Los reactivos estaban inicialmente a $23,8^\circ\text{C}$ y la temperatura final, después de la reacción, fue de $35,8^\circ\text{C}$.



En el segundo procedimiento, que se muestra parcialmente en la figura, se burbujó aire a través de 100 mL de NH_3 (aq) concentrado para desplazar el NH_3 (g). Este se hizo burbujear en 100 mL de HCl (aq) 1,00 M. La temperatura del amoníaco concentrado descendió de $19,3^\circ\text{C}$ a $13,2^\circ\text{C}$. Al mismo tiempo, la temperatura del HCl (aq) 1,00 M se elevó de $23,8^\circ\text{C}$ a $42,9^\circ\text{C}$ cuando finalizó la reacción con el NH_3 (g).

a) Escriba las dos ecuaciones y calcule los valores de ΔH para los dos procesos del segundo procedimiento.

b) Demuestre que, dentro de los límites del error experimental, ΔH para la reacción neta tiene el mismo valor en las dos experiencias, confirmándose con ello la ley de Hess.

(Datos. Suponga que todas las disoluciones tienen densidad 1g/L y un calor específico de $4,18\text{J g}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$)

(Extremadura 2003)

a) ■ Procedimiento experimental 1

Considerando que el proceso tiene lugar en un sistema aislado en el que no entra ni sale calor, $Q_{\text{sistema}} = 0$, luego:

$$Q_{\text{sistema}} = Q_{\text{H}_2\text{O}} + Q_r = 0 \longrightarrow \begin{cases} Q_{\text{H}_2\text{O}} = \text{calor absorbido por las disoluciones aq} \\ Q_r = \text{calor desprendido en la reacción} \end{cases}$$

$$(m_{\text{H}_2\text{O}} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \Delta T) + Q_r = 0$$

Sustituyendo:

$$(100+8) \text{ mL H}_2\text{O} \frac{1 \text{ g H}_2\text{O}}{1 \text{ mL H}_2\text{O}} 4,18 \frac{\text{J}}{\text{g}\cdot^\circ\text{C}} (35,8 - 23,8)^\circ\text{C} + Q_r = 0$$

Se obtiene, $Q_r = -5417 \text{ J}$

Relacionando el calor desprendido con el número de moles de HCl que se consumen se obtiene la variación de entalpía del proceso:

$$\frac{-5417 \text{ J}}{100 \text{ mL HCl } 1 \text{ M}} \frac{10^3 \text{ mL HCl } 1 \text{ M}}{1 \text{ L HCl } 1 \text{ M}} \frac{1 \text{ L HCl } 1 \text{ M}}{1 \text{ mol HCl}} \frac{1 \text{ kJ}}{10^3 \text{ J}} = -54,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

■ Procedimiento experimental 2

Considerando que el proceso tiene lugar en un sistema aislado en el que no entra ni sale calor, $Q_{\text{sistema}} = 0$, luego:

$$Q_{\text{sistema}} = Q_{\text{NH}_3} + Q_{\text{HCl}} + Q_r = 0 \longrightarrow \begin{cases} Q_{\text{NH}_3} = \text{calor absorbido el NH}_3 (\text{aq}) \\ Q_{\text{HCl}} = \text{calor absorbido el HCl (aq)} \\ Q_r = \text{calor desprendido en la reacción} \end{cases}$$

donde:

$$Q_{\text{NH}_3} = m \cdot C \cdot \Delta T = 100 \text{ mL H}_2\text{O} \frac{1 \text{ g H}_2\text{O}}{1 \text{ mL H}_2\text{O}} 4,18 \frac{\text{J}}{\text{g} \cdot ^\circ\text{C}} (13,2 - 19,3)^\circ\text{C} = -2550 \text{ J}$$

$$Q_{\text{HCl}} = m \cdot C \cdot \Delta T = 100 \text{ mL H}_2\text{O} \frac{1 \text{ g H}_2\text{O}}{1 \text{ mL H}_2\text{O}} 4,18 \frac{\text{J}}{\text{g} \cdot ^\circ\text{C}} (42,9 - 23,8)^\circ\text{C} = 7984 \text{ J}$$

Sustituyendo:

$$-2550 \text{ J} + 7984 \text{ J} + Q_r = 0 \quad \longrightarrow \quad Q_r = -5434 \text{ J}$$

Relacionando el calor desprendido con el número de moles de HCl que se consumen se obtiene la variación de entalpía del proceso:

$$\frac{-5434 \text{ J}}{100 \text{ mL HCl } 1 \text{ M}} \frac{10^3 \text{ mL HCl } 1 \text{ M}}{1 \text{ L HCl } 1 \text{ M}} \frac{1 \text{ L HCl } 1 \text{ M}}{1 \text{ mol HCl}} \frac{1 \text{ kJ}}{10^3 \text{ J}} = \mathbf{-54,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

b) De acuerdo con la ley de Hess se cumple que:

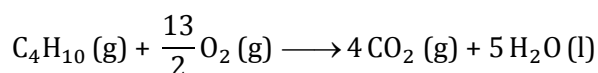
$$\Delta_1 H = \Delta_2 H$$

Como se observa con, el calor liberado en la reacción de neutralización (1), es igual a la suma del calor liberado por la disolución de NH₃ más calor absorbido por la disolución de HCl (2).

5.36. La entalpía de combustión del n-butano es $-2878,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Las entalpías normales de formación del CO₂ (g) y del H₂O (l) son, respectivamente, $-393,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ y $-285,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Calcula la entalpía normal de formación del n-butano.

(Canarias 2004)

La ecuación química correspondiente a la combustión del n-butano es:



De acuerdo con el concepto de entalpía de reacción:

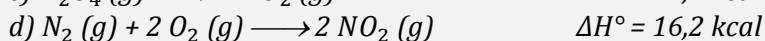
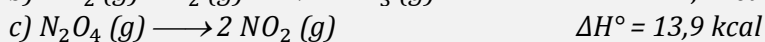
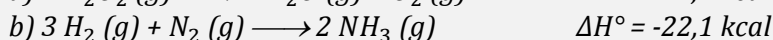
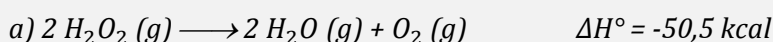
$$\Delta_r H^\circ = \Sigma [v_i H_i^\circ]_{\text{productos}} - \Sigma [v_i H_i^\circ]_{\text{reactivos}}$$

$$-2878,6 \text{ kJ} = \left[4 \text{ mol CO}_2 \frac{-393,2 \text{ kJ}}{\text{mol CO}_2} + 5 \text{ mol H}_2\text{O} \frac{-285,6 \text{ kJ}}{\text{mol H}_2\text{O}} \right] - [\Delta_f H^\circ]$$

Se obtiene, $\Delta_f H^\circ_{(\text{C}_4\text{H}_{10})} = \mathbf{-122,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$.

No se tiene en cuenta el valor de $\Delta_f H^\circ$ del O₂ (g) ya que por convenio este valor es nulo.

5.37. Explica, justificando las respuestas, si las siguientes reacciones son espontáneas:



(Canarias 2004)

La espontaneidad de una reacción se puede justificar a partir de su valor de $\Delta_r G^\circ$:

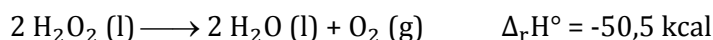
$$\Delta_r G^\circ < 0 \longrightarrow \text{proceso espontáneo}$$

$$\Delta_r G^\circ > 0 \longrightarrow \text{proceso no espontáneo}$$

El valor de $\Delta_r G^\circ$ se calcula mediante la expresión:

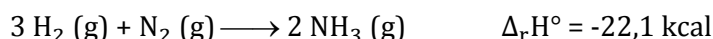
$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$$

a) Para el caso de la **descomposición del peróxido de hidrógeno**:



Se trata de un proceso en el que aumenta el desorden, $\Delta_r S^\circ > 0$, y por otra parte se desprende calor, $\Delta_r H^\circ < 0$, por tanto, de acuerdo con la expresión que permite calcular la energía libre de Gibbs, $\Delta_r G^\circ < 0$ a cualquier temperatura. Se trata de un **proceso espontáneo**.

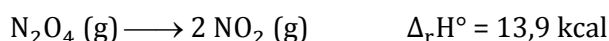
b) Para el caso de la **formación del amoníaco**:



Se trata de un proceso en el que disminuye el desorden, $\Delta_r S^\circ < 0$, y por otra parte se desprende calor, $\Delta_r H^\circ < 0$, por tanto, de acuerdo con la expresión que permite calcular la energía libre de Gibbs, el valor de $\Delta_r G^\circ$ depende del valor de la temperatura:

- A baja T se cumple que $|\Delta_r H^\circ| > |T \cdot \Delta_r S^\circ|$, por tanto, $\Delta_r G^\circ < 0$ y es un **proceso espontáneo**.
- A alta T se cumple que $|\Delta_r H^\circ| < |T \cdot \Delta_r S^\circ|$, por tanto, $\Delta_r G^\circ > 0$ y es un **proceso no espontáneo**.

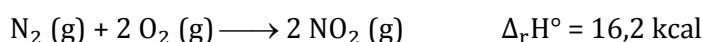
c) Para el caso de la **descomposición del tetróxido de dinitrógeno**:



Se trata de un proceso en el que aumenta el desorden, $\Delta_r S^\circ > 0$, y por otra parte absorbe calor, $\Delta_r H^\circ > 0$, por tanto, de acuerdo con la expresión que permite calcular la energía libre de Gibbs, el valor de $\Delta_r G^\circ$ depende del valor de la temperatura:

- A baja T se cumple que $|\Delta_r H^\circ| < |T \cdot \Delta_r S^\circ|$, por tanto, $\Delta_r G^\circ > 0$ y es un **proceso no espontáneo**.
- A alta T se cumple que $|\Delta_r H^\circ| > |T \cdot \Delta_r S^\circ|$, por tanto, $\Delta_r G^\circ < 0$ y es un **proceso espontáneo**.

d) Para el caso de la **formación del dióxido de nitrógeno**:



Se trata de un proceso en el que disminuye el desorden, $\Delta_r S^\circ < 0$, y por otra parte absorbe calor, $\Delta_r H^\circ > 0$, por tanto, de acuerdo con la expresión que permite calcular la energía libre de Gibbs, $\Delta_r G^\circ > 0$ a cualquier temperatura. Se trata de un **proceso no espontáneo**.

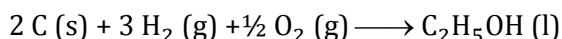
5.38. Sabiendo que las entalpías de combustión a 25°C de C (s), H₂ (g) y C₂H₅OH (l) son -393,5; -285,8 y -1366,8 kJ·mol⁻¹ respectivamente. Calcule:

- a) La entalpía de formación del etanol, C₂H₅OH (l).
- b) La variación de energía interna.
- c) ΔG° a esa temperatura.

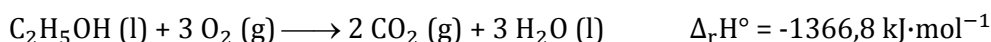
(Datos. Entropías molares estándar (J·mol⁻¹·K⁻¹): C (s) = 5,7; H₂ (g) = 130,6; O₂ (g) = 205; C₂H₅OH (l) = 160,7; constante R = 8,3 J·mol⁻¹·K⁻¹)

(Córdoba 2004)

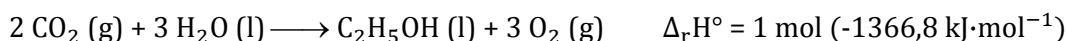
a) La ecuación química correspondiente a la formación del etanol es:



Las ecuaciones termoquímicas correspondientes a las entalpías dadas son:



De acuerdo con la ley de *Hess* las ecuaciones anteriores se pueden reescribir de forma que sumadas proporcionen la ecuación inicial:



Se obtiene, $\Delta_f H^\circ_{(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})} = -277,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

b) La relación existente entre la variación de energía interna, ΔE , y la variación de entalpía constante, ΔH , viene dada por la expresión:

$$\Delta E = \Delta H - \Delta nRT$$

siendo, $\Delta n = \Sigma \text{ coef. esteq. productos gas} - \Sigma \text{ coef. esteq reactivos gas}$

$$\Delta nRT = \left(0 - \frac{5}{2}\right) 8,3 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kJ}}{\text{mol}\cdot\text{K}} (25+273) \text{ K} = -8,7 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$\Delta E = (-277,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}) - (-8,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}) = -268,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

c) La variación de entropía de reacción se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta_r S^\circ = \Sigma [v_i S_i^\circ]_{\text{productos}} - \Sigma [v_i S_i^\circ]_{\text{reactivos}}$$

$$\Delta_r S^\circ = \left[1 \text{ mol C}_2\text{H}_5\text{OH} \frac{160,7 \text{ J}}{\text{K}\cdot\text{mol}}\right] - \left[2 \text{ mol C} \frac{5,7 \text{ J}}{\text{K}\cdot\text{mol}} + 3 \text{ mol H}_2 \frac{130,6 \text{ J}}{\text{K}\cdot\text{mol}} + \frac{1}{2} \text{ mol O}_2 \frac{205 \text{ J}}{\text{K}\cdot\text{mol}}\right]$$

Se obtiene, $\Delta_r S^\circ = -345 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

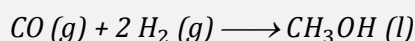
La variación de energía libre de *Gibbs* de una reacción se puede calcular por medio de la expresión:

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$$

$$\Delta_r G^\circ = -277,6 \text{ kJ} - 298 \text{ K} \frac{-345 \text{ J}}{\text{K}} \frac{1 \text{ kJ}}{10^3 \text{ J}} = -174,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

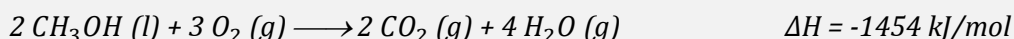
Se trata de una **reacción espontánea** ya que $\Delta_r G^\circ < 0$.

5.39. El metanol es un combustible fácilmente manejable que se obtiene de la reacción entre monóxido de carbono e hidrógeno (obtenidos de carbono y agua) según:



a) ¿Cuanto metanol puede obtenerse de 12 g de H_2 y 74 g de CO si el rendimiento de la reacción es del 68%?

El metanol puede utilizarse como combustible según:



b) Calcule la energía liberada, en kJ, cuando 1 g de metanol reacciona según la ecuación anterior.

c) Discuta sobre el signo del cambio de entropía asociado a esta reacción. Razone la respuesta.

d) ¿Podría esta reacción no ser espontánea? Razone la respuesta.

e) ¿Podemos decir que la reacción se producirá por completo (hasta la extinción de los reactivos)? Razone la respuesta.

(Murcia 2004)

a) Al existir cantidades de los dos reactivos, es necesario determinar previamente cuál de ellos es el reactivo limitante:

$$\left. \begin{array}{l} 12 \text{ g H}_2 \frac{1 \text{ mol H}_2}{2 \text{ g H}_2} = 6 \text{ mol H}_2 \\ 74 \text{ g CO} \frac{1 \text{ mol CO}}{28 \text{ g CO}} = 2,64 \text{ mol CO} \end{array} \right\} \longrightarrow \frac{6 \text{ mol H}_2}{2,64 \text{ mol CO}} = 2,3$$

Como se observa, la relación molar es mayor que 2, lo cual quiere decir que sobra H_2 , por lo que se gasta todo el **CO** que es el **reactivo limitante** y que determina la cantidad de CH_3OH obtenido.

$$2,64 \text{ mol CO} \frac{1 \text{ mol CH}_3\text{OH}}{1 \text{ mol CO}} \frac{32 \text{ g CH}_3\text{OH}}{1 \text{ mol CH}_3\text{OH}} = 84,6 \text{ g CH}_3\text{OH}$$

Al ser el rendimiento del proceso del 68%:

$$84,6 \text{ g CH}_3\text{OH (teórico)} \frac{84,6 \text{ g CH}_3\text{OH (experimental)}}{100 \text{ g CH}_3\text{OH (teórico)}} = \mathbf{57,4 \text{ g CH}_3\text{OH}}$$

b) Relacionando la masa de metanol con la entalpía de la reacción:

$$1 \text{ g CH}_3\text{OH} \frac{1 \text{ mol CH}_3\text{OH}}{32 \text{ g CH}_3\text{OH}} \frac{-1454 \text{ kJ}}{2 \text{ mol CH}_3\text{OH}} = \mathbf{-22,7 \text{ kJ}}$$

c) Sea la reacción de combustión del metanol:



Como se observa, se pasa de 2 moles de líquido y 3 moles de gas en los reactivos, a 6 moles de gas en los productos. Se produce un aumento del desorden en el sistema, por tanto, la entropía aumenta, $\Delta_r S^\circ > 0$.

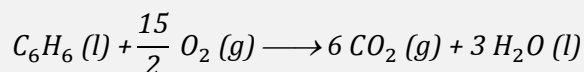
d) Para que un **proceso sea espontáneo** se debe cumplir que a p y T constantes, $\Delta_r G^\circ < 0$. La energía libre de Gibbs, $\Delta_r G^\circ$, está relacionada con $\Delta_r H^\circ$ y $\Delta_r S^\circ$ por medio de la ecuación:

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$$

En este caso a cualquier T se cumple que $|\Delta_r H^\circ| > |T \cdot \Delta_r S^\circ|$, por tanto, $\Delta_r G^\circ < 0$ y es un **proceso espontáneo**.

e) Si esta reacción es espontánea a cualquier temperatura se llevará a cabo completamente hasta que se agote uno de los reactivos.

5.40. Calcula la variación de entalpía y energía interna, a 25°C y 1 atm, para el proceso:



(Datos. Entalpías de formación ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$): $CO_2(g) = -393,1$; $H_2O(l) = -285,6$; $C_6H_6(l) = 82,9$. Constante $R = 8,3 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)

(C. Valenciana 2004)

La entalpía de reacción se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta_r H^\circ = \sum [v_i H_i^\circ]_{\text{productos}} - \sum [v_i H_i^\circ]_{\text{reactivos}}$$

Sustituyendo:

$$\Delta_r H^\circ = \left[3 \text{ mol } H_2O \frac{-285,6 \text{ kJ}}{\text{mol } H_2O} + 6 \text{ mol } CO_2 \frac{-393,1 \text{ kJ}}{\text{mol } CO_2} \right] - \left[1 \text{ mol } C_6H_6 \frac{82,9 \text{ kJ}}{\text{mol } C_6H_6} \right] = \mathbf{-3298,3 \text{ kJ}}$$

No se tiene en cuenta el valor de $\Delta_r H^\circ$ del $O_2(g)$ ya que por convenio este valor es nulo.

La variación de energía interna asociada a una reacción se calcula mediante la expresión:

$$\Delta E = \Delta H - \Delta n RT$$

donde, $\Delta n = \Sigma$ moles gas en productos $- \Sigma$ moles de gas en reactivos

$$\Delta n RT = \left(6 - \frac{15}{2} \right) 8,3 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kJ}}{\text{mol}\cdot\text{K}} (25+273) \text{ K} = -3,7 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$\Delta E = (-3298,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}) - (-3,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}) = \mathbf{-3294,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$$

5.41. Indica, razonando cada respuesta, como variará la entropía (si aumenta o disminuye) en los siguientes procesos:

a) Solidificación del agua.

b) Formación del tetracloruro de carbono: $C(s) + 2 Cl_2(g) \longrightarrow CCl_4(l)$

c) Descomposición del amoníaco: $2 NH_3(g) \longrightarrow N_2(g) + 3 H_2(g)$

(Canarias 2005)

a) La congelación del agua:



es un cambio de estado que conlleva una **disminución** de la entropía ya que se pasa de un estado líquido con mayor grado de desorden a estado sólido más ordenado.

b) La formación del tetracloruro de carbono (l) es un proceso en el que disminuye el desorden ya que se pasa de un estado en el que existen gases a un estado en el que sólo hay líquido. Por lo tanto la entropía **disminuye**.

c) La descomposición del amoníaco es un proceso en el que aumenta el desorden ya que se pasa de un estado en el que existen 2 moles de gas a un estado en el que hay 4 moles de gas. Por lo tanto la entropía **aumenta**.

5.42. Por diversas razones de índole económico, político y social, algunos países llevan varios años aplicando sustitutos para la gasolina en el motor de explosión de los vehículos. Uno de los ejemplos más significativos es Brasil, con la utilización de una mezcla de alcohol etílico con la propia gasolina. La ventaja es que el alcohol se puede obtener por fermentación de azúcares (por ejemplo, glucosa) obtenidos a partir de plantas (por ejemplo, maíz). El uso del alcohol como combustible aprovecha el hecho de que la combustión del etanol es fuertemente exotérmica, aunque ciertamente no lo es tanto como la del etano, ya que el etanol está parcialmente oxidado respecto al hidrocarburo. Con los datos de la tabla que se aporta y basándose en sus conocimientos responda a las siguientes cuestiones.

a) Escriba y ajuste las reacciones químicas a las que se ha hecho mención, es decir, combustión de etano, combustión de etanol y oxidación de etano a etanol.

b) Calcule los valores de la entalpía de reacción (en kJ/mol) para la reacción de combustión del etano y para la oxidación de etano a etanol.

c) Calcule los calores de combustión por gramo de etano y de etanol.

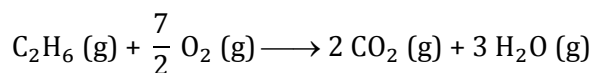
d) Calcule cuanto consumiría un automóvil circulando con etanol puro respecto a lo que consumiría si lo hiciese con gasolina sabiendo que el calor de combustión de la gasolina es -48 kJ/g. ¿Y si lo hiciese con etano?

e) Si dentro del motor de explosión se alcanzaran 1200 K de temperatura, ¿podría transformarse etanol en etano?

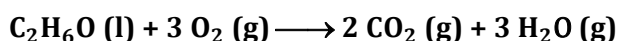
Datos.	Etano (g)	O ₂ (g)	CO ₂ (g)	H ₂ O (g)
$\Delta_{298}H^\circ$ (kJ·mol ⁻¹)	-84,7	0	-393,5	-241,8
S°_{298} (J·mol ⁻¹ K ⁻¹)	229,5	205	213,6	188,7
Combustión etanol				
$\Delta_{r,298}H^\circ$ (kJ·mol ⁻¹)	-1235,0			
$\Delta_{r,298}S^\circ$ (J·mol ⁻¹ K ⁻¹)	217,68			

(Murcia 2005)

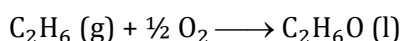
a) La ecuación química correspondiente a la combustión de etano es:



▪ La ecuación química correspondiente a la combustión de etanol es:



▪ Si a la ecuación química correspondiente a la combustión de etano se le resta la correspondiente a la combustión del etanol se obtiene la correspondiente a la oxidación del etano a etanol:



b) La entalpía de reacción correspondiente a la combustión del etano puede calcularse a partir de las entalpías de formación de los reactivos y productos:

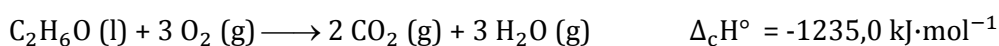
$$\Delta_r H^\circ = \sum [v_i H_i^\circ]_{\text{productos}} - \sum [v_i H_i^\circ]_{\text{reactivos}}$$

Para la ecuación citada:

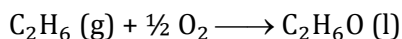
$$\Delta_r H^\circ = \left[3 \text{ mol H}_2\text{O} \frac{-241,8 \text{ kJ}}{\text{mol H}_2\text{O}} + 2 \text{ mol CO}_2 \frac{-393,5 \text{ kJ}}{\text{mol CO}_2} \right] - \left[1 \text{ mol C}_2\text{H}_6 \frac{-84,7 \text{ kJ}}{\text{mol C}_2\text{H}_6} \right] = -1427,7 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

No se tiene en cuenta el valor de $\Delta_f H^\circ$ del O₂ (g) ya que por convenio este valor es nulo.

▪ La ecuación termoquímica correspondiente a la combustión del etanol es:



Restando esta ecuación termoquímica de la anterior, se obtiene la ecuación termoquímica correspondiente a la oxidación del etano a etanol:



$$\Delta_r H^\circ = (-1427,7 \text{ kJ}) - (-1235,0 \text{ kJ}) = -192,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

c) Expresando las entalpías de combustión en kJ/g:

$$\frac{-1427,7 \text{ kJ}}{\text{mol C}_2\text{H}_6} \frac{1 \text{ mol C}_2\text{H}_6}{30 \text{ g C}_2\text{H}_6} = -47,8 \frac{\text{kJ}}{\text{g C}_2\text{H}_6}$$

$$\frac{-1235,0 \text{ kJ}}{\text{mol C}_2\text{H}_6\text{O}} \frac{1 \text{ mol C}_2\text{H}_6\text{O}}{46 \text{ g C}_2\text{H}_6\text{O}} = -26,9$$

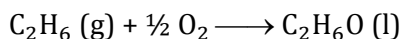
d) Relacionando los calores de combustión del etanol y de la gasolina:

$$\frac{-48 \frac{\text{kJ}}{\text{g gasolina}}}{-26,9 \frac{\text{kJ}}{\text{g C}_2\text{H}_6\text{O}}} = 1,8 \frac{\text{g C}_2\text{H}_6\text{O}}{\text{g gasolina}} \longrightarrow \text{con C}_2\text{H}_6\text{O consume casi el doble}$$

▪ Relacionando los calores de combustión del etano y de la gasolina:

$$\frac{-48 \frac{\text{kJ}}{\text{g gasolina}}}{-47,6 \frac{\text{kJ}}{\text{g C}_2\text{H}_6}} \cong 1 \frac{\text{g C}_2\text{H}_6}{\text{g gasolina}} \longrightarrow \text{con C}_2\text{H}_6 \text{ consume casi lo mismo}$$

e) Para conocer si a 1200 K se tiene lugar de forma espontánea este proceso:



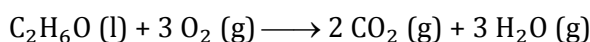
es necesario calcular el valor de $\Delta_r G^\circ$ de dicha reacción. Si este valor es < 0 el proceso será espontáneo.

La expresión que permite calcular $\Delta_r G^\circ$ es:

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$$

El valor de $\Delta_r H^\circ$ es el obtenido en el apartado b) con el signo contrario ya que se trata de la reacción inversa, $\Delta_r H^\circ = 192,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Para calcular el valor de $\Delta_r S^\circ$ es necesario conocer previamente la entropía molar del etanol. Este valor se puede calcular a partir del valor $\Delta_r S^\circ$ de la reacción de combustión del etanol y de las entropías molares del resto de los componentes de la misma.



$$\Delta_r S^\circ = \Sigma [v_i S_i^\circ]_{\text{productos}} - \Sigma [v_i S_i^\circ]_{\text{reactivos}}$$

$$217,68 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1} = \left[3 \text{ mol H}_2\text{O} \frac{188,7 \text{ J}}{\text{K}\cdot\text{mol}} + 2 \text{ mol CO}_2 \frac{213,6 \text{ J}}{\text{K}\cdot\text{mol}} \right] - \left[S_{(\text{C}_2\text{H}_6\text{O})}^\circ + 3 \text{ mol O}_2 \frac{205 \text{ J}}{\text{K}\cdot\text{mol}} \right]$$

Se obtiene, $S_{(\text{C}_2\text{H}_6\text{O})}^\circ = 160,6 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

Con este valor ahora ya se puede calcular $\Delta_r S^\circ$ de la reacción de conversión de etanol en etano:

$$\Delta_r S^\circ = \left[1 \text{ mol C}_2\text{H}_6 \frac{229,5 \text{ J}}{\text{K}\cdot\text{mol}} + \frac{1}{2} \text{ mol O}_2 \frac{205 \text{ J}}{\text{K}\cdot\text{mol}} \right] - \left[1 \text{ mol C}_2\text{H}_6\text{O} \frac{160,6 \text{ J}}{\text{K}\cdot\text{mol}} \right] = 171,4 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$$

La variación de energía libre de Gibbs de una reacción se puede calcular por medio de la expresión:

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$$

$$\Delta_r G^\circ = 192,7 \text{ kJ} - 1200 \text{ K} \frac{171,4 \text{ J}}{\text{K}} \frac{1 \text{ kJ}}{10^3 \text{ J}} = \mathbf{-13 \text{ kJ}}$$

Como se observa, $\Delta_r G^\circ < 0$, por tanto, **a 1200 K el etanol se transforma espontáneamente en etano.**

5.43. En la producción de gas de agua (mezcla de CO y H₂), un gas térmico industrial, se pasa vapor de agua a través de coque a elevada temperatura, produciéndose la siguiente reacción:



a) Determinar: la entalpía estándar de esta reacción, el cambio de entropía y el valor de la energía de Gibbs estándar de la reacción a 298 K. Explicar si la reacción es espontánea o no, a esta temperatura.

b) Escribir las reacciones que tienen lugar en la combustión del gas de agua y calcular la energía que se desprende cuando se quema gas de agua, que contiene un mol de CO y otro de H₂, para dar CO₂ y agua líquida.

c) ¿Cuánto calor se desprende cuando se queman 100 litros de gas de agua (medidos a 1 atm de presión y 298 K)? (composición del gas de agua: 50% CO y 50% H₂, v/v).

Datos termodinámicos a 298 K:

	$\Delta H^\circ \text{ (kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$S^\circ \text{ (J}\cdot\text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1})$
C (s)	0	43,5
H ₂ O (g)	-241,6	188,7
CO ₂ (g)	-393,7	213,6
CO (g)	-110,5	197,5
H ₂ O (l)	-285,8	69,91
H ₂ (g)	0	130,6

Constante R = 0,082 atm·L·mol⁻¹·K⁻¹.

(Extremadura 2005) (Córdoba 2007)

a) La entalpía de reacción puede calcularse a partir de las entalpías de formación de los reactivos y productos:

$$\Delta_r H^\circ = \sum [v_i H_i^\circ]_{\text{productos}} - \sum [v_i H_i^\circ]_{\text{reactivos}}$$

Para la ecuación citada:

$$\Delta_r H^\circ = \left[1 \text{ mol CO} \frac{-110,5 \text{ kJ}}{\text{mol CO}} \right] - \left[1 \text{ mol H}_2\text{O} \frac{-241,6 \text{ kJ}}{\text{mol H}_2\text{O}} \right] = \mathbf{131,6 \text{ kJ}}$$

Se obtiene, $\Delta_r H^\circ = \mathbf{131,6 \text{ kJ}}$. De acuerdo con el signo positivo de la entalpía se trata de un **proceso endotérmico** en el que se absorbe calor.

No se tiene en cuenta el valor de $\Delta_f H^\circ$ del O₂ (g) ya que por convenio este valor es nulo.

No se tienen en cuenta los valores de $\Delta_f H^\circ$ del C (s) y H₂ (g) ya que por convenio estos valores son nulos.

La variación de entropía de la reacción puede calcularse a partir de las entropías molares de los reactivos y productos:

$$\Delta_r S^\circ = \sum [v_i S_i^\circ]_{\text{productos}} - \sum [v_i S_i^\circ]_{\text{reactivos}}$$

$$\Delta_r S^\circ = \left[1 \text{ mol CO} \frac{197,5 \text{ J}}{\text{K}\cdot\text{mol}} + 1 \text{ mol H}_2 \frac{130,6 \text{ J}}{\text{K}\cdot\text{mol}} \right] - \left[1 \text{ mol C} \frac{43,5 \text{ J}}{\text{K}\cdot\text{mol}} + 1 \text{ mol H}_2\text{O} \frac{205 \text{ J}}{\text{K}\cdot\text{mol}} \right]$$

Se obtiene, $\Delta_r S^\circ = 95,9 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$. De acuerdo con el signo positivo de la entropía, se trata de un **proceso en el que aumenta el desorden**.

La variación de energía libre de *Gibbs* de una reacción se puede calcular por medio de la expresión:

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$$

$$\Delta_r G^\circ = 131,1 \text{ kJ} - 298 \text{ K} \frac{95,9 \text{ J}}{\text{K}} \frac{1 \text{ kJ}}{10^3 \text{ J}} = \mathbf{102,5 \text{ kJ}}$$

Se obtiene, $\Delta_r G^\circ = 102,5 \text{ kJ}$. De acuerdo con el signo positivo de la energía de *Gibbs*, se trata de un **proceso no espontáneo** a 298 K.

b) Las ecuaciones termoquímicas correspondientes a la combustión de los gases que forman el gas de agua son:



La entalpía de esta reacción es:

$$\Delta_2 H^\circ = \left[1 \text{ mol CO}_2 \frac{-393,5 \text{ kJ}}{\text{mol CO}_2} \right] - \left[1 \text{ mol CO} \frac{-110,5 \text{ kJ}}{\text{mol CO}} \right] = \mathbf{-283,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$$

La cantidad de calor que se desprende al quemar un gas de agua que contiene 1 mol de H₂ y 1 mol de CO es:

$$\left. \begin{array}{l} 1 \text{ mol H}_2 \frac{-285,8 \text{ kJ}}{1 \text{ mol H}_2} = -285,8 \text{ kJ} \\ 1 \text{ mol CO} \frac{-283,2 \text{ kJ}}{1 \text{ mol CO}} = -283,2 \text{ kJ} \end{array} \right\} \longrightarrow Q = (-285,8 \text{ kJ}) - (283,2 \text{ kJ}) = \mathbf{-569 \text{ kJ}}$$

c) Considerando comportamiento ideal, el número de moles de gas de agua que se queman es:

$$n = \frac{1 \text{ atm} \cdot 50 \text{ L}}{(0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}) 298 \text{ K}} = 2,05 \text{ mol}$$

Relacionando el número de moles con la entalpía de combustión:

$$2,05 \text{ mol (CO+H}_2) \frac{-569 \text{ kJ}}{1 \text{ mol (CO+H}_2)} = \mathbf{-1166,5 \text{ kJ}}$$

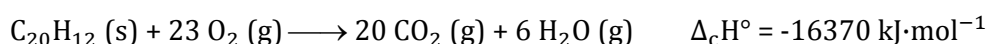
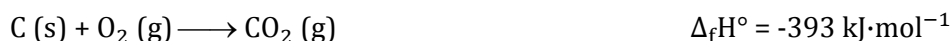
5.44. Uno de los componentes del humo del tabaco es el agente cancerígeno llamado benzo(α)pireno.

a) Calcula la entalpía de formación del benzo(α)pireno ($C_{20}H_{12}$) haciendo uso de la ley de Hess y sabiendo que las entalpías de formación del dióxido de carbono y del agua son, respectivamente, -393 y -242 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. La entalpía de combustión del benzo(α)pireno es -16370 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

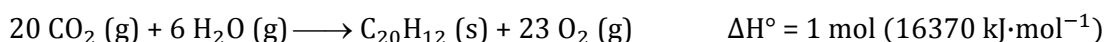
b) Si al fumar una caja de cigarrillos se forman $0,2$ g de benzo(α)pireno, ¿qué cantidad de energía se consume en este proceso?

(Canarias 2005)

a) Las ecuaciones termoquímicas correspondientes a la formación de H_2O y CO_2 y combustión de $C_{20}H_{12}$, son, respectivamente:



De acuerdo con la ley de Hess se puede escribir:



Sumando estas ecuaciones se obtiene:



b) Relacionando benzo(α)pireno con su entalpía de formación se obtiene el calor consumido al formarse $0,2$ g de esta sustancia:

$$0,2 \text{ g } C_{20}H_{12} \frac{1 \text{ mol } C_{20}H_{12}}{252 \text{ g } C_{20}H_{12}} \frac{7058 \text{ kJ } C_{20}H_{12}}{1 \text{ mol } C_{20}H_{12}} = \mathbf{5,6 \text{ kJ}}$$

5.45. Es difícil preparar algunos compuestos de forma directa a partir de sus elementos. Para estos compuestos orgánicos es más fácil medir la entalpía estándar de combustión haciendo reaccionar el compuesto con exceso de $O_2(g)$ para formar $CO_2(g)$ y $H_2O(l)$.

Calcular la entalpía estándar de formación de los siguientes compuestos:

a) Etanol (l) (CH_3CH_2OH)

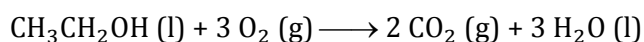
Entalpías de formación a 25°C ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)		Entalpía de combustión a 25°C ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
$CO_2(g)$	$H_2O(l)$	$CH_3CH_2OH(l)$
$-393,5$	$-285,8$	$-1365,6$

b) Ciclohexano (l) (C_6H_{12})

Entalpías de formación a 25°C ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)		Entalpía de combustión a 25°C ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
$CO_2(g)$	$H_2O(l)$	$C_6H_{12}(l)$
$-393,5$	$-285,8$	$-3920,0$

(Almería 2005)

a) La entalpía de la reacción de combustión del etanol (l) puede calcularse a partir de las entalpías de formación de productos y reactivos:



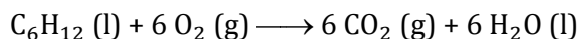
$$\Delta_r H^\circ = \Sigma [v_i H_i^\circ]_{\text{productos}} - \Sigma [v_i H_i^\circ]_{\text{reactivos}}$$

Para la ecuación citada:

$$-1365,6 \text{ kJ} = \left[3 \text{ mol H}_2\text{O} \frac{-285,8 \text{ kJ}}{\text{mol H}_2\text{O}} + 2 \text{ mol CO}_2 \frac{-393,5 \text{ kJ}}{\text{mol CO}_2} \right] - [\Delta_f H^\circ_{(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})}]$$

Se obtiene, $\Delta_f H^\circ_{(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})} = -278,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

b) Realizando el mismo procedimiento en la combustión del ciclohexano (l):



$$-3920,0 \text{ kJ} = \left[6 \text{ mol H}_2\text{O} \frac{-285,8 \text{ kJ}}{\text{mol H}_2\text{O}} + 6 \text{ mol CO}_2 \frac{-393,5 \text{ kJ}}{\text{mol CO}_2} \right] - [\Delta_f H^\circ_{(\text{C}_6\text{H}_{12})}]$$

Se obtiene, $\Delta_f H^\circ_{(\text{C}_6\text{H}_{12})} = -155,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

En ambas reacciones no se tiene en cuenta el valor de $\Delta_f H^\circ$ del $\text{O}_2 (\text{g})$ ya que por convenio este valor es nulo.

5.46. Hacer un esquema del ciclo de Born-Haber para el LiF (s) y calcular su energía reticular.

Datos:

Calor de formación del LiF (s) ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) = -617

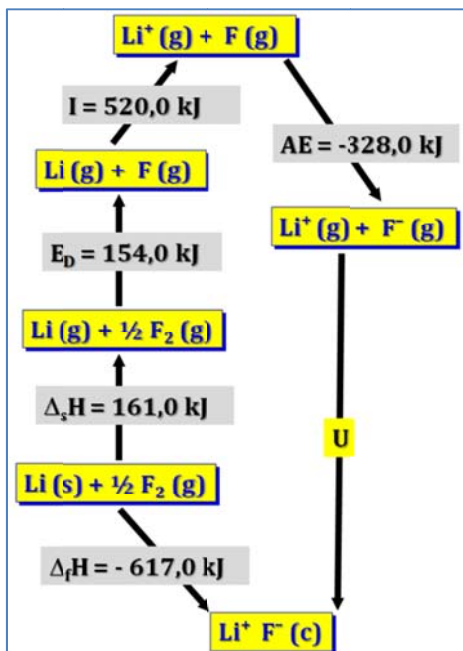
Energía de disociación del $\text{F}_2 (\text{g})$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) = 154

Afinidad electrónica del F (g) ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) = -328

Energía de ionización del Li (g) ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) = 520

Calor de sublimación del Li (s) ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) = 161

(Almería 2005)



Aplicando la ley de Hess se puede calcular la energía reticular del LiF:

$$\Delta_f H^\circ_{(\text{LiF})} = \Delta_s H^\circ_{(\text{Li})} + \frac{1}{2} E_{\text{dis}(\text{F}_2)} + I_{(\text{Li})} + AE_{(\text{F})} + U_{(\text{LiF})}$$

siendo:

$\Delta_f H^\circ_{(\text{LiF})}$ = entalpía de formación del LiF (s)

$\Delta_s H^\circ_{(\text{Li})}$ = entalpía de sublimación del Li (s)

$E_{\text{dis}(\text{F}_2)}$ = energía de disociación del $\text{F}_2 (\text{g})$

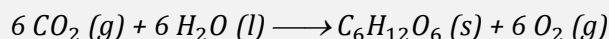
$I_{(\text{Li})}$ = energía de ionización del Li (g)

$AE_{(\text{F})}$ = afinidad electrónica del F (g)

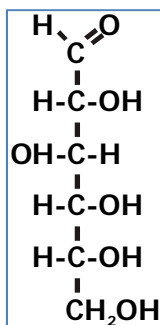
$U_{(\text{LiF})}$ = energía reticular de LiF (s)

$$U_{(\text{LiF})} = \left[1 \text{ mol LiF} \frac{-617 \text{ kJ}}{\text{mol}} \right] - \left[1 \text{ mol Li} \frac{161 \text{ kJ}}{\text{mol}} \right] - \left[\frac{1}{2} \text{ mol F}_2 \frac{154 \text{ kJ}}{\text{mol}} \right] - \left[1 \text{ mol Li} \frac{520 \text{ kJ}}{\text{mol}} \right] - \left[1 \text{ mol F} \frac{-328 \text{ kJ}}{\text{mol}} \right] \longrightarrow U_{(\text{LiF})} = -1047 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

5.47. Durante la fotosíntesis las plantas verdes aprovechan la energía de la luz para elaborar azúcares a partir de dióxido de carbono y agua, liberando oxígeno de acuerdo con la reacción:



En este proceso las plantas verdes se comportan como máquinas muy poco eficientes en la conversión de la energía luminosa en energía química, porque sólo aprovechan el 5% de la energía luminosa que reciben.



La glucosa ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, de nombre sistemático 2,3,4,5,6-pentahidroxihexanal, cuya fórmula desarrollada se indica en la figura para la forma L) elaborada durante la fotosíntesis queda en la planta como energía química almacenada y cumple las tres siguientes funciones:

- Materia prima para elaborar otras moléculas orgánicas (proteínas, hidratos de carbono, etc.) que formarán las raíces, tallos, hojas, flores y frutos.
- Para realizar la síntesis de las sustancias que se indican en el apartado anterior también se requiere energía, que la planta obtiene al descomponer, durante la respiración celular, parte de la glucosa obtenida.

▪ Parte de la glucosa permanecerá en la planta como sustancia de reserva para transformarse en otras sustancias, como almidón, aceite, etc.

Se ilumina una ramita de una planta acuática con una lámpara de 100 W. De toda la energía luminosa emitida por la lámpara, sólo el 1% llega a la planta, y ésta sólo aprovecha el 5% de la energía que le llega. Calcula el incremento de peso experimentado por la planta durante un día, gracias a la fotosíntesis, suponiendo que el 50% de la glucosa sintetizada se consume en la respiración para obtener energía.

Datos de energías de enlace en $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$:

C=O	O-H	C-C	C-H	C-O	O=O
178	110	83	99	86118	

$$1 \text{ cal} = 4,18 \text{ J.}$$

(C. Valenciana 2005)

Energía radiada por la bombilla:

$$\frac{100 \text{ J}}{\text{s}} \cdot 1 \text{ día} \cdot \frac{86400 \text{ s}}{\text{día}} = 8,64 \cdot 10^6 \text{ J}$$

Energía que llega a la planta (1%):

$$8,64 \cdot 10^6 \text{ J (radiada)} \cdot \frac{1 \text{ J (recibida)}}{100 \text{ J (radiada)}} = 8,64 \cdot 10^4 \text{ J}$$

Energía absorbida por la planta (5%):

$$8,64 \cdot 10^4 \text{ J (recibida)} \cdot \frac{5 \text{ J (absorbida)}}{100 \text{ J (recibida)}} = 4,32 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \frac{1 \text{ kJ}}{10^3 \text{ J}} = 4,32 \text{ kJ}$$

La entalpía de una reacción se puede calcular (de forma aproximada) a partir de las energías de enlaces de las sustancias que intervienen en la reacción:

$$\Delta_r H^\circ = \sum [v_i H_i^\circ]_{\text{enlaces formados}} - \sum [v_i H_i^\circ]_{\text{enlaces rotos}}$$

Los enlaces formados en los productos y los rotos en los reactivos son:

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ &= (5 \cdot E_{\text{C-C}} + 7 \cdot E_{\text{C-H}} + 5 \cdot E_{\text{C-O}} + 1 \cdot E_{\text{C=O}} + 5 \cdot E_{\text{O-H}} + 6 \cdot E_{\text{O=O}}) - (12 \cdot E_{\text{C=O}} + 12 \cdot E_{\text{O-H}}) = \\ &= (5 \cdot E_{\text{C-C}} + 7 \cdot E_{\text{C-H}} + 5 \cdot E_{\text{C-O}} + 6 \cdot E_{\text{O=O}}) - (11 \cdot E_{\text{C=O}} + 7 \cdot E_{\text{O-H}}) \end{aligned}$$

Sustituyendo en la ecuación de la entalpía y teniendo en cuenta que las energías de enlace se consideran negativas ya que la formación de un enlace es un proceso exotérmico:

- Energía desprendida con los enlaces formados:

$$\left[5 \text{ mol C-C} \frac{-83 \text{ kcal}}{\text{mol C-C}} + 7 \text{ mol C-H} \frac{-99 \text{ kcal}}{\text{mol C-H}} + 5 \text{ mol C-O} \frac{-86 \text{ kcal}}{\text{mol C-O}} + 6 \text{ mol O=O} \frac{-118 \text{ kcal}}{\text{mol O=O}} \right]$$

- Energía absorbida con los enlaces rotos:

$$\left[11 \text{ mol C=O} \frac{-178 \text{ kcal}}{\text{mol C=O}} + 7 \text{ mol O-H} \frac{-110 \text{ kcal}}{\text{mol O-H}} \right]$$

Se obtiene, $\Delta_r H^\circ = 482 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$

Cambiando unidades:

$$\frac{482 \text{ kcal}}{\text{mol}} \frac{4,18 \text{ kJ}}{1 \text{ kcal}} = 2014,8 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Relacionando la energía absorbida por la planta con la entalpía de la reacción:

$$4,32 \text{ kJ} \frac{1 \text{ mol C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6}{2014,8 \text{ kJ}} \frac{180 \text{ g C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6}{1 \text{ mol C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} = 0,386 \text{ g C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$$

Teniendo en cuenta que la planta consume el 50% de esta cantidad en la respiración, la cantidad de glucosa acumulada por la planta es:

$$0,386 \text{ g C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \text{ (producida)} \frac{50 \text{ g C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \text{ (acumulada)}}{100 \text{ g C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \text{ (producida)}} = \mathbf{0,193 \text{ g C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6}$$

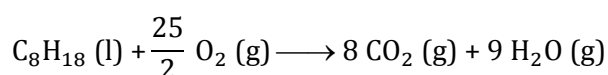
5.48. A efectos prácticos puede considerarse la gasolina (densidad = 0,8 kg/L) como octano (C_8H_{18}). Las entalpías estándar de formación del agua gaseosa, el dióxido de carbono y el octano son -242 kJ/mol, -394 kJ/mol y -250 kJ/mol, respectivamente. Calcule:

a) El calor producido en la combustión de 2 L de gasolina.

b) La energía necesaria por cada kilómetro, si un automóvil consume 5 L de gasolina cada 100 km.

(Cádiz 2005)

a) La reacción de combustión del octano es:



La entalpía de esta reacción puede calcularse a partir de las entalpías de formación de productos y reactivos.

$$\Delta_r H^\circ = \Sigma [v_i H_i^\circ]_{\text{productos}} - \Sigma [v_i H_i^\circ]_{\text{reactivos}}$$

Para la ecuación citada:

$$\Delta_c H^\circ = \left[9 \text{ mol H}_2\text{O} \frac{-242 \text{ kJ}}{\text{mol H}_2\text{O}} + 8 \text{ mol CO}_2 \frac{-394 \text{ kJ}}{\text{mol CO}_2} \right] - \left[1 \text{ mol C}_8\text{H}_{18} \frac{-250 \text{ kJ}}{\text{mol C}_8\text{H}_{18}} \right]$$

Se obtiene, $\Delta_c H^\circ = -5080 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

No se tiene en cuenta el valor de $\Delta_f H^\circ$ del $\text{O}_2 (\text{g})$ ya que por convenio este valor es nulo.

El calor desprendido al quemarse 2 L de octano:

$$2 \text{ L C}_8\text{H}_{18} \frac{0,8 \text{ kg C}_8\text{H}_{18}}{1 \text{ L C}_8\text{H}_{18}} \frac{10^3 \text{ g C}_8\text{H}_{18}}{1 \text{ kg C}_8\text{H}_{18}} \frac{1 \text{ mol C}_8\text{H}_{18}}{114 \text{ g C}_8\text{H}_{18}} \frac{-5080 \text{ kJ}}{1 \text{ mol C}_8\text{H}_{18}} = \mathbf{-7,13 \cdot 10^4 \text{ kJ}}$$

b) Relacionando el valor obtenido en el apartado anterior con los km recorridos:

$$\frac{-7,13 \cdot 10^4 \text{ kJ}}{2 \text{ L C}_8\text{H}_{18}} \frac{5 \text{ L C}_8\text{H}_{18}}{100 \text{ km}} = -1783 \frac{\text{kJ}}{\text{km}}$$

5.49. Los diamantes constituyen un material de gran importancia industrial (técnicas láser, puntas de perforadoras industriales, etc.), además tienen gran importancia en joyería.

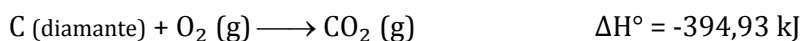
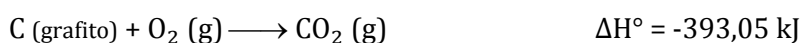
Determina las entalpías de formación del diamante, obtenido a partir del grafito y de la hulla, respectivamente. ¿En cuál de los casos es menor la entalpía?

(Datos. Entalpía de combustión C (grafito) = $-393,05 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)

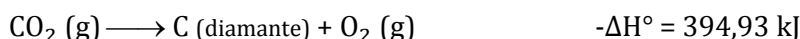
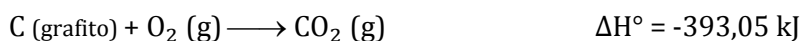
Entalpía de combustión C (diamante) = $-394,93 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)

(Canarias 2006)

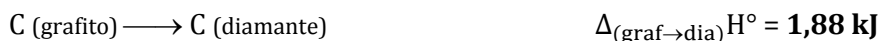
Las ecuaciones termoquímicas correspondientes a la combustión grafito, diamante y hulla, son, respectivamente:



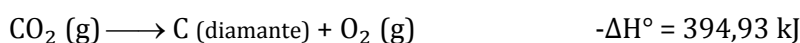
▪ Para la formación del diamante a partir del grafito, de acuerdo con la ley de Hess se puede escribir:



Sumando ambas ecuaciones se obtiene:



▪ Para la formación del diamante a partir del grafito, de acuerdo con la ley de Hess se puede escribir:



Sumando ambas ecuaciones se obtiene:



Como se observa, es menor la entalpía si se forma el diamante a partir de hulla.

5.50. A partir de los siguientes datos termodinámicos, todos ellos a 25°C :

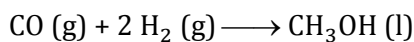
Sustancia	$\Delta_f H^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$S^\circ (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$
$\text{CH}_3\text{OH} (\text{l})$	-239,1	126,8
$\text{CO} (\text{g})$	-110,5	197,5
$\text{H}_2 (\text{g})$	0	130,5

a) Calcula los valores de ΔH° y ΔS° para la reacción de síntesis del metanol a partir de CO y H_2 gaseosos.

b) En condiciones estándar, ¿será espontánea dicha reacción?

(Canarias 2006)

a) La ecuación química correspondiente a la síntesis de metanol a partir de CO y H_2 es:



La entalpía de reacción puede calcularse a partir de las entalpías de formación de productos y reactivos.

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ &= \Sigma [v_i H_i^\circ]_{\text{productos}} - \Sigma [v_i H_i^\circ]_{\text{reactivos}} = \\ &= \left[1 \text{ mol CH}_3\text{OH} \frac{-239,1 \text{ kJ}}{\text{mol CH}_3\text{OH}} \right] - \left[1 \text{ mol CO} \frac{-110,5 \text{ kJ}}{\text{mol CO}} \right] = \mathbf{-128,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}} \end{aligned}$$

No se tiene en cuenta el valor de $\Delta_f H^\circ$ del H_2 (g) ya que por convenio este valor es nulo.

El valor de $\Delta_r S^\circ$ se calcula a partir de las entropías molares de productos y reactivos:

$$\begin{aligned} \Delta_r S^\circ &= \Sigma [v_i S_i^\circ]_{\text{productos}} - \Sigma [v_i S_i^\circ]_{\text{reactivos}} = \\ &= \left[1 \text{ mol CH}_3\text{OH} \frac{126,8 \text{ J}}{\text{K}\cdot\text{mol}} \right] - \left[2 \text{ mol H}_2 \frac{130,5 \text{ J}}{\text{K}\cdot\text{mol}} + 1 \text{ mol CO} \frac{197,5 \text{ J}}{\text{K}\cdot\text{mol}} \right] = \mathbf{-331,7 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}} \end{aligned}$$

b) Para determinar la espontaneidad de la reacción es necesario calcular el valor de $\Delta_r G^\circ$. La variación de energía libre de Gibbs se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\begin{aligned} \Delta_r G^\circ &= \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ \\ &= \frac{-128,6 \text{ kJ}}{\text{mol}} - 298 \text{ K} \frac{-331,7 \text{ J}}{\text{K}\cdot\text{mol}} \frac{1 \text{ kJ}}{10^3 \text{ J}} = \mathbf{-29,7 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}} \end{aligned}$$

Se trata de un **proceso espontáneo** a 25°C ya que el valor de $\Delta_r G^\circ < 0$.

5.51. En el proceso de reacción del oxígeno con el cobre para formar óxido de cobre (II) se desprenden 2,30 kJ por cada gramo de cobre reaccionado, a 298 K y 760 mmHg. Calcule:

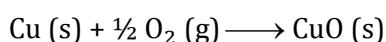
a) La entalpía de formación del óxido de cobre (II).

b) El calor desprendido cuando reaccionan 100 L de oxígeno, medidos a 1,5 atm y 27°C.

(Dato. Constante $R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)

(Cádiz 2006)

a) La reacción de formación del CuO es:



La entalpía de esta reacción se obtiene el calor desprendido con la cantidad de Cu que reacciona:

$$\Delta_r H^\circ = \frac{-2,30 \text{ kJ}}{\text{g Cu}} \frac{63,5 \text{ g Cu}}{\text{mol Cu}} = \mathbf{-146,05 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}}$$

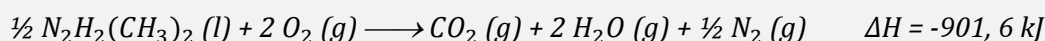
b) Suponiendo comportamiento ideal, el volumen ocupado por el gas es:

$$n = \frac{1,5 \text{ atm} \cdot 100 \text{ L}}{(0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}) (27+273) \text{ K}} = 6,1 \text{ mol O}_2$$

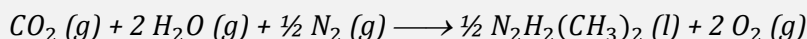
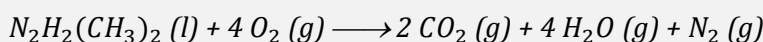
La cantidad de calor que se desprende cuando reacciona el O_2 es:

$$6,1 \text{ mol O}_2 \frac{-146,05 \text{ kJ}}{0,5 \text{ mol O}_2} = \mathbf{-1781,8 \text{ kJ}}$$

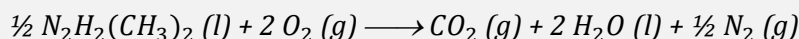
5.52. La dimetilhidracina, $N_2H_2(CH_3)_2$, se utiliza como combustible de cohetes. Cuando reacciona con oxígeno la ecuación termoquímica de la reacción es:



a) Calcula ΔH para las siguientes reacciones:



b) El calor de vaporización del agua es $44,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, calcula ΔH para la reacción:



c) Los calores de formación del $CO_2 (g)$ y $H_2O (g)$ son $-393,5$ y $-241,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, respectivamente. Calcula $\Delta_f H^\circ$ del $N_2H_2(CH_3)_2 (l)$.

d) ¿Cuánto calor se desprende al quemarse en un recipiente abierto $10,0 \text{ g}$ de $N_2H_2(CH_3)_2 (l)$?

e) La temperatura de un calorímetro aumenta $1,78^\circ\text{C}$ cuando se absorben $8,55 \text{ kJ}$. Calcula la capacidad calorífica del calorímetro.

f) En el calorímetro del apartado anterior se quema dimetilhidracina a 25°C . La temperatura aumenta hasta $29,55^\circ\text{C}$. ¿Qué masa de dimetilhidracina se ha quemado?

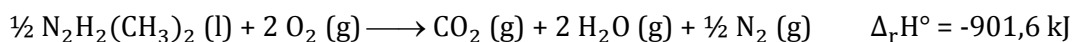
(Balears 2006)

a) La primera de las reacciones propuestas es la reacción inicial la que se ha eliminado el coeficiente fraccionario de la dimetilhidracina multiplicando por 2, por tanto, la entalpía de dicha reacción es doble de la entalpía dada:

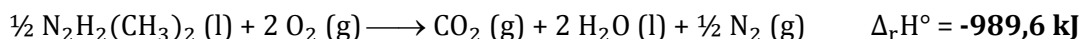
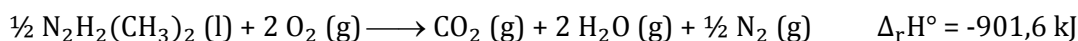
$$\Delta_r H^\circ = 2 (-901,6 \text{ kJ}) = \mathbf{-1803,2 \text{ kJ}}$$

La segunda de las reacciones propuestas es la reacción inversa a la reacción inicial, por tanto, la entalpía de dicha reacción es la $\mathbf{901,6 \text{ kJ}}$

b) Las ecuaciones termoquímicas propuestas son:



De acuerdo con la ley de Hess, estas ecuaciones termoquímicas se pueden reescribir de forma que sumadas se obtenga la reacción deseada:



c) La entalpía de reacción puede calcularse a partir de las entalpías de formación de productos y reactivos.

$$\Delta_r H^\circ = \Sigma [v_i H_i^\circ]_{\text{productos}} - \Sigma [v_i H_i^\circ]_{\text{reactivos}}$$

Para la ecuación dada:

$$-901,6 \text{ kJ} = \left[1 \text{ mol } CO_2 \frac{-393,5 \text{ kJ}}{\text{mol } CO_2} + 2 \text{ mol } H_2O \frac{-241,8 \text{ kJ}}{\text{mol } H_2O} \right] - \left[\Delta_f H^\circ_{(N_2H_2(CH_3)_2)} \right]$$

Se obtiene, $\Delta_f H^\circ_{(N_2H_2(CH_3)_2)} = \mathbf{-24,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$

No se tiene en cuenta el valor de $\Delta_f H^\circ$ del $N_2 (g)$ ya que por convenio este valor es nulo.

d) Relacionando la masa de dimetilhidracina y la entalpía de reacción:

$$10 \text{ g N}_2\text{H}_2(\text{CH}_3)_2 \frac{1 \text{ mol N}_2\text{H}_2(\text{CH}_3)_2}{58 \text{ g N}_2\text{H}_2(\text{CH}_3)_2} \frac{-1803,2 \text{ kJ}}{1 \text{ mol N}_2\text{H}_2(\text{CH}_3)_2} = \mathbf{-310,9 \text{ kJ}}$$

e) Considerando que el proceso tiene lugar en un sistema aislado en el que no entra ni sale calor, $Q_{\text{sistema}} = 0$, luego:

$$Q_{\text{sistema}} = Q_{\text{cal}} + Q = 0 \longrightarrow \begin{cases} Q_{\text{cal}} = \text{calor absorbido por el calorímetro} \\ Q = \text{calor suministrado} \end{cases}$$

donde:

$$Q_{\text{cal}} = k_{\text{cal}} \cdot \Delta T = k_{\text{cal}} \cdot 1,78 \text{ K}$$

$$k_{\text{cal}} \cdot 1,78 \text{ K} + (-8,55 \text{ kJ}) = 0 \longrightarrow k_{\text{cal}} = \mathbf{4,8 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1}}$$

e) Considerando el calorímetro un sistema aislado, se cumple que:

$$Q_{\text{sistema}} = Q_{\text{cal}} + Q_{\text{c}} = 0 \longrightarrow \begin{cases} Q_{\text{cal}} = \text{calor absorbido por el calorímetro} \\ Q_{\text{c}} = \text{calor desprendido en la combustión} \end{cases}$$

Sustituyendo

$$4,8 \frac{\text{kJ}}{\text{K}} (29,55 - 25) \text{ K} + m \text{ g N}_2\text{H}_2(\text{CH}_3)_2 \frac{1 \text{ mol N}_2\text{H}_2(\text{CH}_3)_2}{58 \text{ g N}_2\text{H}_2(\text{CH}_3)_2} \frac{-1803,2 \text{ kJ}}{1 \text{ mol N}_2\text{H}_2(\text{CH}_3)_2} = 0$$

Se obtiene, $m = \mathbf{0,7 \text{ g N}_2\text{H}_2(\text{CH}_3)_2}$

5.53. El ácido acético se obtiene industrialmente por reacción del metanol (CH_3OH) con monóxido de carbono.

a) Escribe y ajusta la reacción anterior.

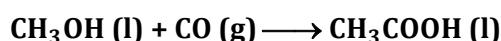
b) Indica si la reacción es exotérmica o endotérmica.

c) Calcula la cantidad de energía intercambiada al hacer reaccionar 50 kg de metanol de riqueza 87% con 30 kg monóxido de carbono de riqueza 70%. El rendimiento de la reacción es del 80%.

(Datos. $\Delta_f H^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$: metanol = -238; ácido acético = -485; monóxido de carbono = -110)

(Asturias 2006)

a) La ecuación química correspondiente a la reacción entre CH_3OH y CO es:



b) La variación de entalpía asociada al proceso puede calcularse a partir de la expresión:

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ &= \Sigma [v_i H_i^\circ]_{\text{productos}} - \Sigma [v_i H_i^\circ]_{\text{reactivos}} \\ &= \left[1 \text{ mol CH}_3\text{COOH} \frac{-485 \text{ kJ}}{\text{mol CH}_3\text{COOH}} \right] - \left[1 \text{ mol CH}_3\text{OH} \frac{-238 \text{ kJ}}{\text{mol CH}_3\text{OH}} + 1 \text{ mol CO} \frac{-110 \text{ kJ}}{\text{mol CO}} \right] \end{aligned}$$

Se obtiene, $\Delta_r H^\circ = \mathbf{-137 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$.

De acuerdo con el signo negativo de la entalpía se trata de un **proceso exotérmico en el que se libera calor**.

c) Al existir cantidades de los dos reactivos, es necesario determinar previamente cuál de ellos es el reactivo limitante. El número de moles de cada reactivo es:

$$50 \cdot 10^3 \text{ g CH}_3\text{OH} \frac{87\%}{100 \text{ g CH}_3\text{OH} \frac{87\%}{100 \text{ g CH}_3\text{OH}}} \frac{1 \text{ mol CH}_3\text{OH}}{32 \text{ g CH}_3\text{OH}} = 1359,4 \text{ mol CH}_3\text{OH}$$

$$30 \cdot 10^3 \text{ g CO } 70\% \frac{70 \text{ g CO}}{100 \text{ g CO } 70\%} \frac{1 \text{ mol CO}}{28 \text{ g CO}} = 750 \text{ mol CO}$$

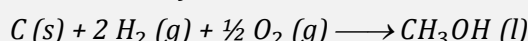
La relación molar es:

$$\frac{1359,4 \text{ mol CH}_3\text{OH}}{750 \text{ mol CO}} = 1,8$$

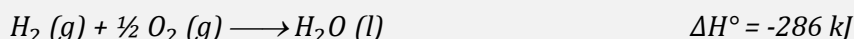
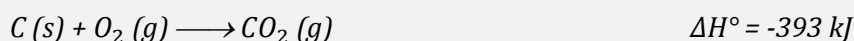
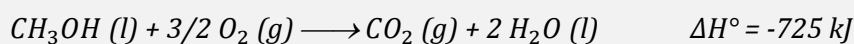
Como la relación molar es mayor que 1 quiere decir que sobra CH_3OH , por lo que **CO es el reactivo limitante** que determina la cantidad de CH_3COOH formado y el calor desprendido en la reacción con un rendimiento del 80%:

$$750 \text{ mol CO} \frac{1 \text{ mol CH}_3\text{COOH}}{1 \text{ mol CO}} \frac{80 \text{ mol CH}_3\text{COOH (real)}}{100 \text{ mol CH}_3\text{COOH (teo)}} \frac{-137 \text{ kJ}}{1 \text{ mol CO}} = -8,22 \cdot 10^4 \text{ kJ}$$

5.54. La reacción de formación del metanol es:



A partir de las ecuaciones químicas siguientes:



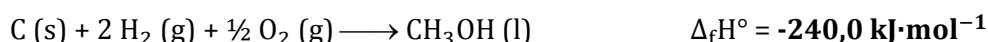
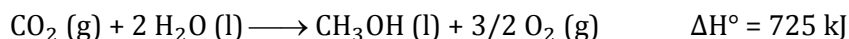
a) El calor molar de formación del metanol.

b) La masa de hielo, a 0°C , que puede fundirse con la combustión de 1 litro de metanol (densidad = $0,792 \text{ g mL}^{-1}$).

(Datos. Masa molar del metanol 32 g mol^{-1} ; calor latente de fusión del hielo = $334 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$)

(Córdoba 2006)

a) De acuerdo con la ley de Hess, estas ecuaciones termoquímicas se pueden reescribir de forma que sumadas se obtenga la reacción deseada:



b) Considerando que el proceso tiene lugar en un sistema aislado en el que no entra ni sale calor, $Q_{\text{sistema}} = 0$, luego:

$$Q_{\text{sistema}} = Q_{\text{fus}} + Q_{\text{c}} = 0 \longrightarrow \begin{cases} Q_{\text{fus}} = \text{calor absorbido por el hielo para fundirse} \\ Q_{\text{c}} = \text{calor desprendido en la combustión} \end{cases}$$

donde:

$$Q_{\text{fus}} = m_{\text{hielo}} \cdot \Delta_{\text{fus}} H^\circ$$

$$Q_{\text{c}} = m_{\text{CH}_3\text{OH}} \cdot \Delta_{\text{c}} H^\circ$$

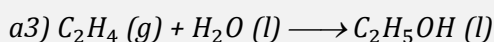
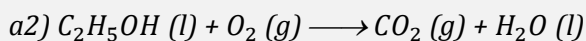
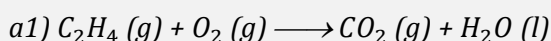
Sustituyendo:

$$m_{\text{hielo}} \frac{334 \text{ kJ}}{\text{kg}} + 10^3 \text{ mL CH}_3\text{OH} \frac{0,792 \text{ g CH}_3\text{OH}}{1 \text{ mL CH}_3\text{OH}} \frac{1 \text{ mol CH}_3\text{OH}}{32 \text{ g CH}_3\text{OH}} \frac{-725 \text{ kJ}}{1 \text{ mol CH}_3\text{OH}} = 0$$

Se obtiene, $m_{\text{hielo}} = 53,7 \text{ kg}$

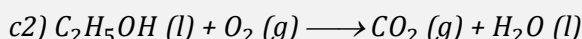
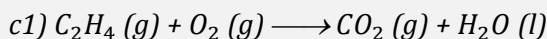
5.55. Al quemar 1 g de eteno gas ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$) y 1 g de etanol líquido ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) para formar CO_2 (g) y H_2O (l) se desprenden 50,42 y 29,73 kJ, respectivamente. Las entalpías de formación del CO_2 (g) y del H_2O (l) son -393,84 y -286,01 kJ, respectivamente. Calcula:

a) La entalpía de las reacciones no ajustadas:



b) Las entalpías de formación del eteno y el etanol.

c) La variación de energía interna a 320°C de las reacciones, no ajustadas:



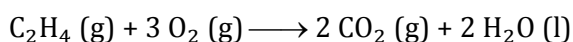
d) Utilizando los datos de energías de enlace de la tabla, calcula la entalpía de la primera reacción, y compárala con el valor obtenido en el apartado a1. Comenta las diferencias y justifícalas.

Datos. Enlace:	C=C	C-H	C=O	O-H	O=O
Energía (kJ)	651,58	414,57	745,39	460,64	494,14

Constante $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

(C. Valenciana 2006) (C. Valenciana 2008)

a1) La ecuación química ajustada correspondiente a la combustión del eteno es:



La entalpía de combustión del eteno es:

$$\frac{-50,42 \text{ kJ}}{\text{g C}_2\text{H}_4} \frac{28 \text{ g C}_2\text{H}_4}{1 \text{ mol C}_2\text{H}_4} = \mathbf{-1411,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$$

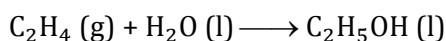
a2) La ecuación química ajustada correspondiente a la combustión del etanol es:



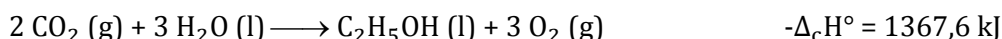
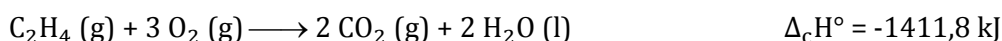
La entalpía de combustión del etanol es:

$$\frac{-29,73 \text{ kJ}}{\text{g C}_2\text{H}_5\text{OH}} \frac{46 \text{ g C}_2\text{H}_5\text{OH}}{1 \text{ mol C}_2\text{H}_5\text{OH}} = \mathbf{-1367,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$$

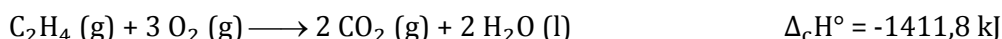
a3) La ecuación química ajustada correspondiente a la hidratación del eteno es:



De acuerdo con la ley de Hess, las ecuaciones termoquímicas correspondientes a los apartados a1) y a2) se pueden reescribir como:



b) La ecuación termoquímica ajustada correspondiente a la combustión del eteno es:



La entalpía de la reacción puede calcularse a partir de las entalpías de formación de productos y reactivos:

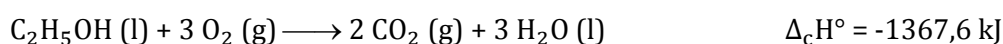
$$\Delta_r H^\circ = \sum [v_i H_i^\circ]_{\text{productos}} - \sum [v_i H_i^\circ]_{\text{reactivos}}$$

Para la ecuación citada:

$$1 \text{ mol C}_2\text{H}_4 \frac{-1411,8 \text{ kJ}}{\text{mol C}_2\text{H}_4} = \left[2 \text{ mol H}_2\text{O} \frac{-286,01 \text{ kJ}}{\text{mol H}_2\text{O}} + 2 \text{ mol CO}_2 \frac{-393,84 \text{ kJ}}{\text{mol CO}_2} \right] - \Delta_f H^\circ_{(\text{C}_2\text{H}_4)}$$

Se obtiene, $\Delta_f H^\circ_{(\text{C}_2\text{H}_4)} = \mathbf{52,1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$.

▪ La ecuación termoquímica ajustada correspondiente a la combustión del etanol es:



Procediendo de igual forma que con el eteno:

$$1 \text{ mol C}_2\text{H}_5\text{OH} \frac{-1367,6 \text{ kJ}}{\text{mol C}_2\text{H}_5\text{OH}} = \left[3 \text{ mol H}_2\text{O} \frac{-286,01 \text{ kJ}}{\text{mol H}_2\text{O}} + 2 \text{ mol CO}_2 \frac{-393,84 \text{ kJ}}{\text{mol CO}_2} \right] - \Delta_f H^\circ_{(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})}$$

Se obtiene, $\Delta_f H^\circ_{(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})} = \mathbf{-278,1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$.

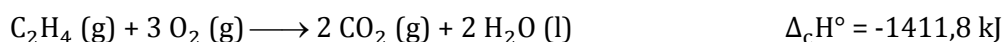
En ambas reacciones no se tiene en cuenta el valor de $\Delta_f H^\circ$ del O_2 (g) ya que por convenio este valor es nulo.

c) La variación de energía interna de una reacción se calcula por medio de la ecuación:

$$\Delta E = \Delta H - \Delta nRT$$

donde, Δn = moles de gas en productos – moles de gas en reactivos

c1) La ecuación termoquímica ajustada correspondiente a la combustión del eteno es:

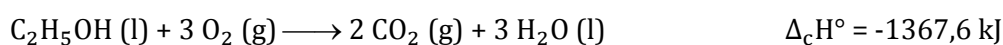


Sustituyendo en la ecuación que permite calcular ΔE :

$$\Delta nRT = (2 - 4) 8,3 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kJ}}{\text{mol}\cdot\text{K}} (320+273) \text{ K} = -9,8 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$\Delta E = (-1411,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}) - (-9,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}) = \mathbf{-1401,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$$

c2) La ecuación termoquímica ajustada correspondiente a la combustión del etanol es:

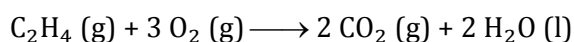


Procediendo de igual forma que con el eteno:

$$\Delta nRT = (2 - 3) 8,3 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kJ}}{\text{mol}\cdot\text{K}} (320+273) \text{ K} = -4,9 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$\Delta E = (-1367,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}) - (-4,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}) = \mathbf{-1362,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$$

d) La ecuación química ajustada correspondiente al apartado a1), la combustión del eteno, es:



La entalpía de una reacción se puede calcular (de forma aproximada) a partir de las energías de enlaces de las sustancias que intervienen en la reacción:

$$\Delta_r H^\circ = \sum [v_i H_i^\circ]_{\text{enlaces formados}} - \sum [v_i H_i^\circ]_{\text{enlaces rotos}}$$

Los enlaces formados en los productos y los rotos en los reactivos son:

$$\Delta_c H^\circ = (4 \cdot E_{C=O} + 4 \cdot E_{O-H}) - (E_{C=C} + 4 \cdot E_{C-H} + 3 \cdot E_{O=O})$$

Sustituyendo en la ecuación de la entalpía y teniendo en cuenta que las energías de enlace se consideran negativas ya que la formación de un enlace es un proceso exotérmico:

$$\Delta_c H^\circ = \left[4 \text{ mol C=O} \frac{-745,39 \text{ kJ}}{\text{mol C=O}} + 4 \text{ mol O-H} \frac{-460,64 \text{ kJ}}{\text{mol O-H}} \right] - \left[1 \text{ mol C=C} \frac{-651,58 \text{ kJ}}{\text{mol C=C}} + 4 \text{ mol C-H} \frac{-414,57 \text{ kJ}}{\text{mol C-H}} + 3 \text{ mol O=O} \frac{-494,14 \text{ kJ}}{\text{mol O=O}} \right]$$

Se obtiene, $\Delta_c H^\circ = -1031,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

El valor obtenido a partir de las energías de enlace es inferior al que se obtiene a partir de las entalpías de formación, $-1411,8 \text{ kJ}$. Esto es debido a que los valores de las energías de enlace utilizados son valores promedio y no los vaores experimentales que se obtienen cuando se mide la entalpía de combustión con una bomba calorimétrica.

El problema propuesto en 2008 es el mismo sólo que con las entalpías expresadas en $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ y la energía interna calculada a 298 K. Las soluciones son:

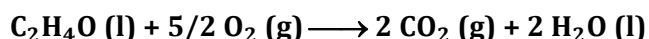
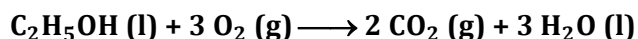
- | | |
|--|---|
| a1) $\Delta_c H^\circ_{(C_2H_4)} = -337,12 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ | a2) $\Delta_c H^\circ_{(C_2H_5OH)} = -326,6 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ |
| a3) $\Delta_r H^\circ = -10,52 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ | b1) $\Delta_f H^\circ_{(C_2H_4)} = 12,42 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ |
| b2) $\Delta_f H^\circ_{(C_2H_5OH)} = -66,4 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ | c1) $\Delta_c E^\circ_{(C_2H_4)} = -335,94 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ |
| c2) $\Delta_c E^\circ_{(C_2H_5OH)} = -326 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ | d) $\Delta_r H^\circ = -255 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$. |

5.56. Las entalpías de combustión del etanol y del etanal son, respectivamente $-327,6$ y $-279,0 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$.

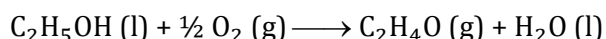
- a) Escribe las reacciones de combustión del etanol y del etanal ajustadas.
 b) Calcular la variación de entalpía de la reacción de oxidación del etanol líquido en exceso de oxígeno para dar etanal y agua, ambos compuestos en estado líquido.
 c) ¿Cuál de las dos sustancias producirá más calor en el proceso de combustión?

(Canarias 2007)

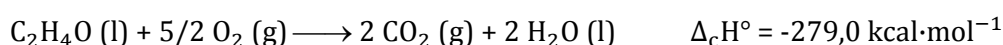
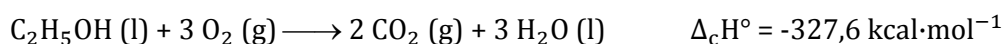
a) Las ecuaciones químicas ajustadas correspondientes a la combustión del etanol y etanal son:



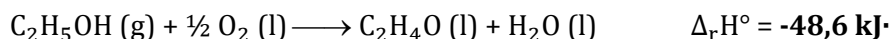
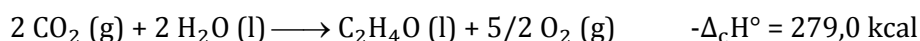
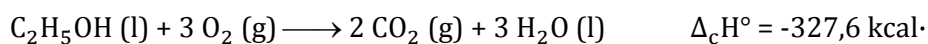
b) La ecuación química ajustada correspondiente a la oxidación del etanol es:



Las ecuaciones termoquímicas correspondientes a las combustiones del etanol y etanal son, respectivamente:



De acuerdo con la ley de Hess, las ecuaciones termoquímicas anteriores se pueden reescribir como:



c) Según se observa con las entalpías de combustión, el **etanol desprende, por mol, más calor que el etanal.**

5.57. Indica, razonando la respuesta, como varía la entropía (aumenta o disminuye) en los siguientes procesos:

a) Congelación del agua.

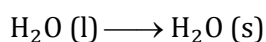
b) Demolición de un edificio.

c) Condensación de amoníaco gaseoso.

d) Separación de los componentes de una mezcla.

(Canarias 2007)

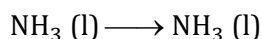
a) La congelación del agua:



es un cambio de estado que conlleva una **disminución** de la entropía ya que se pasa de un estado líquido con mayor grado de desorden a estado sólido más ordenado.

b) La demolición de un edificio conlleva un aumento del desorden ya que se pasa de una estructura ordenada (paredes, tabiques, etc.) a una estructura menos ordenada (escombros). Por lo tanto la entropía **aumenta**.

c) La condensación del amoníaco:

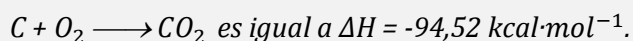


es un cambio de estado que conlleva una **disminución** de la entropía ya que se pasa de un estado gaseoso con mayor grado de desorden a estado líquido más ordenado.

d) La separación de los componentes de una mezcla conlleva una disminución del desorden en el sistema ya que separar los componentes implicar ordenarlos, por lo tanto la entropía **disminuye**.

5.58. El calor de reacción correspondiente a la descomposición térmica del carbonato de calcio es $-42,49 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, siendo los productos de reacción que se obtienen óxido de calcio y dióxido de carbono. Calcule:

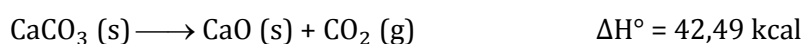
a) El consumo de carbón mineral que hay que añadir a un horno de calefacción para obtener una tonelada de óxido de calcio, suponiendo que el rendimiento térmico del horno sea del 70%. Se sabe que la entalpía de la reacción:



b) El volumen de CO_2 que se desprenden en este proceso en condiciones normales.

(Cádiz 2007)

a) La ecuación termoquímica correspondiente a la descomposición térmica del CaCO_3 es:



El calor necesario para obtener una tonelada de CaO es:

$$10^6 \text{ g CaO} \frac{1 \text{ mol CaO}}{56 \text{ g CaO}} \frac{42,49 \text{ kcal}}{1 \text{ mol CaO}} = 7,6 \cdot 10^5 \text{ kcal}$$

Como el rendimiento térmico del horno es del 70%:

$$7,6 \cdot 10^5 \text{ kcal} \frac{100 \text{ kcal (teórico)}}{70 \text{ kcal (real)}} = 1,09 \cdot 10^6 \text{ kcal}$$

Relacionando este calor con el que se desprende en la combustión del carbono:

$$1,09 \cdot 10^6 \text{ kcal} \frac{1 \text{ mol C}}{94,52 \text{ kcal}} = 1,15 \cdot 10^4 \text{ mol C}$$

Suponiendo que el carbón contiene 100% de C, la masa correspondiente es:

$$1,15 \cdot 10^4 \text{ mol C} \frac{12 \text{ g C}}{1 \text{ mol C}} = \mathbf{1,38 \cdot 10^5 \text{ g C}}$$

b) Suponiendo comportamiento ideal, el volumen ocupado por el CO₂ desprendido es:

$$1,15 \cdot 10^4 \text{ mol C} \frac{1 \text{ mol CO}_2}{1 \text{ mol C}} \frac{22,4 \text{ L CO}_2}{1 \text{ mol CO}_2} = \mathbf{2,58 \cdot 10^5 \text{ L CO}_2}$$

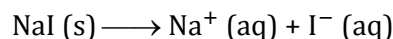
5.59. Cuando el yoduro de sodio, NaI, se disuelve en agua, la mezcla se enfría espontáneamente. Contesta de forma razonada a las siguientes cuestiones:

a) Cual será el signo de la variación de entalpía (ΔH).

b) ¿Qué magnitud es mayor ΔH o $T\Delta S$?

(Canarias 2007)

a) Al disolver el NaI en agua:



se produce una disminución espontánea de la temperatura. Esto nos indica que en el proceso de disolución se absorbe calor, por lo tanto se trata de un proceso **endotérmico**, es decir, $\Delta H > 0$.

b) Como se trata de un proceso espontáneo la variación de energía libre de Gibbs es $\Delta G < 0$. El proceso de disolución por su parte implica un mayor aumento del desorden ya que se produce se pasa de un estado sólido más ordenado a una disolución acuosa menos ordenada, por lo que se produce un aumento de la entropía, $\Delta S > 0$ y si se tiene en cuenta que el proceso es endotérmico, $\Delta H > 0$, para que cumpla que $\Delta G < 0$, y de acuerdo con la expresión:

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$$

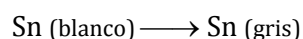
tiene que cumplirse que $|\Delta H| > |T \cdot \Delta S|$

5.60. Los tubos de estaño de los órganos de las iglesias muy frías sufren la llamada "peste del estaño", donde el estaño metálico (estaño blanco) se transforma en estaño gris (forma no metálica de aspecto pulverulento). A partir de los siguientes datos determina por debajo de qué temperatura se produce la peste del estaño:

	$\Delta_f H^\circ \text{ (kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\text{)}$	$S^\circ \text{ (J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\text{)}$
Sn (blanco)	0,00	51,55
Sn (gris)	-2,09	44,14

(Canarias 2008)

Se trata de determinar la temperatura de equilibrio del proceso:



- En primer lugar se debe determinar la entalpía de reacción, que puede calcularse a partir de las entalpías de formación de los reactivos y productos:

$$\Delta_r H^\circ = \sum [v_i H_i^\circ]_{\text{productos}} - \sum [v_i H_i^\circ]_{\text{reactivos}}$$

Para la ecuación citada:

$$\Delta_r H^\circ = \left[1 \text{ mol Sn (gris)} \frac{-2,09 \text{ kJ}}{\text{mol Sn (gris)}} \right] - \left[1 \text{ mol Sn (blanco)} \frac{0 \text{ kJ}}{\text{mol Sn (blanco)}} \right] = -2,09 \text{ kJ}$$

- Seguidamente, se debe determinar la variación de entropía de la reacción, que puede calcularse a partir de las entropías molares de los reactivos y productos:

$$\Delta_r S^\circ = \sum [v_i S_i^\circ]_{\text{productos}} - \sum [v_i S_i^\circ]_{\text{reactivos}}$$

$$\Delta_r S^\circ = \left[1 \text{ mol Sn (gris)} \frac{44,14 \text{ J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \right] - \left[1 \text{ mol Sn (blanco)} \frac{51,55 \text{ J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \right] = -7,41 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

- La variación de energía libre de *Gibbs* de una reacción se puede calcular por medio de la expresión:

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$$

Cuando se alcanza el equilibrio se cumple que $\Delta_r G^\circ = 0$, lo que permite calcular la temperatura a la que se alcanza este. Sustituyendo los valores calculados:

$$T = \frac{\Delta_r H^\circ}{\Delta_r S^\circ} = \frac{-2,09 \text{ kJ}}{-7,41 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}} \frac{10^3 \text{ J}}{1 \text{ kJ}} = \mathbf{282 \text{ K}}$$

Se obtiene, $T = 282 \text{ K}$ ($8,9^\circ\text{C}$), temperatura por debajo de la cual se produce la “peste del estaño”, el Sn (blanco) se transforma espontáneamente en Sn (gris).

5.61. Calcula el calor de formación del amoníaco si se sabe que la reacción entre el hidrógeno y el nitrógeno para dar este compuesto es exotérmica y que el calor desprendido en la reacción de obtención de un litro de amoníaco a 25°C y 1 atmósfera, aumenta $1,3^\circ\text{C}$ la temperatura de $0,5 \text{ kg}$ de agua.

(Dato. Calor específico del agua = $4,180 \text{ J g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

(Balears 2008)

Considerando que el proceso tiene lugar en un sistema aislado en el que no entra ni sale calor, $Q_{\text{sistema}} = 0$, luego:

$$Q_{\text{sistema}} = Q_{\text{H}_2\text{O}} + Q_{\text{NH}_3} = 0 \longrightarrow \begin{cases} Q_{\text{H}_2\text{O}} = \text{calor absorbido por el agua} \\ Q_{\text{NH}_3} = \text{calor desprendido en la reacción} \end{cases}$$

donde:

$$Q_{\text{H}_2\text{O}} = m C \Delta T$$

Sustituyendo:

$$\left[500 \text{ g H}_2\text{O} \cdot 4,180 \frac{\text{J}}{\text{g} \cdot \text{K}} 1,3 \text{ K} \right] + Q_{\text{NH}_3} = 0 \longrightarrow Q_{\text{NH}_3} = -2717 \text{ J}$$

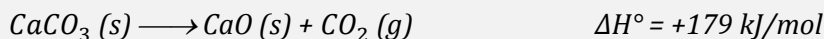
Considerando comportamiento ideal, el número de moles de gas es:

$$n = \frac{1 \text{ atm} \cdot 1 \text{ L}}{(0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) (25+273) \text{ K}} = 4,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol NH}_3$$

Relacionando el calor desprendido con el número de moles de NH_3 :

$$\frac{-2717 \text{ J}}{4,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol NH}_3} \frac{1 \text{ kJ}}{10^3 \text{ J}} = \mathbf{-66,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

5.62. En un horno se descompone carbonato de calcio según:



Se utiliza como combustible propano (C_3H_8), cuya entalpía de combustión es $\Delta H^\circ = -2219,8 \text{ kJ/mol}$

a) ¿Qué masa de propano se debe quemar para descomponer 100 kg de carbonato de calcio, si sólo se aprovecha el 40% del calor desprendido?

b) Calcula el volumen de aire, a 25°C y 1 atm, necesario para la combustión del propano utilizado.

c) Calcula los kg de CO_2 emitidos a la atmósfera en todo el proceso.

(Datos. Constante $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; el aire tiene un 21% en volumen de oxígeno)

(Murcia 2008)

a) El número de moles de CaCO_3 a descomponer es:

$$100 \text{ kg CaCO}_3 \frac{10^3 \text{ g CaCO}_3}{1 \text{ kg CaCO}_3} \frac{1 \text{ mol CaCO}_3}{100 \text{ g CaCO}_3} = 10^3 \text{ mol CaCO}_3$$

La energía necesaria para descomponer el CaCO_3 es:

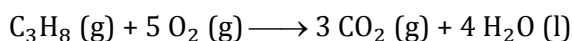
$$10^3 \text{ mol CaCO}_3 \frac{179 \text{ kJ}}{1 \text{ mol CaCO}_3} = 1,79 \cdot 10^5 \text{ kJ}$$

La masa de C_3H_8 necesaria para suministrar esa energía con un rendimiento del 40% es:

$$x \text{ mol C}_3\text{H}_8 \frac{2219,8 \text{ kJ}}{1 \text{ mol C}_3\text{H}_8} \frac{40 \text{ kJ (útil)}}{100 \text{ kJ (teórico)}} = 1,79 \cdot 10^5 \text{ kJ} \longrightarrow x = 201,6 \text{ mol C}_3\text{H}_8$$

$$201,6 \text{ mol C}_3\text{H}_8 \frac{44 \text{ g C}_3\text{H}_8}{1 \text{ mol C}_3\text{H}_8} \frac{1 \text{ kg C}_3\text{H}_8}{10^3 \text{ g C}_3\text{H}_8} = \mathbf{8,87 \text{ kg C}_3\text{H}_8}$$

b) La ecuación química correspondiente a la combustión del C_3H_8 es:



Relacionando C_3H_8 con O_2 :

$$201,6 \text{ mol C}_3\text{H}_8 \frac{5 \text{ mol O}_2}{1 \text{ mol C}_3\text{H}_8} = 1008 \text{ mol O}_2$$

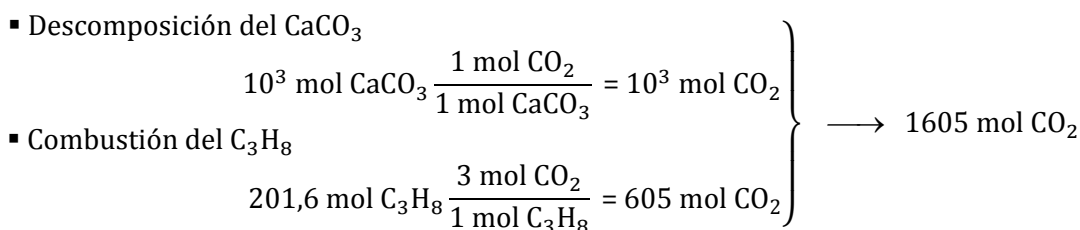
Considerando comportamiento ideal, el volumen ocupado por el gas es:

$$V = \frac{1008 \text{ mol} (0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) (25+273) \text{ K}}{1 \text{ atm}} = 2,46 \cdot 10^4 \text{ L O}_2$$

El volumen de aire correspondiente es:

$$2,46 \cdot 10^4 \text{ L O}_2 \frac{100 \text{ L aire}}{21 \text{ L O}_2} = \mathbf{1,18 \cdot 10^5 \text{ L aire}}$$

c) El CO₂ emitido a la atmósfera es el correspondiente a las reacciones:



La masa de CO₂ es:

$$1605 \text{ mol CO}_2 \frac{44 \text{ g CO}_2}{1 \text{ mol CO}_2} \frac{1 \text{ kg CO}_2}{10^3 \text{ g CO}_2} = \mathbf{70,6 \text{ kg CO}_2}$$

5.63. Durante la década de 1940, y debido a la escasez de gasolina, se utilizó como combustible para automóviles el monóxido de carbono obtenido a partir del carbón en los "gasógenos". Sabiendo que la combustión del CO (g) para dar CO₂ (g) tiene una variación de entalpía de -238 kJ·mol⁻¹ a 25°C:

a) Calcula la entalpía de formación del monóxido de carbono.

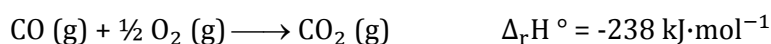
b) ¿Qué cantidad de calor se podría obtener al quemar 100 m³ de CO medidos a 25°C y 750 mmHg?

c) ¿Qué volumen ocuparía el O₂ necesario para la combustión del CO del apartado anterior, medido en las mismas condiciones de presión y temperatura?

(Datos. Constante R = 0,082 atm·L·mol⁻¹·K⁻¹; Δ_fH° CO₂ (g) = -393,5 kJ·mol⁻¹)

(Cádiz 2008)

a) La ecuación química correspondiente a la formación del "gasógeno" es:



La entalpía de reacción, que puede calcularse a partir de las entalpías de formación de los reactivos y productos:

$$\Delta_r H^\circ = \Sigma [v_i H_i^\circ]_{\text{productos}} - \Sigma [v_i H_i^\circ]_{\text{reactivos}}$$

$$1 \text{ mol CO} \frac{-238 \text{ kJ}}{\text{mol CO}} = \left[1 \text{ mol CO}_2 \frac{-393,5 \text{ kJ}}{\text{mol CO}_2} \right] - \Delta_f H^\circ_{\text{(CO)}} \longrightarrow \Delta_f H^\circ_{\text{(CO)}} = \mathbf{-110,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$$

b) Suponiendo comportamiento ideal, el volumen ocupado por el gas es:

$$n = \frac{750 \text{ mmHg} \cdot 100 \text{ m}^3}{(0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}) (25+273) \text{ K}} \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mmHg}} \frac{10^3 \text{ L}}{1 \text{ m}^3} = 4038 \text{ mol CO}$$

La cantidad de calor que se desprende cuando se quema el CO es:

$$4038 \text{ mol CO} \frac{-238 \text{ kJ}}{1 \text{ mol CO}} = \mathbf{-7,6\cdot 10^5 \text{ kJ}}$$

c) Relacionando CO y O₂:

$$4038 \text{ mol CO} \frac{0,5 \text{ mol O}_2}{1 \text{ mol CO}} = 2019 \text{ mol O}_2$$

El volumen ocupado por esta cantidad de gas es:

$$V = \frac{2019 \text{ mol} (0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}) (25+273) \text{ K}}{750 \text{ mmHg}} \frac{760 \text{ mmHg}}{1 \text{ atm}} \frac{1 \text{ m}^3}{10^3 \text{ L}} = \mathbf{50 \text{ m}^3 \text{ O}_2}$$

5.64. La combustión de 12,40 g de metano, llevada a cabo a presión constante, desprende 689,5 kJ, referidos a la temperatura de 25°C. Teniendo en cuenta que a esta temperatura el agua producida está en estado líquido, determine:

a) La entalpía estándar de combustión del metano.

b) La energía de Gibbs correspondiente a la combustión del metano a 25°C.

c) La entalpía de formación del metano a 25°C.

Datos.

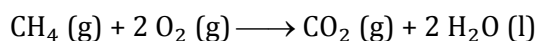
Sustancia	CH ₄ (g)	O ₂ (g)	CO ₂ (g)	H ₂ O (l)
$\Delta_f H^\circ$ (kJ·mol ⁻¹)			-393,5	-285,8
S° (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	186,3	205,1	213,7	69,9

(Córdoba 2008)

a) La entalpía de combustión del metano es:

$$\frac{-689,5 \text{ kJ}}{12,40 \text{ g CH}_4} \cdot \frac{16 \text{ g CH}_4}{1 \text{ mol CH}_4} = \mathbf{-889,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$$

b) La ecuación química ajustada correspondiente a la combustión del metano es:



La variación de entropía de la reacción, que puede calcularse a partir de las entropías molares de los reactivos y productos:

$$\begin{aligned} \Delta_r S^\circ &= \Sigma [v_i S_i^\circ]_{\text{productos}} - \Sigma [v_i S_i^\circ]_{\text{reactivos}} \\ &= \left[2 \text{ mol H}_2\text{O} \frac{69,9 \text{ J}}{\text{mol}\cdot\text{K}} + 1 \text{ mol CO}_2 \frac{213,7 \text{ J}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \right] - \left[1 \text{ mol CH}_4 \frac{186,3 \text{ J}}{\text{mol}\cdot\text{K}} + 2 \text{ mol O}_2 \frac{205,1 \text{ J}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \right] \end{aligned}$$

Se obtiene, $\Delta_r S^\circ = -243 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

La variación de energía libre de Gibbs se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$$

Sustituyendo:

$$\Delta_r G^\circ = \frac{-889,7 \text{ kJ}}{\text{mol}} - (25+273) \text{ K} \frac{-243 \text{ J}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \frac{1 \text{ kJ}}{10^3 \text{ J}} = \mathbf{-817,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$$

c) La entalpía de la reacción puede calcularse a partir de las entalpías de formación de productos y reactivos:

$$\Delta_r H^\circ = \Sigma [v_i H_i^\circ]_{\text{productos}} - \Sigma [v_i H_i^\circ]_{\text{reactivos}}$$

Para la ecuación citada:

$$1 \text{ mol CH}_4 \frac{-889,7 \text{ kJ}}{\text{mol CH}_4} = \left[2 \text{ mol H}_2\text{O} \frac{-285,8 \text{ kJ}}{\text{mol H}_2\text{O}} + 1 \text{ mol CO}_2 \frac{-393,5 \text{ kJ}}{\text{mol CO}_2} \right] - \Delta_f H^\circ_{(\text{CH}_4)}$$

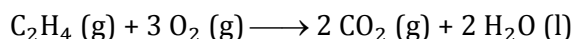
Se obtiene, $\Delta_f H^\circ_{(\text{CH}_4)} = \mathbf{-75,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$.

No se tiene en cuenta el valor de $\Delta_f H^\circ$ del O₂ (g) ya que por convenio este valor es nulo.

5.65. Uno de los plásticos más utilizados actualmente es el polietileno. El producto de partida utilizado en su fabricación es el etileno. Si los calores estándar de formación del dióxido de carbono gaseoso y del agua líquida son, respectivamente, $-94,1$ y $-63,8 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ y sabiendo que el calor de combustión del etileno gas es $-337,3 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, determine el calor estándar de formación del citado reactivo gaseoso de partida.

(Castilla y León 2008)

La entalpía de combustión del etileno puede calcularse a partir de las entalpías de formación de productos y reactivos:



$$\Delta_r H^\circ = \Sigma [v_i H_i^\circ]_{\text{productos}} - \Sigma [v_i H_i^\circ]_{\text{reactivos}}$$

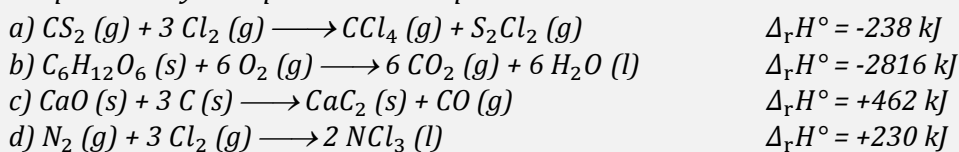
Para la ecuación citada:

$$1 \text{ mol C}_2\text{H}_4 \frac{-337,3 \text{ kcal}}{\text{mol C}_2\text{H}_4} = \left[2 \text{ mol H}_2\text{O} \frac{-63,8 \text{ kcal}}{\text{mol H}_2\text{O}} + 2 \text{ mol CO}_2 \frac{-94,1 \text{ kcal}}{\text{mol CO}_2} \right] - \Delta_f H^\circ_{(\text{C}_2\text{H}_4)}$$

Se obtiene, $\Delta_f H^\circ_{(\text{C}_2\text{H}_4)} = 21,5 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$.

No se tiene en cuenta el valor de $\Delta_f H^\circ$ del $\text{O}_2 (\text{g})$ ya que por convenio este valor es nulo.

5.66. En cuál de los procesos que se indican tiene lugar un cambio espontáneo a bajas temperaturas y no espontáneo a temperaturas altas.



(Canarias 2009)

El criterio de espontaneidad de un proceso se discute de acuerdo con el valor de ΔG . Éste se calcula mediante la expresión:

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ > 0 \longrightarrow \text{proceso no espontáneo}$$

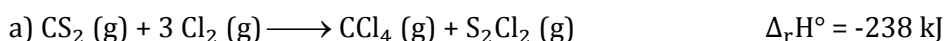
$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ < 0 \longrightarrow \text{proceso espontáneo}$$

Si $\Delta_r H^\circ < 0$ y $\Delta_r S^\circ < 0$, entonces el valor de $\Delta_r G^\circ$ depende de cuál de los términos $|\Delta_r H^\circ|$ o $|T\Delta_r S^\circ|$ sea mayor, es decir depende de cuál sea el valor de T:

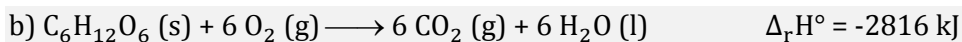
- Si T es elevada, $|\Delta_r H^\circ| < |T\Delta_r S^\circ| \rightarrow \Delta_r G^\circ > 0$ y el proceso es no espontáneo
- Si T es baja, $|\Delta_r H^\circ| > |T\Delta_r S^\circ| \rightarrow \Delta_r G^\circ < 0$ y el proceso es espontáneo

Si $\Delta_r H^\circ > 0$ y $\Delta_r S^\circ > 0$, el valor de $\Delta_r G^\circ$ depende del valor de T:

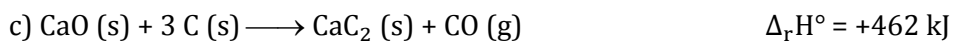
- Si T es elevada, $|\Delta_r H^\circ| > |T\Delta_r S^\circ| \rightarrow \Delta_r G^\circ < 0$ y el proceso es espontáneo
- Si T es baja, $|\Delta_r H^\circ| < |T\Delta_r S^\circ| \rightarrow \Delta_r G^\circ > 0$ y el proceso es no espontáneo.



En esta reacción, $\Delta_r S^\circ < 0$, ya que hay menos moles de gas en productos que reactivos, por tanto, de acuerdo con lo anteriormente expuesto, la **reacción es espontánea a bajas temperaturas**.



En esta reacción, $\Delta_r S^\circ > 0$, ya que hay más moles de gas y líquido en productos que reactivos, por tanto, de acuerdo con lo anteriormente expuesto, la **reacción es espontánea a cualquier temperatura**.



En esta reacción, $\Delta_r S^\circ > 0$, ya que hay más moles de gas en productos que reactivos, por tanto, de acuerdo con lo anteriormente expuesto, la **reacción es espontánea a altas temperatura**.



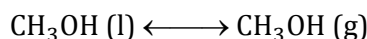
En esta reacción, $\Delta_r S^\circ < 0$, ya que hay menos moles de gas en productos que reactivos, por tanto, de acuerdo con lo anteriormente expuesto, la **reacción es no espontánea a cualquier temperatura**.

5.67. En el punto de ebullición normal de un líquido se encuentran en equilibrio el líquido y el vapor y la presión parcial del vapor es de 1 atm. La presión sobre el líquido es de 1 atm, y tanto el líquido como el vapor se encuentran en estado estándar. A partir de los datos que se aportan, estimar la temperatura de ebullición del etanol.

Compuesto	$\Delta_f H^\circ (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$S^\circ (\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$
$\text{CH}_3\text{OH} (\text{l})$	-238,64	127,00
$\text{CH}_3\text{OH} (\text{g})$	-201,20	238,00

(Canarias 2009)

El equilibrio correspondiente a la vaporización del metanol es:



La entalpía del proceso de vaporización de metanol puede calcularse a partir de las entalpías de formación de productos y reactivos:

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{vap}} H^\circ &= \Sigma [v_i H_i^\circ]_{\text{productos}} - \Sigma [v_i H_i^\circ]_{\text{reactivos}} = \\ &= 1 \text{ mol CH}_3\text{OH} (\text{g}) \frac{-201,20 \text{ kJ}}{\text{mol CH}_3\text{OH} (\text{g})} - 1 \text{ mol CH}_3\text{OH} (\text{l}) \frac{-236,64 \text{ kJ}}{\text{mol CH}_3\text{OH} (\text{l})} = 37,44 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \end{aligned}$$

La variación de entropía asociada al proceso puede calcularse a partir de la expresión:

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{vap}} S^\circ &= \Sigma [v_i S_i^\circ]_{\text{productos}} - \Sigma [v_i S_i^\circ]_{\text{reactivos}} = \\ &= 1 \text{ mol CH}_3\text{OH} (\text{g}) \frac{238 \text{ J}}{\text{K}\cdot\text{mol CH}_3\text{OH} (\text{g})} - 1 \text{ mol CH}_3\text{OH} (\text{l}) \frac{127 \text{ J}}{\text{mol CH}_3\text{OH} (\text{l})} = 111 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \end{aligned}$$

La espontaneidad de un proceso se viene determinada por su valor de $\Delta_{\text{vap}} G^\circ$, que a su vez se calcula por medio de la expresión:

$$\Delta_{\text{vap}} G^\circ = \Delta_{\text{vap}} H^\circ - T \Delta_{\text{vap}} S^\circ$$

Cuando se alcanza el equilibrio se cumple que $\Delta_{\text{vap}} G^\circ = 0$, lo permite calcular la temperatura del equilibrio líquido-vapor:

$$\Delta_{\text{vap}} H^\circ - T \Delta_{\text{vap}} S^\circ = 0$$

$$T = \frac{37,44 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{111 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}} \frac{10^3 \text{ J}}{1 \text{ kJ}} = 337,3 \text{ K} \rightarrow \mathbf{64,3^\circ\text{C}}$$

5.68. Se dispone de una habitación de dimensiones 4 m x 4 m x 3 m que se calienta usando 1 kg de propano como combustible. Calcula:

a) La entalpía de combustión del propano.

b) La variación de la composición, en moles, del aire una vez que se haya consumido todo el propano.

(Datos. $\Delta_f H^\circ$ (kJ·mol⁻¹): CO₂ (g) = -393,5; H₂O (g) = -241,8; C₃H₈ (g) = -103,9

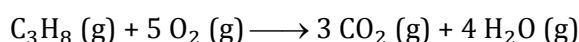
Composición volumétrica del aire: 78% N₂ y 22% O₂.

Constante R = 0,082 atm·L·mol⁻¹·K⁻¹)

Nota. Se supone que el sistema es cerrado, la presión es constante e igual a 1 atm y la temperatura es de 25°C.

(Cádiz 2009)

a) La reacción de combustión del propano es:



La entalpía de esta reacción puede calcularse a partir de las entalpías de formación de productos y reactivos.

a) La entalpía de la reacción puede calcularse a partir de las entalpías de formación de productos y reactivos:

$$\begin{aligned} \Delta_c H^\circ &= \Sigma [v_i H_i^\circ]_{\text{productos}} - \Sigma [v_i H_i^\circ]_{\text{reactivos}} = \\ &= \left[4 \text{ mol H}_2\text{O} \frac{-241,8 \text{ kJ}}{\text{mol H}_2\text{O}} + 3 \text{ mol CO}_2 \frac{-393,5 \text{ kJ}}{\text{mol CO}_2} \right] - \left[1 \text{ mol C}_3\text{H}_8 \frac{-103,9 \text{ kJ}}{\text{mol C}_3\text{H}_8} \right] = \mathbf{-2043,8 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}} \end{aligned}$$

No se tiene en cuenta el valor de $\Delta_f H^\circ$ del O₂ (g) ya que por convenio este valor es nulo.

b) La cantidad de aire contenida inicialmente en la habitación es:

$$V = (4 \text{ m} \cdot 4 \text{ m} \cdot 3 \text{ m}) = 48 \text{ m}^3$$

Considerando comportamiento ideal, el número de moles de aire es:

$$n = \frac{1 \text{ atm} \cdot 48 \text{ m}^3}{(0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) (25+273) \text{ K}} \frac{10^3 \text{ L aire}}{1 \text{ m}^3 \text{ aire}} = 1964,3 \text{ mol aire}$$

De acuerdo con la ley de Avogadro, en una mezcla gaseosa coinciden las composiciones volumétrica y molar. Las cantidades de N₂ y O₂ son respectivamente:

$$1964,3 \text{ mol aire} \frac{78 \text{ mol N}_2}{100 \text{ mol aire}} = 1532,2 \text{ mol N}_2$$

$$1964,3 \text{ mol aire} \frac{22 \text{ mol O}_2}{100 \text{ mol aire}} = 432,1 \text{ mol O}_2$$

La cantidad de O₂ consumido en la combustión de 1 kg de C₃H₈ es:

$$1 \text{ kg C}_3\text{H}_8 \frac{10^3 \text{ g C}_3\text{H}_8}{1 \text{ kg C}_3\text{H}_8} \frac{1 \text{ mol C}_3\text{H}_8}{44 \text{ g C}_3\text{H}_8} \frac{5 \text{ mol O}_2}{1 \text{ mol C}_3\text{H}_8} = 113,6 \text{ mol O}_2$$

Mientras que la cantidad de N₂ después de la combustión permanece constante, la cantidad de O₂ que queda en la habitación es:

$$432,1 \text{ mol O}_2 \text{ (inicial)} - 113,6 \text{ mol O}_2 \text{ (gastado)} = 318,5 \text{ mol O}_2 \text{ (sobrante)}$$

Las cantidades de CO_2 y H_2O formados en la combustión de 1 kg de C_3H_8 son, respectivamente:

$$1 \text{ kg C}_3\text{H}_8 \frac{10^3 \text{ g C}_3\text{H}_8}{1 \text{ kg C}_3\text{H}_8} \frac{1 \text{ mol C}_3\text{H}_8}{44 \text{ g C}_3\text{H}_8} \frac{3 \text{ mol CO}_2}{1 \text{ mol C}_3\text{H}_8} = 68,2 \text{ mol CO}_2$$

$$1 \text{ kg C}_3\text{H}_8 \frac{10^3 \text{ g C}_3\text{H}_8}{1 \text{ kg C}_3\text{H}_8} \frac{1 \text{ mol C}_3\text{H}_8}{44 \text{ g C}_3\text{H}_8} \frac{4 \text{ mol H}_2\text{O}}{1 \text{ mol C}_3\text{H}_8} = 90,9 \text{ mol H}_2\text{O}$$

El número total de moles de gas en la habitación es:

$$\left. \begin{array}{l} 1532,2 \text{ mol N}_2 \\ 318,5 \text{ mol O}_2 \\ 68,2 \text{ mol CO}_2 \\ 90,9 \text{ mol H}_2\text{O} \end{array} \right\} \longrightarrow n_t = 2009,8 \text{ mol aire húmedo}$$

La composición del aire en la habitación después de la combustión es:

$$\frac{1532,2 \text{ mol N}_2}{2009,8 \text{ mol aire}} 100 = 76,2\% \text{ N}_2 \qquad \frac{318,5 \text{ mol O}_2}{2009,8 \text{ mol aire}} 100 = 15,8\% \text{ O}_2$$

$$\frac{68,2 \text{ mol CO}_2}{2009,8 \text{ mol aire}} 100 = 3,4\% \text{ CO}_2 \qquad \frac{90,9 \text{ mol H}_2\text{O}}{2009,8 \text{ mol aire}} 100 = 4,5\% \text{ H}_2\text{O}$$

La variación que experimentan los gases iniciales es:

$$\Delta(\text{N}_2) = 78,0\% \text{ N}_2 \text{ (inicial)} - 76,2\% \text{ N}_2 \text{ (final)} = 1,8\% \text{ N}_2$$

$$\Delta(\text{O}_2) = 22,0\% \text{ O}_2 \text{ (inicial)} - 15,8\% \text{ O}_2 \text{ (final)} = 6,2\% \text{ O}_2$$

5.69. En la obtención del óxido de calcio se utiliza con cierta frecuencia el proceso siguiente:



Si se conoce que:

$$\Delta_f H^\circ (\text{Cl}_2\text{O}) = 76 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H^\circ (\text{CaCl}_2) = -794,96 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\text{Electroafinidad del O } A_1 (\text{O}/\text{O}^-) = -133,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\text{Electroafinidad del O}^- A_2 (\text{O}^{2-}/\text{O}^-) = 845,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\text{Energía de disociación del O}_2 = 498 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\text{Primera energía de ionización del Ca} = 586 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\text{Segunda energía de ionización del Ca} = 1130,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\text{Energía reticular del CaO} = -3480 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\text{Energía de sublimación del Ca} = 167,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

a) Calcule ΔH de la reacción en condiciones estándar.

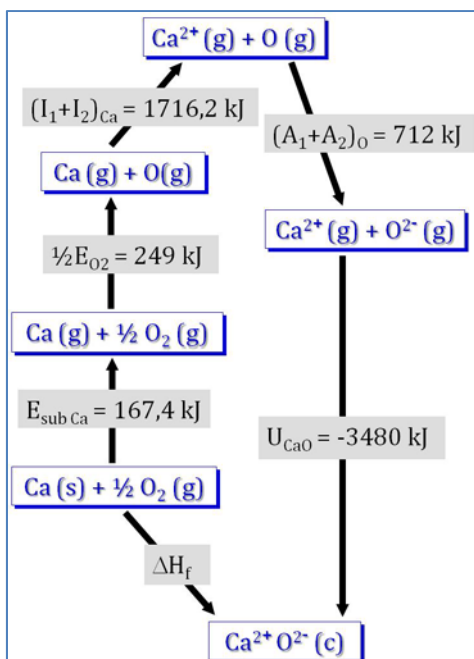
b) ¿Cuál será la ΔE (energía interna) que experimenta el proceso?

(C. Valenciana 2009)

a) La entalpía de la reacción puede calcularse a partir de las entalpías de formación de productos y reactivos:

$$\Delta_r H^\circ = \sum [v_i H_i^\circ]_{\text{productos}} - \sum [v_i H_i^\circ]_{\text{reactivos}}$$

Se desconoce la entalpía de formación del CaO y su valor puede calcularse por medio del ciclo de *Born-Haber* ya que se trata de un compuesto iónico:



De acuerdo con la ley de Hess se puede plantear:

$$\Delta_f H^\circ = \Delta_{\text{sub}} H + \frac{E_{\text{O}_2}}{2} + (I_1 + I_2)_{\text{Ca}} + (A_1 + A_2)_{\text{O}} + U_{\text{CaO}}$$

Despejando $\Delta_f H^\circ$ y sustituyendo:

$$\Delta_f H^\circ = (167,4 + 249 + 1716,2 + 712 - 3480) \text{ kJ}$$

$$\Delta_f H^\circ = -635,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Sustituyendo en la expresión de $\Delta_r H^\circ$:

$$\Delta_r H^\circ = \left[1 \text{ mol Cl}_2\text{O} \frac{76 \text{ kJ}}{\text{mol Cl}_2\text{O}} + 1 \text{ mol CaO} \frac{-635,4 \text{ kJ}}{\text{mol CaO}} \right] - \left[1 \text{ mol CaCl}_2 \frac{-794,96 \text{ kJ}}{\text{mol CaCl}_2} \right] = 235,56 \text{ kJ}$$

No se tiene en cuenta la entalpía de formación del O_2 , un elemento en su forma más estable en condiciones estándar que, por convenio, es cero.

b) La variación de energía interna se calcula por medio de la expresión:

$$\Delta E = \Delta H - RT\Delta n$$

donde, Δn = moles de gas en productos – moles de gas en reactivos

Para la ecuación citada se tiene que $\Delta n = 0$, por tanto se cumple que $\Delta E = \Delta H$.

5.70. A 25°C y 1 bar de presión (aprox. 1 atm), la entalpía de combustión del etano, $\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$, es $-1370,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ y las entalpías de formación del $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$, $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ y $\text{CO}_2(\text{g})$ son, respectivamente, 52,2; $-285,5$ y $-393,1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. A partir de estos datos, calcula:

a) La entalpía de formación del etano a 25°C .

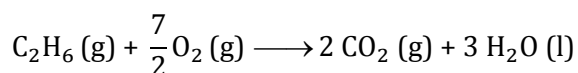
b) El calor de hidrogenación del eteno para dar etano a 25°C .

c) La variación de energía interna para la reacción anterior a 25°C .

(Dato. Constante $R = 8,3 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)

(Córdoba 2009)

a) La ecuación química correspondiente a la combustión del etano (g) es:



La entalpía de la reacción puede calcularse a partir de las entalpías de formación de productos y reactivos:

$$\Delta_r H^\circ = \Sigma [v_i H_i^\circ]_{\text{productos}} - \Sigma [v_i H_i^\circ]_{\text{reactivos}}$$

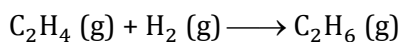
Para la ecuación citada:

$$1 \text{ mol C}_2\text{H}_6 \frac{-1558,4 \text{ kJ}}{\text{mol C}_2\text{H}_6} = \left[3 \text{ mol H}_2\text{O} \frac{-285,8 \text{ kJ}}{\text{mol H}_2\text{O}} + 2 \text{ mol CO}_2 \frac{-393,5 \text{ kJ}}{\text{mol CO}_2} \right] - \Delta_f H^\circ_{(\text{C}_2\text{H}_6)}$$

Se obtiene, $\Delta_f H^\circ_{(\text{C}_2\text{H}_6)} = -86,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

No se tiene en cuenta el valor de $\Delta_f H^\circ$ del $\text{O}_2(\text{g})$ ya que por convenio este valor es nulo.

b) Para la hidrogenación del eteno:



De acuerdo con el concepto de entalpía de la reacción:

$$\Delta_r H^\circ = \left[1 \text{ mol C}_2\text{H}_6 \frac{-86,0 \text{ kJ}}{\text{mol C}_2\text{H}_6} \right] - \left[1 \text{ mol C}_2\text{H}_4 \frac{52,2 \text{ kJ}}{\text{mol C}_2\text{H}_4} \right] = -138,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

No se tiene en cuenta el valor de $\Delta_f H^\circ$ del $\text{H}_2 (\text{g})$ ya que por convenio este valor es nulo.

c) La relación existente entre la variación de energía interna, ΔE , y la variación de entalpía constante, ΔH , viene dada por la expresión:

$$\Delta E = \Delta H - \Delta nRT$$

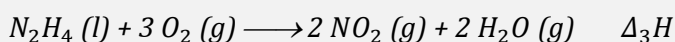
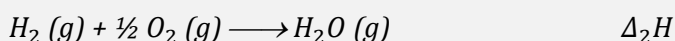
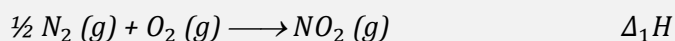
siendo, $\Delta n = \Sigma \text{coef. esteq. productos gas} - \Sigma \text{coef. esteq reactivos gas}$

$$\Delta nRT = (1 - 2) 8,3 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kJ}}{\text{mol}\cdot\text{K}} (25+273) \text{ K} = -2,5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$\Delta E = (-138,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}) - (-2,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}) = -135,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

5.71. La hidracina líquida, N_2H_4 , se utiliza como propulsor de cohetes.

a) Escribe la ecuación química para la formación de la hidracina a partir de sus elementos, y utilizando las ecuaciones químicas de combustión siguientes:



Obtén una ecuación en la cual la entalpía de formación de hidracina $\Delta_f H^\circ$ se exprese en términos de $\Delta_1 H$, $\Delta_2 H$ y $\Delta_3 H$.

b) En un cohete, la hidracina líquida reacciona con peróxido de hidrógeno líquido para producir nitrógeno y vapor de agua. Escribe la ecuación química ajustada para esta reacción.

c) Calcula la entalpía de reacción $\Delta_r H^\circ$ para la reacción escrita en el apartado (b).

d) Calcula $\Delta_r H^\circ$ para la reacción del apartado (b) a partir de las energías de disociación de enlace:

Energía de disociación de enlace (kJ/mol):

N-N	N=N	N≡N	N-H	O-O	O=O	O-H
167	418	942	386	142	494	459

e) ¿Cuál de los valores calculados de $\Delta_r H^\circ$ en los apartados c) y d) será más preciso? Justifica tu respuesta.

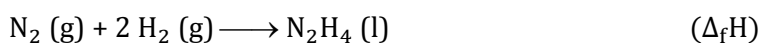
f) Calcula la temperatura máxima de los gases de la combustión si toda la energía generada en la reacción se invierte en elevar la temperatura de estos gases.

Datos.

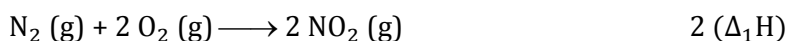
	$\text{N}_2\text{H}_4 (\text{l})$	$\text{H}_2\text{O}_2 (\text{l})$	$\text{H}_2\text{O} (\text{g})$
$\Delta_f H^\circ (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	50,6	-187,8	-241,8
Capacidades caloríficas ($\text{J mol}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$):	$\text{N}_2 (\text{g}) = 29,1; \text{H}_2\text{O} (\text{g}) = 33,6.$		

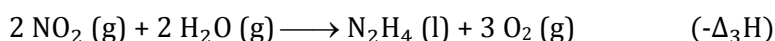
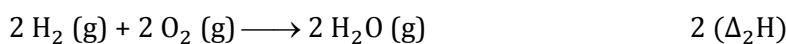
(La Rioja 2009)

a) La ecuación termoquímica correspondiente a la formación de la hidracina (l) es:



De acuerdo con la ley de Hess, las ecuaciones termoquímicas dadas se pueden reescribir de forma que proporcionen la ecuación deseada:

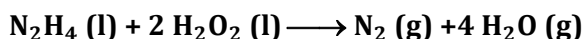




Sumando las ecuaciones anteriores se obtiene:



b) La ecuación química correspondiente a la reacción entre N_2H_4 y H_2O_2 es:



c) La entalpía de la reacción puede calcularse a partir de las entalpías de formación de productos y reactivos:

$$\Delta_r\text{H}^\circ = \Sigma[\nu_i\text{H}_i^\circ]_{\text{productos}} - \Sigma[\nu_i\text{H}_i^\circ]_{\text{reactivos}}$$

Para la ecuación citada:

$$\Delta_r\text{H}^\circ = \left[4 \text{ mol H}_2\text{O} \frac{-241,8 \text{ kJ}}{\text{mol H}_2\text{O}} \right] - \left[1 \text{ mol N}_2\text{H}_4 \frac{50,6 \text{ kJ}}{\text{mol N}_2\text{H}_4} + 2 \text{ mol H}_2\text{O}_2 \frac{-187,8 \text{ kJ}}{\text{mol H}_2\text{O}_2} \right]$$

Se obtiene, $\Delta_r\text{H}^\circ = -642,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

No se tiene en cuenta el valor de $\Delta_f\text{H}^\circ$ del $\text{N}_2 (\text{g})$ ya que por convenio este valor es nulo.

d) La entalpía de una reacción se puede calcular (de forma aproximada) a partir de las energías de enlaces de las sustancias que intervienen en la reacción:

$$\Delta_r\text{H}^\circ = \Sigma[\nu_i\text{H}_i^\circ]_{\text{enlaces formados}} - \Sigma[\nu_i\text{H}_i^\circ]_{\text{enlaces rotos}}$$

En la reacción propuesta se forman 8 moles de enlaces H-O, 1 mol de enlaces $\text{N}\equiv\text{N}$; mientras que se rompen 4 moles de enlaces H-N, 1 mol de enlaces N-N, 4 moles de enlaces H-O y 2 moles de enlaces O-O.

Considerando que la energía de enlace es energía desprendida en la formación de un mol de enlaces (negativa), la variación de entalpía asociada a la reacción es:

$$\Delta_r\text{H}^\circ = \left[1 \text{ mol N}\equiv\text{N} \frac{-942 \text{ kJ}}{\text{mol N}\equiv\text{N}} + 4 \text{ mol H-O} \frac{-459 \text{ kJ}}{\text{mol H-O}} \right] - \left[4 \text{ mol H-N} \frac{-386 \text{ kJ}}{\text{mol H-N}} + 1 \text{ mol N-N} \frac{-167 \text{ kJ}}{\text{mol N-N}} + 2 \text{ mol O-O} \frac{-142 \text{ kJ}}{\text{mol O-O}} \right] = -783 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

e) El valor de la entalpía calculado en el apartado c) es más preciso que el obtenido en el d), ya que este último se obtiene a partir de las energías de enlace que son valores promedio calculados en diferentes sustancias.

f) Si toda la energía desprendida en la reacción entre N_2H_4 y H_2O_2 se emplea en elevar la temperatura de los gases. Considerando C_p constante con la temperatura:

$$\Delta_r\text{H}^\circ = \Sigma (n \cdot C_p \cdot \Delta T)$$

$$-642,2 \text{ kJ} \frac{10^3 \text{ J}}{1 \text{ kJ}} = \left[4 \text{ mol H}_2\text{O} \frac{33,6 \text{ J}}{\text{K}\cdot\text{mol H}_2\text{O}} + 1 \text{ mol N}_2 \frac{29,1 \text{ J}}{\text{K}\cdot\text{mol N}_2} \right] \Delta T$$

Se obtiene, $\Delta T = 3928^\circ\text{C}$, por tanto la temperatura final que alcanzan los gases del cilindro es:

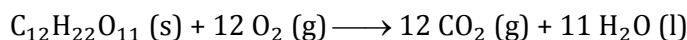
$$T_f = T_0 + \Delta T \longrightarrow T_f = 25^\circ\text{C} + 3928^\circ\text{C} = \mathbf{3953^\circ\text{C}}$$

5.72. El cuerpo humano toma la energía que necesita, entre otras formas, a partir de azúcares (proceso de combustión). Calcula la cantidad máxima de energía que aportaría al organismo de una persona la ingesta de una barra de chocolatina de 180 g, que contiene un 60% de sacarosa ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$) como único nutriente.

(Datos. $\Delta_f H^\circ (\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}) = -2221,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\Delta_f H^\circ (\text{CO}_2) = -393,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\Delta_f H^\circ (\text{H}_2\text{O}) = -285,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)

(Canarias 2010)

La ecuación química ajustada correspondiente a la combustión de la sacarosa es:



De acuerdo con el concepto de entalpía de reacción:

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ &= \sum [v_i H_i^\circ]_{\text{productos}} - \sum [v_i H_i^\circ]_{\text{reactivos}} = \\ &= \left[11 \text{ mol H}_2\text{O} \frac{-285,8 \text{ kJ}}{\text{mol H}_2\text{O}} + 12 \text{ mol CO}_2 \frac{-393,5 \text{ kJ}}{\text{mol CO}_2} \right] - \left[1 \text{ mol C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} \frac{-2221,9 \text{ kJ}}{\text{mol C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}} \right] \end{aligned}$$

Se obtiene, $\Delta_c H^\circ = -5643,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

No se tiene en cuenta el valor de $\Delta_f H^\circ$ del $\text{O}_2 (\text{g})$ ya que por convenio este valor es nulo.

Relacionando la cantidad de $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ con la entalpía de reacción se obtiene la cantidad de energía en forma calor que se obtiene:

$$180 \text{ g chocolatina} \frac{60 \text{ g C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}}{100 \text{ g chocolatina}} \frac{1 \text{ mol C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}}{342 \text{ g C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}} \frac{-5643,9 \text{ kJ}}{1 \text{ mol C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}} = \mathbf{-1782 \text{ kJ}}$$

5.73. Queremos calentar 50 mL de agua de 18°C a 23°C . Para ello sólo disponemos de un mechero que funciona con etanol. Así que vamos a la farmacia y encontramos etanol al 96% en volumen.

¿Qué volumen de etanol de 96% tendremos que quemar para conseguir nuestro objetivo?

Datos en las condiciones en las que nos encontramos:

- Cada mol de agua necesita 75,5 J para elevar su temperatura 1 K.
- El calor desprendido en la combustión de 1 mol de etanol puro en estado líquido es 1368 kJ.
- Sólo el 1% del calor de combustión se invierte en aumentar la temperatura del agua.
- El resto se pierde calentando el entorno y transformando el agua presente en el etanol de 96% en vapor de agua.
- La densidad de la disolución de etanol es 0,802 g/mL y la del agua 1,000 g/mL.

(Murcia 2010)

Considerando que el proceso tiene lugar en un sistema aislado en el que no entra ni sale calor, $Q_{\text{sistema}} = 0$, luego:

$$Q_{\text{sistema}} = Q_{\text{H}_2\text{O}} + Q_c = 0 \longrightarrow \begin{cases} Q_{\text{H}_2\text{O}} = \text{calor absorbido por el agua} \\ Q_c = \text{calor desprendido en la combustión} \end{cases}$$

donde:

$$Q_{\text{H}_2\text{O}} = m_{\text{H}_2\text{O}} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \Delta T = 18 \text{ g H}_2\text{O} \frac{1 \text{ mol H}_2\text{O}}{18 \text{ g H}_2\text{O}} 75,5 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}} (23 - 18) \text{ K} = 1049 \text{ J}$$

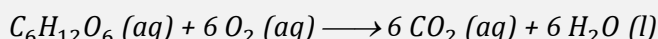
$$Q_c = x \text{ g C}_2\text{H}_6\text{O} \frac{1 \text{ mol C}_2\text{H}_6\text{O}}{46 \text{ g C}_2\text{H}_6\text{O}} \frac{-1368 \text{ kJ}}{1 \text{ mol C}_2\text{H}_6\text{O}} \frac{10^3 \text{ J}}{1 \text{ kJ}} \frac{1 \text{ J (útil)}}{100 \text{ J (total)}} = -297 x \text{ J}$$

$$(1049 - 297 x) J = 0 \quad \longrightarrow \quad x = 3,5 \text{ g C}_2\text{H}_6\text{O}$$

La densidad y riqueza de la disolución permiten calcular el volumen de etanol de 96% que contiene la masa de C₂H₆O calculada y como el etanol del 96% contiene un 4% de H₂O se puede plantear el siguiente sistema de ecuaciones:

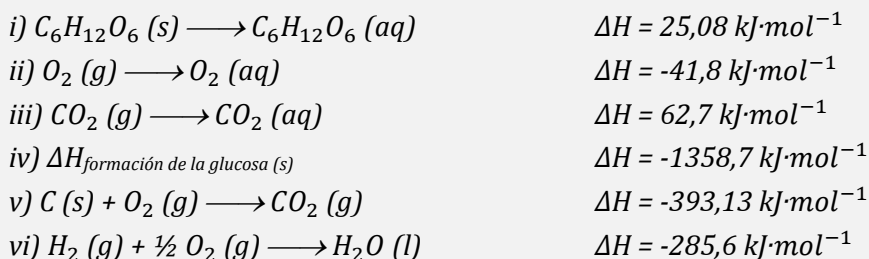
$$\left. \begin{aligned} 0,802 \frac{\text{g}}{\text{mL}} &= \frac{3,5 \text{ g C}_2\text{H}_6\text{O} + y \text{ g H}_2\text{O}}{V \text{ mL}} \\ 4 &= \frac{\frac{y \text{ g H}_2\text{O}}{1 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}}}{V \text{ mL}} \cdot 100 \end{aligned} \right\} \longrightarrow V = 4,6 \text{ mL C}_2\text{H}_6\text{O 96\%}$$

5.74. La oxidación de la glucosa tiene lugar en el cuerpo humano según la siguiente ecuación:



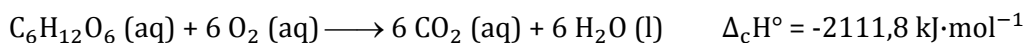
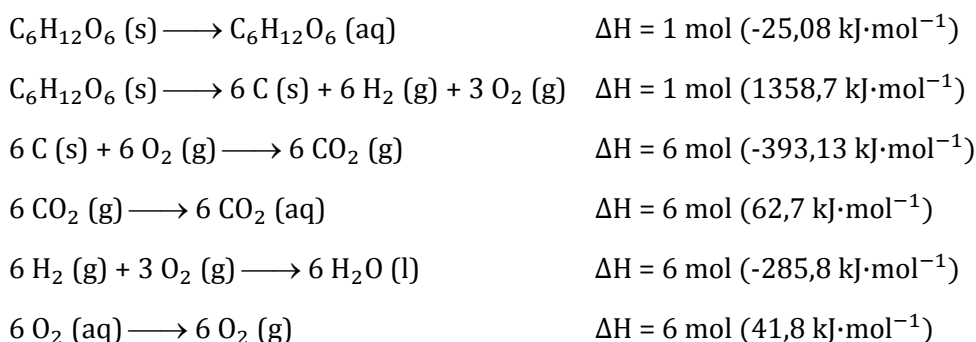
Suponiendo que las entalpías no se modifican cuando se pasa de 25°C a la temperatura del cuerpo humano (36°C), calcula la cantidad de energía liberada cuando se oxidan 20 g de glucosa.

Datos:



(Balears 2010)

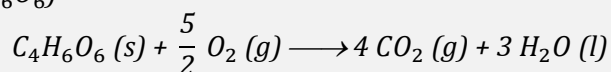
De acuerdo con la ley de Hess, las ecuaciones termoquímicas dadas se pueden reescribir de forma que permitan calcular la entalpía de la reacción problema:



La energía liberada es:

$$20 \text{ g C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \frac{1 \text{ mol C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6}{180 \text{ g C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} \frac{-2111,8 \text{ kJ}}{\text{mol C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} = -234,6 \text{ kJ}$$

5.75. En la combustión, a volumen constante y 25°C, de 1 g de ácido tartárico sólido ($C_4H_6O_6$)



se desprenden 7691,2 J. Las entalpías de formación del $CO_2 (g)$, y del $H_2O (l)$ son, respectivamente, $-393,5$ y $-285,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Calcula la entalpía de combustión y la entalpía de formación del ácido tartárico.

(Dato. Constante $R = 8,31\cdot 10^{-3} \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)

(Córdoba 2010)

El calor medido a volumen constante es la variación de energía interna asociada al proceso y su valor es:

$$\Delta E = \frac{-7691,2 \text{ J}}{1 \text{ g } C_4H_6O_6} \frac{150 \text{ g } C_4H_6O_6}{1 \text{ mol } C_4H_6O_6} \frac{1 \text{ kJ}}{10^3 \text{ J}} = -1153,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

La relación existente entre el calor medido a volumen constante, ΔE , y el calor medido a presión constante, ΔH , viene dada por la expresión:

$$\Delta H = \Delta E + \Delta nRT$$

siendo, $\Delta n = \Sigma \text{coef. esteq. productos gas} - \Sigma \text{coef. esteq reactivos gas} = (4 - 2,5) = 1,5$

$$\Delta nRT = (4 - 2,5) 8,3\cdot 10^{-3} \frac{\text{kJ}}{\text{mol}\cdot\text{K}} (25+273) \text{ K} = 3,7 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$\Delta_c H^\circ = (-1153,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}) + (3,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}) = \mathbf{-1150,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$$

De acuerdo con el concepto de entalpía de reacción se puede calcular la entalpía de formación del $C_4H_6O_6 (s)$:

$$\Delta_r H^\circ = \Sigma [v_i H_i^\circ]_{\text{productos}} - \Sigma [v_i H_i^\circ]_{\text{reactivos}}$$

$$1 \text{ mol } C_4H_6O_6 \frac{-1150,0 \text{ kJ}}{1 \text{ mol } C_4H_6O_6} = \left[3 \text{ mol } H_2O \frac{-285,8 \text{ kJ}}{\text{mol } H_2O} + 4 \text{ mol } CO_2 \frac{-393,5 \text{ kJ}}{\text{mol } CO_2} \right] - [\Delta_f H^\circ_{(C_4H_6O_6)}]$$

Se obtiene, $\Delta_f H^\circ_{(C_4H_6O_6)} = \mathbf{-1281,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$.

No se tiene en cuenta el valor de $\Delta_f H^\circ$ del $O_2 (g)$ ya que por convenio este valor es nulo.

5.76. El carbonato de magnesio es un sólido blanco que existe en la naturaleza como mineral. El de alta pureza se utiliza como antiácido y como aditivo para la sal de mesa, para que escurra mejor. Además, el carbonato de magnesio, más conocido comúnmente como "tiza", es utilizado para secar las manos en la escalada, gimnasia y halterofilia.

a) Al disolver 0,203 g de magnesio en 100 g de ácido clorhídrico diluido en un vaso de poliestireno la temperatura del ácido ascendió 10,2°C. Calcula el calor liberado en el experimento y, a partir de este dato, la variación de entalpía estándar de la reacción en kJ/kg de magnesio.

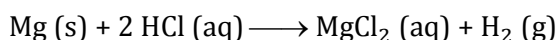
Dato. Toma como calor específico de la disolución resultante después de la reacción $\approx 4,20 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$.

b) En un experimento semejante se hizo reaccionar carbonato de magnesio sólido con exceso de ácido clorhídrico y se encontró que la variación de entalpía de la reacción era de $-90,4 \text{ kJ}$ por cada mol de carbonato de magnesio.

Utilizando alguno de los datos anteriormente obtenidos y las entalpías de formación del $H_2O (l) = -285,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ y del $CO_2 (g) = -393,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, calcula la entalpía de formación del $MgCO_3 (s)$.

(Asturias 2010)

a) La ecuación química correspondiente a la reacción entre Mg y HCl es:



Considerando que el proceso tiene lugar en un sistema aislado en el que no entra ni sale calor, $Q_{\text{sistema}} = 0$, luego:

$$Q_{\text{sistema}} = Q_{\text{H}_2\text{O}} + Q_r = 0 \longrightarrow \begin{cases} Q_{\text{H}_2\text{O}} = \text{calor absorbido por el agua} \\ Q_r = \text{calor desprendido en la reacción} \end{cases}$$

donde:

$$Q_{\text{H}_2\text{O}} = m_{\text{H}_2\text{O}} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \Delta T = 100 \text{ g H}_2\text{O} \frac{1 \text{ kg H}_2\text{O}}{10^3 \text{ g H}_2\text{O}} 75,5 \frac{\text{J}}{\text{kg} \cdot ^\circ\text{C}} (10,2) ^\circ\text{C} = 4,284 \text{ kJ}$$

$$4,284 \text{ kJ} + Q_r = 0 \longrightarrow Q_r = -4,284 \text{ kJ}$$

Relacionando el calor desprendido con la masa de Mg que reacciona se obtiene la variación de entalpía del proceso:

$$\frac{-4,284 \text{ kJ}}{0,203 \text{ g Mg}} \frac{10^3 \text{ g Mg}}{1 \text{ kg Mg}} = -21103 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$$

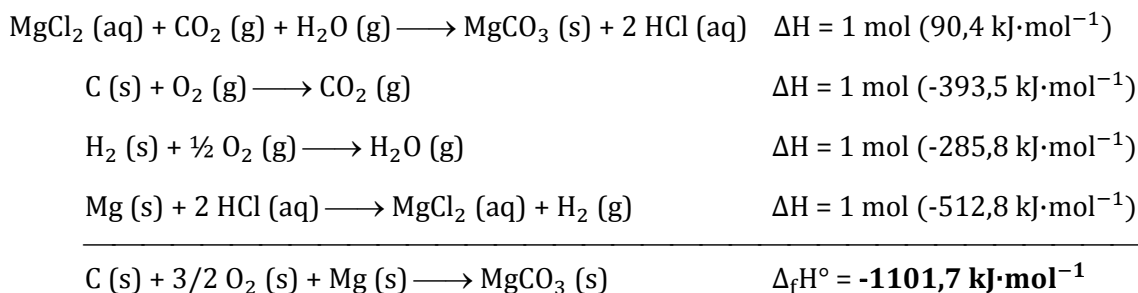
Para el siguiente apartado se necesita el valor anterior expresando en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$:

$$\frac{-21103 \text{ kJ}}{\text{kg Mg}} \frac{1 \text{ kg Mg}}{10^3 \text{ g Mg}} \frac{24,3 \text{ g Mg}}{1 \text{ mol Mg}} = -512,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

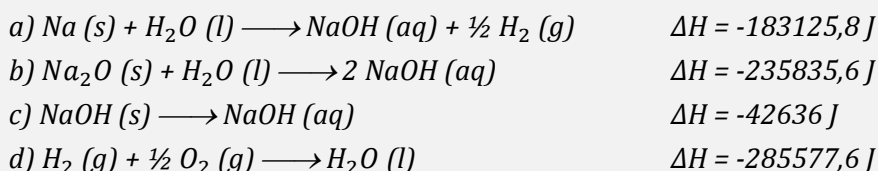
b) La ecuación termoquímica correspondiente a la reacción de formación de MgCO_3 es:



De acuerdo con la ley de Hess, los datos termoquímicos dados se pueden reescribir de forma que permitan calcular la entalpía de la reacción problema:

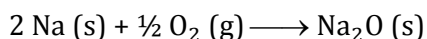


5.77. Calcule los calores de formación del Na_2O y del NaOH en estado sólido sabiendo que:

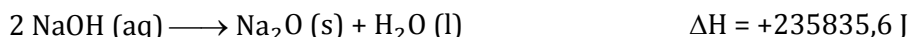
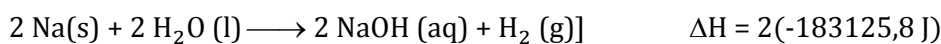


(C. Valenciana 2010)

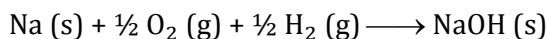
▪ La ecuación termoquímica correspondiente a la formación de Na_2O (s) a 25°C y 1 atm es:



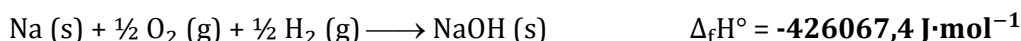
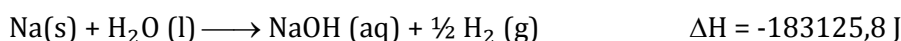
De acuerdo con la ley de Hess, las ecuaciones termoquímicas anteriores se pueden escribir de forma que sumadas proporcionen la ecuación deseada:



- La ecuación termoquímica correspondiente a la formación de NaOH (s) a 25°C y 1 atm es:



De acuerdo con la ley de Hess, las ecuaciones termoquímicas anteriores se pueden escribir de forma que sumadas proporcionen la ecuación deseada:



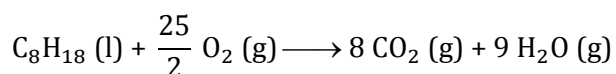
5.78. Considerando la gasolina formada únicamente por octano (C_8H_{18}) y sabiendo que $\Delta_f H^\circ_{(\text{H}_2\text{O})} = -242 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta_f H^\circ_{(\text{CO}_2)} = -394 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ y $\Delta_f H^\circ_{(\text{C}_8\text{H}_{18})} = -250 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, calcular:

- a) La energía liberada en la combustión de 8 L de gasolina de densidad 800 kg/m^3 que contiene 50% de octano, 30% de hexano y 20% de pentano.
 b) El volumen de aire necesario (en condiciones normales) en la anterior combustión. Se sabe que el aire tiene 21% en volumen de oxígeno.
 c) El volumen de CO_2 desprendido en dicha combustión medido a 30°C y 1 atm.

(Dato. Constante $R = 0,082\cdot\text{atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)

(Murcia 2011)

a) La entalpía de combustión del octano, C_8H_{18} , se puede calcular partir de las entalpías de formación de productos y reactivos:



De acuerdo con el concepto de entalpía de reacción:

$$\Delta_r H^\circ = \sum [v_i H_i^\circ]_{\text{productos}} - \sum [v_i H_i^\circ]_{\text{reactivos}}$$

Para la ecuación citada:

$$\Delta_c H^\circ = \left[9 \text{ mol H}_2\text{O} \frac{-242 \text{ kJ}}{\text{mol H}_2\text{O}} + 8 \text{ mol CO}_2 \frac{-394 \text{ kJ}}{\text{mol CO}_2} \right] - \left[1 \text{ mol C}_8\text{H}_{18} \frac{-250 \text{ kJ}}{\text{mol C}_8\text{H}_{18}} \right]$$

Se obtiene, $\Delta_c H^\circ = -5080 \text{ kJ/mol}$.

No se tiene en cuenta el valor de $\Delta_f H^\circ$ del O_2 (g) ya que por convenio este valor es nulo.

El número de moles de octano es:

$$8 \text{ L C}_8\text{H}_{18} \frac{1 \text{ m}^3 \text{ C}_8\text{H}_{18}}{10^3 \text{ L C}_8\text{H}_{18}} \frac{800 \text{ kg C}_8\text{H}_{18}}{1 \text{ m}^3 \text{ C}_8\text{H}_{18}} \frac{10^3 \text{ g C}_8\text{H}_{18}}{1 \text{ kg C}_8\text{H}_{18}} \frac{1 \text{ mol C}_8\text{H}_{18}}{114 \text{ g C}_8\text{H}_{18}} = 56,1 \text{ mol C}_8\text{H}_{18}$$

El calor desprendido en la combustión de esta cantidad de sustancia es:

$$56,1 \text{ mol C}_8\text{H}_{18} \frac{-5080 \text{ kJ}}{\text{mol C}_8\text{H}_{18}} = -2,85 \cdot 10^5 \text{ kJ}$$

b) Relacionando moles de octano con O_2 y con aire en condiciones normales:

$$56,1 \text{ mol C}_8\text{H}_{18} \frac{25 \text{ mol O}_2}{2 \text{ mol C}_8\text{H}_{18}} \frac{22,4 \text{ L O}_2}{\text{mol O}_2} \frac{100 \text{ L aire}}{21 \text{ L O}_2} = 7,5 \cdot 10^4 \text{ L aire}$$

c) Relacionando moles de octano con CO_2 :

$$56,1 \text{ mol C}_8\text{H}_{18} \frac{8 \text{ mol CO}_2}{1 \text{ mol C}_8\text{H}_{18}} = 448,8 \text{ mol CO}_2$$

Considerando comportamiento ideal, el volumen ocupado por el gas es:

$$V = \frac{448,8 \text{ mol} (0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) (30+273) \text{ K}}{1 \text{ atm}} = 1,1 \cdot 10^4 \text{ L CO}_2$$

5.79. Haciendo uso de los calores de formación del agua líquida, $\Delta_f H^\circ \text{ H}_2\text{O} (\text{l}) = -285,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ y del vapor de agua, $\Delta_f H^\circ \text{ H}_2\text{O} (\text{g}) = -241,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Calcula:

a) La entalpía molar de condensación del agua.

b) El calor intercambiado cuando una molécula de agua vapor pasa al estado líquido.

(Dato. Constante $L = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)

(Canarias 2011)

a) La ecuación química correspondiente a la condensación del agua es:



De acuerdo con el concepto de entalpía de reacción:

$$\Delta_r H^\circ = \Sigma [v_i H_i^\circ]_{\text{productos}} - \Sigma [v_i H_i^\circ]_{\text{reactivos}}$$

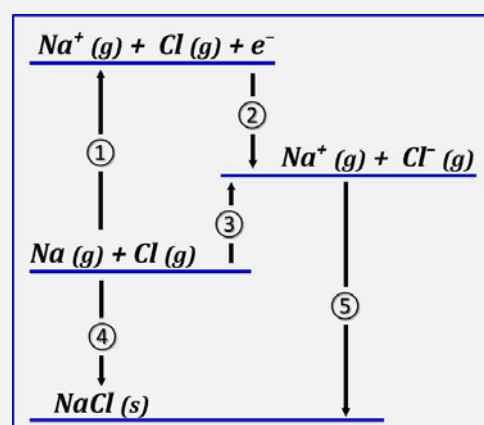
La entalpía de cambio de estado es:

$$\Delta_{\text{cond}} H^\circ = \left[1 \text{ mol H}_2\text{O} (\text{l}) \frac{-285,9 \text{ kJ}}{\text{mol H}_2\text{O} (\text{l})} \right] - \left[1 \text{ mol H}_2\text{O} (\text{g}) \frac{-241,8 \text{ kJ}}{\text{mol H}_2\text{O} (\text{g})} \right] = -44,1 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

b) El calor intercambiado para una sola molécula es:

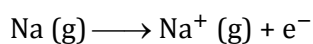
$$\frac{-44,1 \text{ kJ}}{\text{mol H}_2\text{O}} \frac{1 \text{ mol H}_2\text{O}}{6,022 \cdot 10^{23} \text{ molécula H}_2\text{O}} = -7,32 \cdot 10^{-23} \frac{\text{kJ}}{\text{molécula H}_2\text{O}}$$

5.80. Sabiendo que la energía de la primera ionización del sodio es $496 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, la afinidad electrónica del cloro es $-348 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ y la energía reticular del cloruro de sodio es $-790 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Identifica y calcula los valores de las energías de las etapas 1 a 5.



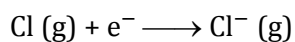
(Balears 2011)

- La **etapa 1** corresponde a la **ionización del Na**:



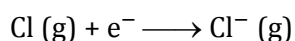
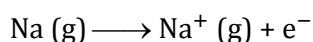
$$E_1 = I_{\text{Na}} = 496 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

- La **etapa 2** corresponde a la **afinidad electrónica del Cl**:



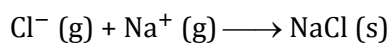
$$E_2 = \text{AE}_{\text{Cl}} = -348 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

- La **etapa 3** corresponde a la **formación de los iones**:



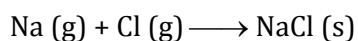
$$E_3 = E_1 + E_2 = I_{\text{Na}} + \text{AE}_{\text{Cl}} = (496 - 348) \text{ kJ/mol} = 148 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

- La **etapa 5** corresponde a la **energía reticular del NaCl**:



$$E_5 = U_{\text{NaCl}} = -709 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

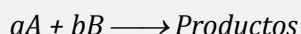
- La **etapa 4** no tiene un nombre específico:



$$E_4 = E_3 + E_5 = (148 - 709) \text{ kJ/mol} = -642 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

6. CINÉTICA QUÍMICA

6.1. Con el objeto de identificar la cinética de una reacción del tipo:



se determinaron en el laboratorio las velocidades iniciales de la reacción para distintos valores de concentración de los reactivos, siempre en las mismas condiciones de P y T ; la siguiente tabla muestra los valores de cada uno de los parámetros medidos.

Experiencia	$[A]_0$ (M)	$[B]_0$ (M)	Velocidad inicial ($M \cdot s^{-1}$)
1	0,02	0,01	0,00044
2	0,02	0,02	0,00176
3	0,04	0,02	0,00352
4	0,04	0,04	0,01408

a) Encuentre el valor del orden de la reacción respecto del reactivo A, del B, y el total.

b) Determine la constante de velocidad de esta reacción.

c) Sabiendo que la constante de velocidad se multiplica por 74 cuando la temperatura a la que se realiza la reacción pasa de 300 a 400 K, calcule la energía de activación.

(Dato. Constante $R = 8,314 \cdot 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

(Murcia 2001)

a) La ecuación general de velocidad de la reacción es:

$$r = k [A]^x [B]^y$$

siendo x e y los órdenes parciales respecto a los reactivos A y B, respectivamente.

Relacionando las velocidades de las experiencias 4 y 3:

$$\frac{r_4}{r_3} \rightarrow \frac{0,01408}{0,00352} = \frac{k (0,04)^x (0,04)^y}{k (0,04)^x (0,02)^y} \longrightarrow 2^2 = 2^y \rightarrow y = 2$$

Relacionando las velocidades de las experiencias 3 y 2:

$$\frac{r_3}{r_2} \rightarrow \frac{0,00352}{0,00176} = \frac{k (0,04)^x (0,02)^y}{k (0,02)^x (0,02)^y} \longrightarrow 2^1 = 2^x \rightarrow x = 1$$

Orden total de la reacción = $x + y = 1 + 2 = 3$

b) Haciendo los cálculos con los datos del experimento 4:

$$k = \frac{r_4}{[A] [B]^2} \longrightarrow k = \frac{0,01408 \text{ M} \cdot \text{s}^{-1}}{(0,04 \text{ M}) (0,04 \text{ M})^2} = 220 \text{ M}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$$

y procediendo de igual forma para el resto de los experimentos se obtiene:

Experiencia	$[A]_0$ (M)	$[B]_0$ (M)	Velocidad inicial ($M \cdot s^{-1}$)	k ($M^{-2} \cdot s^{-1}$)
1	0,02	0,01	0,00044	220
2	0,02	0,02	0,00176	220
3	0,04	0,02	0,00352	220
4	0,04	0,04	0,01408	220

En caso de que los valores obtenidos en cada experimento para la constante de velocidad no hubiesen sido los mismos, se habría calculado el valor medio de los mismos.

c) La ecuación de *Arrhenius* permite calcular la dependencia de la constante de velocidad con la temperatura:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_A}{R} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right]$$

Sustituyendo

$$\ln 74 = \frac{E_A}{8,314 \cdot 10^{-3}} \left[\frac{1}{300} - \frac{1}{400} \right] \longrightarrow E_A = 42,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

6.2. Para la descomposición del N_2O_5 se ha medido la constante de velocidad a 25°C y 55°C , encontrándose valores de $3,46 \cdot 10^{-5}$ y $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, respectivamente. Determina la energía de activación y la constante de velocidad a una temperatura de 0°C .

(Dato. Constante $R = 8,314 \cdot 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

(Galicia 2003)

La ecuación de Arrhenius permite calcular la dependencia de la constante de velocidad con la temperatura:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_A}{R} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right]$$

Sustituyendo y teniendo en cuenta que las unidades se expresan en el S.I.:

$$\ln \frac{3,46 \cdot 10^{-5}}{1,5 \cdot 10^{-3}} = \frac{E_A}{8,314 \cdot 10^{-3}} \left[\frac{1}{328} - \frac{1}{298} \right] \longrightarrow E_A = 102,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Para obtener el valor de k a 0°C , se sustituye el valor obtenido de E_A en la expresión que relaciona las constantes:

$$\ln \frac{k_{(273)}}{3,46 \cdot 10^{-5}} = \frac{102,1}{8,314 \cdot 10^{-3}} \left[\frac{1}{273} - \frac{1}{298} \right] \longrightarrow k_{(273)} = 7,9 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$$

6.3. Dada la siguiente reacción:



Calcula:

a) La variación de entalpía estándar, así como el valor de esa entalpía para la reacción de 20 g de NO.

b) ¿Se trata de una reacción espontánea?

c) Si para la reacción anterior se han obtenido los siguientes datos:

Experiencia	$[\text{NO}] \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$[\text{H}_2] \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$v_0 (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$
1	0,1	0,1	$1,35 \cdot 10^{-2}$
2	0,2	0,1	$2,70 \cdot 10^{-2}$
3	0,2	0,2	$5,40 \cdot 10^{-2}$

Calcula la ecuación de velocidad, la constante cinética y la velocidad cuando $[\text{NO}] = [\text{H}_2] = 0,15 \text{ M}$.

(Datos. $\Delta_f H^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$: $\text{NO} (g) = 90,4$; $\text{H}_2\text{O} (g) = -241,8$.

$S^\circ (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$: $\text{NO} (g) = 211$; $\text{H}_2\text{O} (g) = 188,7$; $\text{H}_2 (g) = 131$; $\text{N}_2 (g) = 192$)

(Asturias 2005)

a) La entalpía de la reacción puede calcularse a partir de las entalpías de formación de productos y reactivos:

$$\Delta_r H^\circ = \Sigma [v_i H^\circ_{f,i}]_{\text{productos}} - \Sigma [v_i H^\circ_{f,i}]_{\text{reactivos}}$$

Para la ecuación citada:

$$\Delta_r H^\circ = \left[2 \text{ mol H}_2\text{O} \frac{-241,8 \text{ kJ}}{\text{mol H}_2\text{O}} \right] - \left[2 \text{ mol NO} \frac{90,4 \text{ kJ}}{\text{mol NO}} \right] = \mathbf{-664,4 \text{ kJ}}$$

No se tiene en cuenta el valor de $\Delta_f H^\circ$ del H_2 (g) y N_2 (g) ya que por convenio estos valores son nulos.

Relacionando masa y entalpía:

$$20 \text{ g NO} \frac{1 \text{ mol NO}}{30 \text{ g NO}} \frac{-664,4 \text{ kJ}}{2 \text{ mol NO}} = \mathbf{-221,5 \text{ kJ}}$$

b) Para determinar la espontaneidad de la reacción es necesario calcular el valor de $\Delta_r G^\circ$. La variación de energía libre de *Gibbs* se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$$

El valor de $\Delta_r S^\circ$ se calcula a partir de las entropías molares de productos y reactivos:

$$\begin{aligned} \Delta_r S^\circ &= \Sigma [v_i S^\circ_i]_{\text{productos}} - \Sigma [v_i S^\circ_i]_{\text{reactivos}} = \\ &= \left[1 \text{ mol N}_2 \frac{191,2 \text{ J}}{\text{K}\cdot\text{mol}} + 2 \text{ mol H}_2\text{O} \frac{188,7 \text{ J}}{\text{K}\cdot\text{mol}} \right] - \left[2 \text{ mol H}_2 \frac{131 \text{ J}}{\text{K}\cdot\text{mol}} + 2 \text{ mol NO} \frac{211 \text{ J}}{\text{K}\cdot\text{mol}} \right] \\ \Delta_r S^\circ &= -115,4 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1} \end{aligned}$$

Sustituyendo en la expresión de la energía libre de *Gibbs*:

$$\Delta_r G^\circ = -664,4 \text{ kJ} - 298 \text{ K} \frac{-115,4 \text{ J}}{\text{K}} \frac{1 \text{ kJ}}{10^3 \text{ J}} = \mathbf{-630 \text{ kJ}}$$

Se trata de un **proceso espontáneo** a 25°C (temperaturas bajas), ya que el valor de $\Delta_r G^\circ < 0$. No obstante, a temperaturas elevadas cambia el signo de la energía libre de *Gibbs* y el proceso es no espontáneo ($\Delta_r G^\circ > 0$), ya que entonces:

$$|\Delta_r H^\circ| < |T \Delta_r S^\circ| \rightarrow \Delta_r G^\circ > 0$$

c) La ecuación general de velocidad de la reacción es:

$$v = k [\text{NO}]^x [\text{H}_2]^y$$

siendo a y b los órdenes parciales respecto a los reactivos NO y H_2 , respectivamente.

Relacionando las velocidades de las experiencias 4 y 3:

$$\frac{v_2}{v_1} \rightarrow \frac{2,70 \cdot 10^{-2}}{1,35 \cdot 10^{-2}} = \frac{k (0,2)^x (0,1)^y}{k (0,1)^x (0,1)^y} \longrightarrow 2^1 = 2^y \rightarrow \mathbf{y = 1}$$

Relacionando las velocidades de las experiencias 3 y 2:

$$\frac{v_3}{v_2} \rightarrow \frac{5,40 \cdot 10^{-2}}{2,70 \cdot 10^{-2}} = \frac{k (0,2)^x (0,2)^y}{k (0,2)^x (0,1)^y} \longrightarrow 2^1 = 2^y \rightarrow \mathbf{x = 1}$$

La ecuación general de velocidad de la reacción es:

$$\mathbf{v = k [NO] [H_2]}$$

Haciendo los cálculos con los datos del experimento 1:

$$k = \frac{v_1}{[\text{NO}] [\text{H}_2]} \longrightarrow k = \frac{1,35 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{(0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}) (0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})} = \mathbf{1,35 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}$$

y procediendo de igual forma para el resto de los experimentos se obtiene el mismo valor.

El valor de la velocidad si $[\text{NO}] = [\text{H}_2] = 0,15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$:

$$v = (1,35 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}) (0,15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}) (0,15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}) = \mathbf{2,70 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}.$$

6.4. Los siguientes datos corresponden a cuatro reacciones químicas del tipo general:



	$E_A \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$	$\Delta G \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$	$\Delta H \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$
Reacción 1	1,0	-2	0,2
Reacción 2	0,5	5	-0,8
Reacción 3	0,7	0,7	0,6
Reacción 4	1,5	-0,5	-0,3

a) ¿Cuál es la reacción más rápida?

b) ¿Qué reacciones son espontáneas?

c) ¿Qué valores de la tabla se pueden modificar mediante la adición de un catalizador en cualquiera de las condiciones anteriores?

(Canarias 2007)

a) La reacción más rápida es aquella que tiene menor energía de activación, E_A . Por tanto, **la reacción más rápida es la 2.**

b) Una reacción es espontánea cuando en unas determinadas condiciones de presión y temperatura se cumple que $\Delta G < 0$. Como muestra la tabla, las reacciones 1 y 4 cumplen esa condición. Por tanto, **las reacciones 1 y 4 son espontáneas.**

c) La presencia de un catalizador en proceso produce un descenso en valor de la energía de activación sin modificar el valor de ninguna de las funciones termodinámicas. Por tanto, **sólo se modifica el valor de la energía de activación, E_A .**

6.5. Para la reacción $A + B \longrightarrow P$, se han obtenido los siguientes datos:

$[A] \text{ (M)}$	0,10	0,20	0,20	0,30	0,30
$[B] \text{ (M)}$	0,20	0,20	0,30	0,30	0,50
$r_{\text{inicial}} \text{ (M} \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$	0,03	0,059	0,060	0,090	0,089

Calcula el orden de reacción con respecto tanto a A como a B, así como la constante de velocidad.

(Murcia 2007)

La ecuación general de velocidad de la reacción es:

$$r = k [A]^x [B]^y$$

siendo x e y los órdenes parciales respecto a los reactivos A y B, respectivamente.

Relacionando las velocidades de las experiencias 1 y 2:

$$\frac{r_2}{r_1} \rightarrow \frac{0,059}{0,030} = \frac{k (0,02)^x (0,02)^y}{k (0,01)^x (0,02)^y} \longrightarrow 2^1 = 2^x \rightarrow \mathbf{x = 1}$$

Relacionando las velocidades de las experiencias 3 y 2:

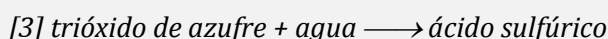
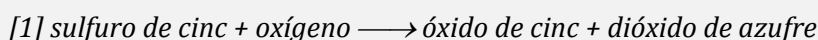
$$\frac{r_3}{r_2} \rightarrow \frac{0,060}{0,059} = \frac{k (0,02)^x (0,03)^y}{k (0,02)^x (0,02)^y} \longrightarrow 1 = 1,5^y \rightarrow \mathbf{y = 0}$$

Haciendo los cálculos con los datos del experimento 1:

$$k = \frac{r_1}{[A]} \longrightarrow k = \frac{0,030 \text{ M}\cdot\text{s}^{-1}}{0,10 \text{ M}} = \mathbf{0,3 \text{ s}^{-1}}$$

y procediendo de igual forma para el resto de los experimentos se obtienen valores similares de la constante.

6.6. El ácido sulfúrico puede obtenerse a partir de la tostación de la blenda (mineral cuyo principal componente es sulfuro de cinc), según el proceso:



a) ¿Cuántos kilogramos de blenda, con un 53% de sulfuro de cinc se necesitan para obtener 200 kg de ácido sulfúrico 3,15 M? Densidad del ácido sulfúrico $1,19 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

b) ¿Qué volumen ocupa el oxígeno necesario en la primera etapa, o de tostación, medido a 20°C y 3 atm?

c) ¿Cuál es la molalidad y tanto por ciento en peso del ácido sulfúrico obtenido?

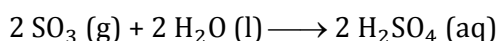
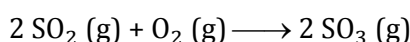
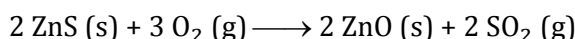
d) En la reacción [2] se observa que si la concentración inicial de dióxido de azufre se duplica, manteniendo constante la de oxígeno, la velocidad de reacción se multiplica por 8, mientras que si se mantiene constante la de dióxido de azufre y se triplica la de oxígeno, la velocidad de reacción se triplica. Calcule el orden de la reacción.

e) Si los valores de las constantes de velocidad de la reacción [2] son 0,55 a 600 K y 1,5 a 625 K, respectivamente, expresadas en las mismas unidades. ¿Cuál es la energía de activación de la reacción en el intervalo de temperaturas considerado?

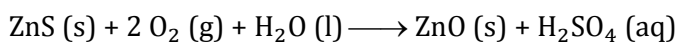
(Datos. Constante $R = 8,314 \cdot 10^{-3} \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)

(Asturias 2009)

a) Las ecuaciones químicas correspondientes a las reacciones del proceso son:



La ecuación global del proceso es:



El número de moles de H_2SO_4 que contiene la disolución ácida es:

$$200 \cdot 10^3 \text{ g H}_2\text{SO}_4 \text{ 3,15 M} \frac{1 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4 \text{ 3,15 M}}{1,19 \text{ g H}_2\text{SO}_4 \text{ 3,15 M}} \frac{3,15 \text{ mol H}_2\text{SO}_4}{10^3 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4 \text{ 3,15 M}} = 529,4 \text{ mol H}_2\text{SO}_4$$

Relacionando H_2SO_4 con ZnS y blenda:

$$529,4 \text{ mol H}_2\text{SO}_4 \frac{1 \text{ mol ZnS}}{1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4} = 529,4 \text{ mol ZnS}$$

$$529,4 \text{ mol ZnS} \frac{97,4 \text{ g ZnS}}{1 \text{ mol ZnS}} \frac{1 \text{ kg ZnS}}{10^3 \text{ g ZnS}} \frac{100 \text{ kg blenda}}{53 \text{ kg ZnS}} = \mathbf{97,3 \text{ kg blenda}}$$

b) Relacionando blenda con O_2 :

$$529,4 \text{ mol ZnS} \frac{3 \text{ mol O}_2}{2 \text{ mol ZnS}} = 794,1 \text{ mol O}_2$$

Considerando comportamiento ideal, el volumen ocupado por el gas es:

$$V = \frac{794,1 \text{ mol} (0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}) (25+273) \text{ K}}{3 \text{ atm}} = \mathbf{6360 \text{ L O}_2}$$

c) Tomando como base de cálculo 1000 mL de disolución:

$$\frac{3,15 \text{ mol H}_2\text{SO}_4}{10^3 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4} \frac{1 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4}{1,19 \text{ g H}_2\text{SO}_4} \frac{3,15 \text{ M}}{3,15 \text{ M}} \frac{98 \text{ g H}_2\text{SO}_4}{1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4} 100 = \mathbf{25,9\% \text{ H}_2\text{SO}_4}$$

La cantidad de disolvente contenida en 1000 cm³ de disolución es:

$$10^3 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4 \frac{3,15 \text{ M}}{3,15 \text{ M}} \frac{1,19 \text{ g H}_2\text{SO}_4}{1 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4} \frac{3,15 \text{ M}}{3,15 \text{ M}} - 3,15 \text{ mol H}_2\text{SO}_4 \frac{98 \text{ g H}_2\text{SO}_4}{1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4} = 881,3 \text{ g H}_2\text{O}$$

La molalidad de la disolución es:

$$\frac{3,15 \text{ mol H}_2\text{SO}_4}{881,3 \text{ g H}_2\text{O}} \frac{10^3 \text{ g H}_2\text{O}}{1 \text{ kg H}_2\text{O}} = \mathbf{3,57 \frac{\text{mol}}{\text{kg}}}$$

d) La ecuación general de velocidad para la reacción [2] viene dada por la expresión:

$$r = k [\text{SO}_2]^a [\text{O}_2]^b$$

siendo a y b los órdenes parciales respecto a los reactivos A y B, respectivamente.

Llamando x = [SO₂] e y = [O₂] se pueden escribir las siguientes ecuaciones:

$$r_1 \rightarrow r = k (x)^a (y)^b$$

$$r_2 \rightarrow 8r = k (2x)^a (y)^b$$

$$r_3 \rightarrow 3r = k (x)^a (3y)^b$$

Relacionando las velocidades de las experiencias 1 y 2:

$$\frac{r_2}{r_1} \rightarrow \frac{8r}{r} = \frac{k (2x)^a (y)^b}{k (x)^a (y)^b} \quad \longrightarrow \quad 2^3 = 2^a \rightarrow \mathbf{a = 3}$$

Relacionando las velocidades de las experiencias 1 y 3:

$$\frac{r_3}{r_1} \rightarrow \frac{3r}{r} = \frac{k (x)^a (3y)^b}{k (x)^a (y)^b} \quad \longrightarrow \quad 3^1 = 3^b \rightarrow \mathbf{b = 1}$$

El **orden total** de la reacción es:

$$a + b = 3 + 1 = \mathbf{4}$$

e) La ecuación de *Arrhenius* permite calcular la dependencia de la constante de velocidad con la temperatura:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_A}{R} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right]$$

Sustituyendo y teniendo en cuenta que las unidades se expresan en el S.I.:

$$\ln \frac{0,55}{1,5} = \frac{E_A}{8,314 \cdot 10^{-3}} \left[\frac{1}{625} - \frac{1}{600} \right] \longrightarrow E_A = 125,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(Este problema fue propuesto completo en O.Q.N. Murcia 2000 y los apartados a-c en Baleares 2008).

6.7. En una reacción del tipo $A + B \longrightarrow C$ se obtiene experimentalmente que la ecuación de la velocidad es $v = k [A] [B]$, donde $k = A \cdot e^{-E_A/RT}$. Se pide:

a) Explica que representa cada uno de los términos de la ecuación $k = A \cdot e^{-E_A/RT}$.

b) ¿Cuál es el orden total de la reacción?

c) Indica de forma razonada tres formas para aumentar la velocidad de la reacción.

(Canarias 2009)

a) En la ley de Arrhenius, $k = A \cdot e^{-E_A/RT}$

- k es la constante de velocidad
- E_A es la energía de activación que indica la barrera de energía que deben superar los reactivos para convertirse en productos.
- A es el factor preexponencial o factor de frecuencia que está relacionado con la probabilidad de que el choque entre partículas se produzca con energía suficiente y orientación adecuada
- R es la constante de los gases
- T es la temperatura absoluta.

b) El orden total de una reacción es igual a la suma de los órdenes parciales que se indican en la ecuación. En este caso, como el orden parcial respecto a cada reactivo es 1, el orden total de la reacción es 2.

c) La ecuación de velocidad es $v = k [A] [B]$

- Si **se aumenta [A] o [B]** el valor de v aumenta.
- De acuerdo con la ecuación de Arrhenius, si **se aumenta la temperatura** aumenta el valor de k y con ello el valor de v .
- Si **se añade un catalizador** el valor de v aumenta.

7. EQUILIBRIO QUÍMICO

7.1. En un recipiente de 2,5 L se introducen 12 g de flúor y 23 g de tetrafluoruro de azufre, ambos gaseosos. Al calentar hasta 150°C se obtiene hexafluoruro de azufre gaseoso. A esta temperatura la constante $K_c = 23$. Calcula:

a) Los gramos de las tres especies presentes en el equilibrio.

b) El valor de las constantes K_p y K_x a la misma temperatura.

Si la reacción anterior es endotérmica:

c) Cómo cambian las constantes al variar la temperatura.

d) Si al sistema anterior en el equilibrio se le añaden 2 g de hexafluoruro de azufre, ¿cuáles serán las concentraciones al alcanzarse de nuevo el equilibrio?

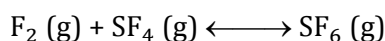
(Dato. Constante $R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)

(Canarias 1992)

a) El número de moles iniciales de cada especie es:

$$12 \text{ g F}_2 \frac{1 \text{ mol F}_2}{38 \text{ g F}_2} = 0,316 \text{ mol F}_2 \qquad 23 \text{ g SF}_4 \frac{1 \text{ mol SF}_4}{108 \text{ g SF}_4} = 0,213 \text{ mol SF}_4$$

El equilibrio a estudiar es:



La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

	F ₂	SF ₄	SF ₆
n _{inicial}	0,316	0,213	—
n _{transformado}	x	x	—
n _{formado}	—	—	x
n _{equilibrio}	0,316 - x	0,213 - x	x

La expresión de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[\text{SF}_6]}{[\text{F}_2][\text{SF}_4]}$$

Sustituyendo

$$23 = \frac{\frac{x}{2,5}}{\left(\frac{0,316 - x}{2,5}\right)\left(\frac{0,213 - x}{2,5}\right)} \longrightarrow x = 0,133 \text{ mol}$$

El número de moles y la masa de cada gas en el equilibrio son, respectivamente:

$$n_{\text{SF}_6} = 0,133 \text{ mol SF}_6 \longrightarrow 0,133 \text{ mol SF}_6 \frac{146 \text{ g SF}_6}{1 \text{ mol SF}_6} = \mathbf{19,42 \text{ g SF}_6}$$

$$n_{\text{SF}_4} = (0,213 - 0,133) = 0,080 \text{ mol SF}_4 \longrightarrow 0,080 \text{ mol SF}_4 \frac{108 \text{ g SF}_4}{1 \text{ mol SF}_4} = \mathbf{8,64 \text{ g SF}_4}$$

$$n_{\text{F}_2} = (0,316 - 0,133) = 0,183 \text{ mol F}_2 \longrightarrow 0,183 \text{ mol F}_2 \frac{38 \text{ g F}_2}{1 \text{ mol F}_2} = \mathbf{6,95 \text{ g F}_2}$$

b) La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

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

donde

$$\Delta v = \Sigma \text{coef. esteq. productos gaseosos} - \Sigma \text{coef. esteq. reactivos gaseosos} = 1 - 2 = -1$$

Sustituyendo:

$$K_p = 23 [0,082 \cdot (150+273)]^{-1} = \mathbf{0,663}$$

La expresión de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{(p_{\text{SF}_6})}{(p_{\text{SF}_4})(p_{\text{F}_2})}$$

De acuerdo con la ley de *Dalton* de las presiones parciales la expresión anterior queda como:

$$K_p = \frac{(p \cdot y_{\text{SF}_6})}{(p \cdot y_{\text{SF}_4})(p \cdot y_{\text{F}_2})} \longrightarrow K_p = \frac{1}{p} \frac{y_{\text{SF}_6}}{(y_{\text{SF}_4})(y_{\text{F}_2})} = \frac{1}{p} K_x$$

Considerando comportamiento ideal, la presión que ejerce la mezcla gaseosa en el equilibrio es:

$$n_t = (0,133+0,080+0,183) \text{ mol} = 0,396 \text{ mol}$$

$$p = \frac{0,396 \text{ mol} (0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) (150+273) \text{ K}}{2,5 \text{ L}} = 5,5 \text{ atm}$$

El valor de la constante K_x es:

$$K_x = 0,663 \cdot 5,5 = \mathbf{3,64}$$

c) La ecuación de *van't Hoff* permite estudiar la variación de la constante K_p con la temperatura:

$$\ln \frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} = \frac{\Delta H}{R} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right]$$

Suponiendo que $\Delta H > 0$ (proceso endotérmico) y si:

$$T_2 > T_1 \longrightarrow \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right] > 0$$

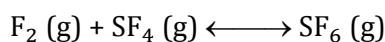
Entonces se cumple que:

$$\ln \frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} > 0 \longrightarrow K_{p_2} > K_{p_1} \text{ en un proceso } \mathbf{endotérmico}, \text{ si } \mathbf{T} \text{ aumenta, } \mathbf{K_p} \text{ aumenta.}$$

d) Si a la mezcla en equilibrio anterior se le añaden 2 g de SF_6 , de acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, el sistema se desplaza el sentido en el que se consuma SF_6 , es decir, hacia la formación de SF_4 y F_2 :

$$(19,42+2) \text{ g SF}_6 \frac{1 \text{ mol SF}_6}{146 \text{ g SF}_6} = 0,147 \text{ mol SF}_6$$

El equilibrio a estudiar es:



La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

	F ₂	SF ₄	SF ₆
n _{inicial}	0,183	0,080	0,147
n _{transformado}	—	—	x
n _{formado}	x	x	—
n _{equilibrio}	0,183 + x	0,080 + x	0,147 - x

Sustituyendo en la expresión de la constante K_c:

$$23 = \frac{(0,147 - x) \cdot 2,5}{(0,183 + x)(0,080 + x)} \longrightarrow x = 3,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

El número de moles y la concentración de cada gas en el equilibrio son, respectivamente:

$$n_{\text{SF}_6} = (0,147 - 3,7 \cdot 10^{-3}) = 0,1433 \text{ mol SF}_6 \rightarrow [\text{SF}_6] = \frac{0,1433 \text{ mol}}{2,5 \text{ L}} = \mathbf{0,0573 \text{ M}}$$

$$n_{\text{SF}_4} = (0,183 + 3,7 \cdot 10^{-3}) = 0,1867 \text{ mol SF}_4 \rightarrow [\text{SF}_4] = \frac{0,1867 \text{ mol}}{2,5 \text{ L}} = \mathbf{0,0745 \text{ M}}$$

$$n_{\text{F}_2} = (0,080 + 3,7 \cdot 10^{-3}) = 0,0837 \text{ mol F}_2 \rightarrow [\text{F}_2] = \frac{0,0837 \text{ mol}}{2,5 \text{ L}} = \mathbf{0,0335 \text{ M}}$$

7.2. En un recipiente de 1 L, en el que se ha hecho vacío, se introducen 0,013 moles de PCl₅ gaseoso y se calienta a 250°C. A esa temperatura se produce la descomposición en PCl₃ y Cl₂ gaseosos y cuando se alcanza el equilibrio la presión en el interior del recipiente es de 1 atm. Calcula:

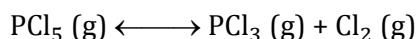
a) La presión parcial del Cl₂.

b) El valor de las constantes K_c y K_p a esa temperatura.

(Dato. Constante R = 0,082 atm·L·mol⁻¹·K⁻¹)

(Canarias 1995)

a) El equilibrio a estudiar es:



La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

	PCl ₅	PCl ₃	Cl ₂
n _{inicial}	0,013	—	—
n _{transformado}	x	—	—
n _{formado}	—	x	x
n _{equilibrio}	0,013 - x	x	x
n _{total}	(0,013 - x) + x + x = (0,013 + x)		

El valor de la presión en el equilibrio permite calcular el valor del número de moles transformados. Considerando comportamiento ideal:

$$(0,013 + x) \text{ mol} = \frac{1 \text{ atm} \cdot 1 \text{ L}}{(0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) (250 + 273) \text{ K}} \longrightarrow x = 8,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales:

$$p_{\text{Cl}_2} = p_{\text{PCl}_3} = p \cdot y_{\text{PCl}_3} \longrightarrow p_{\text{Cl}_2} = 1 \text{ atm} \frac{8,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{(0,013 + 8,3 \cdot 10^{-3}) \text{ mol}} = \mathbf{0,39 \text{ atm}}$$

b) De acuerdo con la ley de *Dalton* de las presiones parciales:

$$p_{\text{PCl}_5} + p_{\text{PCl}_3} + p_{\text{Cl}_2} = 1 \text{ atm} \longrightarrow p_{\text{PCl}_5} = 0,22 \text{ atm}$$

La expresión de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{(p_{\text{PCl}_3})(p_{\text{Cl}_2})}{(p_{\text{PCl}_5})}$$

Sustituyendo

$$K_p = \frac{0,39 \cdot 0,39}{0,22} = \mathbf{0,69}$$

La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

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

donde

$$\Delta v = \Sigma \text{ coef. esteq. productos gaseosos} - \Sigma \text{ coef. esteq. reactivos gaseosos} = 2 - 1 = 1$$

Sustituyendo:

$$K_c = 0,69 [0,082 \cdot (250+273)]^{-1} = \mathbf{1,5 \cdot 10^{-2}}$$

7.3. El bromuro de amonio es un sólido cristalino que se descompone en un proceso endotérmico dando amoníaco y bromuro de hidrógeno gaseosos. En un recipiente en el que se ha alcanzado el equilibrio anterior, explica si la presión del HBr (g) y la cantidad de NH_4Br (s) aumenta, disminuye o no se modifica si:

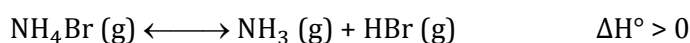
a) Se introduce NH_3 (g) en el recipiente.

b) Se duplica el volumen del recipiente.

Deduce si el valor de la constante de equilibrio a 400°C será mayor, igual o menor que a 25°C .

(Canarias 1995)

El equilibrio a estudiar es:



El principio de *Le Châtelier* dice:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

a) **Si se añade NH_3** , de acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, el sistema se desplaza en el sentido en el que consume esta sustancia reaccionando con HBr hacia la formación de NH_4Br . Por lo tanto, **la presión del HBr disminuye y la cantidad de NH_4Br aumenta.**

b) **Si se duplica el volumen** a temperatura constante, de acuerdo con la ley de *Boyle* la presión se hace la mitad. Si se disminuye la presión, de acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, el sistema se desplaza en el sentido en el que la presión aumente, es decir, hacia donde se formen más moles de gas, en este caso hacia la formación de NH_3 y HBr. Por lo tanto, **la presión del HBr aumenta y la cantidad de NH_4Br disminuye.**

La ecuación de *van't Hoff* permite estudiar la variación de la constante K_p con la temperatura:

$$\ln \frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} = \frac{\Delta H}{R} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right]$$

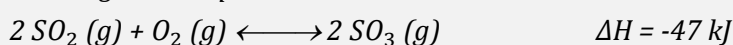
Sabiendo que $\Delta H > 0$ (proceso endotérmico) y si:

$$T_2 > T_1 \longrightarrow \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right] > 0$$

Entonces se cumple que:

$$\ln \frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} > 0 \longrightarrow K_{p_2} > K_{p_1} \text{ en un proceso } \mathbf{endotérmico}, \text{ si } \mathbf{T} \text{ aumenta, } \mathbf{K_p} \text{ aumenta.}$$

7.4. Dado el siguiente equilibrio:



Indica cómo afecta al equilibrio:

- Una disminución de la presión.
- Un aumento de la temperatura.
- Una adición de O_2 .

(Canarias 1996) (Canarias 2000)

El principio de *Le Châtelier* dice:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

a) **Si se disminuye la presión**, de acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, el sistema se desplaza en el sentido en el que la presión aumente, es decir, hacia donde se formen más moles de gas. En este caso **el equilibrio se desplaza hacia la formación de SO_2 y O_2 .**

b) **Si se aumenta la temperatura**, de acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, el sistema se desplaza en el sentido en el que se consuma calor y, por tanto, disminuya la temperatura del sistema. Como se trata de un proceso exotérmico, **el equilibrio se desplaza hacia la formación de SO_2 y O_2 .**

c) **Si se añade O_2** , de acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, el sistema se desplaza en el sentido en el que consuma esta sustancia reaccionando con SO_2 . **El equilibrio se desplaza hacia la formación de SO_3 .**

7.5. En un matraz de 1 L de capacidad se introducen 6 g de pentacloruro de fósforo sólido. Se hace el vacío, se cierra el matraz y se calienta a 250°C . El PCl_5 pasa al estado de vapor y se disocia parcialmente en PCl_3 y Cl_2 y cuando se alcanza el equilibrio la presión es de 2,078 atm. Calcula el grado de disociación del PCl_5 y la constante K_p a dicha temperatura.

Para dicha descomposición $\Delta H = 87,9 \text{ kJ}$. ¿Cómo se espera que sea la disociación a 480 K, mayor o menor?

Explique el efecto sobre la distribución de especies en el equilibrio si:

- Se aumenta la presión.
- Se aumenta la concentración de cloro.
- Existe una mayor concentración de pentacloruro de fósforo.
- Existe la presencia de un catalizador.

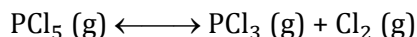
(Dato. Constante $R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)

(Canarias 1997)

El número de moles iniciales es:

$$n = 6 \text{ g PCl}_5 \frac{1 \text{ mol PCl}_5}{208,5 \text{ g PCl}_5} = 0,029 \text{ mol PCl}_5$$

El equilibrio a estudiar es:



La tabla de moles correspondiente al equilibrio en función del número de moles iniciales y del grado de disociación es:

	PCl ₅	PCl ₃	Cl ₂
n _{inicial}	n	—	—
n _{transformado}	nα	—	—
n _{formado}	—	nα	nα
n _{equilibrio}	n - nα	nα	nα
n _{total}	(n - nα) + nα + nα = n(1 + α)		

El valor de la presión en el equilibrio permite calcular el valor del grado de disociación. Considerando comportamiento ideal:

$$0,029 (1+\alpha) \text{ mol} = \frac{2,078 \text{ atm} \cdot 1 \text{ L}}{(0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) (250+273) \text{ K}} \longrightarrow \alpha = 0,525 \rightarrow \mathbf{52,5\%}$$

La expresión de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{(p_{\text{PCl}_3}) (p_{\text{Cl}_2})}{(p_{\text{PCl}_5})}$$

De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales la expresión anterior queda como:

$$K_p = \frac{(p \cdot y_{\text{PCl}_3}) (p \cdot y_{\text{Cl}_2})}{(p \cdot y_{\text{PCl}_5})} \longrightarrow K_p = p \frac{\frac{n\alpha}{n(1+\alpha)} \frac{n\alpha}{n(1+\alpha)}}{\frac{n(1-\alpha)}{n(1+\alpha)}} = p \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2}$$

Sustituyendo

$$K_p = 2,078 \frac{(0,525)^2}{1-(0,525)^2} = \mathbf{0,79}$$

La ecuación de van't Hoff permite estudiar la variación de la constante K_p con la temperatura:

$$\ln \frac{K_{p2}}{K_{p1}} = \frac{\Delta H}{R} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right]$$

Sabiendo que ΔH > 0 (proceso endotérmico) y si:

$$T_2 < T_1 \longrightarrow \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right] < 0$$

Entonces se cumple que:

$$\ln \frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} < 0 \longrightarrow K_{p_2} < K_{p_1} \text{ en un proceso } \mathbf{endotérmico}, \text{ si } \mathbf{T} \text{ disminuye, } \mathbf{K_p} \text{ disminuye.}$$

El principio de *Le Châtelier* dice:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

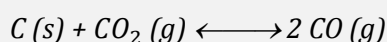
a) **Si se aumenta la presión**, de acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, el sistema se desplaza en el sentido en el que la presión disminuya, es decir, hacia donde se formen menos moles de gas. En este caso, **el equilibrio se desplaza hacia la formación de PCl_5** . Las cantidades de **PCl_3 y Cl_2 disminuyen** y la de **PCl_5 aumenta**.

b) **Si se aumenta la concentración de Cl_2** , de acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, el sistema se desplaza en el sentido en el que consuma esta sustancia reaccionando con PCl_3 . El equilibrio se desplaza hacia la formación de PCl_5 . Las cantidades de **PCl_3 y Cl_2 disminuyen** y la de **PCl_5 aumenta**.

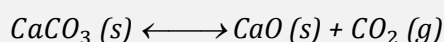
c) **Si existe mayor concentración de PCl_5** , de acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, el sistema se desplaza en el sentido en el que consuma esta sustancia. El equilibrio se desplaza hacia la formación de PCl_3 y Cl_2 . Las cantidades de **PCl_3 y Cl_2 aumentan** y la de **PCl_5 disminuye**.

d) **Si se añade un catalizador**, el equilibrio permanece inalterado ya que el catalizador disminuye la energía de activación de las reacciones directa e inversa modificando únicamente el tiempo que tarda en alcanzarse el equilibrio. Las cantidades de **PCl_3 , Cl_2 y PCl_5 permanecen constantes**.

7.6. A temperaturas elevadas el carbono y el dióxido de carbono reaccionan según la ecuación química en equilibrio:



El carbonato de calcio también se descompone a temperaturas elevadas de acuerdo con la ecuación química:



A 1000 K, la constante de equilibrio K_p para la primera reacción vale 1,72 atm, mientras que para la segunda $K_c = 0,006 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

En un recipiente se introducen cantidades suficientes de carbono y de carbonato de calcio, ambos sólidos, se cierra herméticamente y se calienta hasta 1000 K. Calcular, una vez establecido el equilibrio, las presiones parciales de cada uno de los gases presentes en el recipiente, la presión total a la que está sometido este, y las concentraciones de todas las especies gaseosas.

(Datos. El volumen ocupado por la mezcla de gases en equilibrio es de 10 litros.

Constante $R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)

(Murcia 1997)

Considerando que en el equilibrio existen **x** moles de CO e **y** moles CO_2 , y que existe comportamiento ideal, la constante de equilibrio de la primera reacción, K_{p_1} , es:

$$K_{p_1} = \frac{(p_{\text{CO}})^2}{p_{\text{CO}_2}} \longrightarrow K_{p_1} = \frac{\left(\frac{xRT}{V}\right)^2}{\frac{yRT}{V}} = \frac{x^2}{y} \frac{RT}{V} = 1,72$$

La constante de equilibrio de la segunda reacción, K_{c_2} , es:

$$K_{c_2} = [\text{CO}_2] = \frac{y}{V} = 0,006 \quad \longrightarrow \quad y = 0,06 \text{ mol CO}_2$$

Sustituyendo este valor en la ecuación de K_{p_1} :

$$x = \sqrt{1,72 \frac{V}{RT} y} = \sqrt{1,72 \frac{10}{0,082 \cdot 1000} 0,06} = 0,112 \text{ mol CO}$$

Las presiones parciales son:

$$p_{\text{CO}} = \frac{0,112 \text{ mol} (0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) 1000 \text{ K}}{10 \text{ L}} = \mathbf{0,920 \text{ atm}}$$

$$p_{\text{CO}_2} = \frac{0,06 \text{ mol} (0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) 1000 \text{ K}}{10 \text{ L}} = \mathbf{0,492 \text{ atm}}$$

La presión total de la mezcla es:

$$p_t = (0,920 + 0,492) \text{ atm} = \mathbf{1,412 \text{ atm}}$$

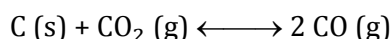
Las concentraciones de las especies gaseosas se calculan a partir de las correspondientes presiones parciales utilizando la ecuación de estado de los gases ideales:

$$[\text{CO}] = \frac{0,920 \text{ atm}}{(0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) 1000 \text{ K}} = \mathbf{0,0112 \text{ M}}$$

$$[\text{CO}_2] = \frac{0,492 \text{ atm}}{(0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) 1000 \text{ K}} = \mathbf{0,006 \text{ M}}$$

Otra forma de resolver el problema pero sin utilizar el volumen sería:

Si las cantidades de CaCO_3 y C son suficientes, se formará CO_2 para mantener este equilibrio de disociación del CaCO_3 y conseguir que se alcance el siguiente:



La constante de equilibrio para la segunda reacción, K_{p_2} , es:

$$K_{p_2} = p_{\text{CO}_2}$$

La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

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

$$\Delta v = \Sigma \text{ coef. esteq. productos gaseosos} - \Sigma \text{ coef. esteq. reactivos gaseosos} = 2 - 1 = 1$$

Sustituyendo:

$$K_{p_2} = 0,006 (0,082 \cdot 1000) = 0,492$$

La presión parcial del CO_2 :

$$p_{\text{CO}_2} = K_{p_2} = \mathbf{0,492 \text{ atm}}$$

La constante de equilibrio de la primera reacción, K_{p_1} , es:

$$K_{p_1} = \frac{(p_{\text{CO}})^2}{p_{\text{CO}_2}}$$

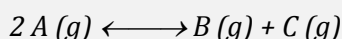
La presión parcial del CO:

$$p_{\text{CO}} = \sqrt{K_{p_1} \cdot K_{p_2}} \longrightarrow p_{\text{CO}} = \sqrt{0,492 \cdot 1,72} = \mathbf{0,92 \text{ atm}}$$

La presión total de la mezcla es:

$$p_t = (0,920 + 0,492) \text{ atm} = \mathbf{1,412 \text{ atm}}$$

7.7. Con respecto al siguiente equilibrio en fase gaseosa:



Comente las siguientes afirmaciones indicando de forma razonada si te parecen correctas o corrigiéndolas en su caso:

- El número de moles de C se incrementa disminuyendo el volumen del recipiente que contiene la mezcla gaseosa en equilibrio.
- El número de moles de B se incrementa si se adiciona una nueva cantidad de C a la mezcla en equilibrio.
- El número de moles de B y C se incrementa si el citado equilibrio se establece en presencia de un catalizador.

(Canarias 1998)

El principio de *Le Châtelier* dice:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

a) **Incorrecto. Si se aumenta el volumen** a temperatura constante, de acuerdo con la ley de Boyle la presión disminuye. Si se disminuye la presión de acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, el sistema se desplaza en el sentido en el que la presión aumente, es decir, hacia donde se formen más moles de gas, en este caso como existe igual número de moles de gas en ambos lados de la reacción, **el equilibrio no se desplaza en ningún sentido.**

La frase correcta es: El número de moles de C **no cambia** disminuyendo el volumen del recipiente que contiene la mezcla gaseosa en equilibrio.

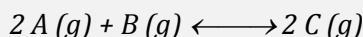
b) **Incorrecto. Si se añade C**, de acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, el sistema se desplaza en el sentido en el que consuma esta sustancia reaccionando con B. **El equilibrio se desplaza hacia la formación de A.**

La frase correcta es: El número de moles de B **disminuye** si se adiciona una nueva cantidad de C a la mezcla en equilibrio.

c) **Incorrecto. Si se añade un catalizador**, el equilibrio permanece inalterado ya que el catalizador disminuye la energía de activación de las reacciones directa e inversa modificando únicamente el tiempo que tarda en alcanzarse el equilibrio. Las cantidades de **A, B y C permanecen constantes.**

La frase correcta es: El número de moles de B y C **no cambia** si el citado equilibrio se establece en presencia de un catalizador.

7.8. En un recipiente de 5 litros de capacidad se introducen 0,1 mol de una sustancia A, 0,1 mol de otra sustancia B y 0,1 mol de otra C. El sistema alcanza el equilibrio a la temperatura de 500 K, de acuerdo a la ecuación química:



siendo entonces la presión en el recipiente de 2,38 atm.

Se sabe que K_c está comprendida entre 100 y 150.

Con estos datos:

a) Razonar en qué sentido evolucionará la reacción hasta que alcance el equilibrio.

b) Calcular las concentraciones de cada especie en el equilibrio.

c) Determinar el valor exacto de K_c .

d) ¿Cuál será la presión parcial de cada uno de los gases en el equilibrio?

e) Calcular el valor de K_p .

(Dato. Constante $R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)

(Murcia 1998) (Asturias 2010)

a) Previamente, se calcula el valor del cociente de reacción, Q_c y se compara con el valor de K_c :

$$Q_c = \frac{[C]_0^2}{[A]_0^2 [B]_0} \longrightarrow Q_c = \frac{\left(\frac{0,1}{5}\right)^2}{\left(\frac{0,1}{5}\right)^2 \left(\frac{0,1}{5}\right)} = 50$$

Como $Q_c < K_c$ la reacción evoluciona en el sentido en el $Q_c = K_c$. Para que esto ocurra debe aumentar el numerador de Q_c y disminuir su denominador. **La reacción evoluciona hacia la formación de C.**

b) Se construye la tabla de moles correspondiente:

	A	B	C
n_{inicial}	0,1	0,1	0,1
$n_{\text{transformado}}$	2x	x	—
n_{formado}	—	—	2x
$n_{\text{equilibrio}}$	0,1 - 2x	0,1 - x	0,1 + 2x
n_{total}	(0,1 - 2x) + (0,1 - x) + (0,1 + 2x) = (0,3 - x)		

El valor de la presión en el equilibrio permite calcular el valor del número de moles transformados. Considerando comportamiento ideal:

$$(0,3-x) = \frac{2,38 \text{ atm} \cdot 5 \text{ L}}{(0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}) 500 \text{ K}} \longrightarrow x = 0,01 \text{ mol}$$

Las concentraciones en el equilibrio son:

$$[A] = \frac{(0,1-2x)}{V} = \frac{(0,1-2\cdot 0,01) \text{ mol}}{5 \text{ L}} = \mathbf{0,016 \text{ M}}$$

$$[B] = \frac{(0,1-x)}{V} = \frac{(0,1-0,01) \text{ mol}}{5 \text{ L}} = \mathbf{0,018 \text{ M}}$$

$$[C] = \frac{(0,1+2x)}{V} = \frac{(0,1+2\cdot 0,01) \text{ mol}}{5 \text{ L}} = \mathbf{0,024 \text{ M}}$$

c) El valor de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[C]^2}{[A]^2 [B]} \longrightarrow K_c = \frac{(0,024)^2}{(0,016)^2 (0,018)} = \mathbf{125}$$

d) Considerando comportamiento ideal, las presiones parciales son:

$$p_A = (0,016 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}) (0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}) 500 \text{ K} = \mathbf{0,66 \text{ atm}}$$

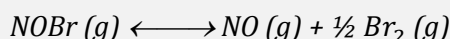
$$p_B = (0,018 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}) (0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}) 500 \text{ K} = \mathbf{0,74 \text{ atm}}$$

$$p_C = (0,024 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}) (0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}) 500 \text{ K} = \mathbf{0,98 \text{ atm}}$$

e) El valor de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{(p_C)^2}{(p_A)^2 (p_B)} \longrightarrow K_p = \frac{(0,98)^2}{(0,66)^2 (0,74)} = \mathbf{3}$$

7.9. Al calentarlo, el NOBr se disocia según la ecuación:



Cuando se introducen 1,79 g de NOBr en un recipiente de 1 L y se calienta a 100°C, la presión en el equilibrio es de 0,657 atm. Calcula:

a) Las presiones parciales de los tres gases en el equilibrio.

b) El valor de la constante K_p a esa temperatura.

c) El grado de disociación del NOBr.

(Dato. Constante $R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)

(Canarias 1998)

a-c) El número de moles iniciales es:

$$n = 1,79 \text{ g NOBr} \frac{1 \text{ mol NOBr}}{208,5 \text{ g NOBr}} = 0,0163 \text{ mol NOBr}$$

La tabla de moles correspondiente al equilibrio en función del número de moles iniciales y del grado de disociación es:

	NOBr	NO	Br ₂
n _{inicial}	n	—	—
n _{transformado}	nα	—	—
n _{formado}	—	nα	½nα
n _{equilibrio}	n - nα	nα	½nα
n _{total}	(n - nα) + nα + ½nα = n(1 + ½α)		

El valor de la presión en el equilibrio permite calcular el valor del grado de disociación. Considerando comportamiento ideal:

$$0,0163 (1 + \frac{1}{2}\alpha) \text{ mol} = \frac{0,657 \text{ atm} \cdot 1 \text{ L}}{(0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}) (100+273) \text{ K}} \longrightarrow \alpha = 0,636 \rightarrow \mathbf{63,6\%}$$

De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales:

$$p_{\text{NOBr}} = p \cdot y_{\text{NOBr}} = p \frac{n(1-\alpha)}{n(1+\frac{1}{2}\alpha)} \longrightarrow p_{\text{NOBr}} = 0,657 \text{ atm} \frac{(1-0,636)}{(1+\frac{1}{2}\cdot 0,636)} = \mathbf{0,181 \text{ atm}}$$

$$p_{\text{NO}} = p \cdot y_{\text{NO}} = p \frac{n\alpha}{n(1+\frac{1}{2}\alpha)} \longrightarrow p_{\text{NO}} = 0,657 \text{ atm} \frac{0,636}{(1+\frac{1}{2}\cdot 0,636)} = \mathbf{0,317 \text{ atm}}$$

$$p_{\text{Br}_2} = p \cdot y_{\text{Br}_2} = p \frac{\frac{1}{2}n\alpha}{n(1+\frac{1}{2}\alpha)} \longrightarrow p_{\text{Br}_2} = 0,657 \text{ atm} \frac{\frac{1}{2}\cdot 0,636}{(1+\frac{1}{2}\cdot 0,636)} = \mathbf{0,159 \text{ atm}}$$

b) La expresión de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{(p_{\text{NO}}) (p_{\text{Br}_2})^{1/2}}{(p_{\text{NOBr}})} \longrightarrow K_p = \frac{(0,317) (0,159)^{1/2}}{0,181} = \mathbf{0,7}$$

7.10. En un matraz de 2 L de capacidad, sin aire, hay hidrógenocarbonato de sodio sólido. Se calienta hasta 100°C y se produce la descomposición formando carbonato de sodio sólido, dióxido de carbono y agua en fase gaseosa. La presión total del sistema en equilibrio a 100°C es de 0,962 atm.

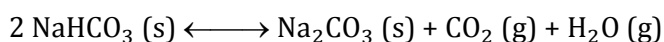
a) Calcula la constante de equilibrio del sistema.

b) La cantidad de hidrógenocarbonato de sodio descompuesto.

(Dato. Constante $R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)

(C. Valenciana 1998)

a) A 100°C se alcanza el equilibrio:



La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

	NaHCO ₃	Na ₂ CO ₃	CO ₂	H ₂ O
n _{inicial}	n	—	—	—
n _{transformado}	2x	—	—	—
n _{formado}	—	x	x	x
n _{equilibrio}	n - 2x	x	x	x

La constante K_p es:

$$K_p = p_{\text{H}_2\text{O}} \cdot p_{\text{CO}_2}$$

La presión total de la mezcla gaseosa:

$$p_t = p_{\text{H}_2\text{O}} + p_{\text{CO}_2}$$

De acuerdo con la estequiometría, las cantidades de CO₂ y H₂O en el equilibrio son iguales, luego:

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = p_{\text{CO}_2} = \frac{p_t}{2} \longrightarrow p_{\text{CO}_2} = \frac{0,962 \text{ atm}}{2} = 0,481 \text{ atm}$$

Sustituyendo en la expresión de K_p :

$$K_p = (0,481)^2 = \mathbf{0,231}$$

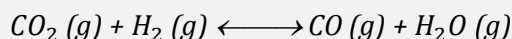
b) Aplicando la ecuación de estado se obtiene el número de moles de CO₂ formados:

$$x = \frac{0,481 \text{ atm} \cdot 2 \text{ L}}{(0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}) (100+273) \text{ K}} = 0,0315 \text{ mol CO}_2$$

Relacionando CO₂ con NaHCO₃:

$$0,0315 \text{ mol CO}_2 \frac{2 \text{ mol NaHCO}_3}{1 \text{ mol CO}_2} \frac{84 \text{ g NaHCO}_3}{1 \text{ mol NaHCO}_3} = \mathbf{5,284 \text{ g NaHCO}_3}$$

7.11. Se tiene el siguiente sistema en equilibrio:



Si se comprime la mezcla a temperatura constante, la cantidad de CO (g) en el sistema ¿aumentará, disminuirá o no se modificará? Razona la respuesta.

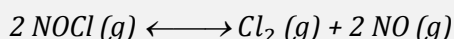
(C. Valenciana 1998)

De acuerdo con el Principio de Le Châtelier dice que:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”,

Si se aumenta la presión total a temperatura constante, el sistema se desplaza en el sentido en el que baje la presión, para ello debe desplazarse en el sentido en el que disminuya el número de moléculas gaseosas en el equilibrio. Como existe el mismo número de moléculas de gas tanto en los productos como en los reactivos el sistema permanece inalterado y **no se modifica la cantidad de CO (g)**.

7.12. En un recipiente a 227°C en el que se ha hecho previamente el vacío, se introduce cloruro de nitrosilo, NOCl, y se deja que se alcance el equilibrio. La presión total en el equilibrio es de 1,5 atm. Si la cantidad de Cl₂ en la mezcla es el 10,8% en volumen, calcula la constante de equilibrio para el proceso:



(C. Valenciana 1998)

De acuerdo con la ley de Avogadro, para una mezcla gaseosa la composición volumétrica coincide con la composición molar. Si la mezcla en equilibrio contiene un 10,8% en volumen (moles) de Cl₂, de acuerdo con la estequiometría de la reacción la cantidad de NO presente en el equilibrio es el doble, es decir, 21,6% en moles. El resto de la mezcla gaseosa en equilibrio, 67,6% corresponde al NOCl.

A partir de la composición molar se obtienen las correspondientes fracciones molares que permiten calcular las respectivas presiones parciales:

$$10,8\% \text{ Cl}_2 \longrightarrow y_{\text{Cl}_2} = 0,108$$

$$21,6\% \text{ NO} \longrightarrow y_{\text{NO}} = 0,216$$

$$67,6\% \text{ NOCl} \longrightarrow y_{\text{NOCl}} = 0,676$$

Aplicando la ley de Dalton se calculan las presiones parciales:

$$p_{\text{Cl}_2} = p \cdot y_{\text{Cl}_2} \longrightarrow p_{\text{Cl}_2} = 1,5 \text{ atm} \cdot 0,108 = 0,162 \text{ atm}$$

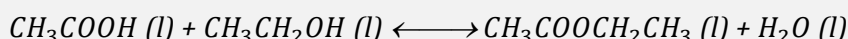
$$p_{\text{NO}} = p \cdot y_{\text{NO}} \longrightarrow p_{\text{NO}} = 1,5 \text{ atm} \cdot 0,216 = 0,324 \text{ atm}$$

$$p_{\text{NOCl}} = p \cdot y_{\text{NOCl}} \longrightarrow p_{\text{NOCl}} = 1,5 \text{ atm} \cdot 0,676 = 1,014 \text{ atm}$$

Sustituyendo en la expresión de la constante K_p:

$$K_p = \frac{(p_{\text{Cl}_2}) (p_{\text{NO}})^2}{(p_{\text{NOCl}})^2} \longrightarrow K_p = \frac{(0,162) (0,324)^2}{(1,014)^2} = 1,65 \cdot 10^{-2}$$

7.13. Quiere calcularse la constante K_c para el equilibrio:



Para ello, se mezclan 6 mL de etanol absoluto con 4 mL de ácido acético glacial, añadiéndose a dicha mezcla 10 mL de ácido clorhídrico 3,00 M que actúa como catalizador. Se deja que se alcance el equilibrio y se valoran (con NaOH y fenolftaleína como indicador) 5 mL de la disolución, gastándose 24,2 mL de hidróxido de sodio 0,90 M.

Calcula el valor de la constante de equilibrio con los siguientes datos:

Densidades ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$): etanol = 0,79; ácido acético = 1,05.

Masa de 10 mL de HCl 3,00 M = 10,4 g.

Volumen total de la disolución en equilibrio = 19 cm^3 . (Los volúmenes no son aditivos).

Dato. Puesto que el ácido clorhídrico actúa como catalizador, se recupera intacto en la mezcla en equilibrio. Así, al valorar con NaOH, se valora tanto el ácido acético como el ácido clorhídrico de la mezcla en equilibrio.

(C. Valenciana 1998)

Llamando, AcH al CH_3COOH , EtOH al $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ y AcEt al $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$, las concentraciones molares de las dos especies iniciales son:

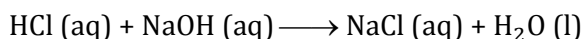
$$[\text{AcH}] = \frac{4 \text{ mL AcH}}{19 \text{ mL mezcla}} \frac{1,05 \text{ g AcH}}{1 \text{ mL AcH}} \frac{1 \text{ mol AcH}}{60 \text{ g AcH}} \frac{10^3 \text{ mL mezcla}}{1 \text{ L mezcla}} = 3,684 \text{ M}$$

$$[\text{EtOH}] = \frac{6 \text{ mL EtOH}}{19 \text{ mL mezcla}} \frac{0,79 \text{ g EtOH}}{1 \text{ mL EtOH}} \frac{1 \text{ mol EtOH}}{46 \text{ g EtOH}} \frac{10^3 \text{ mL mezcla}}{1 \text{ L mezcla}} = 5,423 \text{ M}$$

La tabla de concentraciones correspondiente al equilibrio es:

	AcH	EtOH	AcEt	H ₂ O
n_{inicial}	3,684	5,423	—	—
$n_{\text{transformado}}$	x	x	—	—
n_{formado}	—	—	x	x
$n_{\text{equilibrio}}$	3,684 - x	5,423 - x	x	x

Las ecuaciones químicas correspondientes a las reacciones de neutralización de los dos ácidos con NaOH son:



La mezcla en el equilibrio contendrá todo el HCl (catalizador) que no se consume y el AcH que ha quedado sin reaccionar.

Los moles totales de NaOH empleados en la neutralización de todo el ácido presente en el equilibrio son:

$$19 \text{ mL mezcla} \frac{24,2 \text{ mL NaOH } 0,90 \text{ M}}{5 \text{ mL mezcla}} \frac{0,90 \text{ mol NaOH}}{10^3 \text{ mL NaOH } 0,90 \text{ M}} = 8,28 \cdot 10^{-2} \text{ mol NaOH}$$

Los moles de HCl usados como catalizador y que se neutralizan son:

$$10 \text{ mL HCl } 3,00 \text{ M} \frac{3,00 \text{ mol HCl}}{10^3 \text{ mL HCl } 3,00 \text{ M}} = 3,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol HCl}$$

Teniendo en cuenta que ambos ácidos reaccionan con NaOH mol a mol, el resto de los moles de NaOH que quedan corresponden a los que se neutralizan con el AcH que ha quedado sin reaccionar al alcanzarse el equilibrio:

$$(8,28 \cdot 10^{-2} - 3,00 \cdot 10^{-2}) \text{ mol NaOH} \frac{1 \text{ mol AcH}}{1 \text{ mol NaOH}} = 5,28 \cdot 10^{-2} \text{ mol AcH}$$

La concentración de AcH en el equilibrio es:

$$\frac{5,28 \cdot 10^{-2} \text{ mol AcH}}{19 \text{ mL mezcla}} \frac{10^3 \text{ mL mezcla}}{1 \text{ L mezcla}} = 2,779 \text{ M}$$

Este valor permite calcular la concentración molar correspondiente a la cantidad transformada, x:

$$(3,684 - x) = 2,779 \quad \longrightarrow \quad x = 0,905 \text{ M}$$

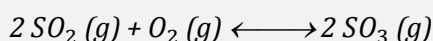
La expresión de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[\text{AcEt}] [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{AcH}] [\text{EtOH}]}$$

Sustituyendo en la expresión de K_c :

$$K_c = \frac{x^2}{(3,684 - x)(5,423 - x)} \quad \longrightarrow \quad K_c = \frac{(0,905)^2}{2,779(5,423 - 0,905)} = 6,52 \cdot 10^{-2}$$

7.14. En un recipiente de 10 litros se introducen 2 moles de SO_2 y 1 mol de O_2 . Se calienta el sistema hasta 1000 K, alcanzándose el equilibrio:



Por análisis volumétrico de la mezcla se determinó que el 63% era SO_3 . Calcular:

- La composición de la mezcla gaseosa a 1000 K.
- La presión parcial de cada gas en la mezcla en equilibrio,
- Los valores de K_p y K_c a dicha temperatura.

(Dato. Constante $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

(Murcia 1999)

a) Se construye la tabla de moles correspondiente al equilibrio:

	SO_2	O_2	SO_3
n_{inicial}	2	1	—
$n_{\text{transformado}}$	2x	x	—
n_{formado}	—	—	2x
$n_{\text{equilibrio}}$	$2 - 2x$	$1 - x$	2x
n_{total}	$(2 - 2x) + (1 - x) + 2x = (3 - x)$		

Sabiendo que en el equilibrio el 63% de la mezcla es SO_3 se puede determinar el valor de x:

$$\frac{n_{\text{SO}_3}}{n_t} = \frac{2x}{(3-x)} = \frac{63}{100} \quad \longrightarrow \quad x = 0,72 \text{ mol}$$

La composición de la mezcla en el equilibrio es:

$$n_{\text{SO}_3} = 2 (0,72 \text{ mol}) = 1,44 \text{ mol SO}_3$$

$$n_{\text{SO}_2} = (2 - 2 \cdot 0,72 \text{ mol}) = 0,56 \text{ mol SO}_2$$

$$n_{\text{O}_2} = (1 - 0,72 \text{ mol}) = 0,28 \text{ mol O}_2$$

b) Considerando comportamiento ideal, las presiones parciales son:

$$p_{\text{SO}_3} = \frac{1,44 \text{ mol} (0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}) 1000 \text{ K}}{10 \text{ L}} = \mathbf{11,8 \text{ atm}}$$

$$p_{\text{SO}_2} = \frac{0,56 \text{ mol} (0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}) 1000 \text{ K}}{10 \text{ L}} = \mathbf{4,6 \text{ atm}}$$

$$p_{\text{O}_2} = \frac{0,28 \text{ mol} (0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}) 1000 \text{ K}}{10 \text{ L}} = \mathbf{2,3 \text{ atm}}$$

c) El valor de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{(p_{\text{SO}_3})^2}{(p_{\text{SO}_2})^2 (p_{\text{O}_2})} \longrightarrow K_p = \frac{(11,8)^2}{(4,6)^2 (2,3)} = \mathbf{2,9}$$

El valor de la constante K_c es:

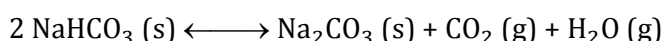
$$K_c = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2 [\text{O}_2]} \longrightarrow K_c = \frac{\left(\frac{1,44}{10}\right)^2}{\left(\frac{0,56}{10}\right)^2 \left(\frac{0,28}{10}\right)} = \mathbf{236}$$

7.15. En un recipiente vacío se introduce una cantidad de hidrógenotrioxocarbonato (IV) de sodio (bicarbonato sódico). Se cierra herméticamente el recipiente y se calienta hasta que la temperatura se estabiliza en 120°C, en ese momento la presión interior alcanza los 1720 mmHg.

¿Qué proceso químico tiene lugar en el interior del recipiente? ¿Cuál será su constante de equilibrio, referida a la presión?

(Galicia 1999)

A 120°C se alcanza el equilibrio:



La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

	NaHCO ₃	Na ₂ CO ₃	CO ₂	H ₂ O
n _{inicial}	n	—	—	—
n _{transformado}	2x	—	—	—
n _{formado}	—	x	x	x
n _{equilibrio}	n - 2x	x	x	x

La constante K_p es:

$$K_p = p_{\text{H}_2\text{O}} \cdot p_{\text{CO}_2}$$

La presión total de la mezcla gaseosa:

$$p_t = p_{\text{H}_2\text{O}} + p_{\text{CO}_2}$$

De acuerdo con la estequiometría, las cantidades de CO₂ y H₂O en el equilibrio son iguales, luego:

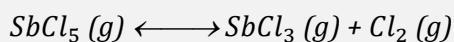
$$p_{\text{H}_2\text{O}} = p_{\text{CO}_2} = \frac{p_t}{2} \longrightarrow p_{\text{CO}_2} = \frac{1720 \text{ mmHg}}{2} \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mmHg}} = \mathbf{1,13 \text{ atm}}$$

Sustituyendo en la expresión de K_p :

$$K_p = (1,13)^2 = \mathbf{1,28}$$

(Similar al problema propuesto en C. Valenciana 1998).

7.16. Para la reacción:



a 182°C, K_p vale $9,324 \cdot 10^{-2}$ atm.

En un recipiente de 0,4 litros se introducen 0,20 moles de SbCl_5 y su temperatura se eleva a 182°C hasta que se establece el equilibrio. Una vez establecido este, calcule:

a) La concentración de las especies presentes.

b) La presión de la mezcla gaseosa.

(Dato. Constante $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

(Extremadura 1999)

a) La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

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

$$\Delta v = \Sigma \text{coef. esteq. productos gaseosos} - \Sigma \text{coef. esteq. reactivos gaseosos} = 2 - 1 = 1$$

Sustituyendo:

$$K_c = 9,324 \cdot 10^{-2} [0,082 \cdot (182+273)]^{-1} = 2,5 \cdot 10^{-3}$$

La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

	SbCl_5	SbCl_3	Cl_2
n_{inicial}	0,20	—	—
$n_{\text{transformado}}$	x	—	—
n_{formado}	—	x	x
$n_{\text{equilibrio}}$	0,20 - x	x	x

La expresión de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[\text{SbCl}_3] [\text{Cl}_2]}{[\text{SbCl}_5]}$$

Sustituyendo

$$2,5 \cdot 10^{-3} = \frac{\left(\frac{x}{0,4}\right) \left(\frac{x}{0,4}\right)}{\left(\frac{0,20 - x}{0,4}\right)} \longrightarrow x = 1,37 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

Las concentraciones en el equilibrio son:

$$[\text{SbCl}_3] = [\text{Cl}_2] = \frac{1,37 \cdot 10^{-2} \text{ mol}}{0,4 \text{ L}} = \mathbf{0,034 \text{ M}}$$

$$[\text{SbCl}_5] = \frac{(0,20 - 1,37 \cdot 10^{-2}) \text{ mol}}{0,4 \text{ L}} = \mathbf{0,466 \text{ M}}$$

b) Considerando comportamiento ideal, las presiones parciales son:

$$p_{\text{SbCl}_3} = p_{\text{Cl}_2} = (0,034 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}) (0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) (182+273) \text{ K} = \mathbf{1,27 \text{ atm}}$$

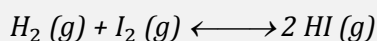
$$p_{\text{SbCl}_5} = (0,466 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}) (0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) (182+273) \text{ K} = \mathbf{17,4 \text{ atm}}$$

La presión total de la mezcla es:

$$p_t = (1,27+1,27+17,4) \text{ atm} = \mathbf{19,9 \text{ atm}}$$

7.17. Contesta verdadero o falso a las siguientes afirmaciones, justificando la respuesta:

a) En un recipiente de 1 L existen 2 moles de $H_2(g)$ y 1 mol de $I_2(g)$. El recipiente se calienta hasta una temperatura de equilibrio. Si la constante de equilibrio es $K = 4$ para:



la reacción se desplazará de izquierda a derecha.

b) Para la misma reacción, la misma temperatura y la misma K , si inicialmente hay 2 moles de $H_2(g)$, 1 mol de $I_2(g)$ y 2 moles de $HI(g)$ la reacción se desplazará de derecha a izquierda.

c) En las condiciones de b) se desplazará de izquierda a derecha.

d) Si inicialmente hay 35,4 moles de $H_2(g)$ y 0,075 moles de $HI(g)$ la reacción se desplazará de derecha a izquierda.

e) Si inicialmente hay 0,5 moles de $H_2(g)$, 0,5 moles de $I_2(g)$ y 0,5 moles de $HI(g)$ la reacción se desplazará de izquierda a derecha.

(C. Valenciana 1999)

a) **Verdadero.** Ya que como sólo existen inicialmente las especies de la izquierda y en el equilibrio deben estar presentes todas, la reacción transcurre hacia la formación de HI que es la especie que falta.

b) **Falso.** Al existir inicialmente todas las especies del equilibrio, es preciso calcular el valor del cociente de reacción Q para saber en que sentido evoluciona el sistema para alcanzar el equilibrio. Teniendo en cuenta que el volumen no afecta al valor de la constante K :

$$Q = \frac{[HI]_0^2}{[H_2]_0 [I_2]_0} = \frac{(2)^2}{(2)(1)} = 2$$

Como se observa $Q < K$, por lo que para que se alcance el equilibrio Q debe hacerse mayor, por ese motivo el sistema se desplaza hacia la derecha.

c) **Verdadero.** Se trata del caso opuesto al anterior.

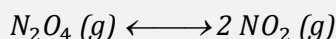
d) **Verdadero.** Ya que como sólo existen inicialmente las especies H_2 y HI y en el equilibrio deben estar presentes todas, la reacción transcurre hacia la formación de I_2 que es la especie que falta.

e) **Verdadero.** Al existir inicialmente todas las especies del equilibrio, es preciso calcular el valor del cociente de reacción Q para saber en que sentido evoluciona el sistema para alcanzar el equilibrio. Teniendo en cuenta que el volumen no afecta al valor de la constante K :

$$Q = \frac{(0,5)^2}{(0,5)(0,5)} = 1$$

Como se observa $Q < K$, se trata del mismo caso que el apartado b), por ese motivo el sistema se desplaza hacia la derecha.

7.18. En un recipiente vacío de 0,4 L se introducen 1,15 g de N_2O_4 . Cuando se alcanza el equilibrio:



a 100°C, la presión en el interior del recipiente es de 1300 mmHg. Calcula el valor de las constantes K_p y K_c y el porcentaje de moles de N_2O_4 que ha reaccionado al alcanzarse el equilibrio a dicha temperatura.

a) Si en un recipiente de 1 L se introducen 1 mol de N_2O_4 y 1 mol de NO_2 a 100°C, calcula la composición de la mezcla en equilibrio (en moles).

b) Calcula el grado de disociación del N_2O_4 así como los moles de N_2O_4 que se han de introducir en un recipiente vacío de 1 L a 100°C para que al alcanzarse el equilibrio la presión total sea de 3 atm.

(Dato. Constante $R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)

(C. Valenciana 1999)

El número de moles de N_2O_4 que se introducen inicialmente en el reactor es:

$$1,15 \text{ g } N_2O_4 \frac{1 \text{ mol } N_2O_4}{92 \text{ g } N_2O_4} = 0,0125 \text{ mol } N_2O_4$$

La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

	N_2O_4	NO_2
n_{inicial}	0,0125	—
$n_{\text{transformado}}$	x	—
n_{formado}	—	2x
$n_{\text{equilibrio}}$	$0,0125 - x$	2x
n_{total}	$(0,0125 - x) + 2x = (0,0125 + x)$	

Considerando comportamiento ideal de la mezcla, la presión en el equilibrio permite calcular el porcentaje de moles de N_2O_4 transformados:

$$(0,0125+x) \text{ mol} = \frac{1300 \text{ mmHg} \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mmHg}} \cdot 0,4 \text{ L}}{(0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}) (100+273) \text{ K}} \longrightarrow x = 9,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

El porcentaje en moles de N_2O_4 transformado es:

$$\frac{9,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol } N_2O_4 \text{ (transformado)}}{0,0125 \text{ mol } N_2O_4 \text{ (inicial)}} 100 = \mathbf{79,2\%}$$

Las concentraciones de las especies en el equilibrio son:

$$[N_2O_4] = \frac{(0,0125 - 9,9 \cdot 10^{-3}) \text{ mol}}{0,4 \text{ L}} = 0,0065 \text{ M}$$

$$[NO_2] = \frac{2 (9,9 \cdot 10^{-3}) \text{ mol}}{0,4 \text{ L}} = 0,0495 \text{ M}$$

Sustituyendo en la expresión de la constante K_c :

$$K_c = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]} \longrightarrow K_c = \frac{(0,0495)^2}{0,0065} = \mathbf{0,377}$$

La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

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

$$\Delta v = \Sigma \text{coef. esteq. productos gaseosos} - \Sigma \text{coef. esteq. reactivos gaseosos} = 1$$

$$K_p = 0,377 \cdot [0,082 \cdot (273+100)] = \mathbf{11,5}$$

a) Al existir inicialmente todas las especies del equilibrio, es preciso calcular el valor del cociente de reacción Q_c para saber en que sentido evoluciona el sistema para alcanzar el equilibrio:

$$Q_c = \frac{[\text{NO}_2]_0^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]_0} = \frac{(1/1)^2}{(1/1)} = 1$$

Como se observa, $Q_c > K_c$, por lo que para que se alcance el equilibrio Q_c debe hacerse menor, por ese motivo el sistema se desplaza hacia la izquierda (formación de N_2O_4).

La tabla de moles es:

	N_2O_4	NO_2
n_{inicial}	1	1
$n_{\text{transformado}}$	—	2x
n_{formado}	x	—
$n_{\text{equilibrio}}$	1 + x	1 - 2x

Teniendo en cuenta que el volumen es de 1 L y sustituyendo en la expresión de la constante K_c :

$$\frac{(1-2x)^2}{(1+x)} = 0,377 \quad \longrightarrow \quad x = 0,168 \text{ mol}$$

La composición de la mezcla en equilibrio es:

$$n_{\text{N}_2\text{O}_4} = (1+0,168) \text{ mol} = \mathbf{1,168 \text{ mol N}_2\text{O}_4}$$

$$n_{\text{NO}_2} = (1-2 \cdot 0,168) \text{ mol} = \mathbf{0,664 \text{ mol NO}_2}$$

b) La tabla de moles en función del grado de disociación, α , y del número de moles iniciales, n , es:

	N_2O_4	NO_2
n_{inicial}	n	—
$n_{\text{transformado}}$	$n\alpha$	—
n_{formado}	—	$2n\alpha$
$n_{\text{equilibrio}}$	$n - n\alpha$	$2n\alpha$
n_{total}	$(n - n\alpha) + 2n\alpha = n(1 + \alpha)$	

De acuerdo con la ley de Dalton las presiones parciales son:

$$P_{\text{N}_2\text{O}_4} = p \cdot y_{\text{N}_2\text{O}_4} \quad \longrightarrow \quad P_{\text{N}_2\text{O}_4} = p \frac{n(1-\alpha)}{n(1+\alpha)} = p \frac{(1-\alpha)}{(1+\alpha)}$$

$$P_{\text{NO}_2} = p \cdot y_{\text{NO}_2} \quad \longrightarrow \quad P_{\text{NO}_2} = p \frac{2n\alpha}{n(1+\alpha)} = p \frac{2\alpha}{(1+\alpha)}$$

Sustituyendo las presiones parciales en la expresión de la constante K_p :

$$K_p = \frac{(p_{\text{N}_2\text{O}_4})^2}{p_{\text{N}_2\text{O}_4}} \longrightarrow K_p = \frac{p^2 \frac{(2\alpha)^2}{(1+\alpha)^2}}{p \frac{(1-\alpha)}{(1+\alpha)}} = p \frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2}$$

$$11,5 = 3 \frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2} \longrightarrow \alpha = 0,7 \rightarrow \mathbf{70\%}$$

Los moles de N_2O_4 necesarios para conseguir ese valor de la presión y de α son:

$$n = \frac{3 \text{ atm} \cdot 1 \text{ L}}{(1+0,70) \text{ mol} (0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}) (100+273) \text{ K}} = \mathbf{0,0577 \text{ mol N}_2\text{O}_4}$$

7.19. Se dispone de un recipiente que contiene $\text{C}(\text{s})$, $\text{H}_2(\text{g})$ y $\text{CH}_4(\text{g})$ en equilibrio según:



Indica si la concentración de metano aumentará, disminuirá o permanecerá constante si:

- Aumenta la temperatura.
- Disminuye la temperatura.
- Aumenta la presión a T constante.
- Se introduce $\text{C}(\text{s})$ en el recipiente a T constante.
- Se elimina parte del $\text{H}_2(\text{g})$ presente a T constante.

Indica cómo se modificará la constante de equilibrio si:

- Aumenta la temperatura.
- Aumenta la presión.
- Se elimina metano del recipiente.
- Se introduce $\text{H}_2(\text{g})$ en el recipiente.

(C. Valenciana 1999)

El principio de *Le Châtelier* dice que:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

Su aplicación sirve para ver cómo afectará al sistema en equilibrio cada uno de los cambios propuestos.

La expresión de la constante de equilibrio K_c es:

$$K_c = \frac{[\text{CH}_4]}{[\text{H}_2]^2}$$

a-f) **Si se aumenta la temperatura**, de acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, el sistema se desplaza en el sentido en el que se consume el calor añadido y así baje la temperatura. Teniendo en cuenta que se trata de un proceso exotérmico el sistema se desplaza hacia la formación de $\text{C}(\text{s})$ y $\text{H}_2(\text{g})$ por lo que la **concentración de $\text{CH}_4(\text{g})$ en el equilibrio disminuye** y el valor de **la constante de equilibrio disminuye**.

b) **Si se disminuye la temperatura la concentración de $\text{CH}_4(\text{g})$ en el equilibrio aumenta**, ya que se trata del caso opuesto al apartado a).

c-g) **Si se aumenta la presión** a temperatura constante, de acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, el sistema se desplaza en el sentido en el que baje la presión, para ello debe desplazarse en el sentido en el que descienda el número de moléculas gaseosas en el equilibrio. Como a la derecha hay menos moléculas de gas, el sistema se desplaza hacia la

formación de CH_4 (g) por lo que la **concentración de CH_4 (g) en el equilibrio aumenta** y el valor de **la constante de equilibrio aumenta**.

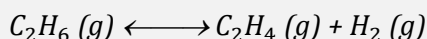
d) **Si se introduce C (s)** en el recipiente a T constante, el sistema permanece inalterado ya que como se trata de una sustancia sólida no aparece en la expresión de la constante de equilibrio y por lo tanto sus variaciones no la modifican por lo que la **concentración de CH_4 (g) en el equilibrio permanece constante**.

e) **Si se elimina H_2 (g)** a temperatura constante, de acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, el sistema se desplaza en el sentido en el que se reponga el H_2 (g) extraído por lo que el sistema se desplaza hacia la formación de esta sustancia y la **concentración de CH_4 (g) en el equilibrio disminuye**.

h) **Si se elimina CH_4 (g)** del recipiente, de acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, el sistema se desplaza en el sentido en el que se reponga el CH_4 (g) extraído, por lo que el sistema se desplaza hacia la formación de esta sustancia **aumentando su concentración** y con ello el **valor de la constante de equilibrio**.

i) **Si se introduce H_2 (g)** en el recipiente, de acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, el sistema se desplaza en el sentido en el que se consuma el H_2 (g) añadido, por lo que se forma CH_4 (g) **aumentando su concentración y el valor de la constante de equilibrio**.

7.20. El etileno (C_2H_4) se prepara industrialmente mediante la descomposición térmica del etano:



A 1000 K, la reacción está caracterizada por una constante de equilibrio, $K_c = 2,5$; y un cambio de entalpía, $\Delta H = 147$ kJ/mol. Si inicialmente, un reactor de 5 L de volumen contiene 40 g de H_2 . Calcula:

- La presión en el interior del reactor una vez que se alcance el equilibrio.
- Si una vez alcanzado el equilibrio, se añaden 25 g de H_2 (g), ¿cuál será la nueva presión una vez que se alcance el equilibrio nuevamente?
- ¿Cómo afectará la expansión isoterma de la mezcla en equilibrio a las concentraciones finales de reactivos y productos?

(Dato. Constante $R = 0,082$ atm·L·mol⁻¹·K⁻¹)

(C. Valenciana 1999)

a) El número de moles de C_2H_6 que se introducen inicialmente en el reactor es:

$$40 \text{ g } \text{C}_2\text{H}_6 \frac{1 \text{ mol } \text{C}_2\text{H}_6}{30 \text{ g } \text{C}_2\text{H}_6} = 1,333 \text{ mol } \text{C}_2\text{H}_6$$

La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

	C_2H_6	C_2H_4	H_2
n _{inicial}	1,333	—	—
n _{transformado}	x	—	—
n _{formado}	—	x	x
n _{equilibrio}	1,333 - x	x	x
n _{total}	(1,333 - x) + x + x = (1,333 + x)		

La expresión de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[\text{C}_2\text{H}_4][\text{H}_2]}{[\text{C}_2\text{H}_6]} = \frac{\left(\frac{n_{\text{C}_2\text{H}_4}}{V}\right) \left(\frac{n_{\text{H}_2}}{V}\right)}{\left(\frac{n_{\text{C}_2\text{H}_6}}{V}\right)} = \frac{(n_{\text{C}_2\text{H}_4})(n_{\text{H}_2})}{V(n_{\text{C}_2\text{H}_6})}$$

Sustituyendo valores:

$$2,5 = \frac{x^2}{5(1,333 - x)} \longrightarrow x = 1,215 \text{ mol}$$

Para calcular la presión se aplica la ecuación de estado de los gases ideales:

$$p = \frac{(1,333 + 1,215) \text{ mol} (0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}) 1000 \text{ K}}{5 \text{ L}} = \mathbf{41,8 \text{ atm}}$$

b) Al añadir H_2 al sistema en equilibrio, de acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, el sistema se desplaza en el sentido en el que se consume el H_2 añadido, es decir hacia la formación de C_2H_6 .

El número de moles de H_2 añadido es:

$$25 \text{ g H}_2 \frac{1 \text{ mol H}_2}{2 \text{ g H}_2} = 12,5 \text{ mol H}_2$$

Teniendo en cuenta que el sistema en equilibrio contenía $(1,333 - 1,215) = 0,118$ moles de C_2H_6 , 1,215 moles de C_2H_4 y de H_2 y que se han añadido al reactor 12,5 moles de H_2 la nueva tabla de moles es:

	C_2H_6	C_2H_4	H_2
n_{inicial}	0,118	1,215	1,215 + 12,5
$n_{\text{transformado}}$	—	x	x
n_{formado}	x	—	—
$n_{\text{equilibrio}}$	0,118 + x	1,215 - x	13,715 - x
n_{total}	$(0,118 + x) + (1,215 - x) + (13,715 - x) = (15,048 - x)$		

Procediendo de igual forma que en el apartado anterior:

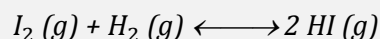
$$2,5 = \frac{(1,215 - x)(13,715 - x)}{5(0,118 + x)} \longrightarrow x = 0,565 \text{ mol}$$

Para calcular la presión se aplica la ecuación de estado de los gases ideales:

$$p = \frac{(15,048 - 0,565) \text{ mol} (0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}) 1000 \text{ K}}{5 \text{ L}} = \mathbf{237,5 \text{ atm}}$$

c) Al realizar en el sistema una **expansión isoterma** se produce una **disminución de la presión** que ejerce la mezcla en equilibrio. De acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, el **sistema se desplaza** en el sentido en el que suba la presión, para ello se desplaza en el sentido en el que aumente el número de moléculas de gas presentes en el equilibrio, es decir **hacia la formación de C_2H_4 y H_2** .

7.21. Para el equilibrio:



A 400°C , la constante $K_c = 64$. Calcula los gramos de HI que se formarán cuando en un recipiente cerrado, se mezclen 2 moles de I_2 con 2 moles de H_2 y se deje que se alcance el equilibrio a esa temperatura.

(Canarias 2000)

La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

	I ₂	H ₂	HI
n _{inicial}	2	2	—
n _{transformado}	x	x	—
n _{formado}	—	—	2x
n _{equilibrio}	2 - x	2 - x	2x

La expresión de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{I}_2][\text{H}_2]}$$

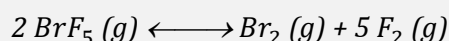
Sustituyendo en la expresión de la constante y teniendo en cuenta que el volumen no afecta a la misma:

$$64 = \frac{(2x)^2}{(2-x)^2} \quad \longrightarrow \quad 2x = 3,2 \text{ mol HI}$$

La masa de HI que se forma es:

$$3,2 \text{ mol HI} \frac{128 \text{ g HI}}{1 \text{ mol HI}} = \mathbf{410 \text{ g HI}}$$

7.22. A temperaturas elevadas el pentafluoruro de bromo (BrF_5) se descompone rápidamente de acuerdo a la ecuación química:



En un recipiente herméticamente cerrado, de 10,0 L, se inyectaron 0,1 moles del pentafluoruro y se dejó que el sistema alcanzase el equilibrio calentándolo hasta 1500 K. Si en el equilibrio la presión de los gases encerrados en el recipiente era de 2,12 atm, calcular:

- El número total de moles gaseosos existentes en el equilibrio.
- El número de moles de cada gas.
- Las presiones parciales correspondientes a cada gas.
- Los valores de K_c y K_p a la citada temperatura.

(Dato. Constante $R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)

(Murcia 2000)

a) La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

	BrF ₅	Br ₂	F ₂
n _{inicial}	0,1	—	—
n _{transformado}	2x	—	—
n _{formado}	—	x	5x
n _{equilibrio}	0,1 - 2x	x	5x
n _{total}	(0,1 - 2x) + x + 5x = (0,1 + 4x)		

El valor de la presión en el equilibrio permite calcular el valor del número de moles transformados. Considerando comportamiento ideal:

$$(0,1+4x) = \frac{2,12 \text{ atm} \cdot 10 \text{ L}}{(0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}) 1500 \text{ K}} \quad \longrightarrow \quad x = 0,018 \text{ mol}$$

El número de moles en el equilibrio es:

$$n_t = (0,1 + 4 \cdot 0,018) \text{ mol} = \mathbf{0,172 \text{ mol}}$$

b) La composición de la mezcla en el equilibrio es:

$$n_{\text{BrF}_5} = (0,1 - 2 \cdot 0,018) \text{ mol} = \mathbf{0,064 \text{ mol BrF}_5}$$

$$n_{\text{Br}_2} = \mathbf{0,018 \text{ mol Br}_2}$$

$$n_{\text{F}_2} = (5 \cdot 0,018) \text{ mol} = \mathbf{0,090 \text{ mol F}_2}$$

c) Considerando comportamiento ideal, las presiones parciales son:

$$p_{\text{BrF}_5} = \frac{0,064 \text{ mol} (0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) 1500 \text{ K}}{10 \text{ L}} = \mathbf{0,79 \text{ atm}}$$

$$p_{\text{Br}_2} = \frac{0,018 \text{ mol} (0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) 1500 \text{ K}}{10 \text{ L}} = \mathbf{0,22 \text{ atm}}$$

$$p_{\text{F}_2} = \frac{0,090 \text{ mol} (0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) 1500 \text{ K}}{10 \text{ L}} = \mathbf{1,11 \text{ atm}}$$

d) El valor de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{(p_{\text{F}_2})^5 (p_{\text{Br}_2})}{(p_{\text{BrF}_5})^2} \longrightarrow K_p = \frac{(1,11)^5 (0,22)}{(0,79)^2} = \mathbf{0,59}$$

El valor de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[\text{F}_2]^5 [\text{Br}_2]}{[\text{BrF}_5]^2} \longrightarrow K_c = \frac{\left(\frac{0,090}{10}\right)^5 \left(\frac{0,018}{10}\right)}{\left(\frac{0,064}{10}\right)^2} = \mathbf{2,6 \cdot 10^{-9}}$$

7.23. La formación de tetraóxido de dinitrógeno gas se explica mediante la formulación de dos equilibrios consecutivos:

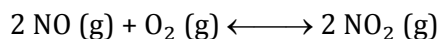
a) Monóxido de nitrógeno gas más oxígeno molecular gas para dar dióxido de nitrógeno gas, cuya constante de equilibrio es $K_{p_1} = 5 \cdot 10^{-13}$ a una temperatura de 700 K.

b) Dióxido de nitrógeno gas para dar tetraóxido de dinitrógeno gas, cuya constante de equilibrio es $K_{p_2} = 1,82 \cdot 10^{-5}$ a una temperatura de 700 K.

¿Qué relación guardan las constantes de equilibrio de las reacciones anteriores con la constante de equilibrio que las engloba?

(Galicia 2000)

La primera reacción es:



La expresión de su constante de equilibrio en función de las presiones es:

$$K_{p_1} = \frac{(p_{\text{NO}_2})^2}{(p_{\text{NO}})^2 (p_{\text{O}_2})} = 5 \cdot 10^{-13}$$

La segunda reacción es:



La expresión de su constante de equilibrio en función de las presiones es:

$$K_{p_2} = \frac{P_{N_2O_4}}{(P_{NO_2})^2} = 1,82 \cdot 10^{-5}$$

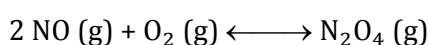
Como se observa, el valor de p_{NO} no aparece en la expresión de la K_p a calcular, por tanto despejando dicho valor en K_{p_1} y K_{p_2} e igualando se obtiene:

$$\left. \begin{aligned} (P_{NO_2})^2 &= K_{p_1} (P_{NO})^2 (P_{O_2}) \\ (P_{NO_2})^2 &= \frac{P_{N_2O_4}}{K_{p_2}} \end{aligned} \right\} \longrightarrow K_{p_1} \cdot K_{p_2} = \frac{P_{N_2O_4}}{(P_{NO})^2 (P_{O_2})}$$

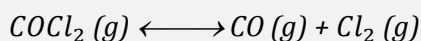
Sustituyendo los valores de las constantes se obtiene el valor de la constante K_p :

$$K_p = K_{p_1} \cdot K_{p_2} \longrightarrow K_p = (5 \cdot 10^{-13}) (1,82 \cdot 10^{-5}) = \mathbf{9,1 \cdot 10^{-18}}$$

Esta constante de equilibrio corresponde a la reacción global:



7.24. Se considera el equilibrio:



Un recipiente de un litro de capacidad contiene inicialmente un mol de fosgeno (COCl_2) en equilibrio con un mol de monóxido de carbono y 0,25 moles de dicloro, a una temperatura T . Se desea doblar el número de moles de CO añadiendo fosgeno ¿Cuánto COCl_2 debería añadirse si la temperatura se mantiene constante?

(Extremadura 2000)

La expresión de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[\text{CO}] [\text{Cl}_2]}{[\text{COCl}_2]}$$

Teniendo en cuenta que $V = 1 \text{ L}$, el valor de K_c es:

$$K_c = \frac{1 \cdot 0,25}{1} = 0,25$$

Llamando n a la cantidad de COCl_2 a añadir al equilibrio anterior, la tabla de moles correspondiente es:

	COCl_2	CO	Cl_2
n_{inicial}	$1 + n$	1	0,25
$n_{\text{transformado}}$	x	—	—
n_{formado}	—	x	x
$n_{\text{equilibrio}}$	$(1 + n) - x$	$1 + x$	$0,25 + x$

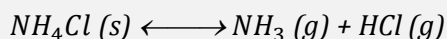
Como se desea que el número de moles de CO sea el doble:

$$(1 + x) \text{ mol CO} = 2 \text{ mol CO} \longrightarrow x = 1 \text{ mol}$$

Sustituyendo en la expresión de K_c :

$$0,25 = \frac{2 \cdot 1,25}{n} \longrightarrow n = \mathbf{10 \text{ mol COCl}_2}$$

7.25. Cuando se calienta cloruro de amonio sólido en un recipiente cerrado a 275°C, se descompone según la reacción:



Cuando se alcanza el equilibrio, la presión total en el interior del recipiente es de 0,18 atm. Calcula las cantidades de NH_4Cl , HCl y NH_3 cuando se alcanza el equilibrio en los siguientes casos:

- a) En un recipiente de 10 L se introducen 10 g de NH_4Cl y se calienta a 275°C.
 b) En un recipiente de 10 L se introducen 10 g de NH_4Cl , 10 g de HCl y 10 g de NH_3 y se calienta a 275°C.
 c) En un recipiente de 10 L se introducen 10 g de NH_4Cl y 10 g de NH_3 y se calienta a 275°C.
 (Dato. Constante $R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)

(C. Valenciana 2000)

a) Para calcular las cantidades de sustancias presentes en el equilibrio es preciso determinar previamente el valor de la constante de equilibrio. La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

	NH_4Cl	NH_3	HCl
n_{inicial}	n	—	—
$n_{\text{transformado}}$	x	—	—
n_{formado}	—	x	x
$n_{\text{equilibrio}}$	$n - x$	x	x

La expresión de la constante K_p es:

$$K_p = p_{\text{NH}_3} \cdot p_{\text{HCl}}$$

La presión total de la mezcla gaseosa:

$$p_t = p_{\text{NH}_3} + p_{\text{HCl}}$$

De acuerdo con la estequiometría, en el equilibrio existe el mismo número de moles de NH_3 y HCl , por lo que sus presiones parciales serán iguales:

$$p_{\text{NH}_3} = p_{\text{HCl}} = \frac{p_t}{2} \longrightarrow p_{\text{NH}_3} = \frac{0,18 \text{ atm}}{2} = 0,09 \text{ atm}$$

Sustituyendo en la expresión de K_p :

$$K_p = (0,09)^2 = 8,1 \cdot 10^{-3}$$

Para calcular el número de moles se aplica la ecuación de estado de los gases ideales:

$$x = \frac{0,09 \text{ atm} \cdot 10 \text{ L}}{(0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}) (275+273) \text{ K}} = 0,02 \text{ mol}$$

Las masas de sustancias en el equilibrio son:

$$0,02 \text{ mol NH}_3 \frac{17 \text{ g NH}_3}{1 \text{ mol NH}_3} = \mathbf{0,34 \text{ g NH}_3}$$

$$0,02 \text{ mol HCl} \frac{36,5 \text{ g HCl}}{1 \text{ mol HCl}} = \mathbf{0,73 \text{ g HCl}}$$

$$10 \text{ g NH}_4\text{Cl} - 0,02 \text{ mol NH}_4\text{Cl} \frac{53,5 \text{ g NH}_4\text{Cl}}{1 \text{ mol NH}_4\text{Cl}} = \mathbf{8,93 \text{ g NH}_4\text{Cl}}$$

b) Si además del NH_4Cl , el recipiente contiene unas cantidades de NH_3 y HCl que hace que las correspondientes presiones parciales sean:

$$p_{\text{NH}_3} = \frac{10 \text{ g NH}_3 \frac{1 \text{ mol NH}_3}{17 \text{ g NH}_3} (0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}) (275+273) \text{ K}}{10 \text{ L}} = 2,643 \text{ atm}$$

$$p_{\text{HCl}} = \frac{10 \text{ g HCl} \frac{1 \text{ mol HCl}}{36,5 \text{ g HCl}} (0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}) (275+273) \text{ K}}{10 \text{ L}} = 1,231 \text{ atm}$$

Al existir inicialmente todas las especies del equilibrio, es preciso calcular el valor del cociente de reacción Q_p para saber en que sentido evoluciona el sistema para alcanzar el equilibrio:

$$Q_p = (p_{\text{NH}_3})_0 (p_{\text{HCl}})_0 = (1,231) (2,643) = 3,254$$

Como se observa $Q_p > K_p$ por lo que para que se alcance el equilibrio Q_p debe hacerse menor, por ese motivo el sistema se desplaza hacia la izquierda (formación de NH_4Cl).

La tabla de presiones es:

	NH_4Cl	NH_3	HCl
p_{inicial}	n	1,231	2,643
$p_{\text{transformado}}$	—	y	y
p_{formado}	x	—	—
$p_{\text{equilibrio}}$	n + x	1,231 - y	2,643 - y

Llamando y a la presión parcial equivalente a los moles transformados y sustituyendo en la expresión de K_p :

$$8,1 \cdot 10^{-3} = (1,231 - y) (2,643 - y) \quad \longrightarrow \quad y = 1,225 \text{ atm}$$

Para calcular el número de moles transformados correspondientes a esa presión se aplica la ecuación de estado de los gases ideales:

$$x = \frac{1,225 \text{ atm} \cdot 10 \text{ L}}{(0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}) (275+273) \text{ K}} = 0,273 \text{ mol}$$

Las masas de sustancias en el equilibrio son:

$$10 \text{ g NH}_3 - 0,273 \text{ mol NH}_3 \frac{17 \text{ g NH}_3}{1 \text{ mol NH}_3} = \mathbf{5,359 \text{ g NH}_3}$$

$$10 \text{ g HCl} - 0,273 \text{ mol HCl} \frac{36,5 \text{ g HCl}}{1 \text{ mol HCl}} = \mathbf{0,036 \text{ g HCl}}$$

$$10 \text{ g NH}_4\text{Cl} + 0,273 \text{ mol NH}_4\text{Cl} \frac{53,5 \text{ g NH}_4\text{Cl}}{1 \text{ mol NH}_4\text{Cl}} = \mathbf{24,606 \text{ g NH}_4\text{Cl}}$$

c) Si además del NH_4Cl , el recipiente contiene una cantidad de NH_3 que hace que su presión parcial sea:

$$p_{\text{NH}_3} = \frac{10 \text{ g NH}_3 \frac{1 \text{ mol NH}_3}{17 \text{ g NH}_3} (0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}) (275+273) \text{ K}}{10 \text{ L}} = 2,643 \text{ atm}$$

Para que se alcance el equilibrio el sistema se desplaza hacia la derecha ya que falta HCl :

	NH ₄ Cl	NH ₃	HCl
p _{inicial}	n	2,643	—
p _{transformado}	x	—	—
p _{formado}	—	y	y
p _{equilibrio}	n - x	2,643 + y	y

Llamando y a la presión parcial equivalente a los moles transformados y sustituyendo en la expresión de K_p :

$$8,1 \cdot 10^{-3} = y(2,643 + y) \quad \longrightarrow \quad y = 3,1 \cdot 10^{-3} \text{ atm}$$

Para calcular el número de moles transformados correspondientes a esa presión se aplica la ecuación de estado de los gases ideales:

$$x = \frac{3,1 \cdot 10^{-3} \text{ atm} \cdot 10 \text{ L}}{(0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})(275 + 273) \text{ K}} = 6,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

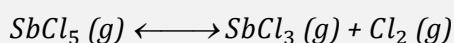
Las masas de sustancias en el equilibrio son:

$$10 \text{ g NH}_3 + 6,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol NH}_3 \frac{17 \text{ g NH}_3}{1 \text{ mol NH}_3} = \mathbf{10,012 \text{ g NH}_3}$$

$$6,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol HCl} \frac{36,5 \text{ g HCl}}{1 \text{ mol HCl}} = \mathbf{0,025 \text{ g HCl}}$$

$$10 \text{ g NH}_4\text{Cl} - 6,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol NH}_4\text{Cl} \frac{53,5 \text{ g NH}_4\text{Cl}}{1 \text{ mol NH}_4\text{Cl}} = \mathbf{9,963 \text{ g NH}_4\text{Cl}}$$

7.26. En una cámara de reacción de 80 L de capacidad se introducen 2,5 moles de SbCl_5 (g) y se calienta a 450 K. A esta temperatura y a la presión de 1,5 atm el SbCl_5 se disocia un 30% según la reacción:



Calcula:

a) Las constantes K_p y K_c a 450 K.

b) Si manteniendo la temperatura constante, el volumen se reduce a la mitad, ¿cuáles son los moles de cada sustancia en el equilibrio? Compara los resultados obtenidos y justifícalos.

c) Suponiendo que ΔH para la reacción anterior fuese < 0 , ¿cómo esperarías que fuese K_p a 325 K? ¿Mayor o menor que la anterior? Justifica la respuesta.

(Dato. Constante $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

(Canarias 2001)

a) La tabla de moles correspondiente al equilibrio en función del número de moles iniciales y del grado de disociación es:

	SbCl ₅	SbCl ₃	Cl ₂
n _{inicial}	n	—	—
n _{transformado}	n α	—	—
n _{formado}	—	n α	n α
n _{equilibrio}	n - n α	n α	n α
n _{total}	(n - n α) + n α + n α = n(1 + α)		

La expresión de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{p_{\text{SbCl}_3} \cdot p_{\text{Cl}_2}}{p_{\text{SbCl}_5}}$$

De acuerdo con la ley de *Dalton* de las presiones parciales la expresión anterior queda como:

$$K_p = \frac{(p \cdot y_{\text{SbCl}_3}) (p \cdot y_{\text{Cl}_2})}{(p \cdot y_{\text{SbCl}_5})} \longrightarrow K_p = p \frac{\frac{n\alpha}{n(1+\alpha)} \frac{n\alpha}{n(1+\alpha)}}{\frac{n(1-\alpha)}{n(1+\alpha)}} = p \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2}$$

Sustituyendo:

$$K_p = 1,5 \frac{(0,30)^2}{1-(0,30)^2} = \mathbf{0,148}$$

La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

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

$$\Delta v = \Sigma \text{coef. esteq. productos gaseosos} - \Sigma \text{coef. esteq. reactivos gaseosos} = 2 - 1 = 1$$

Sustituyendo:

$$K_c = 0,148 [0,082 \cdot 450]^{-1} = \mathbf{4,0 \cdot 10^{-3}}$$

b) El principio de *Le Châtelier* dice:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

Si se reduce el volumen a la mitad a temperatura constante, de acuerdo con la ley de *Boyle* la presión se duplica. Si se aumenta la presión, de acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, el sistema **se desplaza** en el sentido en el que la presión disminuya, es decir, hacia donde se formen menos moles de gas, en este caso **hacia la formación de SbCl_5** .

Si ahora la presión es el doble de la anterior (3,0 atm) a la misma temperatura, el grado de disociación, según lo que predice el principio de *Le Châtelier*, será menor:

$$0,148 = 3,0 \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2} \longrightarrow \alpha = 0,217 \rightarrow 21,7\%$$

En la siguiente tabla se muestra el número de moles de cada especie en el equilibrio para cada una de las presiones:

		p = 1,5 atm	p = 3,0 atm
n_{SbCl_5}	$n(1-\alpha)$	$2,5(1-0,30) = 1,750 \text{ mol}$	$2,5(1-0,217) = 1,958 \text{ mol}$
$n_{\text{SbCl}_3} = n_{\text{Cl}_2}$	$n\alpha$	$2,5 \cdot 0,30 = 0,750 \text{ mol}$	$2,5 \cdot 0,217 = 0,543 \text{ mol}$

Como se observa, al disminuir el volumen (aumentar la presión), el número de **moles de SbCl_5 aumenta**, mientras el de **SbCl_3 y Cl_2 disminuye**.

c) La ecuación de *van't Hoff* permite estudiar la variación de la constante K_p con la temperatura:

$$\ln \frac{K_{p2}}{K_{p1}} = \frac{\Delta H}{R} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right]$$

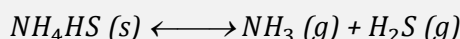
Sabiendo que $\Delta H < 0$ (proceso exotérmico) y si:

$$T_2 < T_1 \rightarrow \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right] < 0$$

Entonces se cumple que:

$$\ln \frac{K_{p2}}{K_{p1}} > 0 \longrightarrow K_{p2} > K_{p1} \text{ en un proceso } \mathbf{exotérmico}, \text{ si } \mathbf{T} \text{ disminuye, } \mathbf{K_p} \text{ aumenta.}$$

7.27. El hidrógenosulfuro de amonio, $NH_4HS (s)$, es un compuesto inestable que se descompone fácilmente en amoníaco, $NH_3 (g)$, y sulfuro de hidrógeno, $H_2S (g)$.



Se conocen los siguientes datos termodinámicos, a 25°C:

Compuesto	$\Delta_f H^\circ (kJ \cdot mol^{-1})$	$S^\circ (J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1})$
$NH_4HS (s)$	-156,9	113,4
$NH_3 (g)$	-45,9	192,6
$H_2S (g)$	-20,4	205,6

- a) Justifique, si en las condiciones indicadas el proceso es exotérmico o endotérmico.
 b) Justifique, si en las condiciones indicadas el proceso es espontáneo o no espontáneo.
 c) Determine la constante de equilibrio K_p para esta reacción a 25°C.
 d) Suponga que se coloca 1,00 mol de $NH_4HS (s)$ en un recipiente vacío de 25,00 litros y se cierra este. ¿Cuál será la presión reinante en el recipiente cuando se haya llegado al equilibrio a la temperatura de 25°C?

(Datos. Constante $R = 8,314 \cdot 10^{-3} kJ \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$. Considere despreciable el volumen de $NH_4HS (s)$)

(Murcia 2001)

- a) La variación de entalpía puede calcularse a partir de las entalpías de formación de productos y reactivos.

$$\Delta_r H^\circ = \Sigma [v_i H^\circ_i]_{\text{productos}} - \Sigma [v_i H^\circ_i]_{\text{reactivos}}$$

Para la ecuación citada:

$$\Delta_r H^\circ = \left[1 \text{ mol } H_2S \frac{-20,4 \text{ kJ}}{\text{mol } H_2S} + 1 \text{ mol } NH_3 \frac{-45,9 \text{ kJ}}{\text{mol } NH_3} \right] - \left[1 \text{ mol } NH_4HS \frac{-156,9 \text{ kJ}}{\text{mol } NH_4HS} \right] = \mathbf{90,6 \text{ kJ}}$$

Como se observa, $\Delta_r H^\circ > 0$, por lo que se trata de un **proceso endotérmico**.

- b) Para determinar la espontaneidad de la reacción es necesario calcular el valor de $\Delta_r G^\circ$. La variación de energía libre de Gibbs se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \cdot \Delta_r S^\circ$$

El valor de $\Delta_r S^\circ$ se calcula a partir de las entropías molares de productos y reactivos:

$$\Delta_r S^\circ = \Sigma [v_i S^\circ_i]_{\text{productos}} - \Sigma [v_i S^\circ_i]_{\text{reactivos}}$$

$$\Delta_r S^\circ = \left[1 \text{ mol } H_2S \frac{205,6 \text{ J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} + 1 \text{ mol } NH_3 \frac{192,6 \text{ J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \right] - \left[1 \text{ mol } NH_4HS \frac{113,4 \text{ J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \right] = 284,8 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

Sustituyendo en la expresión de la energía libre de Gibbs:

$$\Delta_r G^\circ = 90,6 \text{ kJ} - 298 \text{ K} \frac{284,8 \text{ J}}{\text{K}} \frac{1 \text{ kJ}}{10^3 \text{ J}} = \mathbf{5,7 \text{ kJ}}$$

Se trata de un **proceso no espontáneo** a 25°C, ya que el valor de $\Delta_r G^\circ > 0$.

c) La relación entre K_p y la energía libre de *Gibbs* viene dada por la expresión:

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K_p$$

despejando K_p :

$$K_p = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{5,7}{8,314 \cdot 10^{-3} \cdot 298}\right) = \mathbf{0,1}$$

d) La tabla de moles correspondiente es:

	NH ₄ HS	NH ₃	H ₂ S
n _{inicial}	1,00	—	—
n _{transformado}	x	—	—
n _{formado}	—	x	x
n _{equilibrio}	1 - x	x	x

de la misma se deduce que:

$$p_{\text{NH}_3} = p_{\text{H}_2\text{S}} = p$$

De la expresión de la constante K_p :

$$K_p = p_{\text{NH}_3} \cdot p_{\text{H}_2\text{S}} = p^2 \quad \longrightarrow \quad p = \sqrt{K_p} = \sqrt{0,1} = 0,316 \text{ atm}$$

La presión total de la mezcla en el equilibrio es:

$$p_t = p_{\text{NH}_3} + p_{\text{H}_2\text{S}} \quad \longrightarrow \quad p_t = 2 (0,316 \text{ atm}) = \mathbf{0,632 \text{ atm}}$$

7.28. A 473 K y 2 atm de presión, el PCl₅ se disocia en un 50% en PCl₃ y Cl₂. Calcule la presión parcial del PCl₃ en el equilibrio y el valor de la constante K_c .

(Dato. Constante $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

(Castilla y León 2001)

La tabla de moles correspondiente al equilibrio en función del número de moles iniciales y del grado de disociación es:

	PCl ₅	PCl ₃	Cl ₂
n _{inicial}	n	—	—
n _{transformado}	nα	—	—
n _{formado}	—	nα	nα
n _{equilibrio}	n - nα	nα	nα
n _{total}	(n - nα) + nα + nα = n(1 + α)		

La expresión de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{(p_{\text{PCl}_3})(p_{\text{Cl}_2})}{(p_{\text{PCl}_5})}$$

De acuerdo con la ley de *Dalton* de las presiones parciales la expresión anterior queda como:

$$K_p = \frac{(p \cdot y_{\text{PCl}_3})(p \cdot y_{\text{Cl}_2})}{(p \cdot y_{\text{PCl}_5})} \quad \longrightarrow \quad K_p = p \frac{\frac{n\alpha}{n(1+\alpha)} \frac{n\alpha}{n(1+\alpha)}}{\frac{n(1-\alpha)}{n(1+\alpha)}} = p \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2}$$

Sustituyendo:

$$K_p = 2 \frac{(0,50)^2}{1-(0,50)^2} = \mathbf{0,667}$$

La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

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

$$\Delta v = \Sigma \text{ coef. esteq. productos gaseosos} - \Sigma \text{ coef. esteq. reactivos gaseosos} = 2 - 1 = 1$$

Sustituyendo:

$$K_c = 0,666 [0,082 \cdot 473]^{-1} = \mathbf{1,7 \cdot 10^{-2}}$$

De acuerdo con la estequiometría de la reacción, se cumple que:

$$p_{\text{PCl}_3} = p_{\text{Cl}_2} = p$$

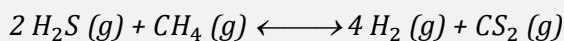
y de acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales:

$$p_{\text{PCl}_5} + p_{\text{PCl}_3} + p_{\text{Cl}_2} = 2 \text{ atm} \quad \longrightarrow \quad p_{\text{PCl}_5} = 2 - 2p$$

Sustituyendo en la expresión de K_p :

$$0,667 = \frac{p^2}{2 - 2p} \quad \longrightarrow \quad p = p_{\text{PCl}_3} = \mathbf{0,667 \text{ atm}}$$

7.29. Se introdujo en un recipiente una mezcla de 11,02 milimoles de H_2S y 5,48 milimoles de CH_4 , junto con un catalizador de Pt, estableciéndose el siguiente equilibrio, a 700°C y 762 mmHg:



La mezcla de reacción se separó del catalizador y se enfrió rápidamente hasta temperatura ambiente, a la cual la velocidad de las reacciones directa e inversa son despreciables. Al analizar la mezcla se encontraron 0,711 milimoles de CS_2 .

a) Calcule las constantes K_p , K_c y K_x a 700°C .

b) Explique cómo afectaría al equilibrio:

b1) Un aumento de la presión total.

b2) Una disminución de la concentración de CH_4 .

b3) Un aumento de la temperatura si, a 700°C , el proceso es exotérmico.

(Dato. Constante $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

(Extremadura 2001) (Asturias 2002) (Extremadura 2003)

a) La tabla correspondiente expresada en mmol:

	H_2S	CH_4	H_2	CS_2
n_{inicial}	11,02	5,48	—	—
$n_{\text{transformado}}$	2x	x	—	—
n_{formado}	—	—	4x	x
$n_{\text{equilibrio}}$	11,02 - 2x	3,48 - x	4x	x

Como $x = 0,711$ mmol, las cantidades en el equilibrio son:

	H_2S	CH_4	H_2	CS_2
$n_{\text{equilibrio}}$	9,598	4,769	2,844	0,711

El total de moles en el equilibrio es:

$$n_t = (9,598 + 4,769 + 2,844 + 0,711) \text{ mmol} = 17,922 \text{ mmol}$$

y las respectivas fracciones molares:

$$x_{\text{H}_2\text{S}} = \frac{n_{\text{H}_2\text{S}}}{n_t} = \frac{9,598 \text{ mmol}}{17,922 \text{ mmol}} = 0,536 \quad x_{\text{CH}_4} = \frac{n_{\text{CH}_4}}{n_t} = \frac{4,769 \text{ mmol}}{17,922 \text{ mmol}} = 0,266$$

$$x_{\text{H}_2} = \frac{n_{\text{H}_2}}{n_t} = \frac{2,844 \text{ mmol}}{17,922 \text{ mmol}} = 0,159 \quad x_{\text{CS}_2} = \frac{n_{\text{CS}_2}}{n_t} = \frac{0,711 \text{ mmol}}{17,922 \text{ mmol}} = 0,040$$

La constante de equilibrio de la reacción en función de las fracciones molares (K_x), mejor llamarle K_y , ya que se trata de una mezcla en fase gaseosa:

$$K_y = \frac{(y_{\text{CS}_2}) (y_{\text{H}_2})^4}{(y_{\text{CH}_4}) (y_{\text{H}_2\text{S}})^2} = \frac{(0,040) (0,159)^4}{(0,266) (0,536)^2} = 3,35 \cdot 10^{-4}$$

De acuerdo con la ley de Dalton, las presiones parciales en el equilibrio son:

$$p_{\text{CS}_2} = p \cdot y_{\text{CS}_2} \longrightarrow p_{\text{CS}_2} = 762 \text{ Torr} \cdot 0,040 \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ Torr}} = 0,040 \text{ atm}$$

$$p_{\text{H}_2} = p \cdot y_{\text{H}_2} \longrightarrow p_{\text{H}_2} = 762 \text{ Torr} \cdot 0,159 \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ Torr}} = 0,159 \text{ atm}$$

$$p_{\text{CH}_4} = p \cdot y_{\text{CH}_4} \longrightarrow p_{\text{CH}_4} = 762 \text{ Torr} \cdot 0,266 \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ Torr}} = 0,266 \text{ atm}$$

$$p_{\text{H}_2\text{S}} = p \cdot y_{\text{H}_2\text{S}} \longrightarrow p_{\text{H}_2\text{S}} = 762 \text{ Torr} \cdot 0,536 \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ Torr}} = 0,536 \text{ atm}$$

La constante de equilibrio de la reacción en función de las presiones parciales, K_p , es:

$$K_p = \frac{(p_{\text{CS}_2}) (p_{\text{H}_2})^4}{(p_{\text{CH}_4}) (p_{\text{H}_2\text{S}})^2} \longrightarrow K_p = \frac{(0,040) (0,159)^4}{(0,266) (0,536)^2} = 3,35 \cdot 10^{-4}$$

La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

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

$$\Delta v = \Sigma \text{ coef. Esteq. Productos gaseosos} - \Sigma \text{ coef. Esteq. Reactivos gaseosos} = 5 - 3 = 2$$

Sustituyendo:

$$K_c = 3,35 \cdot 10^{-4} [0,082 \cdot (700+273)]^{-2} = 5,26 \cdot 10^{-8}$$

b) El principio de *Le Châtelier* dice:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

b1) Si **se aumenta la presión**, de acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, el sistema **se desplaza** en el sentido en el que la presión disminuya, es decir, hacia donde se formen menos moles de gas, en este caso hacia **la formación de CH₄ y H₂S**.

b2) Si **disminuye la concentración de CH₄**, de acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, el sistema se desplazará en el sentido en el que aumente la concentración de CH₄, es decir, hacia **la formación de CH₄ y H₂S**.

b3) Si se **aumenta la temperatura**, de acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, el sistema se desplazará en el sentido en el que descienda la temperatura, es decir, en el sentido en el que se consuma calor y como se trata de un proceso exotérmico, el sistema se desplaza hacia **la formación de CH₄ y H₂S**.

(Este problema aparece resuelto en O.Q.N. Ciudad Real 1997 y en Asturias 2002 se dan las cantidades iniciales en gramos).

7.30. El NO₂ es de color pardo y el N₂O₄ es incoloro. Cuando se tiene un recipiente que contiene NO₂ y N₂O₄ en equilibrio, se aprecia que su color se oscurece al introducirlo en agua caliente. Indica si el proceso $2 \text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$ es exotérmico o endotérmico.

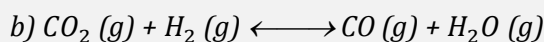
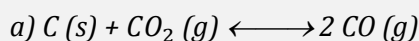
(C. Valenciana 2001)

En la reacción de dimerización, dos moléculas de NO₂ se unen para formar una molécula de N₂O₄. Teniendo en cuenta que siempre que se forma un enlace se desprende energía, **la dimerización del NO₂ es un proceso exotérmico, ΔH < 0**.

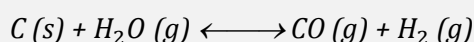
Por otro lado, el hecho de que en agua caliente la mezcla tenga un color pardo y que sin agua caliente sea incolora, indica que a temperaturas altas el equilibrio está desplazado hacia la formación de NO₂, (color pardo-rojizo) mientras que a temperaturas bajas el equilibrio está desplazado hacia la formación de N₂O₄.(incoloro)

De acuerdo con el Principio de *Le Châtelier*, un sistema en el que al aumentar la temperatura se desplaza hacia la formación de reactivos corresponde a un proceso exotérmico, por lo tanto **la dimerización del NO₂ es un proceso exotérmico**.

7.31. Las constantes de equilibrio, a 1273 K, de las siguientes reacciones:



son, respectivamente, 121,5 y 1,59. A partir de estos datos calcula, a 1273 K, la constante de equilibrio de la reacción:



(C. Valenciana 2001)

La expresión de la constante K_p de la reacción problema es:

$$K_p = \frac{(p_{\text{CO}}) (p_{\text{H}_2})}{(p_{\text{H}_2\text{O}})}$$

La expresión de la constante K_p de las reacciones dadas es:

$$K_{pa} = \frac{(p_{\text{CO}})^2}{(p_{\text{CO}_2})} = 121,5$$

$$K_{pb} = \frac{(p_{\text{H}_2\text{O}}) (p_{\text{CO}})}{(p_{\text{CO}_2}) (p_{\text{H}_2})} = 1,59$$

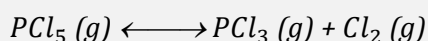
Como se observa, el valor de p_{CO₂} no aparece en la expresión de la K_p a calcular, por tanto despejando dicho valor en K_{pa} y K_{pb} e igualando se obtiene:

$$\left. \begin{array}{l} p_{\text{CO}_2} = \frac{(p_{\text{CO}})^2}{K_{\text{pa}}} \\ p_{\text{CO}_2} = \frac{1}{K_{\text{pb}}} \frac{(p_{\text{H}_2\text{O}})(p_{\text{CO}})}{(p_{\text{H}_2})} \end{array} \right\} \longrightarrow \frac{K_{\text{pa}}}{K_{\text{pb}}} = \frac{(p_{\text{H}_2})(p_{\text{CO}})}{(p_{\text{H}_2\text{O}})}$$

Sustituyendo los valores de las constantes K_{pa} y K_{pb} se obtiene el valor de la constante K_{p} :

$$K_{\text{p}} = \frac{K_{\text{pa}}}{K_{\text{pb}}} \longrightarrow K_{\text{p}} = \frac{121,5}{1,59} = 76,4$$

7.32. Cuando se introducen 3,13 g de PCl_5 en un recipiente de 200 mL y se calienta a 450 K, se establece el equilibrio:



y la presión total en el equilibrio es 3,69 atm. Calcula:

a) K_{p} y K_{c} .

b) El grado de disociación del PCl_5 a 450 K y a una presión total de 5 atm, partiendo inicialmente de PCl_5 .

c) Si en un recipiente de 1 L se introducen 0,1 moles de PCl_3 , 0,1 moles de Cl_2 y 0,1 moles de PCl_5 y se calienta a 450 K, calcula la composición del sistema en equilibrio.

(Dato. Constante $R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)

(C. Valenciana 2001)

a) El número de moles de PCl_5 que se introducen inicialmente en el recipiente es:

$$3,13 \text{ g PCl}_5 \frac{1 \text{ mol PCl}_5}{208,5 \text{ g PCl}_5} = 0,015 \text{ mol PCl}_5$$

La tabla de moles es:

	PCl_5	PCl_3	Cl_2
n_{inicial}	0,015	—	—
$n_{\text{transformado}}$	x	—	—
n_{formado}	—	x	x
$n_{\text{equilibrio}}$	$0,015 - x$	x	x
n_{total}	$(0,015 - x) + x + x = (0,015 + x)$		

Aplicando la ecuación de estado de los gases ideales y a partir de la presión total de la mezcla se obtiene el número de moles formados:

$$(0,015 + x) = \frac{3,69 \text{ atm} \cdot 0,2 \text{ L}}{(0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}) 450 \text{ K}} \longrightarrow x = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Las presiones parciales en el equilibrio son:

$$p_{\text{PCl}_3} = p_{\text{Cl}_2} = \frac{5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} (0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}) 450 \text{ K}}{0,2 \text{ L}} = 0,9225 \text{ atm}$$

$$p_{\text{PCl}_5} = \frac{(0,015 - 5 \cdot 10^{-3}) \text{ mol} (0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}) 450 \text{ K}}{0,2 \text{ L}} = 1,845 \text{ atm}$$

Sustituyendo en la expresión de la constante K_{p} :

$$K_p = \frac{(p_{\text{PCl}_3})(p_{\text{Cl}_2})}{(p_{\text{PCl}_5})} \longrightarrow K_p = \frac{(0,9225)^2}{1,845} = \mathbf{0,461}$$

Sustituyendo en la expresión de la constante K_c :

$$K_c = \frac{[\text{PCl}_3][\text{Cl}_2]}{[\text{PCl}_5]} = \frac{\frac{n_{\text{PCl}_3}}{V} \cdot \frac{n_{\text{Cl}_2}}{V}}{\frac{n_{\text{PCl}_5}}{V}} \longrightarrow K_c = \frac{(5 \cdot 10^{-3})^2}{0,2(0,015 - 5 \cdot 10^{-3})} = \mathbf{1,25 \cdot 10^{-2}}$$

b) El grado de disociación, α , se define como:

$$\alpha = \frac{\text{moles disociados}}{\text{moles iniciales}} = \frac{x}{n}$$

Aplicando la ley de Dalton las presiones parciales son:

$$p_{\text{PCl}_3} = p_{\text{Cl}_2} = p \frac{x}{n+x} = p \frac{n\alpha}{n(1+\alpha)} = p \frac{\alpha}{(1+\alpha)}$$

$$p_{\text{PCl}_5} = p \frac{n-x}{n+x} = p \frac{n(1-\alpha)}{n(1+\alpha)} = p \frac{(1-\alpha)}{(1+\alpha)}$$

Sustituyendo en la expresión de la constante K_p :

$$K_p = \frac{\left(p \frac{\alpha}{1+\alpha}\right) \left(p \frac{\alpha}{1+\alpha}\right)}{\left(p \frac{1-\alpha}{1+\alpha}\right)} = p \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2}$$

Sustituyendo los valores dados:

$$0,461 = 5 \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2} \longrightarrow \alpha = 0,29 \rightarrow \mathbf{29\%}$$

c) Al existir inicialmente todas las especies del equilibrio, es preciso calcular el valor de Q_c para saber en que sentido evoluciona el sistema para alcanzar el equilibrio:

$$Q_c = \frac{[\text{PCl}_3]_0 [\text{Cl}_2]_0}{[\text{PCl}_5]_0} = \frac{(n_{\text{PCl}_3})_0 (n_{\text{Cl}_2})_0}{V (n_{\text{PCl}_5})_0} = \frac{(0,1)^2}{0,2 \cdot 0,1} = 0,5$$

Como se observa $Q_c > K_c$ por lo que para que se alcance el equilibrio Q_c debe hacerse menor, por ese motivo **el sistema se desplaza hacia la izquierda (formación de PCl_5)**.

La nueva tabla de moles es:

	PCl_5	PCl_3	Cl_2
n_{inicial}	0,1	0,1	0,1
$n_{\text{transformado}}$	—	x	x
n_{formado}	x	—	—
$n_{\text{equilibrio}}$	$0,1+x$	$0,1-x$	$0,1-x$

Sustituyendo en la expresión de la constante K_c :

$$1,25 \cdot 10^{-2} = \frac{(0,1-x)^2}{0,2(0,1+x)} \longrightarrow x = 7,885 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

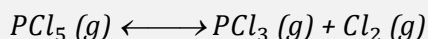
La composición de la mezcla en equilibrio es:

$$[\text{PCl}_3] = [\text{Cl}_2] = \frac{(0,1 - 7,885 \cdot 10^{-2})}{0,2} = \mathbf{0,1058 \text{ M}}$$

$$[\text{PCl}_5] = \frac{(0,1 + 7,885 \cdot 10^{-2})}{0,2} = \mathbf{0,8943 \text{ M}}$$

Valores que reproducen el valor de la constante K_c .

7.33. La constante de equilibrio de la reacción que se indica es 0,022 a 200°C y 34,2 a 500°C:



a) Indica si el PCl_5 es más estable, es decir, se descompone más o menos a temperatura alta o baja.

b) La reacción de descomposición del PCl_5 , ¿es endotérmica o exotérmica?

c) ¿A quién corresponderá mayor energía de activación, a la descomposición o a la formación del PCl_5 ?

(Canarias 2002)

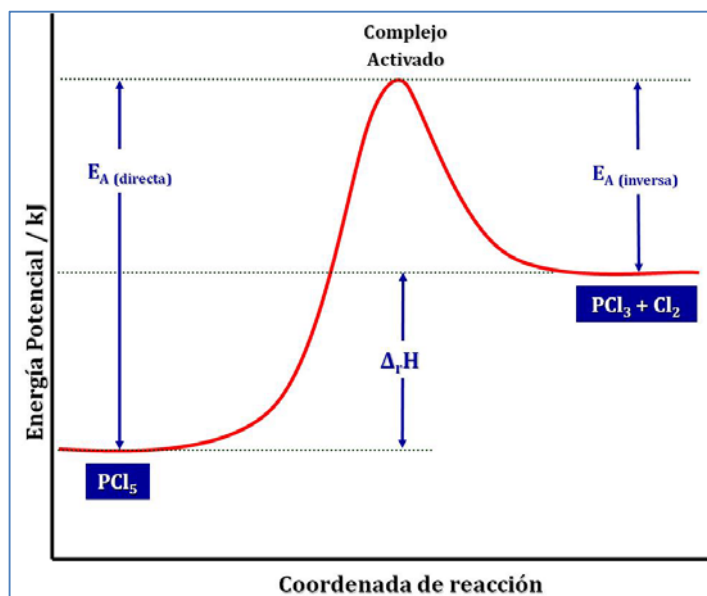
a-b) La constante de equilibrio de la reacción es:

$$K_p = \frac{(p_{\text{PCl}_3}) (p_{\text{Cl}_2})}{(p_{\text{PCl}_5})}$$

Si aumenta la temperatura, el valor de la constante de equilibrio se hace mayor, lo cual quiere decir que:

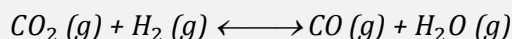
- se trata de una **reacción endotérmica**
- el PCl_5 se descompone más, lo que indica que es **más estable a temperaturas bajas**.

c) El diagrama de energía correspondiente a una reacción endotérmica es:



Como se observa, en toda reacción endotérmica el valor de E_A (directa) $>$ E_A (inversa).

7.34. La siguiente mezcla en equilibrio:



está contenida a 1007°C en un recipiente de 6 L de capacidad. Las presiones parciales de las sustancias reaccionantes son: $p_{\text{CO}_2} = 6,31 \text{ atm}$; $p_{\text{H}_2} = 21,1 \text{ atm}$; $p_{\text{CO}} = 84,2 \text{ atm}$ y $p_{\text{H}_2\text{O}} = 31,6 \text{ atm}$.

Se ha quitado bastante CO_2 del recipiente hasta reducir la presión parcial del CO a 63 atm manteniendo la temperatura constante.

a) Calcula la presión parcial del CO_2 en el nuevo sistema en equilibrio.

b) Para la reacción propuesta, ¿cómo se relacionan entre sí las constantes K_c y K_p ?

c) Suponiendo que el volumen del nuevo sistema en equilibrio tras comprimirlo con un pistón, se ha reducido hasta los 3 L, ¿cuál será la nueva presión parcial del CO_2 ?

(Canarias 2002)

a) La expresión de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{(p_{\text{CO}}) (p_{\text{H}_2\text{O}})}{(p_{\text{CO}_2}) (p_{\text{H}_2})} \longrightarrow K_p = \frac{(84,2) (31,6)}{(6,31) (21,1)} = 20$$

Llamando x a la presión de CO_2 extraída y teniendo en cuenta que el equilibrio se desplaza hacia la formación de CO_2 , la nueva tabla de presiones es:

	CO_2	H_2	CO	H_2O
p_{inicial}	6,31 - x	21,1	84,2	31,6
$p_{\text{transformado}}$	—	—	p	p
p_{formado}	p	p	—	—
$p_{\text{equilibrio}}$	(6,31 - x) + p	(21,1 + p)	(84,2 - p)	(31,6 - p)

El valor de la presión del CO en el equilibrio permite calcular el resto de las presiones en el equilibrio:

$$p_{\text{CO}} = 63 = (84,2 - p) \longrightarrow p = 21,2 \text{ atm}$$

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = (31,6 - p) \longrightarrow p_{\text{H}_2\text{O}} = (31,6 - 21,2) = 10,4 \text{ atm}$$

$$p_{\text{H}_2} = (21,1 + p) \longrightarrow p_{\text{H}_2} = (21,1 + 21,2) = 42,3 \text{ atm}$$

$$p_{\text{CO}_2} = (6,31 - x) + p \longrightarrow p_{\text{CO}_2} = (6,31 - x) + 21,2 = (27,51 - x) \text{ atm}$$

Sustituyendo en la expresión de la constante K_p :

$$20 = \frac{63 \cdot 10,4}{(27,51 - x) \cdot 42,3} \longrightarrow x = 26,73 \text{ atm}$$

El valor de la presión del CO_2 en el equilibrio es:

$$p_{\text{CO}_2} = (27,51 - 26,73) \text{ atm} = \mathbf{0,78 \text{ atm}}$$

b) La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

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

$\Delta v = \Sigma \text{coef. esteq. productos gaseosos} - \Sigma \text{coef. esteq. reactivos gaseosos} = 0$

$$K_p = K_c = \mathbf{20}$$

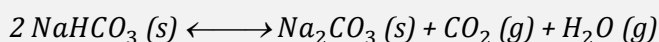
c) La expresión de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CO}_2][\text{H}_2]} = \frac{\frac{n_{\text{CO}}}{V} \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{V}}{\frac{n_{\text{CO}_2}}{V} \frac{n_{\text{H}_2}}{V}} \longrightarrow K_c = \frac{(n_{\text{CO}})(n_{\text{H}_2\text{O}})}{(n_{\text{CO}_2})(n_{\text{H}_2})}$$

Como se observa, el volumen no afecta al valor de la constante de equilibrio. Por tanto, si a temperatura constante el volumen se reduce a la mitad, de acuerdo con la ley de *Boyle*, la presión se duplica. Por tanto, la nueva presión del CO_2 es:

$$p_{\text{CO}_2} = 2 (0,78 \text{ atm}) = \mathbf{1,56 \text{ atm}}$$

7.35. El hidrógenocarbonato de sodio (NaHCO_3) se descompone al suministrarle la energía calorífica suficiente, de acuerdo a la ecuación química



Una muestra de 100 g de NaHCO_3 se coloca en un recipiente cerrado de 5 litros de capacidad y se calienta hasta 160°C , temperatura a la que se descompone el hidrógenocarbonato de sodio. Después de alcanzarse el equilibrio queda algo de hidrógenocarbonato de sodio sin descomponer, siendo la presión en el recipiente de 7,76 atm.

a) ¿Cuántos moles de agua se han formado?

b) ¿Cuántos gramos de hidrógenocarbonato de sodio quedarán sin descomponer?

c) Escriba la expresión de la constante de equilibrio K_p y calcule su valor para las condiciones indicadas.

d) ¿Cuál habría sido la presión en el recipiente si en vez de colocar 100 g se hubiese colocado 110 g de hidrógenocarbonato de sodio y se hubiese calentado hasta la temperatura indicada?

(Dato. Constante $R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)

(Murcia 2002)

a) Se trata de un equilibrio heterogéneo y la tabla de moles correspondiente al mismo es:

	NaHCO_3	Na_2CO_3	CO_2	H_2O
n_{inicial}	n	—	—	—
$n_{\text{transformado}}$	2x	—	—	—
n_{formado}	—	x	x	x
$n_{\text{equilibrio}}$	$n - 2x$	x	x	x

A partir de la presión, se puede obtener el número de moles de gas, ya que, el número total de moles de gas en el equilibrio viene dado por los moles de CO_2 y de H_2O formados:

$$n_{\text{gas}} = n_{\text{CO}_2} + n_{\text{H}_2\text{O}} \longrightarrow n_{\text{gas}} = x + x = 2x$$

Considerando comportamiento ideal:

$$2x = \frac{7,76 \text{ atm} \cdot 5 \text{ L}}{(0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})(160+273) \text{ K}} \longrightarrow x = \mathbf{0,546 \text{ mol H}_2\text{O}}$$

b) La masa de NaHCO_3 que se descompone es:

$$0,546 \text{ mol H}_2\text{O} \frac{2 \text{ mol NaHCO}_3}{1 \text{ mol H}_2\text{O}} \frac{84 \text{ g NaHCO}_3}{1 \text{ mol NaHCO}_3} = 91,7 \text{ g NaHCO}_3$$

La masa de NaHCO_3 que queda sin descomponer en el equilibrio es:

$$100 \text{ g NaHCO}_3 (\text{inicial}) - 91,7 \text{ g NaHCO}_3 (\text{transformado}) = \mathbf{8,3 \text{ g NaHCO}_3}$$

c) La expresión de la constante K_p es:

$$K_p = p_{\text{CO}_2} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}$$

La presión total de la mezcla es:

$$p_t = p_{\text{CO}_2} + p_{\text{H}_2\text{O}}$$

De acuerdo con la estequiometría de la reacción, las cantidades de CO_2 y H_2O en el equilibrio son iguales:

$$p_{\text{CO}_2} = p_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{p_t}{2} = p \quad \longrightarrow \quad p = \frac{7,76 \text{ atm}}{2} = 3,88 \text{ atm}$$

Sustituyendo en la expresión de K_p :

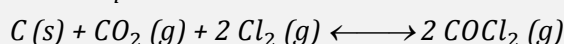
$$K_p = (3,88)^2 = 15,1$$

d) Si la **temperatura permanece constante**, el valor de la **constante de equilibrio no cambia**, luego **la presión en el recipiente sería la misma**.

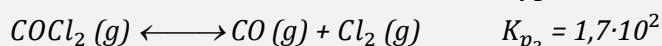
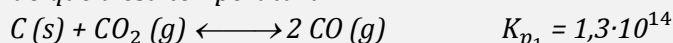
La única diferencia estaría en la cantidad de NaHCO_3 que permanecería en el equilibrio. Al haberse introducido inicialmente 10 g más de esta sustancia, en el equilibrio aparecerían esos 10 g de más.

(Problema similar al propuesto en C. Valenciana 1998).

7.36. Calcula K_p a 1100 K para la siguiente reacción:



sabiendo que a esa temperatura:



(C. Valenciana 2002)

La expresión de la constante K_p de la reacción problema es:

$$K_p = \frac{(p_{\text{COCl}_2})^2}{(p_{\text{CO}_2})(p_{\text{Cl}_2})^2}$$

La expresión de la constante K_p de las reacciones dadas es:

$$K_{p_1} = \frac{(p_{\text{CO}})^2}{(p_{\text{CO}_2})} = 1,3 \cdot 10^{14}$$

$$K_{p_2} = \frac{(p_{\text{CO}})(p_{\text{Cl}_2})}{(p_{\text{COCl}_2})} = 1,7 \cdot 10^2$$

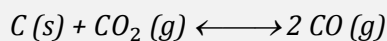
Como se observa, el valor de p_{CO} no aparece en la expresión de la K_p a calcular, por tanto despejando dicho valor en K_{p_1} y K_{p_2} e igualando se obtiene:

$$\left. \begin{array}{l} (p_{\text{CO}})^2 = K_{p_1} (p_{\text{CO}_2}) \\ (p_{\text{CO}})^2 = (K_{p_2})^2 \frac{(p_{\text{COCl}_2})^2}{(p_{\text{Cl}_2})^2} \end{array} \right\} \longrightarrow \frac{K_{p_1}}{(K_{p_2})^2} = \frac{(p_{\text{COCl}_2})^2}{(p_{\text{CO}_2})(p_{\text{Cl}_2})^2}$$

Sustituyendo los valores de las constantes K_{p_1} y K_{p_2} se obtiene el valor de la constante K_p :

$$K_p = \frac{K_{p_1}}{(K_{p_2})^2} = \frac{1,3 \cdot 10^{14}}{(1,7 \cdot 10^2)^2} = 4,5 \cdot 10^9$$

7.37. En un recipiente de 1 L en el que inicialmente se ha hecho el vacío, se introducen 2 g de C (s), 4,4 g de CO_2 (g) y 0,28 g de CO (g). Al calentar a 1000 K se alcanza el equilibrio:



y el sistema contiene 1,97 g de C sólido. Calcula:

a) Las constantes K_p y K_c .

b) La composición del equilibrio cuando en un recipiente de 2 L se introducen, a 1000 K, 1 g de C (s), 0,1 moles de CO_2 (g) y 0,1 moles de CO (g).

c) Indica qué ocurre cuando en un recipiente de 1 L se introducen 0,12 g de C (s), 0,5 moles de CO_2 (g) y 0,01 moles de CO (g) y se calienta a 1000 K.

(Dato. Constante $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

(C. Valenciana 2002)

a) El número de moles iniciales de cada especie es:

$$2 \text{ g C} \frac{1 \text{ mol C}}{12 \text{ g C}} = 0,167 \text{ mol C}$$

$$4,4 \text{ g } CO_2 \frac{1 \text{ mol } CO_2}{44 \text{ g } CO_2} = 0,100 \text{ mol } CO_2$$

$$0,28 \text{ g CO} \frac{1 \text{ mol CO}}{28 \text{ g CO}} = 0,010 \text{ mol CO}$$

Al alcanzarse el equilibrio el sistema contiene menos C que al principio, por lo tanto, la reacción transcurre hacia la formación de CO.

La tabla de moles es:

	C	CO_2	CO
n_{inicial}	0,167	0,100	0,010
$n_{\text{transformado}}$	x	x	—
n_{formado}	—	—	2x
$n_{\text{equilibrio}}$	0,167 - x	0,100 - x	0,010 + 2x

El número de moles transformados se calcula a partir de la cantidad de C:

$$x = (2 - 1,97) \text{ g C} \frac{1 \text{ mol C}}{12 \text{ g C}} = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol C}$$

Conocido el valor de x y aplicando la ecuación de estado del gas ideal se obtienen las presiones parciales en el equilibrio:

$$p_{CO} = \frac{(0,010 + 2 \cdot 2,5 \cdot 10^{-3}) \text{ mol} (0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) 1000 \text{ K}}{1 \text{ L}} = 1,23 \text{ atm}$$

$$p_{CO_2} = \frac{(0,100 - 2,5 \cdot 10^{-3}) \text{ mol} (0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) 1000 \text{ K}}{1 \text{ L}} = 7,995 \text{ atm}$$

Sustituyendo en la expresión de la constante K_p :

$$K_p = \frac{(p_{\text{CO}})^2}{p_{\text{CO}_2}} \longrightarrow K_p = \frac{(1,23)^2}{7,995} = \mathbf{0,189}$$

Sustituyendo en la expresión de la constante K_c :

$$K_c = \frac{[\text{CO}]^2}{[\text{CO}_2]} = \frac{(n_{\text{CO}})^2}{V \cdot n_{\text{CO}_2}} \longrightarrow K_c = \frac{(0,010 + 2 \cdot 2,5 \cdot 10^{-3})^2}{1 (0,100 - 2,5 \cdot 10^{-3})} = \mathbf{2,3 \cdot 10^{-3}}$$

b) El número de moles iniciales de cada especie es:

$$1 \text{ g C} \frac{1 \text{ mol C}}{12 \text{ g C}} = 0,083 \text{ mol C} \quad 0,100 \text{ mol CO}_2 \quad 0,100 \text{ mol CO}$$

Al existir inicialmente todas las especies del equilibrio, es preciso calcular el valor de Q_c para saber en que sentido evoluciona el sistema para alcanzar el equilibrio:

$$Q_c = \frac{[\text{CO}]_0^2}{[\text{CO}_2]_0} = \frac{(n_{\text{CO}})_0^2}{V (n_{\text{CO}_2})_0} \longrightarrow Q_c = \frac{(0,1)^2}{2 \cdot 0,1} = 0,05$$

Como se observa, $Q_c > K_c$, por lo que para que se alcance el equilibrio Q_c debe hacerse menor, por ese motivo **el sistema se desplaza hacia la izquierda (formación de CO_2)**.

La nueva tabla de moles es:

	C	CO_2	CO
n_{inicial}	0,083	0,100	0,100
$n_{\text{transformado}}$	—	—	2x
n_{formado}	x	x	—
$n_{\text{equilibrio}}$	0,083 + x	0,100 + x	0,100 - 2x

Sustituyendo en la expresión de K_c :

$$2,3 \cdot 10^{-3} = \frac{(0,100 - 2x)^2}{2 (0,100 + x)} \longrightarrow x = 3,74 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

La composición del equilibrio es:

$$(1 \text{ g C}) + \left(3,74 \cdot 10^{-2} \text{ mol C} \frac{12 \text{ g C}}{1 \text{ mol C}} \right) = \mathbf{1,449 \text{ g C}}$$

$$(0,1 \text{ mol CO}_2) + (3,74 \cdot 10^{-2} \text{ mol CO}_2) = \mathbf{0,137 \text{ mol CO}_2}$$

$$(0,1 \text{ mol CO}) - [2 (3,74 \cdot 10^{-2} \text{ mol CO})] = \mathbf{2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol CO}}$$

c) El número de moles iniciales de cada especie es:

$$0,12 \text{ g C} \frac{1 \text{ mol C}}{12 \text{ g C}} = 0,010 \text{ mol C} \quad 0,500 \text{ mol CO}_2 \quad 0,010 \text{ mol CO}$$

Al existir inicialmente todas las especies del equilibrio, es preciso calcular el valor de Q_c para saber en que sentido evoluciona el sistema para alcanzar el equilibrio:

$$Q_c = \frac{(0,01)^2}{1 \cdot 0,5} = 2,0 \cdot 10^{-4}$$

Como se observa, $Q_c < K_c$, por lo que para que se alcance el equilibrio Q_c debe hacerse mayor, por ese motivo **el sistema se desplaza hacia la derecha (formación de CO)**.

La nueva tabla de moles es:

	C	CO ₂	CO
n _{inicial}	0,010	0,500	0,010
n _{transformado}	x	x	—
n _{formado}	—	—	2x
n _{equilibrio}	0,010 - x	0,500 - x	0,010 + 2x

Sustituyendo en la expresión de K_c:

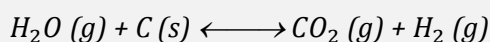
$$2,3 \cdot 10^{-3} = \frac{(0,010+2x)^2}{1(0,500-x)} \quad \longrightarrow \quad x = 1,18 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

Como se observa, **la cantidad de carbono que debe reaccionar es superior a la cantidad de carbono inicial:**

$$1,18 \cdot 10^{-2} \text{ mol C (reaccionado)} > 10^{-2} \text{ mol C (inicial)}$$

por tanto, con esa cantidad inicial de C **es imposible** que se alcance el **equilibrio** a esa temperatura.

7.38. Dado el siguiente equilibrio:



Se sabe que K_c a 900°C es 0,003; mientras que K_c a 1200°C es 0,2. Responde de forma razonada a las siguientes cuestiones:

- ¿Cuál es la temperatura más adecuada para favorecer la producción de CO₂?
- ¿Cómo afectaría a la reacción un aumento de presión?
- Si se elimina H₂ a medida que se va formando, ¿hacia dónde se desplaza el equilibrio?
- Dado que al aumentar la temperatura la reacción se desplaza hacia la formación de CO₂, ¿la reacción es exotérmica o endotérmica?

(Canarias 2003)

a-d) La constante de equilibrio de la reacción es:

$$K_c = \frac{[\text{CO}_2] [\text{H}_2]}{[\text{H}_2\text{O}]}$$

Si aumenta la temperatura, el valor de la constante de equilibrio se hace mayor, lo cual quiere decir que se trata de una **reacción endotérmica**. Por tanto, **se favorece la producción de CO₂ si se aumenta la temperatura**.

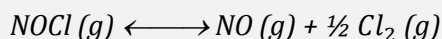
El principio de *Le Châtelier* dice:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

b) **Si aumenta la presión**, de acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, el sistema **se desplaza** en el sentido en el que baje la presión, es decir, en el sentido en el que disminuya el número de moléculas gaseosas presentes en el equilibrio, en este caso **hacia la formación de H₂O**.

c) **Si se elimina H₂**, de acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, el sistema **se desplaza** hacia **la formación de H₂**.

7.39. Se introduce 1 mol de cloruro de nitrosilo (NOCl) en un recipiente de 10 L a 500 K estableciéndose el siguiente equilibrio:



Si la presión en el equilibrio es de 5 atm. Calcula:

- El grado de disociación del NOCl.
- El número de moles de cada especie en el equilibrio.
- Los constantes K_c y K_p a esa temperatura.

(Dato. Constante $R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)

(Canarias 2003)

a) La tabla de moles correspondiente al equilibrio en función del número de moles iniciales y del grado de disociación es:

	NOCl	NO	Cl ₂
n _{inicial}	n	—	—
n _{transformado}	nα	—	—
n _{formado}	—	nα	½nα
n _{equilibrio}	n - nα	nα	½nα
n _{total}	(n - nα) + nα + ½nα = n(1 + ½α)		

El valor de la presión en el equilibrio permite calcular el valor del grado de disociación. Considerando comportamiento ideal:

$$1 (1 + \frac{1}{2}\alpha) \text{ mol} = \frac{5 \text{ atm} \cdot 10 \text{ L}}{(0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}) 500 \text{ K}} \longrightarrow \alpha = 0,44 \rightarrow \mathbf{44\%}$$

b) El número de moles de cada especie en el equilibrio es:

$$n_{\text{NOCl}} = (1 - 1 \cdot 0,44) \text{ mol} = \mathbf{0,56 \text{ mol}}$$

$$n_{\text{NO}} = (1 \cdot 0,44) \text{ mol} = \mathbf{0,44 \text{ mol}}$$

$$n_{\text{Cl}_2} = (1 - 0,5 \cdot 0,44) \text{ mol} = \mathbf{0,22 \text{ mol}}$$

c) La expresión de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[\text{NO}] [\text{Cl}_2]^{1/2}}{[\text{NOCl}]} = \frac{(n_{\text{NO}}) (n_{\text{Cl}_2})^{1/2}}{(n_{\text{NOCl}}) (V)^{1/2}} \longrightarrow K_c = \frac{(0,44) (0,22)^{1/2}}{(0,56) (10)^{1/2}} = \mathbf{0,116}$$

La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

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

$$\Delta v = \Sigma \text{ coef. esteq. productos gaseosos} - \Sigma \text{ coef. esteq. reactivos gaseosos} = 1,5 - 1 = 0,5$$

$$K_p = 0,116 (0,082 \cdot 500)^{1/2} = \mathbf{0,743}$$

7.40. A 27°C y 1 atm, el N₂O₄ está parcialmente disociado en NO₂. Si en estas condiciones la densidad de la mezcla gaseosa es 3,12 g/L, calcula K_c .

(Dato. Constante $R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)

(Galicia 2003)

El equilibrio a estudiar es:



La tabla de moles correspondiente al equilibrio en función del número de moles iniciales y del grado de disociación es:

	N_2O_4	NO_2
$n_{inicial}$	n	—
$n_{transformado}$	$n\alpha$	—
$n_{formado}$	—	$2n\alpha$
$n_{equilibrio}$	$n - n\alpha$	$2n\alpha$
n_{total}	$(n - n\alpha) + 2n\alpha = n(1 + \alpha)$	

Modificando la ecuación de estado de los gases ideales se puede obtener el valor del grado de disociación en función de la densidad y presión de la mezcla a cierta temperatura:

$$pV = n_t RT \quad \longrightarrow \quad pV = n(1+\alpha)RT \quad \longrightarrow \quad pV = \frac{m}{M}(1+\alpha)RT$$

$$pM = \frac{m}{V}(1+\alpha)RT \quad \longrightarrow \quad pV = \rho(1+\alpha)RT$$

El valor del grado de disociación del N_2O_4 es:

$$(1+\alpha) = \frac{1 \text{ atm } (92 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1})}{(3,12 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}) (0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}) (27+273) \text{ K}}$$

Se obtiene, $\alpha = 0,2 \rightarrow 20\%$.

La ley de Dalton permite calcular las presiones parciales de cada gas en el equilibrio:

$$p_{N_2O_4} = p \cdot y_{N_2O_4} = p \frac{n(1-\alpha)}{n(1+\alpha)} \quad \longrightarrow \quad p_{N_2O_4} = 1 \text{ atm } \frac{(1-0,2)}{(1+0,2)} = 0,667 \text{ atm}$$

$$p_{NO_2} = p \cdot y_{NO_2} = p \frac{2n\alpha}{n(1+\alpha)} \quad \longrightarrow \quad p_{NO_2} = 1 \text{ atm } \frac{2\cdot 0,2}{(1+0,2)} = 0,333 \text{ atm}$$

Sustituyendo en la expresión de la constante K_p :

$$K_p = \frac{(p_{NO_2})^2}{p_{N_2O_4}} \quad \longrightarrow \quad K_p = \frac{(0,333)^2}{0,667} = \mathbf{0,167}$$

La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

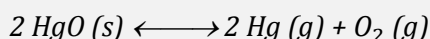
$$K_c = K_p (RT)^{-\Delta v}$$

$$\Delta v = \Sigma \text{ coef. esteq. productos gaseosos} - \Sigma \text{ coef. esteq. reactivos gaseosos} = 2 - 1 = 1$$

Sustituyendo:

$$K_c = 0,167 [0,082 (27+273)]^{-1} = \mathbf{6,8\cdot 10^{-3}}$$

7.41. La descomposición del HgO (s) a 420°C se realiza según la reacción:



Se introduce en un matraz una cierta cantidad de HgO y se calienta a 420°C . La presión en el interior del matraz una vez establecido el equilibrio es de $0,510 \text{ atm}$. Calcula:

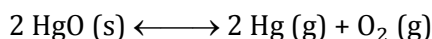
a) La constante de equilibrio K_p del proceso anterior.

b) La cantidad de HgO que se ha descompuesto si el matraz tiene una capacidad de $5,0 \text{ L}$.

(Dato. Constante $R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)

(Cádiz 2003)

a) A 420°C se alcanza el equilibrio:



La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

	HgO	Hg	O ₂
n _{inicial}	n	—	—
n _{transformado}	2x	—	—
n _{formado}	—	2x	x
n _{equilibrio}	n - 2x	2x	x

Se trata de un equilibrio heterogéneo y la expresión de la constante K_p es:

$$K_p = (p_{\text{Hg}})^2 (p_{\text{O}_2})$$

Según la estequiometría, la cantidad de Hg en el equilibrio es el doble que la de O₂:

$$p_{\text{Hg}} = 2p_{\text{O}_2} = 2p$$

De acuerdo con la Ley de Dalton, la presión total de la mezcla gaseosa es:

$$p_t = p_{\text{Hg}} + p_{\text{O}_2} = 2p + p = 3p \quad \longrightarrow \quad p_{\text{O}_2} = \frac{p_t}{3} = \frac{0,510 \text{ atm}}{3} = 0,170 \text{ atm}$$

Sustituyendo en la expresión de K_p:

$$K_p = (2p)^2 \cdot p = 4p^3 \quad \longrightarrow \quad K_p = 4 (0,470)^3 = \mathbf{1,97 \cdot 10^{-2}}$$

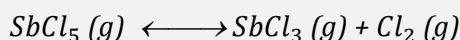
b) Considerando comportamiento ideal, el número de moles de O₂ formados es:

$$x = \frac{0,170 \text{ atm} \cdot 5 \text{ L}}{(0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) (420 + 273) \text{ K}} = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol O}_2$$

Relacionando O₂ con HgO:

$$1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol O}_2 \frac{2 \text{ mol HgO}}{1 \text{ mol O}_2} \frac{216,6 \text{ g HgO}}{1 \text{ mol HgO}} = \mathbf{0,65 \text{ g HgO}}$$

7.42. Considere el equilibrio de descomposición del SbCl₅ (g) establecido a 182°C:



En un reactor químico se introduce SbCl₅ y se eleva su temperatura hasta 182°C. Una vez alcanzado el equilibrio, se determina que el porcentaje en volumen de cloro en la mezcla gaseosa es del 10%, siendo la presión en el interior del reactor de 7,46 atm. Calcule:

a) Las presiones parciales de cada gas en el equilibrio.

b) El valor de K_c y K_p.

c) El porcentaje en volumen de Cl₂ si la mezcla se expande hasta 2 atm, manteniéndose constante la temperatura.

(Dato. Constante R = 0,082 atm·L·mol⁻¹·K⁻¹)

(Murcia 2003)

a) La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

	SbCl ₅	SbCl ₃	Cl ₂
n _{inicial}	n	—	—
n _{transformado}	x	—	—
n _{formado}	—	x	x
n _{equilibrio}	n - x	x	x

De acuerdo con la ley de *Avogadro*, la composición en volumen de una mezcla gaseosa coincide con su composición molar. Por lo tanto, si la mezcla contiene un 10% en volumen de Cl_2 y según la tabla de moles en el equilibrio se puede escribir que:

$$y_{\text{SbCl}_3} = y_{\text{Cl}_2} = 0,1$$

$$y_{\text{SbCl}_5} = 1 - (y_{\text{SbCl}_3} + y_{\text{Cl}_2}) = 0,8$$

donde y representa la fracción molar de cada componente.

La ley de *Dalton* permite calcular las presiones parciales de cada gas en el equilibrio:

$$p_{\text{SbCl}_3} = p_{\text{Cl}_2} = p \cdot y_{\text{Cl}_2} \longrightarrow p_{\text{SbCl}_3} = 7,46 \text{ atm} \cdot 0,1 = \mathbf{0,746 \text{ atm}}$$

$$p_{\text{SbCl}_5} = p \cdot y_{\text{SbCl}_5} \longrightarrow p_{\text{SbCl}_5} = 7,46 \text{ atm} \cdot 0,8 = \mathbf{5,968 \text{ atm}}$$

b) Sustituyendo en la expresión de la constante K_p :

$$K_p = \frac{p_{\text{SbCl}_3} \cdot p_{\text{Cl}_2}}{p_{\text{SbCl}_5}} \longrightarrow K_p = \frac{0,746 \cdot 0,746}{5,968} = \mathbf{9,3 \cdot 10^{-2}}$$

La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

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

$$\Delta v = \Sigma \text{ coef. esteq. productos gaseosos} - \Sigma \text{ coef. esteq. reactivos gaseosos} = 2 - 1 = 1$$

Sustituyendo:

$$K_c = 9,3 \cdot 10^{-2} [0,082 (183+273)]^{-1} = \mathbf{2,5 \cdot 10^{-3}}$$

c) De acuerdo con la ley de *Dalton*, se puede desarrollar la expresión de K_p :

$$K_p = \frac{(p \cdot y_{\text{SbCl}_3}) (p \cdot y_{\text{Cl}_2})}{(p \cdot y_{\text{SbCl}_5})} = p \frac{(y_{\text{SbCl}_3}) (y_{\text{Cl}_2})}{(y_{\text{SbCl}_5})}$$

Llamando y a la fracción molar del Cl_2 en la mezcla gaseosa al alcanzarse el equilibrio, la composición de la mezcla en equilibrio será:

$$y_{\text{SbCl}_3} = y_{\text{Cl}_2} = y$$

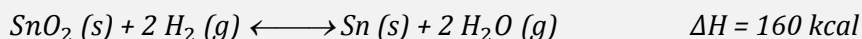
$$y_{\text{SbCl}_5} = 1 - (y_{\text{SbCl}_3} + y_{\text{Cl}_2}) = 1 - 2y$$

Sustituyendo estos valores en la expresión de K_p en el caso de una expansión isotérmica hasta que $p = 2 \text{ atm}$:

$$9,3 \cdot 10^{-2} = 2 \frac{y^2}{1 - 2y} \longrightarrow \mathbf{y = y_{\text{Cl}_2} = 0,174}$$

El valor obtenido es concordante con lo que predice el principio de *Le Châtelier*, que dice que si desciende la presión en el sistema, éste se desplaza en el sentido en el que aumente el número de moléculas de gas en el equilibrio para de esta forma compensar el descenso en la presión.

7.43. Dada la reacción:



a) Calcula la constante K_c a 500°C para el equilibrio anterior sabiendo que una mezcla de las cuatro sustancias dio en equilibrio 0,1 moles de agua y 0,1 moles de hidrógeno molecular en un recipiente de 1 L.

b) ¿Cuánto vale la constante K_p ?

c) Si se añaden 3 g de hidrógeno molecular al equilibrio anterior, ¿cuáles serán las nuevas concentraciones de las sustancias en el equilibrio?

d) Si se aumenta la temperatura, ¿se formará más agua? Contesta de forma razonada.

e) Si se disminuye la presión, ¿se obtendrá más cantidad de agua o por el contrario se obtendrá más cantidad de hidrógeno?

(Asturias 2003)

a) La expresión de la constante de equilibrio K_c es:

$$K_c = \frac{[\text{H}_2\text{O}]^2}{[\text{H}_2]^2}$$

Sustituyendo teniendo en cuenta el volumen no afecta al valor de la constante:

$$K_c = \frac{(0,1)^2}{(0,1)^2} = 1$$

b) La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

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

$\Delta v = \Sigma \text{coef. esteq. productos gaseosos} - \Sigma \text{coef. esteq. reactivos gaseosos} = 0$

$$K_p = K_c = 1$$

c) Si se añaden a la mezcla en equilibrio 3 g de H_2 , de acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, el equilibrio se desplaza en el sentido en el que se consuma la sustancia añadida, es decir, hacia la formación de H_2O .

El número de moles de H_2 añadido es:

$$3 \text{ g H}_2 \frac{1 \text{ mol H}_2}{2 \text{ g H}_2} = 1,5 \text{ mol H}_2$$

La tabla de moles en el equilibrio es:

	H_2	H_2O
n_{inicial}	(0,1 + 1,5)	1
$n_{\text{transformado}}$	2x	—
n_{formado}	—	2x
$n_{\text{equilibrio}}$	1,6 - 2x	0,1 + 2x

Sustituyendo en la expresión de la constante de equilibrio K_c :

$$\frac{(0,1+2x)^2}{(1,6-2x)^2} = 1 \quad \longrightarrow \quad x = 0,375 \text{ mol}$$

Las concentraciones en el equilibrio son:

$$[\text{H}_2\text{O}] = \frac{(0,1+2 \cdot 0,375) \text{ mol}}{1 \text{ L}} = 0,85 \text{ M}$$

$$[\text{H}_2] = \frac{(1,6 - 2 \cdot 0,375) \text{ mol}}{1 \text{ L}} = \mathbf{0,85 \text{ M}}$$

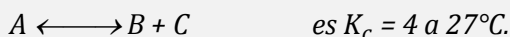
El principio de *Le Châtelier* dice:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

d) **Si aumenta la temperatura**, de acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, el sistema se desplaza en el sentido en el que descienda la temperatura. Como se trata de un **proceso endotérmico**, el equilibrio se desplaza en el sentido en el que se consuma calor, es decir, hacia **la formación de H₂O**, por tanto **la cantidad de H₂O aumenta**.

e) **Si disminuye la presión**, de acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, el sistema se desplaza en el sentido en el que suba la presión, es decir, en el sentido en el que aumente el número de moléculas gaseosas presentes en el equilibrio. Como se trata de un proceso en el que hay la misma cantidad de gas en productos que en reactivos el equilibrio permanece inalterado, por tanto **la cantidad de H₂O permanece constante**.

7.44. La constante de equilibrio del proceso en estado gaseoso:



A dicha temperatura y en un recipiente de 3 L de capacidad, inicialmente vacío, se introducen 1 mol de A y 1 mol de B. Calcule:

- La concentración de la especie C en el equilibrio.
- Las presiones inicial y de equilibrio en el recipiente.
- La constante K_p .

(Dato. Constante $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

(Castilla y León 2003) (Cádiz 2007)

a) Se construye la tabla de moles correspondiente:

	A	B	C
n _{inicial}	1	1	—
n _{transformado}	x	—	—
n _{formado}	—	x	x
n _{equilibrio}	1 - x	1 + x	x

La expresión de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[\text{B}] [\text{C}]}{[\text{A}]}$$

Sustituyendo

$$4 = \frac{(1+x) x}{(1-x) 3} \quad \longrightarrow \quad x = 0,866 \text{ mol}$$

La concentración de C en el equilibrio es:

$$[\text{C}] = \frac{0,866 \text{ mol}}{3 \text{ L}} = \frac{(0,1+2 \cdot 0,01) \text{ mol}}{5 \text{ L}} = \mathbf{0,288 \text{ M}}$$

b) Considerando comportamiento ideal, las presiones en el equilibrio son:

$$p_A = \frac{(1-0,866) \text{ mol} (0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) (27+273) \text{ K}}{3 \text{ L}} = \mathbf{1,1 \text{ atm}}$$

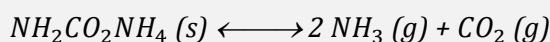
$$p_B = \frac{(1+0,866) \text{ mol } (0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}) (27+273) \text{ K}}{3 \text{ L}} = \mathbf{15,3 \text{ atm}}$$

$$p_C = \frac{0,866 \text{ mol } (0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}) (27+273) \text{ K}}{3 \text{ L}} = \mathbf{7,1 \text{ atm}}$$

c) El valor de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{p_B \cdot p_C}{p_A} \longrightarrow K_p = \frac{(15,3) (7,1)}{(1,1)} = \mathbf{98,8}$$

7.45. Una muestra de 25 g de carbamato amónico sólido se introduce en un recipiente vacío de 3 litros y al calentar a 225°C se descompone según la reacción:



En el equilibrio la presión total del sistema es de 6 atmósferas. Calcule:

a) Las constantes de equilibrio K_c y K_p .

b) El tanto por ciento de carbamato amónico que se ha descompuesto.

c) La fracción molar en amoníaco.

(Dato. Constante $R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)

(Córdoba 2003)

a) Se trata de un equilibrio heterogéneo y la expresión de la constante K_p es:

$$K_p = (p_{\text{NH}_3})^2 (p_{\text{CO}_2})$$

Según la estequiometría, la cantidad de NH_3 en el equilibrio es el doble que la de CO_2 :

$$p_{\text{NH}_3} = 2p_{\text{CO}_2} = 2p$$

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

$$p_t = p_{\text{NH}_3} + p_{\text{CO}_2} = 2p + p = 3p \longrightarrow p_{\text{CO}_2} = \frac{p_t}{3} = \frac{6 \text{ atm}}{3} = 2 \text{ atm}$$

Sustituyendo en la expresión de K_p :

$$K_p = (2p)^2 \cdot p = 4p^3 \longrightarrow K_p = 4 (2)^3 = \mathbf{32}$$

La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

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

$$\Delta v = \Sigma \text{ coef. esteq. productos gaseosos} - \Sigma \text{ coef. esteq. reactivos gaseosos} = 3 - 0 = 3$$

Sustituyendo:

$$K_c = 32 [0,082 (225+273)]^{-3} = \mathbf{4,7 \cdot 10^{-4}}$$

Construyendo la tabla de moles correspondiente al equilibrio:

	$\text{NH}_2\text{CO}_2\text{NH}_4$	NH_3	CO_2
n_{inicial}	n	—	—
$n_{\text{transformado}}$	x	—	—
n_{formado}	—	2x	x
$n_{\text{equilibrio}}$	n - x	2x	x

Considerando comportamiento ideal, a partir de la presión, se puede obtener el número de moles de CO_2 formados:

$$x = \frac{2 \text{ atm} \cdot 3 \text{ L}}{(0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) (225+273) \text{ K}} \longrightarrow x = 0,147 \text{ mol CO}_2$$

b) La masa de $\text{NH}_2\text{CO}_2\text{NH}_4$ que se descompone es:

$$0,147 \text{ mol CO}_2 \frac{1 \text{ mol NH}_2\text{CO}_2\text{NH}_4}{1 \text{ mol CO}_2} \frac{78 \text{ g NH}_2\text{CO}_2\text{NH}_4}{1 \text{ mol NH}_2\text{CO}_2\text{NH}_4} = 11,5 \text{ g NH}_2\text{CO}_2\text{NH}_4$$

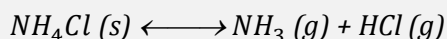
El porcentaje de $\text{NH}_2\text{CO}_2\text{NH}_4$ que se ha descompuesto es:

$$\frac{11,5 \text{ g NH}_2\text{CO}_2\text{NH}_4 \text{ (transformado)}}{25,0 \text{ g NH}_2\text{CO}_2\text{NH}_4 \text{ (inicial)}} 100 = \mathbf{46\%}$$

c) La fracción molar de NH_3 en el equilibrio:

$$y_{\text{NH}_3} = \frac{2x}{3x} = \mathbf{0,67}$$

7.46. En un recipiente de 5 L se introducen 0,1700 g de amoníaco (g) y 0,7290 de HCl (g). Al calentar a 275°C y, después de alcanzado el equilibrio, se observa la formación de 0,1497 g de NH_4Cl sólido. Calcula las constantes K_c y K_p del equilibrio:



Calcula la composición en el equilibrio en los casos siguientes:

a) En un recipiente de 1 L se introducen 1,000 g de NH_4Cl (s) y 0,1700 g de NH_3 (g) y se calienta a 275°C.

b) En un recipiente de 3 L se introducen 0,100 g de NH_4Cl (s) y 0,1700 g de NH_3 (g) y se calienta a 275°C.

c) En un recipiente de 5 L se introducen 0,0680 g de NH_4Cl (s) y 0,2916 g de NH_3 (g) y se calienta a 275°C.

(Dato. Constante $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

(C. Valenciana 2003)

Para poder calcular la composición de una mezcla en equilibrio es preciso determinar, previamente, el valor de la constante de equilibrio a esa temperatura.

El número de moles iniciales de NH_3 y HCl es:

$$0,1700 \text{ g NH}_3 \frac{1 \text{ mol NH}_3}{17 \text{ g NH}_3} = 0,01 \text{ mol NH}_3$$

$$0,7290 \text{ g HCl} \frac{1 \text{ mol HCl}}{36,5 \text{ g HCl}} = 0,02 \text{ mol HCl}$$

La tabla de moles es:

	NH_4Cl	NH_3	HCl
n_{inicial}	—	0,01	0,02
$n_{\text{transformado}}$	—	x	x
n_{formado}	x	—	—
$n_{\text{equilibrio}}$	x	0,01 - x	0,02 - x

La cantidad de NH_4Cl en el equilibrio permite determinar los moles formados:

$$x = 0,1497 \text{ g NH}_4\text{Cl} \frac{1 \text{ mol NH}_4\text{Cl}}{53,5 \text{ g NH}_4\text{Cl}} = 2,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol NH}_4\text{Cl}$$

El número de moles de NH_3 y HCl en el equilibrio es:

$$n_{\text{NH}_3} = (0,01 - 2,8 \cdot 10^{-3}) \text{ mol NH}_3 = 7,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol NH}_3$$

$$n_{\text{HCl}} = (0,02 - 2,8 \cdot 10^{-3}) \text{ mol HCl} = 1,72 \cdot 10^{-2} \text{ mol HCl}$$

Sustituyendo en la expresión de la constante K_c :

$$K_c = [\text{NH}_3] [\text{HCl}] \longrightarrow K_c = \left(\frac{7,2 \cdot 10^{-3}}{5} \right) \left(\frac{1,72 \cdot 10^{-2}}{5} \right) = 4,95 \cdot 10^{-6}$$

Considerando comportamiento ideal las presiones en el equilibrio son:

$$p_{\text{NH}_3} = \frac{7,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} (0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) (275+273) \text{ K}}{5 \text{ L}} = 0,0647 \text{ atm}$$

$$p_{\text{HCl}} = \frac{1,72 \cdot 10^{-2} \text{ mol} (0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) (275+273) \text{ K}}{5 \text{ L}} = 0,1546 \text{ atm}$$

Sustituyendo en la expresión de la constante K_p :

$$K_p = (p_{\text{NH}_3}) (p_{\text{HCl}}) \longrightarrow K_p = (0,0647) (0,1546) = 0,01$$

a) Si inicialmente el sistema contiene 1,000 g de NH_4Cl y además un número de moles de NH_3 :

$$0,1700 \text{ g NH}_3 \frac{1 \text{ mol NH}_3}{17 \text{ g NH}_3} = 0,01 \text{ mol NH}_3$$

Para que se alcance el equilibrio el sistema se desplaza hacia la formación de HCl , la única especie no presente. La tabla de moles es:

	NH_4Cl	NH_3	HCl
n_{inicial}	n	0,01	—
$n_{\text{transformado}}$	x	—	—
n_{formado}	—	x	x
$n_{\text{equilibrio}}$	n - x	0,01 + x	x

Sustituyendo en la expresión de K_c :

$$4,95 \cdot 10^{-6} = \frac{(0,01+x)}{1} \cdot \frac{x}{1} \longrightarrow x = 4,73 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

Las cantidades de las especies presentes en el equilibrio son:

$$(0,17 \text{ g NH}_3) + \left(4,73 \cdot 10^{-4} \text{ mol NH}_3 \frac{17 \text{ g NH}_3}{1 \text{ mol NH}_3} \right) = 0,178 \text{ g NH}_3$$

$$4,73 \cdot 10^{-4} \text{ mol HCl} \frac{36,5 \text{ g HCl}}{1 \text{ mol HCl}} = 0,017 \text{ g HCl}$$

$$(1,000 \text{ g NH}_4\text{Cl}) - \left(4,73 \cdot 10^{-4} \text{ mol NH}_4\text{Cl} \frac{53,5 \text{ g NH}_4\text{Cl}}{1 \text{ mol NH}_4\text{Cl}} \right) = 0,975 \text{ g NH}_4\text{Cl}$$

b) Este apartado es idéntico al anterior con las diferencias del volumen del recipiente, 3 L, y la cantidad inicial de NH_4Cl que ahora es 0,1 g.

Sustituyendo en la expresión de K_c :

$$4,95 \cdot 10^{-6} = \frac{(0,01+x) \cdot x}{3} \cdot \frac{x}{3} \quad \longrightarrow \quad x = 3,34 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Las cantidades de las especies presentes en el equilibrio son:

$$(0,100 \text{ g NH}_4\text{Cl}) - \left(3,34 \cdot 10^{-3} \text{ mol NH}_4\text{Cl} \frac{53,5 \text{ g NH}_4\text{Cl}}{1 \text{ mol NH}_4\text{Cl}} \right) = \mathbf{-0,079 \text{ g NH}_4\text{Cl}}$$

Como se observa, el resultado obtenido para el NH_4Cl es absurdo, lo cual quiere decir que la **cantidad inicial** de esta sustancia es **inferior a la mínima necesaria para** que se alcance el **equilibrio** a esa temperatura.

A partir del valor de K_p se puede calcular cuál debería ser esa cantidad:

$$K_p = (p_{\text{NH}_3}) (p_{\text{HCl}}) = 0,01 \quad \longrightarrow \quad p_{\text{NH}_3} = p_{\text{HCl}} = 0,1 \text{ atm}$$

$$x = \frac{0,1 \text{ atm} \cdot 3 \text{ L}}{(0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) (275+273) \text{ K}} = 6,67 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$6,67 \cdot 10^{-3} \text{ mol NH}_4\text{Cl} \frac{53,5 \text{ g NH}_4\text{Cl}}{1 \text{ mol NH}_4\text{Cl}} = \mathbf{0,357 \text{ g NH}_4\text{Cl}}$$

La cantidad calculada es la mínima necesaria para que se alcance el equilibrio en las condiciones propuestas (275°C y 3 L) y la cantidad inicial dada (0,100 g) es inferior a ésta por lo que todo el sólido se descompone y no se alcanza el equilibrio.

c) Este apartado es como el anterior con la única diferencia del volumen que es 5 L.

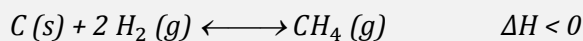
De la misma manera que se hizo en el apartado anterior, la cantidad mínima necesaria de NH_4Cl para que se alcance el equilibrio es:

$$x = \frac{0,1 \text{ atm} \cdot 5 \text{ L}}{(0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) (275+273) \text{ K}} = 1,11 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$1,11 \cdot 10^{-2} \text{ mol NH}_4\text{Cl} \frac{53,5 \text{ g NH}_4\text{Cl}}{1 \text{ mol NH}_4\text{Cl}} = \mathbf{0,595 \text{ g NH}_4\text{Cl}}$$

La **cantidad inicial** (0,0680 g) es aún **menor** que la **mínima necesaria para** que se alcance el **equilibrio** en esas condiciones (275°C y 5 L) por lo que todo el sólido se descompone y no se alcanza el equilibrio.

7.47. Se tiene un sistema en equilibrio formado por $\text{C} (s)$, $\text{H}_2 (g)$ y $\text{CH}_4 (g)$:



Justifica como se desplaza el equilibrio cuando:

- Aumenta la presión total.
- Aumenta la temperatura.
- Se añade carbono sólido al recipiente.
- Disminuye la presión parcial del metano.

(C. Valenciana 2003)

El principio de *Le Châtelier* dice que:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

Su aplicación sirve para ver cómo afectará al sistema en equilibrio cada uno de los cambios propuestos.

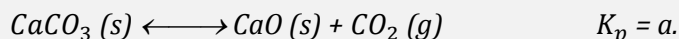
a) **Si se aumenta la presión total** a temperatura constante, de acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, **el sistema se desplaza** en el sentido en el que baje la presión, para ello debe desplazarse en el sentido en el que disminuya el número de moléculas gaseosas en el equilibrio. Como a la derecha hay menos moléculas de gas, el sistema se desplaza **hacia la formación de CH₄ (g)**.

b) **Si se aumenta la temperatura**, de acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, **el sistema se desplaza** en el sentido en el que se consuma el calor añadido y así baje la temperatura y teniendo en cuenta que se trata de un proceso exotérmico el sistema se desplaza **hacia la formación de H₂ (g)**.

c) **Si se añade C (s)** al sistema en el equilibrio, **el sistema permanece inalterado** ya que como se trata de una sustancia sólida no aparece en la expresión de la constante de equilibrio y por lo tanto sus variaciones no la modifican.

d) **Si se disminuye la presión parcial del metano**, de acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, **el sistema se desplaza** en el sentido en el que aumente la presión parcial de esta sustancia por lo que debe aumentar la cantidad de la misma en el equilibrio lo que hace que el sistema se desplace **hacia la formación de CH₄ (g)**.

7.48. A la temperatura T , para el equilibrio:



Indica lo que ocurre en cada uno de los casos siguientes:

- En un recipiente se introducen $\text{CaCO}_3 (s)$, $\text{CaO} (s)$ y $\text{CO}_2 (g)$ a una presión b , donde $b > a$.
- En un recipiente se introducen $\text{CaCO}_3 (s)$, y $\text{CO}_2 (g)$ a una presión b , donde $b > a$.
- En un recipiente se introducen $\text{CaCO}_3 (s)$, $\text{CaO} (s)$ y $\text{CO}_2 (g)$ a una presión b , donde $b < a$.
- En un recipiente se introducen $\text{CaCO}_3 (s)$, y $\text{CO}_2 (g)$ a una presión b , donde $b < a$.

(C. Valenciana 2003) (C. Valenciana 2004)

La expresión de la constante de equilibrio K_p es:

$$K_p = p_{\text{CO}_2}$$

a) El recipiente contiene todas las especies y $Q_p = b$.

Como $Q_p > K_p$, para que se alcance el equilibrio es preciso que disminuya el valor de Q_p hasta que se iguale al valor de K_p , para ello el sistema debe desplazarse hacia la **formación de CaCO₃**.

b) El recipiente contiene sólo $\text{CaCO}_3 (s)$, $\text{CO}_2 (g)$ y $Q_p = b$.

Como $Q_p > K_p$, para que se alcance el equilibrio es preciso que disminuya el valor de Q_p hasta que se iguale al valor de K_p , para ello el sistema debería desplazarse hacia la formación de CaCO_3 pero al faltar dentro del recipiente la especie CaO **es imposible que se alcance el equilibrio**.

c) El recipiente contiene todas las especies y $Q_p = b$.

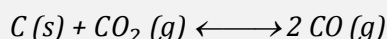
Como $Q_p < K_p$, para que se alcance el equilibrio es preciso que aumente el valor de Q_p hasta que se iguale al valor de K_p , para ello el sistema debe desplazarse hacia la **formación de CaO (s) y CO₂ (g)** siempre que exista una mínima cantidad de CaCO_3 para que se alcance el equilibrio.

d) El recipiente contiene sólo CaCO_3 (s), CO_2 (g) y $Q_p = b$.

Como $Q_p < K_p$, para que se alcance el equilibrio es preciso que aumente el valor de Q_p hasta que se iguale al valor de K_p , para ello el sistema debe desplazarse hacia la **formación de CaO (s) y CO_2 (g)** siempre que exista una mínima cantidad de CaCO_3 para que se alcance el equilibrio.

7.49. En un recipiente de volumen fijo se calentó a 1000 K una mezcla de carbono y dióxido de carbono. Una vez alcanzado el equilibrio, se analizó la mezcla gaseosa existente y se encontró un 40% en volumen de CO_2 .

Sabiendo que a dicha temperatura, $K_p = 13,5$ para el equilibrio:



Calcule:

a) La presión que se medirá en el recipiente.

b) La concentración molar de los gases de la mezcla.

c) ¿Cómo afectará un aumento de presión a este equilibrio si se mantiene constante la temperatura?

(Dato. Constante $R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)

(Murcia 2004)

a) En el equilibrio se tiene una mezcla formada por dos gases, CO_2 y CO . Si el contenido de CO_2 es del 40% en volumen, el 60% restante corresponde al CO .

De acuerdo con la ley de Avogadro, en una mezcla gaseosa la composición en volumen coincide con la composición molar, por lo tanto, las fracciones molares respectivas serán:

$$y_{\text{CO}_2} = 0,4 \quad y_{\text{CO}} = 1 - y_{\text{CO}_2} = 0,6$$

Aplicando la ley de Dalton de las presiones parciales, se puede desarrollar la expresión de K_p :

$$K_p = \frac{(p_{\text{CO}})^2}{p_{\text{CO}_2}} = \frac{(p \cdot y_{\text{CO}})^2}{p \cdot y_{\text{CO}_2}} \longrightarrow K_p = p \frac{(y_{\text{CO}})^2}{y_{\text{CO}_2}}$$

Sustituyendo los valores dados se obtiene el valor de presión de la mezcla:

$$13,5 = p \frac{(0,6)^2}{0,4} \longrightarrow p = \mathbf{15 \text{ atm}}$$

b) Las presiones parciales son:

$$p_{\text{CO}_2} = 15 \text{ atm} \cdot 0,4 = 6 \text{ atm}$$

$$p_{\text{CO}} = 15 \text{ atm} \cdot 0,6 = 9 \text{ atm}$$

Considerando comportamiento ideal, las concentraciones son:

$$[\text{CO}_2] = \frac{p_{\text{CO}_2}}{RT} \longrightarrow [\text{CO}_2] = \frac{6 \text{ atm}}{(0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}) 1000 \text{ K}} = \mathbf{0,073 \text{ M}}$$

$$[\text{CO}] = \frac{p_{\text{CO}}}{RT} \longrightarrow [\text{CO}] = \frac{9 \text{ atm}}{(0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}) 1000 \text{ K}} = \mathbf{0,110 \text{ M}}$$

c) El principio de *Le Châtelier* dice:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

Si se produce un aumento de la presión a temperatura constante, de acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, el sistema se desplaza en el sentido en el que descienda la presión, para ello se desplaza de forma que descienda el número de moléculas de gas en el equilibrio. **El sistema se desplaza hacia la formación de CO₂.**

7.50. Se introducen 0,50 moles de H₂ y 0,50 moles de CO₂ en un recipiente de 2,34 L a 2000 K, alcanzándose el equilibrio:



Calcula la concentración de cada especie en el equilibrio.

(Canarias 2004)

La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

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

$$\Delta v = \Sigma \text{coef. esteq. productos gaseosos} - \Sigma \text{coef. esteq. reactivos gaseosos} = 0$$

$$K_p = K_c = 4,40$$

La tabla de moles en el equilibrio es:

	CO ₂	H ₂	CO	H ₂ O
n _{inicial}	0,50	0,50	—	—
n _{transformado}	—	—	x	x
n _{formado}	x	x	—	—
n _{equilibrio}	0,5 - x	0,5 - x	x	x

La expresión de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[\text{CO}] [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CO}_2] [\text{H}_2]} = \frac{\frac{n_{\text{CO}}}{V} \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{V}}{\frac{n_{\text{CO}_2}}{V} \frac{n_{\text{H}_2}}{V}} = \longrightarrow K_c = \frac{(n_{\text{CO}}) (n_{\text{H}_2\text{O}})}{(n_{\text{CO}_2}) (n_{\text{H}_2})}$$

Sustituyendo en la expresión de la constante K_c:

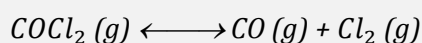
$$4,40 = \frac{x^2}{(0,50 - x)^2} \quad \longrightarrow \quad x = 0,338 \text{ mol}$$

Las concentraciones en el equilibrio son:

$$[\text{CO}] = [\text{H}_2\text{O}] = \frac{0,338 \text{ mol}}{2,34 \text{ L}} = \mathbf{0,144 \text{ M}}$$

$$[\text{CO}_2] = [\text{H}_2] = \frac{(0,5 - 0,338) \text{ mol}}{2,34 \text{ L}} = \mathbf{0,069 \text{ M}}$$

7.51. El COCl₂ gaseoso se disocia a 1000 K según el equilibrio:



Calcula el valor de K_p cuando la presión del sistema en equilibrio es 1 atm y el grado de disociación del 49%.

(Canarias 2004)

La tabla de moles correspondiente al equilibrio en función del número de moles iniciales y del grado de disociación es:

	COCl ₂	CO	Cl ₂
n _{inicial}	n	—	—
n _{transformado}	nα	—	—
n _{formado}	—	nα	nα
n _{equilibrio}	n - nα	nα	nα
n _{total}	(n - nα) + nα + nα = n(1 + α)		

La expresión de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{(p_{\text{CO}}) (p_{\text{Cl}_2})}{(p_{\text{COCl}_2})}$$

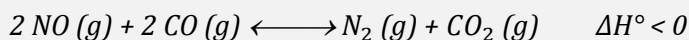
De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales la expresión anterior queda como:

$$K_p = \frac{(p \cdot y_{\text{CO}}) (p \cdot y_{\text{Cl}_2})}{(p \cdot y_{\text{COCl}_2})} = p \frac{\frac{n\alpha}{n(1+\alpha)} \frac{n\alpha}{n(1+\alpha)}}{\frac{n(1-\alpha)}{n(1+\alpha)}} \longrightarrow K_p = p \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2}$$

Sustituyendo:

$$K_p = 1 \frac{(0,49)^2}{1-(0,49)^2} = \mathbf{0,316}$$

7.52. Para el equilibrio:



Indica tres formas de actuar sobre el equilibrio que reduzcan la formación de CO, un gas extremadamente tóxico.

(Canarias 2004)

Para reducir la cantidad de CO presente en el sistema se debe desplazar el equilibrio de forma que se consuma esta sustancia y se forme más CO₂.

El principio de *Le Châtelier* dice:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

▪ **Si disminuye la temperatura**, de acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, el sistema se desplaza en el sentido en el que aumente la temperatura. Como se trata de un **proceso exotérmico**, el equilibrio se desplaza en el sentido en el que se desprenda calor, es decir, hacia **la formación de CO₂**, por tanto **la cantidad de CO disminuye**.

▪ **Si aumenta la presión**, de acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, el sistema se desplaza en el sentido en el que baje la presión, es decir, en el sentido en el que descienda el número de moléculas gaseosas presentes en el equilibrio. Como se trata de un proceso en el que hay la menos cantidad de gas en productos que en reactivos el equilibrio se desplaza hacia **la formación de CO₂**, por tanto **la cantidad de CO disminuye**.

▪ **Si extrae CO₂**, de acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, el sistema se desplaza en el sentido en el que forme esta sustancia, por tanto **la cantidad de CO disminuye**.

7.53. El sulfato de cobre (II) pentahidratado absorbe energía a 23°C y se transforma de forma espontánea en sulfato de cobre trihidratado y vapor de agua. Entre ambos sólidos se establece, en un recipiente cerrado a 23°C, un equilibrio cuya K_p es $1,0 \cdot 10^{-4}$ atm.

a) Escribe la reacción química del proceso.

b) Calcula la presión (mmHg) del vapor de agua al alcanzarse el equilibrio.

c) ¿En qué sentido se desplazará la reacción si se eleva la temperatura?

d) Conociendo que la presión de vapor del agua pura a 23°C es de 23,8 mmHg, razona en qué sentido se desplazará la reacción anterior si la mezcla en equilibrio a 23°C se deposita en un recipiente cerrado con una humedad relativa del 50%.

(Asturias 2004) (Galicia 2006) (Murcia 2008)

a) La ecuación química correspondiente al equilibrio es:



b) Se trata de un equilibrio heterogéneo y la expresión de la constante K_p es:

$$K_p = (p_{\text{H}_2\text{O}})^2$$

De la expresión anterior se obtiene:

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = \sqrt{K_p} \longrightarrow p_{\text{H}_2\text{O}} = \sqrt{1,0 \cdot 10^{-4}} = 10^{-2} \text{ atm} \frac{760 \text{ mmHg}}{1 \text{ atm}} = 7,6 \text{ mmHg}$$

c) El principio de *Le Châtelier* dice:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

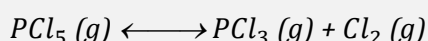
Si aumenta la temperatura, de acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, el sistema se desplaza en el sentido en el que disminuya la temperatura. Como se trata de un **proceso endotérmico**, el equilibrio se desplaza en el sentido en el que se consuma calor, es decir, hacia **la formación de H₂O**.

d) Si la mezcla en equilibrio se introduce en un recipiente con una humedad relativa del 50% quiere decir que el vapor de agua que contiene el recipiente ejerce una presión:

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = 0,5 \cdot 23,8 \text{ mmHg} = 11,9 \text{ mmHg}$$

Como el valor de la **presión inicial (11,9 mmHg)** es mayor que la **presión de equilibrio (7,6 mmHg)** el **equilibrio se desplaza** en el sentido en el que se consuma H₂O (g) hasta que se consiga la presión de equilibrio, es decir, hacia **la formación de CuSO₄·5 H₂O**.

7.54. Se introducen 14,2 g de PCl₅ en un recipiente cerrado de 0,5 litros a 32°C. Alcanzado el equilibrio, un análisis revela que se ha descompuesto el 50% del PCl₅ según la reacción:



Calcule:

a) Concentraciones de cada componente en el equilibrio.

b) La constante K_p .

c) Porcentaje de disociación y presiones parciales cuando se duplica el volumen.

(Dato. Constante $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

(Córdoba 2004)

a) El número de moles iniciales es:

$$n = 14,2 \text{ g PCl}_5 \frac{1 \text{ mol PCl}_5}{208,5 \text{ g PCl}_5} = 0,068 \text{ mol PCl}_5$$

La tabla de moles correspondiente al equilibrio en función del número de moles iniciales y del grado de disociación es:

	PCl ₅	PCl ₃	Cl ₂
n _{inicial}	n	—	—
n _{transformado}	nα	—	—
n _{formado}	—	nα	nα
n _{equilibrio}	n - nα	nα	nα
n _{total}	(n - nα) + nα + nα = n(1 + α)		

Las concentraciones en el equilibrio son:

$$[\text{PCl}_3] = [\text{Cl}_2] = \frac{0,5 (0,068 \text{ mol})}{0,5 \text{ L}} = \mathbf{0,068 \text{ M}}$$

$$[\text{PCl}_5] = \frac{(1-0,5) 0,068 \text{ mol}}{0,5 \text{ L}} = \mathbf{0,068 \text{ M}}$$

b) La expresión de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[\text{PCl}_3][\text{Cl}_2]}{[\text{PCl}_5]} \longrightarrow K_c = \frac{0,068 \cdot 0,068}{0,068} = \mathbf{6,8 \cdot 10^{-2}}$$

La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

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

$$\Delta v = \Sigma \text{ coef. esteq. productos gaseosos} - \Sigma \text{ coef. esteq. reactivos gaseosos} = 2 - 1 = 1$$

Sustituyendo:

$$K_p = 6,8 \cdot 10^{-2} [0,082 \cdot (32+273)] = \mathbf{1,7}$$

Considerando comportamiento ideal, las presiones parciales y la presión total son:

$$p_{\text{PCl}_3} = p_{\text{Cl}_2} = (0,068 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}) (0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) (32+273) \text{ K} = 1,7 \text{ atm}$$

$$p_{\text{PCl}_5} = (0,068 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}) (0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) (32+273) \text{ K} = 1,7 \text{ atm}$$

$$p_t = (1,7+1,7+1,7) \text{ atm} = 5,1 \text{ atm}$$

c) De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales la expresión de K_p queda como:

$$K_p = \frac{(p \cdot y_{\text{PCl}_3})(p \cdot y_{\text{Cl}_2})}{(p \cdot y_{\text{PCl}_5})} = p \frac{\frac{n\alpha}{n(1+\alpha)} \frac{n\alpha}{n(1+\alpha)}}{\frac{n(1-\alpha)}{n(1+\alpha)}} \longrightarrow K_p = p \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2}$$

Si se duplica el volumen a temperatura constante, de acuerdo con la ley de Boyle, la presión se reduce a la mitad (2,55 atm). Sustituyendo:

$$1,7 = \frac{3 \cdot 1,7}{2} \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2} \longrightarrow \alpha = \mathbf{0,632 \rightarrow 63,2\%}$$

Las concentraciones al alcanzarse de nuevo el equilibrio son:

$$[\text{PCl}_3] = [\text{Cl}_2] = \frac{0,632 \text{ (0,068 mol)}}{1,0 \text{ L}} = \mathbf{0,043 \text{ M}}$$

$$[\text{PCl}_5] = \frac{(1-0,632) \text{ 0,068 mol}}{1,0 \text{ L}} = \mathbf{0,025 \text{ M}}$$

7.55. El fosgeno (COCl_2) es un importante producto intermedio en la fabricación de algunos plásticos. A 500°C se descompone en CO (g) y Cl_2 (g) estableciéndose el siguiente equilibrio:



a) A 500°C , y una vez alcanzado el equilibrio, las presiones parciales de CO , Cl_2 y COCl_2 son $0,413 \text{ atm}$, $0,237 \text{ atm}$ y $0,217 \text{ atm}$, respectivamente. Calcule el valor de las constantes K_p y K_c a 500°C .

b) Inicialmente, un matraz de $5,00 \text{ L}$ contiene COCl_2 , Cl_2 y CO a las presiones parciales de $0,689 \text{ atm}$, $0,250 \text{ atm}$ y $0,333 \text{ atm}$, respectivamente:

b1) Justifica que en esas condiciones el sistema no está en equilibrio.

b2) Después de establecerse el equilibrio a 500°C , la presión parcial de COCl_2 es $0,501 \text{ atm}$. Calcule las presiones parciales de CO y Cl_2 en el equilibrio.

b3) Calcule las concentraciones molares de cada una de las especies en el equilibrio.

b4) Calcule el grado de disociación del COCl_2 .

c) ¿En qué sentido se desplazará el sistema en equilibrio si?:

c1) el sistema se expande.

c2) se añade He .

c3) se elimina Cl_2 .

c4) se aumenta la temperatura.

(Dato. Constante $R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)

(Sevilla 2004)

a) El valor de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{(p_{\text{CO}}) (p_{\text{Cl}_2})}{(p_{\text{COCl}_2})} \longrightarrow K_p = \frac{0,413 \cdot 0,237}{0,217} = \mathbf{0,451}$$

La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

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

$$\Delta v = \Sigma \text{ coef. esteq. productos gaseosos} - \Sigma \text{ coef. esteq. reactivos gaseosos} = 2 - 1 = 1$$

Sustituyendo:

$$K_c = 0,451 [0,082 \cdot (500+273)]^{-1} = \mathbf{7,1 \cdot 10^{-3}}$$

b1) Para saber si el sistema se encuentra en equilibrio se calcula el valor del cociente de reacción Q_p y se compara con el valor de K_p :

$$Q_p = \frac{(p_{\text{CO}})_0 (p_{\text{Cl}_2})_0}{(p_{\text{COCl}_2})_0} \longrightarrow Q_p = \frac{0,333 \cdot 0,250}{0,689} = 0,121$$

Como se observa, $Q_p \neq K_p$, por lo tanto, **el sistema no se encuentra en equilibrio**.

Para que se alcance este a la misma temperatura, el valor de Q_p debe aumentar hasta igualarse al valor de K_p .

Para ello p_{CO} y p_{Cl_2} deben aumentar y p_{COCl_2} debe disminuir, por lo tanto, **el sistema se desplaza hacia la formación de CO y Cl₂.**

b2) Se construye la tabla de presiones correspondiente:

	COCl ₂	CO	Cl ₂
p _{inicial}	0,689	0,333	0,250
p _{transformado}	p	—	—
p _{formado}	—	p	p
p _{equilibrio}	0,689 - p	0,333 + p	0,250 + p

Las presiones en el equilibrio son:

$$p_{\text{COCl}_2} = (0,689 - p) = 0,501 \quad \longrightarrow \quad p = 0,188 \text{ atm}$$

$$p_{\text{CO}} = (0,333 + 0,188) \text{ atm} = \mathbf{0,521 \text{ atm}}$$

$$p_{\text{Cl}_2} = (0,250 + 0,188) \text{ atm} = \mathbf{0,438 \text{ atm}}$$

b3) Considerando comportamiento ideal, las concentraciones son:

$$[\text{COCl}_2] = \frac{p_{\text{COCl}_2}}{RT} = \frac{0,501 \text{ atm}}{(0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}) (500+273) \text{ K}} = \mathbf{7,9\cdot 10^{-3} \text{ M}}$$

$$[\text{CO}] = \frac{p_{\text{CO}}}{RT} = \frac{0,521 \text{ atm}}{(0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}) (500+273) \text{ K}} = \mathbf{8,2\cdot 10^{-3} \text{ M}}$$

$$[\text{Cl}_2] = \frac{p_{\text{Cl}_2}}{RT} = \frac{0,438 \text{ atm}}{(0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}) (500+273) \text{ K}} = \mathbf{6,9\cdot 10^{-3} \text{ M}}$$

b4) El grado de disociación, α , se obtiene relacionando la presión (moles) de fosgeno disociado con la presión (moles) de fosgeno inicial:

$$\alpha = \frac{n_{\text{COCl}_2} (\text{disociado})}{n_{\text{COCl}_2} (\text{inicial})} = \frac{p}{(p_{\text{COCl}_2})_0} \quad \longrightarrow \quad \alpha = \frac{0,188}{0,689} = 0,273 \rightarrow \mathbf{27,3\%}$$

c) El principio de *Le Châtelier* dice:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

c1) Si el sistema se expande **disminuye la presión**. De acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, el sistema se desplaza en el sentido en el que suba la presión. Para ello debe desplazarse en el sentido en el que se aumente el número de moléculas gaseosas presentes en el equilibrio, en este caso, el **sistema se desplaza hacia la formación de CO y Cl₂.**

c2) **Si se añade He (gas inerte)** al sistema puede hacerse de dos formas:

- **a V cte:** sólo **aumenta la presión total** del sistema por adición de un nuevo componente gaseoso **sin que se produzca modificación del equilibrio.**

- **a p cte:** se produce un aumento del volumen a T cte. Esta situación es la misma que la del apartado c1).

c3) Si se elimina cloro, de acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, el sistema se desplazará en el sentido en el que se reponga el cloro extraído, por lo tanto, el **sistema se desplaza hacia la formación de CO y Cl₂**.

c4) Si se aumenta la temperatura, de acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, el sistema se desplazará en el sentido en el que descienda la temperatura. Como se trata de un proceso **exotérmico**, para que se consuma calor el **sistema se desplaza hacia la formación de COCl₂**.

También se puede explicar por medio de la ecuación de *van't Hoff* que indica la dependencia de la constante de equilibrio con la temperatura:

$$\ln \frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} = \frac{\Delta H}{R} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right]$$

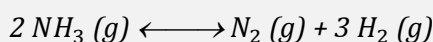
Sabiendo que $\Delta H < 0$ (proceso exotérmico) y si:

$$T_2 > T_1 \rightarrow \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right] > 0$$

Entonces se cumple que:

$$\ln \frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} < 0 \rightarrow K_{p_2} < K_{p_1} \quad \text{si } K_p \text{ disminuye el sistema se desplaza hacia los reactivos.}$$

7.56. A 400°C y una presión total de 10 atm, el amoníaco está disociado en un 98%. Calcula las constantes K_c y K_p del equilibrio:



(Dato. Constante $R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)

(C. Valenciana 2004)

El grado de disociación, α , se define como:

$$\alpha = \frac{\text{moles disociados}}{\text{moles iniciales}} = \frac{x}{n}$$

La tabla de moles correspondiente al equilibrio en función del grado de disociación, α , y de la cantidad inicial, n , es:

	NH ₃	N ₂	H ₂
n _{inicial}	n	—	—
n _{transformado}	n α	—	—
n _{formado}	—	$\frac{1}{2} n\alpha$	$1\frac{1}{2} n\alpha$
n _{equilibrio}	$n - n\alpha$	$\frac{1}{2} n\alpha$	$1\frac{1}{2} n\alpha$
n _{total}	$(n - n\alpha) + \frac{1}{2} n\alpha + 1\frac{1}{2} n\alpha = n(1 + \alpha)$		

Aplicando la ley de *Dalton* se calculan las presiones parciales:

$$p_{\text{NH}_3} = p \frac{n(1-\alpha)}{n(1+\alpha)} \longrightarrow p_{\text{NH}_3} = 10 \frac{(1-0,98)}{(1+0,98)} = 0,101 \text{ atm}$$

$$p_{\text{N}_2} = p \frac{n\alpha}{2n(1+\alpha)} \longrightarrow p_{\text{N}_2} = 10 \frac{0,98}{2(1+0,98)} = 2,475 \text{ atm}$$

$$p_{\text{H}_2} = p \frac{3n\alpha}{2n(1+\alpha)} \longrightarrow p_{\text{H}_2} = 10 \frac{3\cdot 0,98}{2(1+0,98)} = 7,424 \text{ atm}$$

Sustituyendo en la expresión de la constante K_p :

$$K_p = \frac{(p_{N_2}) (p_{H_2})^3}{(p_{NH_3})^2} \longrightarrow K_p = \frac{(2,475) (7,424)^3}{(0,101)^2} = 9,93 \cdot 10^4$$

La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

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

$$\Delta v = \Sigma \text{coef. esteq. productos gaseosos} - \Sigma \text{coef. esteq. reactivos gaseosos} = 2$$

$$K_c = 9,93 \cdot 10^4 (0,082 \cdot 673)^{-2} = 32,6$$

7.57. Cuando en un matraz de 1 L se introducen 0,07 moles de N_2O_4 y se calienta a $35^\circ C$ tiene lugar la siguiente reacción:



Cuando se alcanza el equilibrio, la presión total de la mezcla es de 2,17 atm. Calcula:

- El grado de disociación.
- La presión parcial del NO_2 en el equilibrio.
- El valor de la constante K_c .

(Dato. Constante $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

(Canarias 2005)

a) La tabla de moles correspondiente al equilibrio en función del número de moles iniciales, n , y del grado de disociación, α , es:

La tabla de moles correspondiente al equilibrio en función del número de moles iniciales y del grado de disociación es:

	N_2O_4	NO_2
n_{inicial}	n	—
$n_{\text{transformado}}$	$n\alpha$	—
n_{formado}	—	$2n\alpha$
$n_{\text{equilibrio}}$	$n - n\alpha$	$2n\alpha$
n_{total}	$(n - n\alpha) + 2n\alpha = n(1 + \alpha)$	

Considerando comportamiento ideal se puede obtener el grado de disociación del N_2O_4 a partir de la presión de la mezcla:

$$0,07 (1+\alpha) = \frac{2,17 \text{ atm} \cdot 1 \text{ L}}{(0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) (35+273) \text{ K}} \longrightarrow \alpha = 0,227 \rightarrow 22,7\%$$

b) La presión parcial del NO_2 en el equilibrio es:

$$p_{NO_2} = \frac{(2 \cdot 0,07 \cdot 0,227) \text{ mol} (0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) (35+273) \text{ K}}{1 \text{ L}} = 0,8 \text{ atm}$$

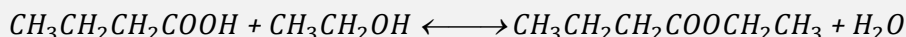
c) La expresión de la constante de equilibrio K_c es:

$$K_c = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]} = \frac{4n\alpha^2}{V(1-\alpha)}$$

Sustituyendo:

$$K_c = \frac{4 \cdot 0,07 (0,227)^2}{1 (1-0,227)} = 1,87 \cdot 10^{-2}$$

7.58. Los ésteres se utilizan en la elaboración de aditivos alimentarios debido a su característico olor a frutas. El butanoato de etilo proporciona el sabor a piña tropical y se obtiene mediante la siguiente reacción:



En un recipiente se introducen 1 mol de ácido butanoico y 1 mol de etanol a 293 K. Una vez que se ha alcanzado el equilibrio la mezcla resultante contiene 0,67 moles de éster y 0,67 moles de agua. Calcula:

- Los moles de etanol y ácido butanoico que han quedado sin reaccionar en el equilibrio.
- El valor de la constante K_c .

(Canarias 2005)

a) La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_3$	H_2O
n_{inicial}	1	1	—	—
$n_{\text{transformado}}$	x	x	—	—
n_{formado}	—	—	x	x
$n_{\text{equilibrio}}$	$1 - x$	$1 - x$	x	x

Teniendo en cuenta que $x = 0,67$ moles, los moles de los reactivos en el equilibrio son:

$$(1 - 0,67) \text{ mol} = \mathbf{0,33 \text{ mol } \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}}$$

$$(1 - 0,67) \text{ mol} = \mathbf{0,33 \text{ mol } \text{H}_2\text{O}}$$

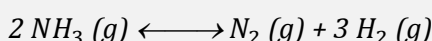
b) La expresión de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_3] [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}] [\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}]}$$

Teniendo en cuenta que el volumen no afecta al valor de la constante:

$$K_c = \frac{(0,67) (0,67)}{(0,33) (0,33)} = \mathbf{4,1}$$

7.59. Se sabe que a 150°C y 200 atmósferas de presión el amoníaco se disocia en un 30% según:



Se pide calcular:

- La concentración de cada especie en el equilibrio.
- La constante K_c .
- La constante K_p .
- ¿En qué sentido se desplazará el equilibrio si se adicionan al sistema, manteniendo constantes la temperatura y el volumen, 3 moles de He? Justifique la respuesta.

(Dato. Constante $R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)

(Murcia 2005)

a) La tabla de moles correspondiente al equilibrio en función del grado de disociación, α , y de la cantidad inicial, n , es:

	NH_3	N_2	H_2
n_{inicial}	n	—	—
$n_{\text{transformado}}$	$n\alpha$	—	—
n_{formado}	—	$\frac{1}{2} n\alpha$	$1\frac{1}{2} n\alpha$
$n_{\text{equilibrio}}$	$n - n\alpha$	$\frac{1}{2} n\alpha$	$1\frac{1}{2} n\alpha$
n_{total}	$(n - n\alpha) + \frac{1}{2} n\alpha + 1\frac{1}{2} n\alpha = n(1 + \alpha)$		

De acuerdo con la ley de *Dalton* de las presiones parciales:

$$p_{\text{NH}_3} = p \frac{n(1-\alpha)}{n(1+\alpha)} \longrightarrow p_{\text{NH}_3} = 200 \frac{(1-0,30)}{(1+0,30)} = 107,7 \text{ atm}$$

$$p_{\text{N}_2} = p \frac{n\alpha}{2n(1+\alpha)} \longrightarrow p_{\text{N}_2} = 200 \frac{0,30}{2(1+0,30)} = 23,1 \text{ atm}$$

$$p_{\text{H}_2} = p \frac{3n\alpha}{2n(1+\alpha)} \longrightarrow p_{\text{H}_2} = 200 \frac{3 \cdot 0,30}{2(1+0,30)} = 69,2 \text{ atm}$$

Considerando comportamiento ideal, las concentraciones en el equilibrio son:

$$[\text{NH}_3] = \frac{p_{\text{NH}_3}}{RT} = \frac{107,7 \text{ atm}}{(0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})(150+273) \text{ K}} = \mathbf{3,10 \text{ M}}$$

$$[\text{N}_2] = \frac{p_{\text{N}_2}}{RT} = \frac{23,1 \text{ atm}}{(0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})(150+273) \text{ K}} = \mathbf{0,67 \text{ M}}$$

$$[\text{H}_2] = \frac{p_{\text{H}_2}}{RT} = \frac{69,2 \text{ atm}}{(0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})(150+273) \text{ K}} = \mathbf{2,00 \text{ M}}$$

b) El valor de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3}{[\text{NH}_3]^2} \longrightarrow K_c = \frac{(0,67)(2,00)^3}{(3,10)^2} = \mathbf{0,56}$$

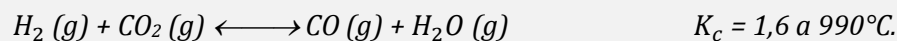
c) El valor de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{(p_{\text{N}_2})(p_{\text{H}_2})^3}{(p_{\text{NH}_3})^2} \longrightarrow K_p = \frac{(23,1)(69,2)^3}{(107,7)^2} = \mathbf{6,6 \cdot 10^2}$$

d) Al añadir 3 mol de He (sustancia inerte) a volumen y temperatura constantes, solo **aumenta la presión del sistema** en equilibrio por adición del nuevo componente gaseoso **y el equilibrio no se desplaza en ningún sentido** .

(En Galicia 2001 y C. Valenciana 2004 se propone problema similar pero a 400°C, 10 atm y 98% de disociación).

7.60. Para la reacción:



Un recipiente de 1 L contiene inicialmente una mezcla de 0,2 moles de H_2 , 0,3 moles de CO_2 , 0,4 moles de H_2O y 0,4 moles de CO a 990°C.

a) Justifica por qué esa mezcla no está en equilibrio.

b) Si la mezcla reacciona llegando al equilibrio a 990°C, calcula las concentraciones de cada gas.

(Galicia 2005)

a) Al existir inicialmente todas las especies del equilibrio, es preciso calcular el valor del cociente de reacción Q_c para saber si el sistema se encuentra en equilibrio:

$$Q_c = \frac{[\text{CO}]_0 [\text{H}_2\text{O}]_0}{[\text{CO}_2]_0 [\text{H}_2]_0} \longrightarrow Q_c = \frac{(0,4)(0,4)}{(0,3)(0,2)} = 2,7$$

Como se observa, $Q_c \neq K_c$, por lo tanto, **la mezcla NO está en equilibrio** .

b) Para que se alcance el equilibrio, Q_c debe hacerse menor, por ese motivo **el sistema se desplaza hacia la izquierda.**

	CO ₂	H ₂	CO	H ₂ O
n _{inicial}	0,2	0,3	0,4	0,4
n _{transformado}	—	—	x	x
n _{formado}	x	x	—	—
n _{equilibrio}	0,2 + x	0,3 + x	0,4 - x	0,4 - x

La expresión de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CO}_2][\text{H}_2]} = \frac{\frac{n_{\text{CO}}}{V} \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{V}}{\frac{n_{\text{CO}_2}}{V} \frac{n_{\text{H}_2}}{V}} = \longrightarrow K_c = \frac{(n_{\text{CO}})(n_{\text{H}_2\text{O}})}{(n_{\text{CO}_2})(n_{\text{H}_2})}$$

Sustituyendo en la expresión de la constante K_c :

$$1,6 = \frac{(0,4-x)^2}{(0,2+x)(0,3+x)} \longrightarrow x = 0,04 \text{ mol}$$

Las concentraciones en el equilibrio son:

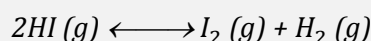
$$[\text{CO}] = [\text{H}_2\text{O}] = \frac{(0,4-0,04) \text{ mol}}{1 \text{ L}} = \mathbf{0,36 \text{ M}}$$

$$[\text{CO}_2] = \frac{(0,3+0,04) \text{ mol}}{1 \text{ L}} = \mathbf{0,34 \text{ M}}$$

$$[\text{H}_2] = \frac{(0,2+0,04) \text{ mol}}{1 \text{ L}} = \mathbf{0,24 \text{ M}}$$

(Problema similar al propuesto en Canarias 2004).

7.61. Calcule el grado de disociación del yoduro de hidrógeno a 400°C, según la reacción:



si la constante de equilibrio K_p , a esa temperatura, vale 64.

(Extremadura 2005)

La tabla de moles correspondiente al equilibrio en función del grado de disociación, α , y del número de moles iniciales, n , es:

	HI	I ₂	H ₂
n _{inicial}	n	—	—
n _{transformado}	n α	—	—
n _{formado}	—	$\frac{1}{2}n\alpha$	$\frac{1}{2}n\alpha$
n _{equilibrio}	n - n α	$\frac{1}{2}n\alpha$	$\frac{1}{2}n\alpha$
n _{total}	(n - n α) + $\frac{1}{2}n\alpha$ + $\frac{1}{2}n\alpha$ = n		

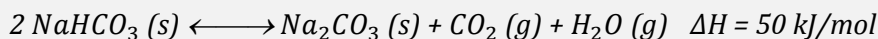
De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales la expresión de K_p queda como:

$$K_p = \frac{(p_{\text{I}_2})(p_{\text{H}_2})}{(p_{\text{HI}})^2} = \frac{(p \cdot y_{\text{I}_2})(p \cdot y_{\text{H}_2})}{(p \cdot y_{\text{HI}})^2} = \frac{\left(\frac{\frac{1}{2}n\alpha}{n}\right) \left(\frac{\frac{1}{2}n\alpha}{n}\right)}{\frac{[n(1-\alpha)]^2}{n^2}} \longrightarrow K_p = \frac{\alpha^2}{4(1-\alpha^2)}$$

Sustituyendo:

$$64 = \frac{\alpha^2}{4(1-\alpha^2)} \quad \longrightarrow \quad \alpha = 0,998 \rightarrow \mathbf{99,8\%}$$

7.62. Se introdujo cierta cantidad de NaHCO_3 en un recipiente vacío. A 120°C se estableció el siguiente equilibrio:



cuando la presión era 1720 mmHg. Calcula:

- Las presiones parciales del CO_2 y H_2O en el equilibrio.
- El valor de las constantes K_c y K_p .
- Las concentraciones de las sustancias en el equilibrio.
- Si se añade 1 g de NaHCO_3 , ¿qué le ocurrirá a la cantidad de CO_2 ?
- Si se quiere obtener más cantidad de agua, ¿qué se puede hacer?
- ¿Hacia dónde se desplaza el equilibrio si se añade un catalizador?

(Dato. Constante $R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)

(Asturias 2005)

a) De acuerdo con la estequiometría de la reacción, las cantidades de CO_2 y H_2O en el equilibrio son iguales:

$$p_{\text{CO}_2} = p_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{p_t}{2} = p \quad \longrightarrow \quad p = \frac{1720 \text{ mmHg}}{2} \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mmHg}} = \mathbf{1,13 \text{ atm}}$$

b) La expresión de la constante K_p es:

$$K_p = (p_{\text{CO}_2})(p_{\text{H}_2\text{O}}) = p^2 \quad \longrightarrow \quad K_p = (1,13)^2 = \mathbf{1,28}$$

La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

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

$$\Delta v = \Sigma \text{ coef. esteq. productos gaseosos} - \Sigma \text{ coef. esteq. reactivos gaseosos} = 2$$

$$K_c = 1,28 [0,082 (120+273)]^{-2} = \mathbf{1,23\cdot 10^{-3}}$$

c) Considerando comportamiento ideal, a partir de la presión parcial se obtiene la concentración en el equilibrio:

$$[\text{H}_2\text{O}] = [\text{CO}_2] = \frac{p}{RT} = \frac{1,13 \text{ atm}}{(0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})(120+273) \text{ K}} = \mathbf{0,035 \text{ M}}$$

d) Como se observa, se trata de un equilibrio heterogéneo y el NaHCO_3 no aparece en la expresión de la constante K_p , esto quiere decir es necesaria una cantidad mínima de esta sustancia para que se alcance el equilibrio en un recipiente de ese volumen a esa temperatura, por tanto, **si se añade más NaHCO_3 el equilibrio permanece inalterado.**

Si la **temperatura permanece constante**, el valor de **la constante de equilibrio no cambia**, luego **la presión en el recipiente sería la misma.**

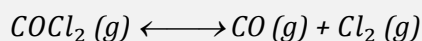
e) El principio de *Le Châtelier* dice:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

Para obtener más H₂O, de acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, **es necesario extraer cualquiera de los dos productos gaseosos** ya que el sistema se desplazará en el sentido en el que se repongan estas sustancias.

f) La **adición de un catalizador** disminuye por igual las energías de activación de las reacciones directa e inversa con lo que se consigue que la reacción sea más rápida **sin alterar para nada el equilibrio**.

7.63. El fosgeno (COCl₂) se descompone a elevada temperatura dando monóxido de carbono (CO) y cloro (Cl₂). En una experiencia se inyecta 0,631 g de fosgeno en un recipiente de 432 cm³ de capacidad a 1000 K. Se alcanza el siguiente equilibrio:



Cuando se ha establecido el equilibrio se observa que la presión total del recipiente es igual a 2,175 atm. Calcula:

a) La K_c y K_p del equilibrio.

b) La presión parcial de cada gas.

(Dato. Constante R = 0,082 atm·L·mol⁻¹·K⁻¹)

(Cádiz 2005)

a) El número de moles de COCl₂ es:

$$n = 0,631 \text{ g COCl}_2 \frac{1 \text{ mol COCl}_2}{99 \text{ g COCl}_2} = 6,37 \cdot 10^{-3} \text{ mol COCl}_2$$

Para calcular la constante de equilibrio de una reacción se construye la tabla de moles correspondiente al mismo:

	COCl ₂	CO	Cl ₂
n _{inicial}	n	—	—
n _{transformado}	x	—	—
n _{formado}	—	x	x
n _{equilibrio}	n - x	x	x
n _{total}	(n - x) + x + x = (n + x)		

Considerando comportamiento ideal, a partir de la presión se puede obtener el valor de x

$$(6,37 \cdot 10^{-3} + x) = \frac{2,175 \text{ atm} \cdot 0,432 \text{ L}}{(0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) 1000 \text{ K}} \longrightarrow x = 5,09 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

La expresión de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[\text{Cl}_2][\text{CO}]}{[\text{COCl}_2]} = \frac{\left(\frac{x}{V}\right) \left(\frac{x}{V}\right)}{\frac{(n-x)}{V}} = \frac{x^2}{(n-x)V}$$

Sustituyendo

$$K_c = \frac{(5,09 \cdot 10^{-3})^2}{(6,37 \cdot 10^{-3} - 5,09 \cdot 10^{-3}) 0,432} = 4,6 \cdot 10^{-2}$$

La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

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

$$\Delta v = \Sigma \text{ coef. esteq. productos gaseosos} - \Sigma \text{ coef. esteq. reactivos gaseosos} = 2 - 1 = 1$$

$$K_p = 4,6 \cdot 10^{-2} (0,082 \cdot 1000) = 3,8$$

b) Las presiones parciales son:

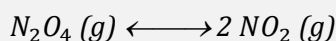
$$p_{\text{Cl}_2} = p_{\text{CO}} = \frac{5,09 \cdot 10^{-3} \text{ mol} (0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) 1000 \text{ K}}{0,432 \text{ L}} = 0,965 \text{ atm}$$

$$p_{\text{COCl}_2} = \frac{(6,37 \cdot 10^{-3} - 5,09 \cdot 10^{-3}) \text{ mol} (0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) 1000 \text{ K}}{0,432 \text{ L}} = 0,245 \text{ atm}$$

Con estos valores también se puede obtener el valor de la constante K_p :

$$K_p = \frac{(p_{\text{Cl}_2}) (p_{\text{CO}})}{p_{\text{COCl}_2}} = \frac{(0,965)^2}{0,245} = 3,8$$

7.64. En un recipiente de 1 L y a 100°C se encontró que las concentraciones de N_2O_4 y NO_2 eran, respectivamente, 0,10 M y 0,12 M. Si $K_c = 0,212$ para la reacción:



a) Razone si el sistema se encuentra en equilibrio. Si no lo está, ¿cómo deben variar las concentraciones de ambas sustancias para que se alcance el equilibrio a esa temperatura?

b) Calcule las concentraciones de NO_2 y N_2O_4 en el equilibrio.

c) Calcule K_p y las presiones en el equilibrio.

(Dato. Constante $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

(Córdoba 2005)

a) Para saber si el sistema se encuentra en equilibrio se calcula el valor del cociente de reacción Q_c y se compara con el valor de K_c :

$$Q_c = \frac{[\text{NO}_2]_0^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]_0} \longrightarrow Q_c = \frac{(0,12)^2}{0,10} = 0,144$$

Como se observa, $Q_c \neq K_c$, por lo tanto, **el sistema no se encuentra en equilibrio.**

Para que el sistema alcance el equilibrio a esta temperatura el valor de Q_c debe aumentar hasta igualarse a K_c . Para ello, $[\text{NO}_2]$ debe aumentar y $[\text{N}_2\text{O}_4]$ debe disminuir, por lo tanto, **el sistema se desplaza hacia la formación de NO_2 .**

b) Para calcular las concentraciones de equilibrio de una reacción se construye la tabla de concentraciones en el equilibrio:

	N_2O_4	NO_2
C _{inicial}	0,10	0,12
C _{transformado}	x	—
C _{formado}	—	2x
C _{equilibrio}	0,10 - x	0,12 + 2x

La expresión de la constante de equilibrio K_c es:

$$K_c = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]}$$

Sustituyendo:

$$0,212 = \frac{(0,12+2x)^2}{(0,10-x)} \longrightarrow x = 9,3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

Las concentraciones en el equilibrio son:

$$[\text{NO}_2] = [0,12 + (2 \cdot 9,3 \cdot 10^{-3})] \text{ M} = \mathbf{0,139 \text{ M}}$$

$$[\text{N}_2\text{O}_4] = (0,10 - 9,3 \cdot 10^{-3}) \text{ M} = \mathbf{0,091 \text{ M}}$$

c) La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

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

$$\Delta v = \Sigma \text{ coef. esteq. productos gaseosos} - \Sigma \text{ coef. esteq. reactivos gaseosos} = 2 - 1 = 1$$

$$K_p = 0,212 [0,082 (100+273)] = \mathbf{6,5}$$

Considerando comportamiento ideal, las presiones parciales son:

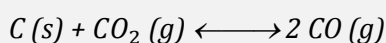
$$p_{\text{NO}_2} = (0,139 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}) (0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) (100+273) \text{ K} = \mathbf{4,25 \text{ atm}}$$

$$p_{\text{N}_2\text{O}_4} = (0,091 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}) (0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) (100+273) \text{ K} = \mathbf{2,77 \text{ atm}}$$

Con estos valores también se puede calcular la constante K_p :

$$K_p = \frac{(p_{\text{NO}_2})^2}{p_{\text{N}_2\text{O}_4}} \longrightarrow K_p = \frac{(4,25)^2}{2,77} = \mathbf{6,5}$$

7.65. En un recipiente de 400 L en el que previamente se ha hecho el vacío, se introducen 36 g de carbono sólido y 132 g de CO_2 (g). Al calentar a 900 K se establece el equilibrio:



y la presión total de los gases en el equilibrio es de 0,69 atm. Calcula:

a) Moles de C (s), CO_2 (g) y CO (g) presentes en el equilibrio.

b) K_c y K_p a 900 K.

c1) La composición del sistema en equilibrio si a 900 K se introducen en un recipiente de 400 L, 2 moles de CO_2 , 2 moles de CO y 24 g de carbono.

c2) La composición del sistema en equilibrio si a 900 K se introducen en un recipiente de 400 L, 3 moles de CO_2 , 1 mol de CO y 1 g de carbono.

d1) Se dispone de un reactor que contiene C (s), CO_2 (g) y CO (g) en equilibrio, indica lo que pasará si, a temperatura constante, se introduce C (s) en el reactor.

d2) Se dispone de un reactor que contiene C (s), CO_2 (g) y CO (g) en equilibrio, indica lo que pasará si, a temperatura constante, se introduce CO_2 (g) en el reactor.

d3) Se dispone de un reactor que contiene C (s), CO_2 (g) y CO (g) en equilibrio, indica lo que pasará si, a temperatura constante, se elimina CO (g) del reactor.

d4) Se dispone de un reactor que contiene C (s), CO_2 (g) y CO (g) en equilibrio, indica lo que pasará si, a temperatura constante, se aumenta la presión.

e) Las entalpías de formación del CO y del CO_2 son -111 y -394 kJ/mol, respectivamente. Indica lo que pasará al aumentar la temperatura de un reactor que contiene C (s), CO_2 (g) y CO (g) en equilibrio.

(Dato. Constante $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

(C. Valenciana 2005)

a) Si inicialmente el sistema contiene las siguientes cantidades:

$$36 \text{ g C} \frac{1 \text{ mol C}}{12 \text{ g C}} = 3 \text{ mol C} \quad 132 \text{ g CO}_2 \frac{1 \text{ mol CO}_2}{44 \text{ g CO}_2} = 3 \text{ mol CO}_2$$

La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

	C	CO ₂	CO
n _{inicial}	3	3	—
n _{transformado}	x	x	—
n _{formado}	—	—	2x
n _{equilibrio}	3 - x	3 - x	2x
n _{total}	(3 - x) + 2x = 3 + x		

La presión de la mezcla en equilibrio proporciona el número de moles transformados. Considerando comportamiento ideal:

$$(3 - x) = \frac{0,69 \text{ atm} \cdot 400 \text{ L}}{(0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) 900 \text{ K}} \longrightarrow x = 0,74 \text{ mol}$$

Las cantidades de las especies presentes en el equilibrio son:

$$(3 - 0,74) \text{ mol C} = \mathbf{2,26 \text{ mol C}}$$

$$(3 - 0,74) \text{ mol CO}_2 = \mathbf{2,26 \text{ mol CO}_2}$$

$$2 (0,74) \text{ mol CO} = \mathbf{1,48 \text{ mol CO}}$$

b) Partiendo del número de moles en el equilibrio calculado en el apartado anterior y aplicando la ecuación de estado del gas ideal se calculan las presiones parciales en el equilibrio:

$$p_{\text{CO}_2} = \frac{2,26 \text{ mol} (0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) 900 \text{ K}}{400 \text{ L}} = 0,417 \text{ atm}$$

$$p_{\text{CO}} = \frac{1,48 \text{ mol} (0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) 900 \text{ K}}{400 \text{ L}} = 0,273 \text{ atm}$$

Sustituyendo en la expresión de la constante K_p:

$$K_p = \frac{(p_{\text{CO}})^2}{p_{\text{CO}_2}} \longrightarrow K_p = \frac{(0,273)^2}{0,417} = \mathbf{0,179}$$

Sustituyendo en la expresión de la constante K_c:

$$K_c = \frac{[\text{CO}]^2}{[\text{CO}_2]} = \frac{(n_{\text{CO}})^2}{V (n_{\text{CO}_2})} \longrightarrow K_c = \frac{(1,48)^2}{400 (2,26)} = \mathbf{2,4 \cdot 10^{-3}}$$

c1) Al existir inicialmente todas las especies del equilibrio, es preciso calcular el valor del cociente de reacción Q_c para saber en que sentido evoluciona el sistema para alcanzar el equilibrio:

$$Q_c = \frac{[\text{CO}]_0^2}{[\text{CO}_2]_0} = \frac{(n_{\text{CO}})_0^2}{V (n_{\text{CO}_2})_0} \longrightarrow Q_c = \frac{(2)^2}{400 (2)} = 5,0 \cdot 10^{-3}$$

Como se observa, Q_c > K_c por lo que para que se alcance el equilibrio Q_c debe hacerse menor, por ese motivo **el sistema se desplaza hacia la izquierda**.

La nueva tabla de moles es:

	C	CO ₂	CO
n _{inicial}	n	2	2
n _{transformado}	—	—	2x
n _{formado}	x	x	—
n _{equilibrio}	n + x	2 + x	2 - 2x

Sustituyendo en la expresión de K_c :

$$2,4 \cdot 10^{-3} = \frac{(2 - 2x)^2}{400 (2+x)} \longrightarrow x = 0,26 \text{ mol}$$

Las cantidades de las especies presentes en el equilibrio son:

$$(24 \text{ g C}) + 0,26 \text{ mol C} \frac{12 \text{ g C}}{1 \text{ mol C}} = \mathbf{27,12 \text{ g C}}$$

$$(2 + 0,26) \text{ mol CO}_2 = \mathbf{2,26 \text{ mol CO}_2}$$

$$(2 - 2 \cdot 0,26) \text{ mol CO} = \mathbf{1,48 \text{ mol CO}}$$

c2) Al existir inicialmente todas las especies del equilibrio, es preciso calcular el valor del cociente de reacción Q_c para saber en que sentido evoluciona el sistema para alcanzar el equilibrio:

$$Q_c = \frac{(1)^2}{400 (3)} = 8,3 \cdot 10^{-4}$$

Como se observa, $Q_c < K_c$, por lo que para que se alcance el equilibrio Q_c debe hacerse mayor, por ese motivo **el sistema se desplaza hacia la derecha (formación de CO)**.

La nueva tabla de moles es:

	C	CO ₂	CO
n _{inicial}	n	3	1
n _{transformado}	x	x	—
n _{formado}	—	—	2x
n _{equilibrio}	n - x	3 - x	1 + 2x

Sustituyendo en la expresión de K_c :

$$2,4 \cdot 10^{-3} = \frac{(1+2x)^2}{400 (3-x)} \longrightarrow x = 0,304 \text{ mol}$$

Las cantidades de las especies presentes en el equilibrio son:

$$(1 \text{ g C}) - 0,304 \text{ mol C} \frac{12 \text{ g C}}{1 \text{ mol C}} = \mathbf{-2,65 \text{ g C}}$$

Como se observa, se obtiene un resultado absurdo lo que quiere decir que **se consume todo el C (s) y por lo tanto no se alcanza el equilibrio**.

El principio de *Le Châtelier* dice:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

d1) **Si se añade más C a la mezcla en equilibrio, no se ejerce ningún efecto sobre el equilibrio**, ya que como se observa en la expresión de la constante de equilibrio, el C no forma parte de la misma.

d2) **Si se introduce más CO₂** en el reactor a temperatura constante, de acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, el sistema se desplaza en el sentido en el que se consuma esta sustancia, es decir, hacia la **formación de CO**.

d3) Si se elimina CO del reactor a temperatura constante, de acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, el sistema se desplaza en el sentido en el que se reponga esta sustancia, es decir, hacia la **formación de CO**.

d4) Si aumenta la presión del reactor a temperatura constante, de acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, el sistema se desplaza en el sentido en el que disminuya la presión, es decir, desplazándose en el sentido en el que descienda el número de moléculas gaseosas presentes en el equilibrio, es decir, hacia la **formación de CO₂**.

e) Previamente, hay que calcular la variación de entalpía de la reacción a partir de las entalpías de formación de reactivos y productos. El valor de la entalpía sirve para determinar si el proceso es exotérmico o endotérmico.

$$\Delta_r H^\circ = \sum [v_i H^\circ_{f,i}]_{\text{productos}} - \sum [v_i H^\circ_{f,i}]_{\text{reactivos}}$$

Sustituyendo:

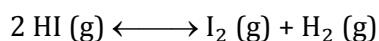
$$\Delta_r H^\circ = 2 \text{ mol CO} \frac{-111 \text{ kJ}}{\text{mol CO}} - 1 \text{ mol CO}_2 \frac{-394 \text{ kJ}}{\text{mol CO}_2} = 172 \text{ kJ}$$

Si aumenta la temperatura, de acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, el sistema se desplaza en el sentido en el que descienda la temperatura. Como se trata de un **proceso endotérmico**, el equilibrio se desplaza en el sentido en el que se consuma calor, es decir, hacia la **formación de CO**.

7.66. Se colocan 0,10 moles de HI en un matraz de 5 mL a 450°C. ¿Cuáles serán las concentraciones de hidrógeno, yodo y yoduro de hidrógeno en el equilibrio, sabiendo que la constante de disociación de dicho compuesto a 450°C es 0,0175?

(Canarias 2006)

El equilibrio correspondiente a la disociación del HI es:



La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

	HI	I ₂	H ₂
n _{inicial}	0,10	—	—
n _{transformado}	2x	—	—
n _{formado}	—	x	x
n _{equilibrio}	0,10 - 2x	x	x

La expresión de K_c es:

$$K_c = \frac{[\text{I}_2][\text{H}_2]}{[\text{HI}]^2}$$

Sustituyendo teniendo en cuenta que el volumen no influye en el valor de K_c:

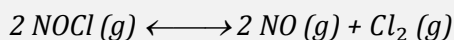
$$0,0175 = \frac{x^2}{(0,10 - 2x)^2} \quad \longrightarrow \quad x = 1,05 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

Las concentraciones en el equilibrio son:

$$[\text{H}_2] = [\text{I}_2] = \frac{1,05 \cdot 10^{-2} \text{ mol}}{5 \cdot 10^{-3} \text{ L}} = 2,1 \text{ M}$$

$$[\text{HI}] = \frac{(0,10 - 2 \cdot 1,05 \cdot 10^{-2}) \text{ mol}}{5 \cdot 10^{-3} \text{ L}} = 15,8 \text{ M}$$

7.67. La reacción en equilibrio:



Se ha estudiado a 462°C y a un volumen constante de 1,00 L. Inicialmente se depositaron 2,00 moles de NOCl en el recipiente, y cuando se estableció el equilibrio, se observó que se había disociado el 33% del NOCl. A partir de estos datos, calcule la constante de equilibrio esa temperatura.

(Canarias 2006)

La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

	NOCl	NO	Cl ₂
n _{inicial}	2,00	—	—
n _{transformado}	2x	—	—
n _{formado}	—	2x	x
n _{equilibrio}	2,00 - 2x	2x	x

El valor del grado de disociación proporciona el valor de x:

$$\frac{2x \text{ moles (disociados)}}{2,00 \text{ moles (iniciales)}} = 0,33 \quad \longrightarrow \quad x = 0,33 \text{ moles}$$

La expresión de K_c es:

$$K_c = \frac{[\text{NO}]^2 [\text{Cl}_2]}{[\text{NOCl}]^2}$$

Sustituyendo teniendo en cuenta que V = 1 L:

$$K_c = \frac{(0,66)^2 (0,33)}{(2,00 - 2 \cdot 0,33)^2} = 8 \cdot 10^{-2}$$

7.68. En un reactor de 5 L se introducen inicialmente 0,8 moles de CS₂ y 0,8 moles de H₂. Cuando, a 300°C , se establece el equilibrio:



la concentración de CH₄ es de 0,025 moles/L. Calcule:

a) La composición de la mezcla en el equilibrio

b) K_c y K_p a dicha temperatura.

c) Presión de la mezcla gaseosa en equilibrio.

(Dato. Constante R = 0,082 atm·L·mol⁻¹·K⁻¹)

(Murcia 2006)

a) La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

	CS ₂	H ₂	CH ₄	H ₂ S
n _{inicial}	0,8	0,8	—	—
n _{transformado}	x	4x	—	—
n _{formado}	—	—	x	2x
n _{equilibrio}	0,8 - x	0,8 - 4x	x	2x

A partir de $[\text{CH}_4]$ se obtiene el valor de x :

$$0,025 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} = \frac{x}{5 \text{ L}} \quad \longrightarrow \quad x = 0,125 \text{ mol}$$

Las concentraciones en el equilibrio son:

$$[\text{H}_2\text{S}] = \frac{2 (0,125) \text{ mol}}{5 \text{ L}} = \mathbf{0,050 \text{ M}}$$

$$[\text{H}_2] = \frac{(0,8-4\cdot 0,125) \text{ mol}}{5 \text{ L}} = \mathbf{0,060 \text{ M}}$$

$$[\text{CS}_2] = \frac{(0,8-0,125) \text{ mol}}{5 \text{ L}} = \mathbf{0,135 \text{ M}}$$

b) El valor de K_c es:

$$K_c = \frac{[\text{H}_2\text{S}]^2 [\text{CH}_4]}{[\text{H}_2]^4 [\text{CS}_2]} \quad \longrightarrow \quad K_c = \frac{(0,050)^2 (0,025)}{(0,060)^4 (0,135)} = \mathbf{35,7}$$

La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

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

$$\Delta v = \Sigma \text{ coef. esteq. productos gaseosos} - \Sigma \text{ coef. esteq. reactivos gaseosos} = 3 - 5 = -2$$

$$K_p = 35,7 [0,082 (300+273)]^{-2} = \mathbf{1,6\cdot 10^{-2}}$$

c) Considerando comportamiento ideal, la presión parcial de cada gas es:

$$p_{\text{H}_2\text{S}} = (0,050 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}) (0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}) (300+273) \text{ K} = \mathbf{2,35 \text{ atm}}$$

$$p_{\text{CH}_4} = (0,025 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}) (0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}) (300+273) \text{ K} = \mathbf{1,17 \text{ atm}}$$

$$p_{\text{H}_2} = (0,060 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}) (0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}) (300+273) \text{ K} = \mathbf{2,82 \text{ atm}}$$

$$p_{\text{CS}_2} = (0,135 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}) (0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}) (300+273) \text{ K} = \mathbf{6,34 \text{ atm}}$$

7.69. En un recipiente cerrado de 1,00 L en el que se ha hecho el vacío se introducen 1,988 g de yodo sólido (I_2). Se calienta hasta alcanzar una temperatura de 1473 K, alcanzándose una presión de 1,33 atm. En estas condiciones todo el yodo se encuentra vaporizado y parcialmente disociado según:



Calcula:

a) El grado de disociación del yodo.

b) Los valores de K_c y K_p .

(Dato. Constante $R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)

(Cádiz 2006)

El número de moles iniciales de yodo es:

$$1,988 \text{ g I}_2 \frac{254 \text{ g I}_2}{1 \text{ mol I}_2} = 7,8\cdot 10^{-3} \text{ moles I}_2$$

a) La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

	I ₂	I
n _{inicial}	7,8·10 ⁻³	—
n _{transformado}	x	—
n _{formado}	—	2x
n _{equilibrio}	7,8·10 ⁻³ - x	2x
n _{total}	(7,8·10 ⁻³ - x) + 2x = (7,8·10 ⁻³ + x)	

El valor de x se obtiene a partir de la presión en el equilibrio. Considerando comportamiento ideal:

$$(7,8 \cdot 10^{-3} + x) = \frac{1,33 \text{ atm} \cdot 1 \text{ L}}{(0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) 1473 \text{ K}} \longrightarrow x = 3,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

El grado de disociación es:

$$\alpha = \frac{3,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol I}_2 \text{ (disociados)}}{7,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol I}_2 \text{ (iniciales)}} = 0,41 \rightarrow \mathbf{41\%}$$

b) Teniendo en cuenta que el volumen es 1 L, el valor de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[I]^2}{[I_2]} = \frac{\left(\frac{2x}{V}\right)^2}{\frac{(n-x)}{V}} = \frac{4x^2}{(n-x)V} \longrightarrow K_c = \frac{4(3,2 \cdot 10^{-3})^2}{(7,8 \cdot 10^{-3} - 3,2 \cdot 10^{-3})} = \mathbf{8,9 \cdot 10^{-3}}$$

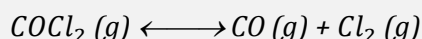
La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

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

$$\Delta v = \Sigma \text{ coef. esteq. productos gaseosos} - \Sigma \text{ coef. esteq. reactivos gaseosos} = 2 - 1 = 1$$

$$K_p = 8,9 \cdot 10^{-3} (0,082 \cdot 1473) = \mathbf{1,1}$$

7.70. La descomposición del fosgeno se produce según la reacción:



En condiciones de equilibrio un recipiente de 1 litro contiene 1 mol de COCl₂, 1 mol de CO y 0,25 mol de Cl₂. Calcule:

a) El valor de la constante de equilibrio.

b) Los moles de fosgeno que deben añadirse al equilibrio inicial para que una vez restablecido el equilibrio, se haya duplicado el número de moles de fosgeno.

(Córdoba 2006)

a) Teniendo en cuenta que el recipiente es de 1 L, el valor de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[\text{Cl}_2][\text{CO}]}{[\text{COCl}_2]} \longrightarrow K_c = \frac{(0,25)(1)}{(1)} = \mathbf{0,25}$$

b) Llamando n al número de moles de COCl₂ que se añaden al sistema en equilibrio, la tabla de moles correspondiente al mismo es:

	COCl ₂	CO	Cl ₂
n _{inicial}	(1 + n)	1	0,25
n _{transformado}	x	—	—
n _{formado}	—	x	x
n _{equilibrio}	(1 + n) - x = 2	1 + x	0,25 + x

Sustituyendo en la expresión de K_c :

$$0,25 = \frac{(1+x)(0,25+x)}{2} \longrightarrow x = 0,175 \text{ mol}$$

El número de moles de COCl_2 que se han añadido al sistema es:

$$(1+n) - 0,175 = 2 \longrightarrow n = \mathbf{1,175 \text{ mol COCl}_2}$$

7.71. Dada la siguiente reacción:



A partir de los datos de la tabla:

Experiencia	$[\text{NO}]_0 \text{ mol/L}$	$[\text{H}_2]_0 \text{ mol/L}$	$v_0 \text{ (mol/L}\cdot\text{s)}$
1	0,15	0,15	0,0025
2	0,15	0,30	0,0050
3	0,30	0,15	0,0100

a) Calcula la ecuación de velocidad y el orden de la reacción.

b) Para la reacción anterior, en un recipiente de 10 L a 800 K, se encierra 1 mol de $\text{NO} (g)$ y 1 mol de H_2 . Cuando se alcanza el equilibrio se hallan presentes 0,30 moles de monóxido de nitrógeno. Calcula:

b1) Las concentraciones de los cuatro gases en el equilibrio.

b2) El valor de las constantes K_c y K_p .

b3) La presión parcial de cada uno de los compuestos en el equilibrio.

(Dato. Constante $R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)

(Asturias 2006)

a) La ecuación de velocidad de la reacción es:

$$r = k [\text{NO}]^x [\text{H}_2]^y$$

Sustituyendo los valores de las experiencias realizadas:

$$r_1 = k (0,15)^x (0,15)^y = 0,0025$$

$$r_2 = k (0,15)^x (0,30)^y = 0,0050$$

$$r_3 = k (0,30)^x (0,15)^y = 0,0100$$

Relacionando las velocidades:

$$\frac{r_2}{r_1} \rightarrow \frac{k (0,15)^x (0,30)^y}{k (0,15)^x (0,15)^y} = \frac{0,0050}{0,0025} = 2 \longrightarrow 2^y = 2 \longrightarrow y = 1$$

$$\frac{r_3}{r_1} \rightarrow \frac{k (0,30)^x (0,15)^y}{k (0,15)^x (0,15)^y} = \frac{0,0100}{0,0025} = 4 \longrightarrow 2^x = 4 \longrightarrow x = 2$$

El **orden total de la reacción** es $(x + y) = (2 + 1) = \mathbf{3}$.

El valor de constante de velocidad se puede obtener a partir de los valores obtenidos en uno de los experimentos (por ejemplo, el 1):

$$k = \frac{0,0025 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}}{(0,15 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1})^2 (0,15 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1})} = 0,741 \text{ L}^2\cdot\text{mol}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$$

La ecuación de velocidad de la reacción es:

$$r = \mathbf{0,741 [\text{NO}]^2 [\text{H}_2]}$$

b) La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

	NO	H ₂	N ₂	H ₂ O
n _{inicial}	1	1	—	—
n _{transformado}	2x	2x	—	—
n _{formado}	—	—	x	2x
n _{equilibrio}	1 - 2x	1 - 2x	x	2x

A partir del número de moles de NO en el equilibrio se obtiene el valor de x:

$$1 - 2x = 0,3 \text{ moles} \quad \longrightarrow \quad x = 0,35 \text{ moles formados.}$$

Las concentraciones en el equilibrio son:

$$[\text{NO}] = [\text{H}_2] = \frac{0,3 \text{ mol}}{10 \text{ L}} = \mathbf{0,030 \text{ M}}$$

$$[\text{N}_2] = \frac{0,35 \text{ mol}}{10 \text{ L}} = \mathbf{0,035 \text{ M}}$$

$$[\text{H}_2\text{O}] = \frac{2 (0,35 \text{ mol})}{10 \text{ L}} = \mathbf{0,070 \text{ M}}$$

c) El valor de la constante de equilibrio K_c es:

$$K_c = \frac{[\text{N}_2] [\text{H}_2\text{O}]^2}{[\text{NO}]^2 [\text{H}_2]^2} \quad \longrightarrow \quad K_c = \frac{(0,035) (0,070)^2}{(0,030)^2 (0,030)^2} = \mathbf{212}$$

La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

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

$$\Delta v = \Sigma \text{ coef. esteq. productos gaseosos} - \Sigma \text{ coef. esteq. reactivos gaseosos} = 3 - 4 = -1$$

$$K_p = 212 (0,082 \cdot 800)^{-1} = \mathbf{3,23}$$

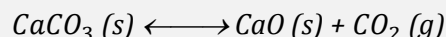
d) Considerando comportamiento ideal, las presiones parciales son:

$$p_{\text{NO}} = p_{\text{H}_2} = (0,030 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}) (0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) 800 \text{ K} = \mathbf{1,97 \text{ atm}}$$

$$p_{\text{N}_2} = (0,035 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}) (0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) 800 \text{ K} = \mathbf{2,30 \text{ atm}}$$

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = (0,070 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}) (0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) 800 \text{ K} = \mathbf{4,59 \text{ atm}}$$

7.72. En un recipiente de 10 L, donde previamente se ha hecho el vacío, se introducen 10 g de carbonato de calcio. Al calentar a 800°C se establece el equilibrio:



La presión en el equilibrio es de 170 mmHg. Calcula:

a) K_p y K_c para el equilibrio indicado.

b) Los gramos de CaCO₃, CaO y CO₂ presentes en el equilibrio.

c) La composición del sistema en equilibrio cuando en un recipiente de 5 L, en el que previamente se ha hecho el vacío, calentando a 800°C se introducen:

c1) 1 g de CaCO₃ (s), 1 g de CaO (s) y 1 g de CO₂ (g)

c2) 1 g de CaCO₃ (s), 0,3 g de CaO (s) y 1 g de CO₂ (g)

c3) 1 g de CaCO₃ (s) y 1 g de CaO (s).

(Dato. Constante R = 0,082 atm·L·mol⁻¹·K⁻¹)

(C. Valenciana 2006)

a) Se trata de un equilibrio heterogéneo y como hay un único componente gaseoso la expresión de K_p es:

$$K_p = p_{\text{CO}_2}$$

Por tanto, la presión en el equilibrio, expresada en atm, proporciona el valor de la constante K_p :

$$K_p = 170 \text{ mmHg} \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mmHg}} = \mathbf{0,224}$$

La expresión de K_c es:

$$K_c = [\text{CO}_2]$$

El valor de la presión proporciona la concentración de CO_2 en el equilibrio y el valor de K_c :

$$K_c = \frac{p_{\text{CO}_2}}{RT} = \frac{0,224 \text{ atm}}{(0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}) (800+273) \text{ K}} = \mathbf{2,55\cdot 10^{-3}}$$

b) La presión del CO_2 proporciona el número de moles formados de esta sustancia y, de acuerdo con la estequiometría de la reacción, el número de moles formados de CaO y transformados de CaCO_3 . Aplicando la ecuación de estado del gas ideal:

$$x = \frac{0,224 \text{ atm} \cdot 10 \text{ L}}{(0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}) (800+273) \text{ K}} = 2,55\cdot 10^{-2} \text{ mol CO}_2$$

Las masas de las especies en el equilibrio son:

$$2,55\cdot 10^{-2} \text{ mol CO}_2 \frac{44 \text{ g CO}_2}{1 \text{ mol CO}_2} = \mathbf{1,12 \text{ g CO}_2}$$

$$2,55\cdot 10^{-2} \text{ mol CO}_2 \frac{1 \text{ mol CaO}}{1 \text{ mol CO}_2} \frac{56 \text{ g CaO}}{1 \text{ mol CaO}} = \mathbf{1,43 \text{ g CaO}}$$

$$(10 \text{ g CaCO}_3) - 2,55\cdot 10^{-2} \text{ mol CO}_2 \frac{1 \text{ mol CaCO}_3}{1 \text{ mol CO}_2} \frac{100 \text{ g CaCO}_3}{1 \text{ mol CaCO}_3} = \mathbf{7,45 \text{ g CaCO}_3}$$

c1) Como la temperatura se mantiene constante el valor de la constante de equilibrio no cambia por lo que a partir de la misma se puede deducir la composición de equilibrio.

Como inicialmente el matraz contiene CO_2 es preciso conocer el valor de Q_p para saber en qué sentido se desplazará la reacción para alcanzar el equilibrio:

$$Q_p = p_{\text{CO}_2} = \frac{1 \text{ g CO}_2 \frac{1 \text{ mol CO}_2}{44 \text{ g CO}_2} (0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}) (800+273) \text{ K}}{5 \text{ L}} = 0,4 \text{ atm}$$

Este valor es mayor que K_p , por lo que para que se alcance el equilibrio deberá hacerse menor. Por tanto, la reacción se desplaza hacia la formación de CaCO_3 .

Llamando p la cantidad de CO_2 que se transforma, la presión del CO_2 al alcanzarse el equilibrio será $(0,4 - p)$. Sustituyendo en la expresión de K_p se tiene:

$$0,224 = (0,4 - p) \quad \longrightarrow \quad p = 0,176 \text{ atm}$$

Este valor de la presión proporciona el número de moles de CO_2 que se han transformado. Aplicando la ecuación de estado del gas ideal:

$$x = \frac{0,176 \text{ atm} \cdot 5 \text{ L}}{(0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) (800+273) \text{ K}} = 0,01 \text{ mol CO}_2$$

Las cantidades de las especies en el equilibrio son:

$$(1 \text{ g CO}_2) - 0,01 \text{ mol CO}_2 \frac{44 \text{ g CO}_2}{1 \text{ mol CO}_2} = \mathbf{0,56 \text{ g CO}_2}$$

$$(1 \text{ g CaO}) - 0,01 \text{ mol CO}_2 \frac{1 \text{ mol CaO}}{1 \text{ mol CO}_2} \frac{56 \text{ g CaO}}{1 \text{ mol CaO}} = \mathbf{0,44 \text{ g CaO}}$$

$$(1 \text{ mol CaCO}_3) + 0,01 \text{ mol CO}_2 \frac{1 \text{ mol CaCO}_3}{1 \text{ mol CO}_2} \frac{100 \text{ g CaCO}_3}{1 \text{ mol CaCO}_3} = \mathbf{2,00 \text{ g CaCO}_3}$$

c2) Las cantidades son las mismas que las del apartado anterior, salvo en la cantidad inicial de **CaO (0,3 g)** que, como se observa, es menor que la que se transforma en CaCO_3 (0,56 g), lo que indica que se transforma completamente y **no se alcanza el equilibrio**.

c3) Como la temperatura es la misma, se mantiene el valor de la constante de equilibrio y para que se alcance el equilibrio debe disociarse CaCO_3 hasta que se alcance la presión de equilibrio del enunciado. Por tanto, el número de moles de CO_2 en el equilibrio en esas condiciones es:

$$x = \frac{0,224 \text{ atm} \cdot 5 \text{ L}}{(0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) (800+273) \text{ K}} = 0,0127 \text{ mol CO}_2$$

La masa de sólido que debe disociarse es:

$$0,0127 \text{ mol CO}_2 \frac{1 \text{ mol CaCO}_3}{1 \text{ mol CO}_2} \frac{100 \text{ g CaCO}_3}{1 \text{ mol CaCO}_3} = \mathbf{1,27 \text{ g CaCO}_3}$$

Como se observa, esa cantidad de CaCO_3 es mayor que la inicial (1,0 g) lo que indica que se transforma todo el CaCO_3 y **no se alcanza el equilibrio**.

7.73. Para la reacción:



Si una vez que se alcanza el equilibrio en un recipiente de 200 cm^3 quedan $4,5 \cdot 10^{-2}$ moles de Br_2 :

a) ¿Cuántos moles de Br (atómico) estarán presentes en el equilibrio?

b) Si se sabe que la reacción de disociación del Br_2 es endotérmica, ¿cómo se puede aumentar la cantidad de bromo atómico?

c) ¿Cuáles de las medidas que se proponen en el apartado b) pueden afectar al valor de K_c ?

(Canarias 2007)

a) La expresión de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[\text{Br}]^2}{[\text{Br}_2]}$$

Sustituyendo los valores dados:

$$1,04 \cdot 10^{-3} = \frac{[\text{Br}]^2}{\frac{4,5 \cdot 10^{-2}}{0,2}} \quad \longrightarrow \quad [\text{Br}] = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

El número de moles de Br en el equilibrio es:

$$200 \text{ cm}^3 \frac{1,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol Br}}{10^3 \text{ cm}^3} = 3,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol Br}$$

b) El principio de *Le Châtelier* dice:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

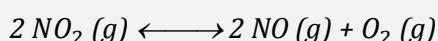
De acuerdo con el Principio de *Le Châtelier*, si la reacción de disociación del bromo es endotérmica, **para que la reacción se desplace hacia la derecha (formación de Br)** es necesario que se produzca un **aumento de la temperatura**.

▪ Como no existe la misma cantidad de moléculas gaseosas en los reactivos y productos, de acuerdo con el Principio de *Le Châtelier*, para que **la reacción se desplace hacia la derecha** es necesario que se produzca un **descenso de presión a temperatura constante** o un **aumento del volumen del recipiente** (ley de Boyle).

▪ También se favorece la disociación del bromo molecular, **si se produce la extracción el bromo atómico** a medida que se va formando. Dicho de otra forma **si se disminuye [Br]**.

c) De acuerdo con la ley del equilibrio químico, **la constante de equilibrio** de una reacción **solo se ve afectada con** los cambios en la **temperatura**.

7.74. El dióxido de nitrógeno se disocia según la siguiente reacción:



Un recipiente metálico de 2 L de capacidad contiene solamente NO_2 a 25°C y 21,1 atm de presión. Se calienta el recipiente hasta 300°C manteniéndose constante el volumen y se observa que la presión de equilibrio en el recipiente es de 50 atm.

Calcula:

a) Las concentraciones de las especies en el equilibrio.

b) El grado de disociación del NO_2 .

c) El valor de K_p para el equilibrio de disociación del NO_2 .

(Dato. Constante $R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)

(Canarias 2007)

a) Considerando comportamiento ideal, el número de moles de NO_2 que se introducen inicialmente en el recipiente es:

$$n = \frac{21,1 \text{ atm} \cdot 2 \text{ L}}{(0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}) (25+273) \text{ K}} = 1,73 \text{ mol}$$

La tabla de moles en el equilibrio es:

	NO_2	NO	O_2
n_{inicial}	1,73	—	—
$n_{\text{transformado}}$	2x	—	—
n_{formado}	—	2x	x
$n_{\text{equilibrio}}$	$1,73 - 2x$	2x	x
n_{total}	$(1,73 - 2x) + 2x + x = (1,73 + x)$		

Considerando comportamiento ideal, a partir de la presión se puede obtener el número de moles totales en el equilibrio:

$$(1,73+x) = \frac{50 \text{ atm} \cdot 2 \text{ L}}{(0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}) (300+273) \text{ K}} \longrightarrow x = 0,40 \text{ mol}$$

Las concentraciones en el equilibrio son:

$$[\text{NO}_2] = \frac{n - 2x}{V} = \frac{[1,73 - (2 \cdot 0,40)] \text{ mol}}{2 \text{ L}} = \mathbf{0,465 \text{ M}}$$

$$[\text{NO}] = \frac{2x}{V} = \frac{2 \cdot 0,40 \text{ mol}}{2 \text{ L}} = \mathbf{0,400 \text{ M}}$$

$$[\text{O}_2] = \frac{x}{V} = \frac{0,40 \text{ mol}}{2 \text{ L}} = \mathbf{0,200 \text{ M}}$$

b) El grado de disociación es:

$$\alpha = \frac{\text{moles disociados}}{\text{moles iniciales}} = \frac{2x}{n} = \frac{2 \cdot 0,40 \text{ mol}}{1,73 \text{ mol}} = \mathbf{0,462 \rightarrow 46,2\%}$$

c) Considerando comportamiento ideal, las presiones parciales en el equilibrio son:

$$p_{\text{NO}_2} = \frac{(0,465 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}) (0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) (300+273) \text{ K}}{1 \text{ L}} = \mathbf{21,8 \text{ atm}}$$

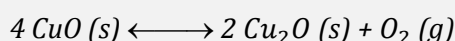
$$p_{\text{NO}} = \frac{(0,400 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}) (0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) (300+273) \text{ K}}{1 \text{ L}} = \mathbf{18,8 \text{ atm}}$$

$$p_{\text{O}_2} = \frac{(0,200 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}) (0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) (300+273) \text{ K}}{1 \text{ L}} = \mathbf{9,4 \text{ atm}}$$

El valor de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{(p_{\text{NO}})^2 (p_{\text{O}_2})}{(p_{\text{NO}_2})^2} \longrightarrow K_p = \frac{(18,8)^2 (9,4)}{(21,8)^2} = \mathbf{7,0}$$

7.75. En un recipiente de 2 L se introducen 4,90 g de CuO y se calienta hasta 1025°C en que se alcanza el equilibrio siguiente:



La presión que se mide entonces es de 0,5 atm. Calcula:

- Los moles de oxígeno que se han formado.
- Las constantes K_p y K_c a esa temperatura.
- Los gramos de CuO que quedan sin descomponer.

(Dato. Constante $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

(Murcia 2007)

a) Considerando comportamiento ideal, el número de moles de O_2 es:

$$n = \frac{0,5 \text{ atm} \cdot 2 \text{ L}}{(0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) (1025+273) \text{ K}} = \mathbf{9,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol O}_2}$$

b) Se trata de un equilibrio heterogéneo y la expresión de la constante K_p es:

$$K_p = p_{\text{O}_2} = \mathbf{0,5}$$

La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

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

$$\Delta v = \Sigma \text{ coef. esteq. productos gaseosos} - \Sigma \text{ coef. esteq. reactivos gaseosos} = 1 - 0 = 1$$

$$K_c = 0,5 [0,082 (1025+273)]^{-1} = 4,7 \cdot 10^{-3}$$

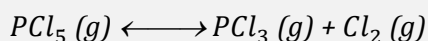
c) La masa de CuO que se descompone es:

$$9,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol O}_2 \frac{4 \text{ mol CuO}}{1 \text{ mol O}_2} \frac{79,5 \text{ g CuO}}{1 \text{ mol CuO}} = 2,99 \text{ g CuO}$$

La masa de CuO que queda sin descomponer en el equilibrio es:

$$4,90 \text{ g CuO (inicial)} - 2,99 \text{ g CuO (descompuesto)} = \mathbf{1,91 \text{ g CuO}}$$

7.76. En un recipiente de 10 L se ponen 208,5 g de pentacloruro de fósforo; se calienta a 360°C, provocando la descomposición de dicho compuesto según la siguiente reacción endotérmica:



cuya constante de equilibrio $K_c = 0,010 \text{ mol/L}$ a 360°C. Calcule:

a) La composición, α , las presiones parciales en el equilibrio y K_p .

b) Si sobre el equilibrio anterior se agrega 1 mol de Cl_2 ($V = \text{cte}$), calcule las concentraciones y el grado de disociación correspondientes al nuevo equilibrio.

c) Si sobre el equilibrio del apartado a) se reduce el volumen del recipiente a 5 L, calcule las concentraciones y el grado de disociación correspondientes al nuevo equilibrio.

(Dato. Constante $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

(Córdoba 2007)

a) El número de moles iniciales es:

$$n = 208,5 \text{ g PCl}_5 \frac{1 \text{ mol PCl}_5}{208,5 \text{ g PCl}_5} = 1 \text{ mol PCl}_5$$

La tabla de moles correspondiente al equilibrio en función del número de moles iniciales y del grado de disociación es:

	PCl_5	PCl_3	Cl_2
n_{inicial}	n	—	—
$n_{\text{transformado}}$	$n\alpha$	—	—
n_{formado}	—	$n\alpha$	$n\alpha$
$n_{\text{equilibrio}}$	$n - n\alpha$	$n\alpha$	$n\alpha$

La expresión de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[PCl_3] [Cl_2]}{[PCl_5]} = \frac{\left(\frac{n\alpha}{V}\right) \left(\frac{n\alpha}{V}\right)}{\frac{n(1-\alpha)}{V}} = \frac{n\alpha^2}{V(1-\alpha)}$$

Sustituyendo

$$0,01 = \frac{\alpha^2}{10(1-\alpha)} \quad \longrightarrow \quad \alpha = 0,27 \rightarrow \mathbf{27\%}$$

Las concentraciones al alcanzarse el equilibrio son:

$$[PCl_3] = [Cl_2] = \frac{1 \cdot 0,27 \text{ mol}}{10 \text{ L}} = \mathbf{0,027 \text{ M}}$$

$$[PCl_5] = \frac{1 \text{ mol} (1-0,27)}{10 \text{ L}} = \mathbf{0,073 \text{ M}}$$

Considerando comportamiento ideal, las presiones parciales son:

$$p_{\text{PCl}_3} = p_{\text{Cl}_2} = (0,027 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}) (0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}) (360+273) \text{ K} = \mathbf{1,4 \text{ atm}}$$

$$p_{\text{PCl}_5} = (0,073 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}) (0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}) (360+273) \text{ K} = \mathbf{3,8 \text{ atm}}$$

El valor de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{(p_{\text{PCl}_3}) (p_{\text{Cl}_2})}{(p_{\text{PCl}_5})} \longrightarrow K_p = \frac{1,4 \cdot 1,4}{3,8} = \mathbf{0,52}$$

b) Si al equilibrio anterior se le añade 1 mol de Cl_2 , de acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, el equilibrio se desplaza hacia la formación de PCl_5 para así conseguir consumir el Cl_2 añadido. La tabla de moles correspondiente al nuevo es:

	PCl_5	PCl_3	Cl_2
n _{inicial}	0,73	0,27	(1 + 0,27)
n _{transformado}	—	x	x
n _{formado}	x	—	—
n _{equilibrio}	0,73 + x	0,27 - x	1,27 - x

Sustituyendo en la expresión de K_c :

$$0,01 = \frac{(0,27-x)(1,27-x)}{10(0,73+x)} \longrightarrow x = 0,185 \text{ mol}$$

Las concentraciones al alcanzarse el equilibrio son:

$$[\text{Cl}_2] = \frac{(0,27-0,185) \text{ mol}}{10 \text{ L}} = \mathbf{0,0085 \text{ M}}$$

$$[\text{PCl}_3] = \frac{(1,27-0,185) \text{ mol}}{10 \text{ L}} = \mathbf{0,1085 \text{ M}}$$

$$[\text{PCl}_5] = \frac{(0,73+0,185) \text{ mol}}{10 \text{ L}} = \mathbf{0,0915 \text{ M}}$$

El grado de disociación, medido respecto de la cantidad inicial del apartado a), es:

$$\alpha = \frac{\text{moles disociados}}{\text{moles iniciales}} = \frac{[1-(0,73+0,185)] \text{ mol}}{1,0 \text{ mol}} = \mathbf{0,085 \rightarrow 8,5\%}$$

c) Si al equilibrio anterior se le reduce el volumen a la mitad, de acuerdo con la ley de *Boyle*, la presión se hace el doble; y de acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, el equilibrio se desplaza hacia donde menos moles de gas haya para que descienda la presión, es decir, hacia la formación de PCl_5 . La tabla de moles correspondiente al nuevo es:

	PCl_5	PCl_3	Cl_2
n _{inicial}	0,73	0,27	0,27
n _{transformado}	—	x	x
n _{formado}	x	—	—
n _{equilibrio}	0,73 + x	0,27 - x	0,27 - x

Sustituyendo en la expresión de K_c :

$$0,01 = \frac{(0,27-x)(1,27-x)}{5(0,73+x)} \longrightarrow x = 0,07 \text{ mol}$$

Las concentraciones al alcanzarse el equilibrio son:

$$[\text{Cl}_2] = [\text{PCl}_3] = \frac{(0,27-0,07) \text{ mol}}{5 \text{ L}} = \mathbf{0,04 \text{ M}}$$

$$[\text{PCl}_5] = \frac{(0,73+0,07) \text{ mol}}{5 \text{ L}} = \mathbf{0,16 \text{ M}}$$

El grado de disociación, medido respecto de la cantidad inicial del apartado a), es:

$$\alpha = \frac{\text{moles disociados}}{\text{moles iniciales}} = \frac{[1-(0,73+0,07)] \text{ mol}}{1,0 \text{ mol}} = \mathbf{0,2 \rightarrow 20\%}$$

7.77. Un recipiente cuyo volumen es de $V \text{ L}$ contiene una mezcla de gases en equilibrio que se compone de 2 moles de pentacloruro de fósforo, 2 moles de tricloruro de fósforo y 2 moles de cloro. La presión en el interior del recipiente es de 3 atm y la temperatura de 266°C .

Se introduce ahora una cierta cantidad de gas cloro, manteniendo constantes la presión y la temperatura, hasta que el volumen de equilibrio es de $2V \text{ L}$. Se desea saber:

- El volumen V del recipiente.
- El valor de las constantes K_c y K_p .
- El número de moles de cloro añadido.
- Los valores de las presiones parciales en el equilibrio tras la adición del cloro.

(Dato. Constante $R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)

(Asturias 2007)

a) Considerando comportamiento ideal, el volumen del recipiente es:

$$V = \frac{(2+2+2) \text{ mol} (0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}) (266+273) \text{ K}}{3 \text{ atm}} = \mathbf{88,4 \text{ L}}$$

b) La expresión de K_p es:

$$K_p = \frac{(p_{\text{PCl}_3}) (p_{\text{Cl}_2})}{(p_{\text{PCl}_5})}$$

Como el número de moles de cada especie es el mismo, las presiones parciales también lo son, por tanto, la expresión anterior queda simplificada como:

$$K_p = p_{\text{PCl}_3} = p \cdot y_{\text{PCl}_3} \longrightarrow K_p = 3 \frac{2}{6} = \mathbf{1}$$

La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

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

$$\Delta v = \Sigma \text{ coef. esteq. productos gaseosos} - \Sigma \text{ coef. esteq. reactivos gaseosos} = 2 - 1 = 1$$

$$K_c = 1 [0,082 (266+273)]^{-1} = \mathbf{2,3 \cdot 10^{-2}}$$

c) Si se introducen x moles de Cl_2 en el recipiente, a p y T constantes, de forma que el volumen se hace $2V$, considerando comportamiento ideal:

$$(6+x) \text{ mol} = \frac{3 \text{ atm} (2 \cdot 88,4 \text{ L})}{(0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}) (266+273) \text{ K}} \longrightarrow x = \mathbf{6 \text{ mol Cl}_2}$$

d) Al introducir más Cl_2 se rompe el equilibrio y la nueva tabla de moles es:

	PCl_5	PCl_3	Cl_2
n_{inicial}	2	2	8
$n_{\text{transformado}}$	—	x	x
n_{formado}	x	—	—
$n_{\text{equilibrio}}$	$2 + x$	$2 - x$	$8 - x$
n_{total}	$(2 + x) + (2 - x) + (8 - x) = 12 - x$		

c) De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales la expresión de K_p queda como:

$$K_p = \frac{p \frac{(2-x)}{(12-x)} \cdot p \frac{(8-x)}{(12-x)}}{p \frac{(2+x)}{(12-x)}} \longrightarrow K_p = p \frac{(2-x)(8-x)}{(2+x)(12-x)}$$

$$1 = 3 \frac{(2-x)(8-x)}{(2+x)(12-x)} \longrightarrow x = 0,56 \text{ mol}$$

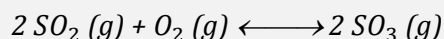
Las presiones parciales al alcanzarse el equilibrio son:

$$p_{\text{PCl}_3} = 3 \text{ atm} \frac{(2-0,56) \text{ mol}}{(12-0,56) \text{ mol}} = \mathbf{0,378 \text{ atm}}$$

$$p_{\text{Cl}_2} = 3 \text{ atm} \frac{(8-0,56) \text{ mol}}{(12-0,56) \text{ mol}} = \mathbf{1,951 \text{ atm}}$$

$$p_{\text{PCl}_5} = 3 \text{ atm} \frac{(2+0,56) \text{ mol}}{(12-0,56) \text{ mol}} = \mathbf{0,671 \text{ atm}}$$

7.78. Considera el equilibrio siguiente, para el cual $\Delta H^\circ < 0$:



¿Cómo afectará cada uno de los siguientes cambios a una mezcla en equilibrio de los tres gases?

- Se adiciona $\text{O}_2 (\text{g})$ al sistema.
- La mezcla de reacción se calienta.
- Se duplica el volumen del recipiente de reacción.
- Se añade un catalizador a la mezcla.
- Se aumenta la presión total del sistema añadiendo un gas noble.
- Se retira $\text{SO}_3 (\text{g})$ del sistema.

(C. Valenciana 2007)

El principio de *Le Châtelier* dice que:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

Su aplicación sirve para ver cómo afectará al sistema en equilibrio cada uno de los cambios propuestos.

a) **Si se adiciona $\text{O}_2 (\text{g})$ al sistema en el equilibrio, de acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, el sistema se desplaza en el sentido en el que se consume el $\text{O}_2 (\text{g})$ añadido, es decir, hacia la formación de $\text{SO}_3 (\text{g})$.**

b) **Si se calienta** la mezcla en equilibrio, de acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, **el sistema se desplaza** en el sentido en el que se consume el calor añadido y baje la temperatura. Teniendo en cuenta que se trata de un proceso exotérmico el sistema se desplaza **hacia la formación de SO₂ (g)**.

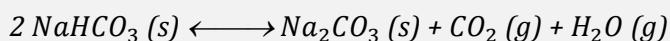
c) **Si se duplica el volumen del recipiente** a temperatura constante, según la ley de *Boyle* la presión se hace la mitad. De acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, **el sistema se desplaza** en el sentido en el que suba la presión, para ello debe desplazarse en el sentido en el aumento el número de moléculas gaseosas en el equilibrio. Como a la izquierda hay más moléculas de gas, el sistema se desplaza **hacia la formación de SO₂ (g)**.

d) **Si se añade un catalizador** a la mezcla en equilibrio **el sistema permanece inalterado** ya que el catalizador disminuye por igual las energías de activación de las reacciones directa e inversa consiguiendo que el equilibrio se alcance en menos tiempo.

e) **Si se aumenta la presión añadiendo un gas inerte** y suponiendo que este cambio se realiza a temperatura y volumen constantes, **el sistema permanece inalterado** ya que los choques con las moléculas de inerte no producen ningún tipo de reacción.

f) **Si se retira SO₃ (g)** del sistema en el equilibrio, de acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, **el sistema se desplaza** en el sentido en el que se reponga el SO₃ (g) extraído, es decir, **hacia la formación de SO₃ (g)**.

7.79. Con los datos que se indican en la tabla, referidos a 25°C, calcula la constante K_p a 25°C y 160°C para el equilibrio:



	<i>NaHCO₃ (s)</i>	<i>Na₂CO₃ (s)</i>	<i>CO₂ (g)</i>	<i>H₂O (g)</i>
$\Delta_f H^\circ (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	-949	-1131	-394	-242
$S^\circ (\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	102	136	214	189

Dato. $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

Para resolver esta cuestión hay que suponer que $\Delta_r H^\circ$ es constante en el intervalo de temperatura considerado, que la fase gaseosa puede considerarse ideal y que la variación de K_p con la presión total es despreciable.

(C. Valenciana 2007)

La constante K_p puede calcularse por medio de la ecuación:

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K_p$$

El valor de $\Delta_r G^\circ$ se calcula a partir de la expresión:

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$$

Los valores de $\Delta_r H^\circ$ y $\Delta_r S^\circ$ se calculan aplicando el concepto de entalpía y entropía de reacción:

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ &= \sum [v_i H^\circ_i]_{\text{productos}} - \sum [v_i H^\circ_i]_{\text{reactivos}} = \\ &= \left[1 \text{ mol H}_2\text{O} \frac{-242 \text{ kJ}}{\text{mol H}_2\text{O}} + 1 \text{ mol CO}_2 \frac{-394 \text{ kJ}}{\text{mol CO}_2} + 1 \text{ mol Na}_2\text{CO}_3 \frac{-1131 \text{ kJ}}{\text{mol Na}_2\text{CO}_3} \right] - \\ &\quad - \left[2 \text{ mol NaHCO}_3 \frac{-949 \text{ kJ}}{\text{mol NaHCO}_3} \right] = 131 \text{ kJ} \end{aligned}$$

$$\Delta_r S^\circ = \sum [v_i S^\circ_i]_{\text{productos}} - \sum [v_i S^\circ_i]_{\text{reactivos}} =$$

$$= \left[1 \text{ mol H}_2\text{O} \frac{189 \text{ J}}{\text{mol H}_2\text{O} \cdot \text{K}} + 1 \text{ mol CO}_2 \frac{214 \text{ J}}{\text{mol CO}_2 \cdot \text{K}} + 1 \text{ mol Na}_2\text{CO}_3 \frac{136 \text{ J}}{\text{mol Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{K}} \right] -$$

$$- \left[2 \text{ mol NaHCO}_3 \frac{102 \text{ J}}{\text{mol NaHCO}_3 \cdot \text{K}} \right] = 335 \frac{\text{J}}{\text{K}} \frac{1 \text{ kJ}}{10^3 \text{ J}} = 0,335 \frac{\text{kJ}}{\text{K}}$$

Sustituyendo en la expresión de $\Delta_r G^\circ$:

$$\Delta_r G^\circ = 131 \text{ kJ} - 0,335 \frac{\text{kJ}}{\text{K}} (25+2273) \text{ K} = 31,17 \text{ kJ} \frac{10^3 \text{ J}}{1 \text{ kJ}} = 31170 \text{ J}$$

Como $\Delta_r G^\circ > 0$ se trata de un proceso no espontáneo a 25°C.

El valor de K_p a 25°C es:

$$K_{p(25^\circ\text{C})} = \exp \left[\frac{-\Delta_r G^\circ}{RT} \right] \longrightarrow K_{p(25^\circ\text{C})} = \exp \frac{-31170}{8,314 (25+273)} = \mathbf{3,4 \cdot 10^{-6}}$$

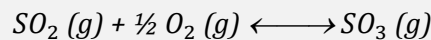
La ecuación de *van't Hoff* permite calcular la dependencia de K_p con la temperatura:

$$\ln \frac{K_{p2}}{K_{p1}} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right]$$

Sustituyendo se obtiene el valor de la constante K_p a 160°C:

$$\ln \frac{K_{p(160^\circ\text{C})}}{3,4 \cdot 10^{-6}} = \frac{131}{8,314 \cdot 10^{-3}} \left[\frac{1}{(273+25)} - \frac{1}{(273+160)} \right] \longrightarrow K_{p(160^\circ\text{C})} = \mathbf{49,1}$$

7.80. A 700°C, $K_c = 20,4$ para la reacción:



- a) ¿Cuál es el valor de K_c para la reacción $\text{SO}_3 (g) \longleftrightarrow \text{SO}_2 (g) + \frac{1}{2} \text{O}_2 (g)$?
 b) ¿Cuál es el valor de K_c para la reacción $2 \text{SO}_2 (g) + \text{O}_2 (g) \longleftrightarrow 2 \text{SO}_3 (g)$?
 c) ¿Cuál es el valor de K_p para la reacción $2 \text{SO}_2 (g) + \text{O}_2 (g) \longleftrightarrow 2 \text{SO}_3 (g)$?

(Dato. Constante $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

(C. Valenciana 2007)

La expresión de la constante de equilibrio K_1 de la reacción dada es:

$$K_1 = \frac{[\text{SO}_3]}{[\text{SO}_2] [\text{O}_2]^{1/2}} = 20,4$$

a) La expresión de la constante de equilibrio K_c de la reacción propuesta es:

$$K_c = \frac{[\text{SO}_2] [\text{O}_2]^{1/2}}{[\text{SO}_3]}$$

Comparando esta constante con la constante de la reacción dada se observa que la relación entre ambas es:

$$K_c = \frac{1}{K_1} = \frac{1}{20,4} = \mathbf{0,049}$$

b) La expresión de la constante de equilibrio K_c de la reacción propuesta es:

$$K_c = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2 [\text{O}_2]}$$

Comparando esta constante con la constante de la reacción dada se observa que la relación entre ambas es:

$$K_c = (K_1)^2 \quad \longrightarrow \quad K_c = (20,4)^2 = \mathbf{416,2}$$

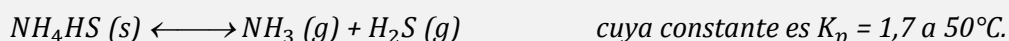
La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

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

$$\Delta v = \Sigma \text{coef. esteq. productos gaseosos} - \Sigma \text{coef. esteq. reactivos gaseosos} = -1$$

$$K_p = 416,2 [0,082 (700+273)]^{-1} = \mathbf{5,2}$$

7.81. Se tiene el equilibrio:



a) En un recipiente de 1 L, donde previamente se ha hecho el vacío, se introducen 20,4 g de NH_4HS , y se calienta a 50°C . Calcula los moles de cada especie presentes en el equilibrio.

b) ¿Qué pasa si el recipiente es de 100 L en las mismas condiciones que el apartado anterior? Calcula los moles de cada especie presentes en el equilibrio.

c) Calcula la composición del sistema en equilibrio si en un recipiente de 1 L, en donde previamente se ha hecho el vacío, se introducen 0,2 moles de NH_3 y 0,1 moles de H_2S a 50°C .

d) Calcula la composición del sistema en equilibrio si en un recipiente de 1 L, en donde previamente se ha hecho el vacío, se introducen 0,001 moles de NH_3 y 0,1 moles de H_2S a 50°C .

(Dato. Constante $R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)

(C. Valenciana 2007)

a) El número de moles iniciales de NH_4HS es:

$$20,4 \text{ g NH}_4\text{HS} \frac{1 \text{ mol NH}_4\text{HS}}{51 \text{ g NH}_4\text{HS}} = 0,4 \text{ mol NH}_4\text{HS}$$

Se trata de un equilibrio heterogéneo y la expresión de la constante K_p es:

$$K_p = (p_{\text{NH}_3}) (p_{\text{H}_2\text{S}})$$

La tabla de moles es:

	NH_4HS	NH_3	H_2S
n_{inicial}	0,4	—	—
$n_{\text{transformado}}$	x	—	—
n_{formado}	—	x	x
$n_{\text{equilibrio}}$	0,4 - x	x	x

De acuerdo con la estequiometría de la reacción, existe el mismo número de moles de NH_3 y H_2S por lo que sus presiones parciales serán iguales:

$$p = p_{\text{NH}_3} = p_{\text{H}_2\text{S}}$$

Sustituyendo en la expresión de K_p :

$$K_p = p^2 = 1,7 \quad \longrightarrow \quad p = 1,30 \text{ atm}$$

Para calcular el número de moles de NH_3 y H_2S correspondientes a esa presión se aplica la ecuación de estado de los gases ideales:

$$x = \frac{1,30 \text{ atm} \cdot 1 \text{ L}}{(0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) (50+273) \text{ K}} = \mathbf{0,049 \text{ mol NH}_3 \text{ y H}_2\text{S}}$$

Los moles de NH_4HS en el equilibrio son:

$$(0,4 \text{ mol NH}_4\text{HS}) - 0,049 \text{ mol NH}_3 \frac{1 \text{ mol NH}_4\text{HS}}{1 \text{ mol NH}_3} = \mathbf{0,351 \text{ mol NH}_4\text{HS}}$$

b) Como la temperatura es la misma, se mantiene el valor de la constante de equilibrio y con ella las presiones parciales de los gases:

$$p_{\text{NH}_3} = p_{\text{H}_2\text{S}} = 1,30 \text{ atm}$$

El número de moles de NH_3 y H_2S correspondientes a esa presión para un recipiente de 100 L es:

$$x = \frac{1,30 \text{ atm} \cdot 100 \text{ L}}{(0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) (50+273) \text{ K}} = \mathbf{4,9 \text{ mol NH}_3 \text{ y H}_2\text{S}}$$

Como se observa, el número de moles de gas que se forman y, por tanto, de NH_4HS que se transforman (4,9) es mayor que el número de moles de NH_4HS iniciales (0,4) lo cual quiere decir que en un matraz de 100 L todo el NH_4HS se descompone y **no se alcanza el equilibrio**.

c) Las presiones correspondiente a los moles iniciales de NH_3 y H_2S son:

$$p_{\text{NH}_3} = \frac{0,2 \text{ mol} (0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) (50+273) \text{ K}}{1 \text{ L}} = 5,30 \text{ atm}$$

$$p_{\text{H}_2\text{S}} = \frac{0,1 \text{ mol} (0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) (50+273) \text{ K}}{1 \text{ L}} = 2,65 \text{ atm}$$

El sistema se desplaza hacia la izquierda para la formación de NH_4HS y que se alcance el equilibrio. La tabla de presiones es:

	NH_4HS	NH_3	H_2S
p_{inicial}	—	5,30	2,65
$p_{\text{transformado}}$	—	p	p
p_{formado}	x	—	—
$p_{\text{equilibrio}}$	x	5,30 - p	2,65 - p

Sustituyendo en la expresión de K_p :

$$1,7 = (5,30 - p) (2,65 - p) \longrightarrow p = 2,12 \text{ atm}$$

El número de moles correspondientes a esa presión es:

$$x = \frac{2,12 \text{ atm} \cdot 1 \text{ L}}{(0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) (50+273) \text{ K}} = 0,08 \text{ mol NH}_3 \text{ y H}_2\text{S}$$

Los moles de las especies en el equilibrio son:

$$(0,2 - 0,08) \text{ mol NH}_3 = \mathbf{0,12 \text{ mol NH}_3}$$

$$(0,1 - 0,08) \text{ mol H}_2\text{S} = \mathbf{0,02 \text{ mol H}_2\text{S}}$$

$$0,08 \text{ mol NH}_3 \frac{1 \text{ mol NH}_4\text{HS}}{1 \text{ mol NH}_3} = \mathbf{0,08 \text{ mol NH}_4\text{HS}}$$

d) Las presiones correspondiente a los moles iniciales de NH_3 y H_2S son:

$$p_{\text{NH}_3} = \frac{0,01 \text{ mol } (0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}) (50+273) \text{ K}}{1 \text{ L}} = 0,0265 \text{ atm}$$

$$p_{\text{H}_2\text{S}} = \frac{0,1 \text{ mol } (0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}) (50+273) \text{ K}}{1 \text{ L}} = 2,65 \text{ atm}$$

El sistema se desplaza hacia la izquierda para la formación de NH_4HS y que se alcance el equilibrio. La tabla de presiones es:

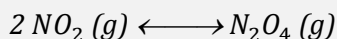
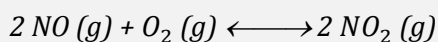
	NH_4HS	NH_3	H_2S
p_{inicial}	—	0,0265	2,65
$p_{\text{transformado}}$	—	p	p
p_{formado}	x	—	—
$p_{\text{equilibrio}}$	x	0,0265 - p	2,65 - p

Sustituyendo en la expresión de K_p :

$$1,7 = (0,0265 - p) (2,65 - p) \longrightarrow p = 3,19 \text{ atm}$$

El valor de la presión obtenido carece de sentido, ya que es mayor que las presiones parciales iniciales de ambos gases. Esto quiere decir que las cantidades de NH_3 y H_2S se gastan completamente para formar NH_4HS y **no se alcanza el equilibrio** en esas condiciones de presión y temperatura.

7.82. La formación del tetróxido de dinitrógeno (N_2O_4) se explica mediante las dos reacciones siguientes:

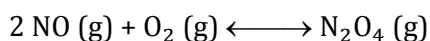


a) ¿Qué relación existe entre las constantes de los dos equilibrios con la constante de equilibrio de la reacción global?

b) ¿Hacia dónde se desplaza el equilibrio global si se aumenta la concentración de oxígeno?

(Canarias 2008) (Canarias 2009)

a) Sumando ambas reacciones se obtiene la reacción global:



La constante de equilibrio, K_1 , de la primera reacción es:

$$K_1 = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{O}_2] [\text{NO}]^2}$$

La constante de equilibrio, K_2 , de la segunda reacción es:

$$K_2 = \frac{[\text{N}_2\text{O}_4]}{[\text{NO}_2]^2}$$

La constante de equilibrio, K , de la reacción global es:

$$K = \frac{[\text{N}_2\text{O}_4]}{[\text{O}_2] [\text{NO}]^2}$$

Como se observa, $[\text{NO}_2]^2$ no aparece en la reacción global, por tanto, despejando este valor en K_1 y K_2 e igualando se obtiene:

$$\left. \begin{array}{l} [\text{NO}_2]^2 = K_1 [\text{O}_2] [\text{NO}]^2 \\ [\text{NO}_2]^2 = \frac{[\text{N}_2\text{O}_4]}{K_2} \end{array} \right\} \longrightarrow K = K_1 \cdot K_2 = \frac{[\text{N}_2\text{O}_4]}{[\text{O}_2] [\text{NO}]^2}$$

b) El principio de *Le Châtelier* dice:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

Si **se aumenta la concentración de O₂**, el sistema se desplazará en el sentido en el que disminuya la concentración de O₂, es decir, hacia **la formación de N₂O₄**.

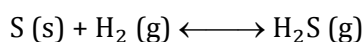
7.83. El azufre funde a 119°C y hierve a 445°C. Escribe la expresión de la constante de equilibrio para la formación de sulfuro de hidrógeno (H₂S) a partir de azufre e hidrógeno gaseoso a las siguientes temperaturas:

- 30°C
- 160°C
- 520°C

(Canarias 2008)

Los equilibrios correspondientes a la formación del H₂S a diferentes temperaturas son:

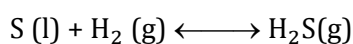
a) A la temperatura de 30°C:



La constante de equilibrio, K₁, de dicha reacción es:

$$K_1 = \frac{p_{\text{H}_2\text{S}}}{p_{\text{H}_2}}$$

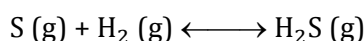
b) A la temperatura de 160°C:



La constante de equilibrio, K₂, de dicha reacción es:

$$K_2 = \frac{p_{\text{H}_2\text{S}}}{p_{\text{H}_2}}$$

c) A la temperatura de 520°C:



La constante de equilibrio, K₃, de dicha reacción es:

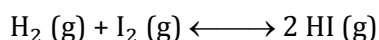
$$K_3 = \frac{p_{\text{H}_2\text{S}}}{(p_{\text{S}}) (p_{\text{H}_2})}$$

7.84. Una mezcla gaseosa constituida inicialmente por 3,5 moles de hidrógeno y 2,5 de yodo, se calienta a 400°C en un recipiente de 10 litros. Cuando se alcanza el equilibrio se obtienen 4,5 moles de HI. Calcula:

- El valor de las constantes de equilibrio K_c y K_p.
- La concentración de los compuestos si el volumen se reduce a la mitad manteniendo constante la temperatura a 400°C.

(Canarias 2008) (Canarias 2011)

a) El equilibrio a estudiar es:



La tabla de moles correspondiente al equilibrio

	H ₂	I ₂	HI
n _{inicial}	3,5	2,5	—
n _{transformado}	x	x	—
n _{formado}	—	—	2x
n _{equilibrio}	3,5 - x	2,5 - x	2x

A partir del número de moles de HI en el equilibrio se obtiene el valor de x:

$$2x = 4,5 \text{ moles} \quad \longrightarrow \quad x = 2,25 \text{ mol}$$

Las concentraciones en el equilibrio son:

$$[\text{H}_2] = \frac{(3,5 - 2,25) \text{ mol}}{10 \text{ L}} = 0,125 \text{ M}$$

$$[\text{I}_2] = \frac{(2,5 - 2,25) \text{ mol}}{10 \text{ L}} = 0,025 \text{ M}$$

$$[\text{HI}] = \frac{4,5 \text{ mol}}{10 \text{ L}} = 0,450 \text{ M}$$

Sustituyendo en la expresión de la constante de equilibrio K_c:

$$K_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2] [\text{I}_2]} \quad \longrightarrow \quad K_c = \frac{(0,450)^2}{(0,125) (0,025)} = \mathbf{64,8}$$

La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

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

$$\Delta v = \Sigma \text{coef. esteq. productos gaseosos} - \Sigma \text{coef. esteq. reactivos gaseosos} = 2 - 2 = 0$$

$$K_p = K_c = \mathbf{64,8}$$

b) El principio de *Le Châtelier* dice:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

Si el volumen se reduce a la mitad, de acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, el sistema se debería desplazar en el sentido en el que se anule la modificación realizada. Como el sistema ocupa el mismo volumen en productos y en reactivos, **el sistema no se desplaza y las concentraciones se hacen el doble.**

7.85. A 400°C y una presión total de 10 atm, el amoníaco (NH₃) contenido en un recipiente se encuentra dissociado en sus elementos (H₂ e N₂) en un 80%.

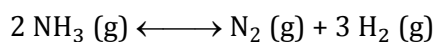
a) Calcula el valor de la presión en el recipiente si la disociación fuese del 50% sin variar ni el volumen ni la temperatura.

b) La temperatura que debería alcanzar el recipiente para que la disociación volviera a ser del 80%, sin variar el volumen ni la presión aplicada en el apartado a).

(Dato. Constante R = 0,082 atm·L·mol⁻¹·K⁻¹)

(Canarias 2008)

El equilibrio correspondiente a la disociación del NH_3 es:



a) La tabla de moles correspondiente al equilibrio en función del grado de disociación, α , y del número de moles iniciales, n , es:

	NH_3	N_2	H_2
n_{inicial}	n	—	—
$n_{\text{transformado}}$	$n\alpha$	—	—
n_{formado}	—	$\frac{1}{2} n\alpha$	$1\frac{1}{2} n\alpha$
$n_{\text{equilibrio}}$	$n - n\alpha$	$\frac{1}{2} n\alpha$	$1\frac{1}{2} n\alpha$
n_{total}	$(n - n\alpha) + \frac{1}{2} n\alpha + 1\frac{1}{2} n\alpha = n(1 + \alpha)$		

De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales:

$$p_{\text{NH}_3} = p \frac{n(1-\alpha)}{n(1+\alpha)} = 10 \frac{(1-0,80)}{(1+0,80)} = 1,11 \text{ atm}$$

$$p_{\text{N}_2} = p \frac{n\alpha}{2n(1+\alpha)} = 10 \frac{0,80}{2(1+0,80)} = 2,22 \text{ atm}$$

$$p_{\text{H}_2} = p \frac{3n\alpha}{2n(1+\alpha)} = 10 \frac{3 \cdot 0,80}{2(1+0,80)} = 6,66 \text{ atm}$$

El valor de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{(p_{\text{N}_2}) (p_{\text{H}_2})^3}{(p_{\text{NH}_3})^2} \longrightarrow K_p = \frac{(2,22) (6,66)^3}{(1,11)^2} = 532$$

Sustituyendo en la expresión de la constante K_p :

$$K_p = \frac{\left[p \frac{n\alpha}{2n(1+\alpha)} \right] \left[p \frac{3n\alpha}{2n(1+\alpha)} \right]^3}{\left[p \frac{n(1-\alpha)}{n(1+\alpha)} \right]^2} = \frac{27 p^2 \alpha^4}{16 (1-\alpha^4)}$$

La presión necesaria para que $\alpha = 50\%$ manteniendo V y T constantes es:

$$532 = \frac{27 p^2 (0,5)^4}{16 (1 - 0,5^4)} \longrightarrow p = 53,3 \text{ atm}$$

b) Considerando comportamiento ideal, y que V y n deben permanecer constantes, se cumple la ley de Charles:

$$c = \frac{n}{V} \longrightarrow \frac{p_1}{RT_1} = \frac{p_2}{RT_2} \longrightarrow \frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2}$$

$$\frac{10 \text{ atm}}{(400+273) \text{ K}} = \frac{53,3 \text{ atm}}{T_2} \longrightarrow T_2 = 3587 \text{ K}$$

7.86. En un reactor se introduce una mezcla de gases, gas gasógeno, cuya composición en volumen es: 25% de CO, 5% de H₂, 3% de CO₂, 10% de H₂O e 57% de N₂. El monóxido de carbono reacciona con agua formándose hidrógeno y dióxido de carbono, siendo la constante de equilibrio 1,6 a 1000 K. ¿Cuál es la composición de los gases cuando se alcanza el equilibrio a 1000 K?

(Galicia 2008)

El equilibrio a estudiar es el siguiente:



De acuerdo con la ley de Avogadro, la composición volumétrica de una mezcla gaseosa coincide con su composición molar, así que teniendo en cuenta que inicialmente se encuentran presentes todas las especies se debe calcular el cociente de reacción, Q_c , para saber en qué sentido evoluciona el sistema para alcanzar el equilibrio:

$$Q_c = \frac{[\text{CO}_2]_0 [\text{H}_2]_0}{[\text{CO}]_0 [\text{H}_2\text{O}]_0} = \frac{\frac{0,03}{V} \frac{0,05}{V}}{\frac{0,25}{V} \frac{0,10}{V}} = 0,06$$

Como se observa, $Q_c \neq K_c$, por lo tanto, la mezcla no está en equilibrio y para que se alcance este, Q_c debe hacerse mayor, por ese motivo **el sistema se desplaza hacia la derecha**.

La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

	CO	H ₂ O	CO ₂	H ₂
n _{inicial}	0,25	0,10	0,03	0,05
n _{transformado}	x	x	—	—
n _{formado}	—	—	x	x
n _{equilibrio}	0,25 - x	0,10 - x	0,03 + x	0,05 + x

La expresión de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[\text{CO}_2] [\text{H}_2]}{[\text{CO}] [\text{H}_2\text{O}]} = \frac{\left(\frac{n_{\text{CO}_2}}{V}\right) \left(\frac{n_{\text{H}_2}}{V}\right)}{\left(\frac{n_{\text{CO}}}{V}\right) \left(\frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{V}\right)} \longrightarrow K_c = \frac{(n_{\text{CO}_2}) (n_{\text{H}_2})}{(n_{\text{CO}}) (n_{\text{H}_2\text{O}})}$$

Sustituyendo en la expresión de la constante K_c :

$$1,6 = \frac{(0,03+x) (0,05+x)}{(0,25-x) (0,10-x)} \longrightarrow x = 6,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

Las cantidades de los gases que intervienen en el equilibrio son:

$$n_{\text{CO}} = (0,25 - 6,4 \cdot 10^{-2}) \text{ mol} = 0,186 \text{ mol CO} \rightarrow \mathbf{20,5\% \text{ CO}}$$

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = (0,10 - 6,4 \cdot 10^{-2}) \text{ mol} = 0,036 \text{ mol H}_2\text{O} \rightarrow \mathbf{3,6\% \text{ H}_2\text{O}}$$

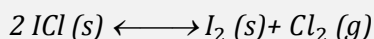
$$n_{\text{CO}_2} = (0,03 + 6,4 \cdot 10^{-2}) \text{ mol} = 0,094 \text{ mol CO}_2 \rightarrow \mathbf{9,4\% \text{ CO}_2}$$

$$n_{\text{H}_2} = (0,05 + 6,4 \cdot 10^{-2}) \text{ mol} = 0,114 \text{ mol H}_2 \rightarrow \mathbf{11,4\% \text{ H}_2}$$

El resto, **57%**, corresponden al N₂ que se comporta como inerte.

Como se observa, la cantidad total de mezcla gaseosa sigue siguiendo un mol, ya que la estequiometría de la reacción hace que se conserve el número de moles.

7.87. A 25°C el equilibrio:



posee un valor de la constante $K_p = 0,24$.

Si se colocan 2 moles de cloro y un exceso de yodo en un recipiente de 1 L, calcule:

a) La presión de cloro y su concentración en el equilibrio.

b) El valor de la constante de equilibrio K_c .

c) La cantidad de ICl formado.

(Dato. Constante $R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)

(Córdoba 2008)

a) Se trata de un equilibrio heterogéneo y la expresión de la constante K_p es:

$$K_p = p_{\text{Cl}_2} = \mathbf{0,24 \text{ atm}}$$

Considerando comportamiento ideal, la concentración de Cl_2 en el equilibrio es:

$$[\text{Cl}_2] = \frac{0,24 \text{ atm}}{(0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}) (25+273) \text{ K}} = \mathbf{9,8\cdot 10^{-3} \text{ M}}$$

b) La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

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

$$\Delta v = \Sigma \text{ coef. esteq. productos gaseosos} - \Sigma \text{ coef. esteq. reactivos gaseosos} = 1 - 0 = 1$$

$$K_c = 0,24 [0,082 (25+273)]^{-1} = \mathbf{9,8\cdot 10^{-3}}$$

c) La masa de ICl que se forma es:

$$9,8\cdot 10^{-3} \text{ mol Cl}_2 \frac{2 \text{ mol ICl}}{1 \text{ mol Cl}_2} \frac{162,5 \text{ g ICl}}{1 \text{ mol ICl}} = \mathbf{3,2 \text{ g ICl}}$$

7.88. Las concentraciones de equilibrio correspondientes a la reacción entre el tricloruro de fósforo y el cloro para dar pentacloruro de fósforo, todos ellos en fase gaseosa, se expresan en mol/L y son respectivamente, 0,20; 0,10 y 0,40. El proceso se realiza en un matraz de 1,0 L y, una vez alcanzado el equilibrio se añaden 0,10 mol de cloro gaseoso. Calcule cuál será la nueva concentración de pentacloruro de fósforo expresada en g/L.

(Castilla y León 2008)

Teniendo en cuenta que $V = 1 \text{ L}$, el valor de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[\text{PCl}_5]}{[\text{PCl}_3] [\text{Cl}_2]} \longrightarrow K_c = \frac{0,40}{(0,20) (0,10)} = 20$$

Si al equilibrio anterior se le añade 0,10 mol de Cl_2 , de acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, el equilibrio se desplaza hacia la formación de PCl_5 para así conseguir consumir el Cl_2 añadido. La tabla de moles correspondiente al nuevo es:

	PCl_3	Cl_2	PCl_5
n _{inicial}	0,20	(0,10 + 0,10)	0,40
n _{transformado}	x	x	—
n _{formado}	—	—	x
n _{equilibrio}	0,20 - x	0,20 - x	0,40 + x

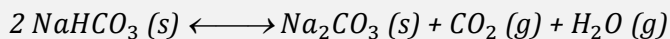
Sustituyendo en la expresión de K_c :

$$20 = \frac{(0,40+x)}{(0,20-x)(0,20-x)} \longrightarrow x = 0,05 \text{ mol}$$

La concentración de PCl_5 al alcanzarse el nuevo equilibrio es:

$$[\text{PCl}_5] = \frac{(0,40 + 0,05) \text{ mol PCl}_5}{1 \text{ L}} \frac{208,5 \text{ g PCl}_5}{1 \text{ mol PCl}_5} = \mathbf{93,8 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}}$$

7.89. El método Solvay se utiliza para fabricar carbonato de sodio a nivel industrial. Consta de una serie de etapas, obteniéndose el producto por calcinación del bicarbonato de sodio, de acuerdo con el equilibrio siguiente:



En un recipiente de 2 L de capacidad se introducen 5 g de bicarbonato de sodio que se calientan a 400°C . Si la presión en el equilibrio es 972 mmHg, calcula:

a) Las constantes K_p y K_c para el equilibrio indicado.

b) Los gramos de NaHCO_3 , Na_2CO_3 , CO_2 y H_2O presentes en el equilibrio.

c) La composición del sistema en equilibrio cuando en un recipiente vacío de 1 L, calentado a 400°C , se introducen:

c1) 2 g de $\text{NaHCO}_3 (s)$, 3 g de $\text{Na}_2\text{CO}_3 (s)$, 1 g de $\text{CO}_2 (g)$ y 1 g de $\text{H}_2\text{O} (g)$.

c2) 0,5 g de $\text{NaHCO}_3 (s)$ y 1 g de $\text{Na}_2\text{CO}_3 (s)$.

(Dato. Constante $R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)

(C. Valenciana 2008)

a) La constante K_p :

$$K_p = (p_{\text{CO}_2}) (p_{\text{H}_2\text{O}})$$

La presión total de la mezcla gaseosa:

$$p_t = p_{\text{H}_2\text{O}} + p_{\text{CO}_2}$$

De acuerdo con la estequiometría, las cantidades de CO_2 y H_2O en el equilibrio son iguales, luego sus presiones también lo serán:

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = p_{\text{CO}_2} = \frac{p_t}{2} = \frac{972 \text{ mmHg}}{2} \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mmHg}} = 0,64 \text{ atm}$$

Sustituyendo en la expresión de K_p :

$$K_p = (0,64)^2 = \mathbf{0,409}$$

La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

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

$$\Delta v = \Sigma \text{ coef. esteq. productos gaseosos} - \Sigma \text{ coef. esteq. reactivos gaseosos} = 2$$

$$K_c = 0,409 [0,082 \cdot 673]^{-2} = \mathbf{1,34 \cdot 10^{-4}}$$

b) A partir de la presión en el equilibrio se pueden calcular los moles de gas presentes en éste, así como las cantidades de sólido formado y transformado. Considerando comportamiento ideal de los gases:

$$x = \frac{0,64 \text{ atm} \cdot 2 \text{ L}}{(0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}) (400+273) \text{ K}} = 2,32 \cdot 10^{-2} \text{ mol CO}_2 \text{ y H}_2\text{O}$$

Las masas de ambos gases son:

$$2,32 \cdot 10^{-2} \text{ mol CO}_2 \frac{44 \text{ g CO}_2}{1 \text{ mol CO}_2} = \mathbf{1,020 \text{ g CO}_2}$$

$$2,32 \cdot 10^{-2} \text{ mol H}_2\text{O} \frac{18 \text{ g H}_2\text{O}}{1 \text{ mol H}_2\text{O}} = \mathbf{0,417 \text{ g H}_2\text{O}}$$

Relacionando CO_2 con Na_2CO_3 y con NaHCO_3 :

$$2,32 \cdot 10^{-2} \text{ mol CO}_2 \frac{1 \text{ mol Na}_2\text{CO}_3}{1 \text{ mol CO}_2} \frac{106 \text{ g Na}_2\text{CO}_3}{1 \text{ mol Na}_2\text{CO}_3} = \mathbf{2,459 \text{ g Na}_2\text{CO}_3}$$

$$2,32 \cdot 10^{-2} \text{ mol CO}_2 \frac{2 \text{ mol NaHCO}_3}{1 \text{ mol CO}_2} \frac{84 \text{ g NaHCO}_3}{1 \text{ mol NaHCO}_3} = 3,898 \text{ g NaHCO}_3 \text{ (transf.)}$$

$$5,000 \text{ g NaHCO}_3 \text{ (inic.)} - 3,898 \text{ g NaHCO}_3 \text{ (transf.)} = \mathbf{1,102 \text{ g NaHCO}_3 \text{ (equil.)}}$$

c1) Las presiones correspondiente a los moles iniciales de CO_2 y H_2O son:

$$p_{\text{CO}_2} = \frac{1 \text{ g CO}_2 \frac{1 \text{ mol CO}_2}{44 \text{ g CO}_2} (0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) (400+273) \text{ K}}{1 \text{ L}} = 1,254 \text{ atm}$$

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{1 \text{ g H}_2\text{O} \frac{1 \text{ mol H}_2\text{O}}{18 \text{ g H}_2\text{O}} (0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) (400+273) \text{ K}}{1 \text{ L}} = 3,066 \text{ atm}$$

Al existir inicialmente todas las especies del equilibrio, es preciso calcular el valor del cociente de reacción Q_p para saber en que sentido evoluciona el sistema para alcanzar el equilibrio:

$$Q_p = (p_{\text{H}_2\text{O}})_0 (p_{\text{CO}_2})_0 \longrightarrow Q_p = (3,066) (1,254) = 3,845$$

Como se observa, $Q_p > K_p$, por lo que para que se alcance el equilibrio Q_p debe hacerse menor, por ese motivo **el sistema se desplaza hacia la izquierda (formación de NaHCO_3)**.

Llamando p la cantidad de CO_2 y de H_2O que se transforma en términos de presión, la tabla correspondiente al equilibrio es:

	NaHCO_3	Na_2CO_3	CO_2	H_2O
n_{inicial}	n	n'	1,254	3,066
$n_{\text{transformado}}$	—	x	p	p
n_{formado}	$2x$	x	—	—
$n_{\text{equilibrio}}$	$n + 2x$	$n' - x$	$1,254 - p$	$3,066 - p$

Sustituyendo en la expresión de K_p :

$$0,409 = (1,254 - p) (3,066 - p) \longrightarrow p = 1,051 \text{ atm}$$

Las presiones parciales en el equilibrio son:

$$p_{\text{CO}_2} = (1,254 - 1,051) \text{ atm} = 0,203 \text{ atm}$$

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = (3,066 - 1,051) \text{ atm} = 2,015 \text{ atm}$$

Las masas correspondientes en el equilibrio son:

$$m_{\text{CO}_2} = \frac{0,203 \text{ atm} \cdot 1 \text{ L}}{(0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) (400+273) \text{ K}} \frac{44 \text{ g CO}_2}{1 \text{ mol CO}_2} = \mathbf{0,162 \text{ g CO}_2}$$

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{2,015 \text{ atm} \cdot 1 \text{ L}}{(0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) (400+273) \text{ K}} \frac{18 \text{ g H}_2\text{O}}{1 \text{ mol H}_2\text{O}} = \mathbf{0,657 \text{ g H}_2\text{O}}$$

El número de moles de sólido se obtiene a partir de la presión del gas transformado:

$$x = \frac{1,051 \text{ atm} \cdot 1 \text{ L}}{(0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) (400+273) \text{ K}} = 1,9 \cdot 10^{-2} \text{ mol CO}_2$$

Relacionando CO_2 con Na_2CO_3 y con NaHCO_3 :

$$1,9 \cdot 10^{-2} \text{ mol CO}_2 \frac{1 \text{ mol Na}_2\text{CO}_3}{1 \text{ mol CO}_2} \frac{106 \text{ g Na}_2\text{CO}_3}{1 \text{ mol Na}_2\text{CO}_3} = 2,018 \text{ g Na}_2\text{CO}_3$$

$$3,000 \text{ g Na}_2\text{CO}_3 \text{ (inic.)} - 2,018 \text{ g Na}_2\text{CO}_3 \text{ (transf.)} = \mathbf{0,981 \text{ g Na}_2\text{CO}_3 \text{ (equil.)}}$$

$$1,9 \cdot 10^{-2} \text{ mol CO}_2 \frac{2 \text{ mol NaHCO}_3}{1 \text{ mol CO}_2} \frac{84 \text{ g NaHCO}_3}{1 \text{ mol NaHCO}_3} = 3,192 \text{ g NaHCO}_3 \text{ (form.)}$$

$$2,000 \text{ g NaHCO}_3 \text{ (inic.)} + 3,192 \text{ g NaHCO}_3 \text{ (form.)} = \mathbf{5,192 \text{ g NaHCO}_3 \text{ (equil.)}}$$

c2) Al existir inicialmente sólo los sólidos, para que se alcance el equilibrio **el sistema se desplaza hacia la derecha**.

Como la temperatura es la misma que en el apartado anterior, los valores de la constante y de las presiones en el equilibrio también lo son. El número de moles de sólido descompuesto se obtiene a partir de la presión del gas formado:

$$x = \frac{0,64 \text{ atm} \cdot 1 \text{ L}}{(0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) (400+273) \text{ K}} = 1,16 \cdot 10^{-2} \text{ mol CO}_2$$

Relacionando CO_2 con Na_2CO_3 y con NaHCO_3 :

$$1,16 \cdot 10^{-2} \text{ mol CO}_2 \frac{2 \text{ mol NaHCO}_3}{1 \text{ mol CO}_2} \frac{84 \text{ g NaHCO}_3}{1 \text{ mol NaHCO}_3} = 1,950 \text{ g NaHCO}_3 \text{ (transf.)}$$

Como se observa la masa de NaHCO_3 que se descompone (1,95 g) es mayor que la masa de NaHCO_3 inicial (0,5 g) lo cual quiere decir que en un matraz de 1 L todo el NaHCO_3 se transforma y **no se alcanza el equilibrio**.

7.90. Dado el proceso en fase gaseosa $A + B \rightleftharpoons C$:

a) Establece la relación entre las constantes de equilibrio K_c y K_p .

b) Si el proceso es endotérmico, ¿qué influencia ejerce sobre el mismo un aumento de temperatura?

c) Si el proceso es exotérmico, ¿qué influencia ejerce sobre el mismo un aumento de presión?

(Canarias 2009)

a) La expresión de la constante de equilibrio K_c de la reacción es:

$$K_c = \frac{[C]}{[A][B]}$$

La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

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

$$\Delta v = \Sigma \text{coef. esteq. productos gaseosos} - \Sigma \text{coef. esteq. reactivos gaseosos} = 1 - 2 = -1$$

$$K_p = K_c (RT)^{-1}$$

El principio de *Le Châtelier* que dice que:

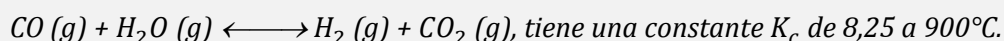
“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

b) **Si se aumenta la temperatura**, de acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, el sistema se desplaza en el sentido en el que se consume calor y, por tanto, disminuya la temperatura del sistema. Como se trata de un proceso endotérmico, **el sistema se desplaza hacia la formación de la especie C.**

Si se aumenta la presión, de acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, el sistema se desplaza en el sentido en el que la presión disminuya, es decir, hacia donde se formen menos moles de gas, en este caso **el sistema se desplaza hacia la formación de la especie C.**

c) **Las variaciones de presión** (o volumen) **son independientes** de que el proceso sea exotérmico o endotérmico.

7.91. La reacción:



En un recipiente de 25 litros se mezclan 10 moles de CO y 5 moles de H₂O a 900°C. Calcula en el equilibrio:

a) Las concentraciones de todos los compuestos;

b) La presión total de la mezcla.

(Dato. Constante $R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)

(Canarias 2009)

a) La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

	CO	H ₂ O	CO ₂	H ₂
n _{inicial}	10	5	—	—
n _{transformado}	—	—	x	x
n _{formado}	x	x	—	—
n _{equilibrio}	10 - x	5 - x	x	x

La expresión de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[\text{CO}_2][\text{H}_2]}{[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]} = \frac{\left(\frac{n_{\text{CO}_2}}{V}\right)\left(\frac{n_{\text{H}_2}}{V}\right)}{\left(\frac{n_{\text{CO}}}{V}\right)\left(\frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{V}\right)} \longrightarrow K_c = \frac{(n_{\text{CO}_2})(n_{\text{H}_2})}{(n_{\text{CO}})(n_{\text{H}_2\text{O}})}$$

$$8,25 = \frac{x^2}{(10-x)(5-x)} \longrightarrow x = 4,54 \text{ mol}$$

Las concentraciones en el equilibrio son:

$$[\text{H}_2] = [\text{CO}_2] = \frac{4,54 \text{ mol}}{25 \text{ L}} = \mathbf{0,1816 \text{ M}}$$

$$[\text{CO}] = \frac{(10-4,54) \text{ mol}}{25 \text{ L}} = \mathbf{0,2184 \text{ M}}$$

$$[\text{H}_2\text{O}] = \frac{(5-4,54) \text{ mol}}{25 \text{ L}} = \mathbf{0,0184 \text{ M}}$$

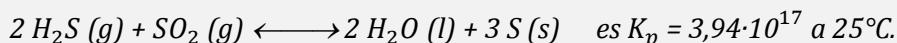
b) El concentración total la mezcla en el equilibrio es:

$$c_t = (0,1816 + 0,1816 + 0,2184 + 0,0184) \text{ M} = 0,6 \text{ M}$$

Considerando comportamiento ideal, la presión ejercida por la mezcla gaseosa en el equilibrio es:

$$p_t = c_t RT = 0,6 \text{ M} \cdot (0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) (900+273) \text{ K} = \mathbf{57,7 \text{ atm}}$$

7.92. La constante de equilibrio de la reacción:



Calcula el número de moles de cada gas en el equilibrio cuando se trata 1 mol de agua con exceso de azufre en un recipiente cerrado de 10 litros a 25°C.

(Dato. Constante $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

(Canarias 2009)

Se trata de un equilibrio heterogéneo y la expresión de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{1}{(p_{\text{H}_2\text{S}})^2 (p_{\text{SO}_2})}$$

De acuerdo con la ley de Dalton:

$$p_t = p_{\text{H}_2\text{S}} + p_{\text{SO}_2} \rightarrow \begin{cases} p_{\text{H}_2\text{S}} = 2p \\ p_{\text{SO}_2} = p \end{cases}$$

Sustituyendo en la expresión de K_p :

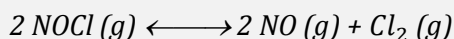
$$3,94 \cdot 10^{17} = \frac{1}{(2p)^2 (p)} \quad \longrightarrow \quad p = 8,6 \cdot 10^{-7} \text{ atm}$$

El número de moles de cada gas en el equilibrio es:

$$n_{\text{H}_2\text{S}} = \frac{2p \cdot V}{RT} = \frac{2 (8,6 \cdot 10^{-7} \text{ atm}) 10 \text{ L}}{(0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) (25+273) \text{ K}} = \mathbf{7,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol H}_2\text{S}}$$

$$n_{\text{SO}_2} = \frac{p \cdot V}{RT} = \frac{8,6 \cdot 10^{-7} \text{ atm} \cdot 10 \text{ L}}{(0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) (25+273) \text{ K}} = \mathbf{3,5 \cdot 10^{-7} \text{ mol SO}_2}$$

7.93. En un recipiente de 1 litro se introduce cloruro de nitrosilo (NOCl) y se calienta a 240°C. Antes de producirse la descomposición la presión es de 0,88 atm. Una vez alcanzado el equilibrio:



la presión total es de 1 atm. Calcule:

- Composición de la mezcla en equilibrio
- Grado de disociación
- Presión parcial de cada uno de los gases en la mezcla
- K_p y K_c a dicha temperatura.

(Dato. Constante $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

(Murcia 2009) (Asturias 2011)

a-b) Considerando comportamiento ideal, el valor de la presión inicial permite calcular el valor del número de moles de NOCl que se introducen en el recipiente:

$$n = \frac{0,88 \text{ atm} \cdot 1 \text{ L}}{(0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) (240+273) \text{ K}} = 2,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol NOCl}$$

La tabla de moles correspondiente al equilibrio en función del número de moles iniciales y del grado de disociación es:

	NOCl	NO	Cl ₂
n _{inicial}	n	—	—
n _{transformado}	nα	—	—
n _{formado}	—	nα	½nα
n _{equilibrio}	n - nα	nα	½nα
n _{total}	(n - nα) + nα + ½nα = n(1 + ½α)		

El valor de la presión en el equilibrio permite calcular el valor del grado de disociación:

$$2,1 \cdot 10^{-2} (1 + \frac{1}{2}\alpha) \text{ mol} = \frac{1 \text{ atm} \cdot 1 \text{ L}}{(0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) (240+273) \text{ K}} \longrightarrow \alpha = 0,273$$

El número de moles de cada especie en el equilibrio es:

$$n_{\text{NOCl}} = 2,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} (1 - 0,273) = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$n_{\text{NO}} = 2,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} (0,273) = 5,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_{\text{Cl}_2} = \frac{2,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} (0,273)}{2} = 2,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

c) Considerando comportamiento ideal, las presiones parciales son:

$$P_{\text{NOCl}} = \frac{1,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} (0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) (240+273) \text{ K}}{1 \text{ L}} = 0,63 \text{ atm}$$

$$P_{\text{NO}} = \frac{5,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol} (0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) (240+273) \text{ K}}{1 \text{ L}} = 0,24 \text{ atm}$$

$$P_{\text{Cl}_2} = \frac{2,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol} (0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) (240+273) \text{ K}}{1 \text{ L}} = 0,12 \text{ atm}$$

d) Teniendo en cuenta que V = 1 L, el valor de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[\text{NO}] [\text{Cl}_2]^{1/2}}{[\text{NOCl}]} = \frac{(n_{\text{NO}}) (n_{\text{Cl}_2})^{1/2}}{(n_{\text{NOCl}}) (V)^{1/2}} \longrightarrow K_c = \frac{(5,7 \cdot 10^{-3}) (2,9 \cdot 10^{-3})^{1/2}}{(1,5 \cdot 10^{-2})} = 2,1 \cdot 10^{-2}$$

La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

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

$$\Delta v = \Sigma \text{ coef. esteq. productos gaseosos} - \Sigma \text{ coef. esteq. reactivos gaseosos} = 1\frac{1}{2} - 1 = \frac{1}{2}$$

$$K_p = 2,1 \cdot 10^{-2} [0,082 (240+273)]^{1/2} = 0,14$$

7.94. En un recipiente se tiene N₂O₄ a 15°C y 1 atm de presión. En estas condiciones el N₂O₄ contiene un 52% en volumen de moléculas de NO₂. Calcula:

a) El grado de disociación de N₂O₄.

b) La constante de equilibrio K_p.

c) ¿Cuál será el grado de disociación, a la misma temperatura, si la presión es de 3 atm?

(Castilla y León 2009)

a) De acuerdo con la ley de *Avogadro*, la composición volumétrica de una mezcla gaseosa coincide con su composición molar, así que si la mezcla en equilibrio contiene 52% en volumen (moles) de NO_2 , el resto, 48% en moles es N_2O_4 . **El grado de disociación es del 48%.**

b) La tabla de moles en el equilibrio es:

	N_2O_4	NO_2
n_{inicial}	n	—
$n_{\text{transformado}}$	$n\alpha$	—
n_{formado}	—	$2n\alpha$
$n_{\text{equilibrio}}$	$n - n\alpha$	$2n\alpha$
n_{total}	$(n - n\alpha) + 2n\alpha = n(1 + \alpha)$	

De acuerdo con la ley de *Dalton*, la constante de equilibrio K_p puede escribirse como:

$$K_p = \frac{(p_{\text{NO}_2})^2}{p_{\text{N}_2\text{O}_4}} = \frac{\left[p \frac{2n\alpha}{n(1+\alpha)} \right]^2}{\left[p \frac{n(1-\alpha)}{n(1+\alpha)} \right]} = \frac{4 p \alpha^2}{1-\alpha^2}$$

Teniendo en cuenta que $p = 1 \text{ atm}$, el valor de la constante es:

$$K_p = \frac{4 (0,48)^2}{1-(0,48)^2} = 1,2$$

c) El valor del grado de disociación para una presión de 3 atm es:

$$1,2 = \frac{4 (3\alpha^2)}{1-\alpha^2} \quad \longrightarrow \quad \alpha = 0,302 \rightarrow 30,2\%$$

Este valor es coherente con lo que predice el principio de *Le Châtelier* para un aumento de la presión, que el sistema debe desplazarse hacia donde haya menos moles de gas para disminuir la presión.

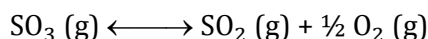
7.95. En la actualidad se está estudiando la utilización del SO_3 para almacenar energía solar. El SO_3 , es situado en una cámara cerrada, se disocia a alta temperatura cuando incide sobre él la energía solar produciendo SO_2 (g). A una cierta temperatura el trióxido se encuentra disociado en un 52% y la presión total que se alcanza dentro de la cámara es de 2,8 atm. Calcule:

a) La presión parcial de cada gas.

b) La constante K_p .

(Cádiz 2009)

a) El equilibrio correspondiente a la disociación del SO_3 es:



La tabla de moles del equilibrio en función de la cantidad inicial de SO_3 , n , y del grado de disociación, α , es:

	SO_3	SO_2	O_2
n_{inicial}	n	—	—
$n_{\text{transformado}}$	$n\alpha$	—	—
n_{formado}	—	$n\alpha$	$\frac{1}{2}n\alpha$
$n_{\text{equilibrio}}$	$n - n\alpha$	$n\alpha$	$\frac{1}{2}n\alpha$
n_{total}	$(n - n\alpha) + n\alpha + \frac{1}{2}n\alpha = n(1 + \frac{1}{2}\alpha)$		

De acuerdo con la ley de Dalton, las presiones parciales en el equilibrio son:

$$p_{\text{SO}_3} = p \cdot y_{\text{SO}_3} = p \frac{n(1-\alpha)}{n(1+\frac{1}{2}\alpha)} \longrightarrow p_{\text{SO}_3} = 2,8 \text{ atm} \frac{(1-0,52)}{1+(0,5 \cdot 0,52)} = \mathbf{1,07 \text{ atm}}$$

$$p_{\text{SO}_2} = p \cdot y_{\text{SO}_2} = p \frac{n\alpha}{n(1+\frac{1}{2}\alpha)} \longrightarrow p_{\text{SO}_2} = 2,8 \text{ atm} \frac{0,52}{1+(0,5 \cdot 0,52)} = \mathbf{1,16 \text{ atm}}$$

$$p_{\text{O}_2} = p \cdot y_{\text{O}_2} = p \frac{n\alpha}{2n(1+\frac{1}{2}\alpha)} \longrightarrow p_{\text{O}_2} = 2,8 \text{ atm} \frac{0,52}{2[1+(0,5 \cdot 0,52)]} = \mathbf{0,58 \text{ atm}}$$

b) El valor de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{(p_{\text{SO}_2}) (p_{\text{O}_2})^{1/2}}{(p_{\text{SO}_3})} = \frac{(1,16) (0,58)^{1/2}}{(1,07)} = \mathbf{0,826}$$

7.96. La descomposición térmica del hidrógenocarbonato de sodio (sólido) produce carbonato de sodio (sólido), dióxido de carbono (gas) y agua (gas). Por eso se utiliza en la fabricación del pan, ya que, el dióxido de carbono que se desprende produce pequeñas burbujas en la masa, haciendo que ésta "suba" al hornear el pan.

a) Ajusta la reacción, escribiendo las fórmulas de todos los compuestos que intervienen en la misma.

b) Calcula el calor de reacción en condiciones estándar y el intervalo de temperaturas en el que la reacción será espontánea, a partir de los siguientes datos termodinámicos:

Compuesto	$\Delta_f H^\circ$ (kJ·mol ⁻¹)	S° (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)
Hidrógenocarbonato de sodio (s)	-947,7	102,1
Carbonato de sodio (s)	-1131,0	136,0
Dióxido de carbono (g)	-393,5	213,6
Agua (g)	-241,8	188,7

c) Determina los valores de las constantes de equilibrio K_p y K_c , a 25°C.

d) Si se calientan a 25°C 100 g de hidrógenocarbonato de sodio en un recipiente cerrado de 2 L de capacidad:

d-1) ¿Qué valor tendrá la presión parcial de cada uno de los gases y la presión total en dicho recipiente cuando se alcance el equilibrio?

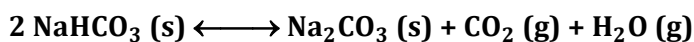
d-2) ¿Qué masa de hidrógenocarbonato de sodio se habrá descompuesto a esa temperatura y qué masa total de sólido quedará en el recipiente?

Suponer en todos los casos un comportamiento ideal de los gases.

(Datos. Constante $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

(Asturias 2009) (Castilla y León 2010)

a) La ecuación química ajustada correspondiente a la descomposición térmica del NaHCO_3 es:



b) La entalpía de reacción puede calcularse a partir de las entalpías de formación de productos y reactivos.

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ &= \sum [v_i H^\circ_i]_{\text{productos}} - \sum [v_i H^\circ_i]_{\text{reactivos}} = \\ &= \left[1 \text{ mol H}_2\text{O} \frac{-241,8 \text{ kJ}}{\text{mol H}_2\text{O}} + 1 \text{ mol CO}_2 \frac{-393,5 \text{ kJ}}{\text{mol CO}_2} + 1 \text{ mol Na}_2\text{CO}_3 \frac{-1131,0 \text{ kJ}}{\text{mol Na}_2\text{CO}_3} \right] - \\ &- \left[2 \text{ mol NaHCO}_3 \frac{-947,7 \text{ kJ}}{\text{mol NaHCO}_3} \right] = \mathbf{129,1 \text{ kJ}} \end{aligned}$$

Para saber si se trata o no de un proceso espontáneo es necesario calcular $\Delta_r G^\circ$:

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \cdot \Delta_r S^\circ$$

Como $\Delta_r H^\circ$ ya es conocido, se calcula $\Delta_r S^\circ$ a partir de las entropías molares de productos y reactivos:

$$\begin{aligned} \Delta_r S^\circ &= \Sigma [v_i S^\circ_i]_{\text{productos}} - \Sigma [v_i S^\circ_i]_{\text{reactivos}} \\ &= \left[1 \text{ mol H}_2\text{O} \frac{188,7 \text{ J}}{\text{K} \cdot \text{mol H}_2\text{O}} + 1 \text{ mol CO}_2 \frac{213,6 \text{ J}}{\text{K} \cdot \text{mol CO}_2} + 1 \text{ mol Na}_2\text{CO}_3 \frac{136,0 \text{ J}}{\text{K} \cdot \text{mol Na}_2\text{CO}_3} \right] - \\ &\quad - \left[2 \text{ mol NaHCO}_3 \frac{102,1 \text{ J}}{\text{K} \cdot \text{mol NaHCO}_3} \right] = 334,1 \frac{\text{J}}{\text{K}} \end{aligned}$$

La variación de energía libre de *Gibbs* es:

$$\Delta_r G^\circ = 129,1 \text{ kJ} - 298 \text{ K} \frac{334,1 \text{ J}}{\text{K}} \frac{1 \text{ kJ}}{10^3 \text{ J}} = 29,5 \text{ kJ}$$

Se trata de un **proceso no espontáneo** a 25°C ya que el valor de $\Delta_r G^\circ > 0$. En este tipo de reacciones en las que $\Delta_r H^\circ < 0$ y $\Delta_r S^\circ > 0$, la reacción se hace espontánea a temperaturas altas. Para determinar a partir de qué temperatura ocurre esto es preciso determinar la temperatura de equilibrio ($\Delta_r G = 0$):

$$T = \frac{\Delta_r H^\circ}{\Delta_r S^\circ} \longrightarrow T = \frac{129,1 \text{ kJ}}{334,1 \cdot 10^{-3} \text{ kJ/K}} = 386,4 \text{ K} \rightarrow 113,3^\circ\text{C}$$

La reacción se vuelve espontánea por encima de 113,3°C.

c) A partir del valor de $\Delta_r G^\circ$ se puede obtener el valor de la constante de equilibrio mediante la ecuación:

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K_p$$

Sustituyendo se obtiene el valor de la constante de equilibrio a 25°C:

$$K_p = \exp \left[-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT} \right] \longrightarrow K_p = \exp \left[-\frac{29,5 \text{ kJ}}{(8,314 \cdot 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1}) (25+273) \text{ K}} \right] = 6,7 \cdot 10^{-6}$$

La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

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

$$\Delta v = \Sigma \text{coef. esteq. productos gaseosos} - \Sigma \text{coef. esteq. reactivos gaseosos} = 2 - 0 = 2$$

$$K_c = 6,7 \cdot 10^{-6} [0,082 (25+273)]^{-2} = 1,1 \cdot 10^{-8}$$

d-1) Construyendo la tabla de moles correspondiente al equilibrio:

	NaHCO ₃	Na ₂ CO ₃	CO ₂	H ₂ O
n _{inicial}	n	—	—	—
n _{transformado}	2x	—	—	—
n _{formado}	—	x	x	x
n _{equilibrio}	n - 2x	x	x	x

La expresión de la constante K_p es:

$$K_p = (p_{\text{CO}_2}) (p_{\text{H}_2\text{O}})$$

De acuerdo con la estequiometría de la reacción, las cantidades de CO_2 y H_2O en el equilibrio son iguales:

$$p_{\text{CO}_2} = p_{\text{H}_2\text{O}} = p$$

Sustituyendo en K_p :

$$K_p = p^2 \quad \longrightarrow \quad p = \sqrt{K_p} = \sqrt{6,7 \cdot 10^{-6}} = 2,6 \cdot 10^{-3} \text{ atm}$$

$$p_t = p_{\text{CO}_2} + p_{\text{H}_2\text{O}} = 2p \quad \longrightarrow \quad p_t = 2 (2,6 \cdot 10^{-3} \text{ atm}) = 5,2 \cdot 10^{-3} \text{ atm}$$

d-2) Considerando comportamiento ideal, a partir de la presión del gas se obtiene el número de moles:

$$n_{\text{CO}_2} = \frac{2,6 \cdot 10^{-3} \text{ atm} \cdot 2 \text{ L}}{(0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) (25 + 273) \text{ K}} = 2,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol CO}_2$$

La masa de NaHCO_3 que se descompone es:

$$2,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol CO}_2 \frac{2 \text{ mol NaHCO}_3}{1 \text{ mol CO}_2} \frac{84 \text{ g NaHCO}_3}{1 \text{ mol NaHCO}_3} = 0,036 \text{ g NaHCO}_3$$

La masa de NaHCO_3 que queda sin descomponer en el equilibrio es:

$$100 \text{ g NaHCO}_3 \text{ (inic.)} - 0,036 \text{ g NaHCO}_3 \text{ (transf.)} = 99,964 \text{ g NaHCO}_3 \text{ (equil.)}$$

La masa de Na_2CO_3 que se forma es:

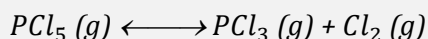
$$2,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol CO}_2 \frac{1 \text{ mol Na}_2\text{CO}_3}{1 \text{ mol CO}_2} \frac{106 \text{ g Na}_2\text{CO}_3}{1 \text{ mol Na}_2\text{CO}_3} = 0,022 \text{ g Na}_2\text{CO}_3$$

La masa total de sólidos (NaHCO_3 y Na_2CO_3) en el equilibrio es:

$$99,964 \text{ g NaHCO}_3 + 0,022 \text{ g Na}_2\text{CO}_3 = 99,986 \text{ g sólidos}$$

(Este problema es el mismo que el propuesto en Navacerrada 1996 pero todo a 25°C , en el problema propuesto en Castilla y León 2010 solo se preguntan los tres primeros apartados, y el cálculo de la constante es similar al propuesto en C. Valenciana 2007).

7.97. El equilibrio:



se establece calentando 10,4 g de PCl_5 a 150°C un recipiente de 1 L de volumen:

a) Calcule el valor de K_c y el porcentaje de disociación del PCl_5 , sabiendo que la presión en el equilibrio es de 1,91 atm.

b) Si la mezcla anterior se comprime hasta un $V = 0,5 \text{ L}$, calcule las concentraciones en el equilibrio.

c) ¿Cuál es la presión en el nuevo equilibrio?

(Dato. Constante $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

(Córdoba 2009)

a) El número de moles iniciales es:

$$n = 10,4 \text{ g PCl}_5 \frac{1 \text{ mol PCl}_5}{208,5 \text{ g PCl}_5} = 0,05 \text{ mol PCl}_5$$

La tabla de moles correspondiente al equilibrio en función del número de moles iniciales y del grado de disociación es:

	PCl ₅	PCl ₃	Cl ₂
n _{inicial}	n	—	—
n _{transformado}	nα	—	—
n _{formado}	—	nα	nα
n _{equilibrio}	n - nα	nα	nα
n _{total}	(n - nα) + nα + nα = n(1 + α)		

La presión en el equilibrio permite calcular el valor de α:

$$(1+\alpha) = \frac{1,91 \text{ atm} \cdot 1 \text{ L}}{0,05 \text{ mol} (0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) (150+273) \text{ K}} \longrightarrow \alpha = 0,101 \rightarrow 10,1\%$$

Teniendo en cuenta que V = 1 L, el valor de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[\text{PCl}_3][\text{Cl}_2]}{[\text{PCl}_5]} = \frac{\left(\frac{n\alpha}{V}\right)\left(\frac{n\alpha}{V}\right)}{\frac{n(1-\alpha)}{V}} = \frac{n\alpha^2}{V(1-\alpha)} \longrightarrow K_c = \frac{0,05 (0,101)^2}{(1-0,101)} = 5,7 \cdot 10^{-4}$$

El número de moles de cada especie en el equilibrio es:

$$n_{\text{Cl}_2} = n_{\text{PCl}_3} = 0,05 \text{ mol} (0,101) = 0,00505 \text{ mol}$$

$$n_{\text{PCl}_5} = 0,05 \text{ mol} (1-0,101) = 0,04495 \text{ mol}$$

b) Si al equilibrio anterior se le reduce el volumen a la mitad, de acuerdo con la ley de Boyle, la presión se hace el doble; y de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el equilibrio se desplaza hacia donde menos moles de gas haya para que descienda la presión, es decir, hacia la formación de PCl₅. La tabla de moles correspondiente al nuevo es:

	PCl ₅	PCl ₃	Cl ₂
n _{inicial}	0,04495	0,00505	0,00505
n _{transformado}	—	x	x
n _{formado}	x	—	—
n _{equilibrio}	0,04495 + x	0,00505 - x	0,00505 - x

Sustituyendo en la expresión de K_c:

$$5,7 \cdot 10^{-4} = \frac{(0,00505-x)(0,00505-x)}{0,5(0,04495+x)} \longrightarrow x = 0,0014 \text{ mol}$$

Las concentraciones al alcanzarse el equilibrio son:

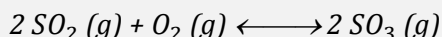
$$[\text{Cl}_2] = [\text{PCl}_3] = \frac{(0,00505-0,0014) \text{ mol}}{0,5 \text{ L}} = 0,0073 \text{ M}$$

$$[\text{PCl}_5] = \frac{(0,04495+0,0014) \text{ mol}}{0,5 \text{ L}} = 0,0927 \text{ M}$$

c) La presión en el nuevo equilibrio es:

$$p = (0,0073+0,0073+0,0927) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} (0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) (150+273) \text{ K} = 3,7 \text{ atm}$$

7.98. Una mezcla de volúmenes iguales de SO_2 y O_2 , medidos a la misma temperatura y presión, se colocó en un reactor de 4 L de capacidad. Cuando a 727°C se establece el equilibrio:



las concentraciones de SO_2 y SO_3 son iguales y la presión del sistema de 114,8 atm.

I. Calcula:

- Número de moles iniciales de cada especie.
- Número de moles de cada especie en el equilibrio.
- El valor de las constantes K_c y K_p a 727°C .

II. En un recipiente de 1 L se introduce 1 mol de SO_3 . Calcula la composición del sistema cuando se alcanza el equilibrio a 727°C . Plantea una ecuación pero no es necesario que la resuelvas.

III. Se dispone de una mezcla de SO_2 , O_2 y SO_3 en equilibrio. Indica el sentido en el que se desplaza el equilibrio cuando:

- Se aumenta la presión.
- Se elimina O_2 del reactor.
- Se introduce SO_3 en el reactor.

(Dato. Constante $R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)

(C. Valenciana 2009)

I. Llamando n al número de moles de iniciales de SO_2 y O_2 , la tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

	SO_2	O_2	SO_3
n_{inicial}	n	n	—
$n_{\text{transformado}}$	$2x$	x	—
n_{formado}	—	—	$2x$
$n_{\text{equilibrio}}$	$n - 2x$	$n - x$	$2x$
n_{total}	$(n - 2x) + (n - x) + 2x = (2n + x)$		

Como en el equilibrio $[\text{SO}_2] = [\text{SO}_3]$:

$$\frac{(n-2x) \text{ mol}}{4 \text{ L}} = \frac{2x \text{ mol}}{4 \text{ L}} \quad \longrightarrow \quad n = 4x$$

Considerando comportamiento ideal de la mezcla, se obtienen los valores de x y n :

$$(2n+x) \text{ mol} = \frac{114,8 \text{ atm} \cdot 1 \text{ L}}{(0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}) (727+273) \text{ K}} \quad \longrightarrow \quad \begin{cases} x = 0,8 \text{ mol} \\ n = 3,2 \text{ mol} \end{cases}$$

a) El número de moles iniciales es:

$$n = 4x = \mathbf{3,2 \text{ moles de SO}_2 \text{ y de O}_2}$$

b) El número de moles en el equilibrio es:

$$(3,2 - 2 \cdot 0,8) = \mathbf{1,6 \text{ moles SO}_2}$$

$$(3,2 - 0,8) = \mathbf{2,4 \text{ moles O}_2}$$

$$2 \cdot 0,8 = \mathbf{1,6 \text{ moles SO}_3}$$

c) El valor de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2 [\text{O}_2]} \quad \text{como} \quad [\text{SO}_2] = [\text{SO}_3] \quad \longrightarrow \quad K_c = \frac{1}{[\text{O}_2]} = \frac{4}{2,4} = \mathbf{1,67}$$

La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

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

$$\Delta v = \Sigma \text{coef. esteq. productos gaseosos} - \Sigma \text{coef. esteq. reactivos gaseosos} = -1$$

$$K_p = 1,67 \cdot [0,082 (273+727)]^{-1} = \mathbf{2,04 \cdot 10^{-2}}$$

II. Para conocer la composición del sistema en equilibrio, la tabla de moles es:

	SO ₂	O ₂	SO ₃
n _{inicial}	—	—	1
n _{transformado}	—	—	2x
n _{formado}	2x	x	—
n _{equilibrio}	2x	x	1 - 2x

Teniendo en cuenta que V = 1 L, de la expresión de la constante K_c se obtiene:

$$1,67 = \frac{(1-2x)^2}{x(2x)^2} \quad \longrightarrow \quad \mathbf{6,68x^3 - 4x^2 - 2x + 1 = 0}$$

III. El principio de *Le Châtelier* dice que:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

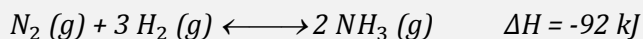
Su aplicación sirve para ver cómo afectará al sistema en equilibrio cada uno de los cambios propuestos.

a) **Si se aumenta la presión** a temperatura constante, de acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, el sistema se desplaza en el sentido en el que baje la presión, para ello debe desplazarse en el sentido en el que disminuya el número de moléculas gaseosas en el equilibrio. Como a la derecha hay menos moléculas de gas, **el sistema se desplaza hacia la formación de SO₃ (g).**

b) **Si se elimina O₂ (g)** del reactor, de acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, el sistema se desplaza en el sentido en el que se reponga el O₂ (g) extraído por lo que **el sistema se desplaza hacia la formación de O₂ y SO₂.**

c) **Si se introduce SO₃ (g)** del reactor, de acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, el sistema se desplaza en el sentido en el que se consuma el SO₃ (g) añadido, por lo que **el sistema se desplaza hacia la formación de O₂ y SO₂.**

7.99. Dado el equilibrio correspondiente a la síntesis del amoníaco:



Justifica si las afirmaciones siguientes son verdaderas o falsas:

a) Cuando aumenta la presión el equilibrio se desplaza hacia la derecha.

b) La expresión de la constante de equilibrio es:

$$K = \frac{[NH_3]^2}{[N_2] [H_2]^3}$$

c) Al aumentar la temperatura la constante de equilibrio permanece invariable y el equilibrio se desplaza hacia la izquierda.

d) Para obtener mayor cantidad de NH₃ (g) en el equilibrio, las condiciones más favorables son: bajas temperaturas y presiones elevadas.

(C. Valenciana 2009)

El principio de *Le Châtelier* dice que:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

Su aplicación sirve para ver cómo afectará al sistema en equilibrio cada uno de los cambios propuestos.

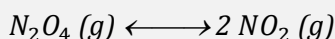
a) **Verdadero.** Si aumenta la presión del reactor a temperatura constante, de acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, el equilibrio se desplaza en el sentido en el que disminuya la presión, es decir, desplazándose en el sentido en el que descienda el número de moléculas gaseosas presentes en el equilibrio, es decir, hacia la **formación de NH₃ (derecha)**.

b) **Verdadero.** De acuerdo con la ley del equilibrio químico, la constante de equilibrio en función de las concentraciones es la relación entre las concentraciones de los productos (derecha) y las concentraciones de los reactivos (izquierda) cada una de ellas elevadas a sus correspondientes coeficientes estequiométricos.

c) **Falso.** Si aumenta la temperatura, de acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, el sistema se desplaza en el sentido en el que descienda la temperatura. Como se trata de un **proceso exotérmico**, el equilibrio se desplaza en el sentido en el que se consuma calor, es decir, hacia la **formación de N₂ y H₂ (izquierda)**. Sin embargo, como las concentraciones de los productos disminuyen y las de los reactivos aumentan, **la constante de equilibrio alcanza otro valor**.

d) **Verdadero.** Tal como se ha visto en los apartado a) y c), respectivamente, **la formación de NH₃ se ve favorecida por el aumento de presión y el descenso de la temperatura**.

7.100. En un matraz se introducen 0,1 mol de N₂O₄ a 25°C. Se produce la disociación que da lugar a la formación de NO₂, y cuando se alcanza el equilibrio:



se observa que la fracción molar del NO₂ es 0,29. Si K_p = 0,142 a 25°C, calcula:

a) Presión total y presiones parciales de los gases en equilibrio.

b) K_c y grado de disociación.

c) Si en el recipiente hubiera una mezcla de 0,5 mol de N₂O₄ y 1,5 mol de NO₂, ¿estaría la mezcla en equilibrio? De no ser así ¿en qué sentido evolucionaría el equilibrio?

(Dato. Constante R = 0,082 atm·L·mol⁻¹·K⁻¹)

(Murcia 2010)

La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

	N ₂ O ₄	NO ₂
n _{inicial}	0,1	—
n _{transformado}	x	—
n _{formado}	—	2x
n _{equilibrio}	0,1 - x	2x
n _{total}	(0,1 - x) + 2x = (0,1 + x)	

Aplicando la ley de Dalton la expresión de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{(p_{\text{NO}_2})^2}{p_{\text{N}_2\text{O}_4}} = \frac{(p \cdot y_{\text{NO}_2})^2}{p \cdot y_{\text{N}_2\text{O}_4}} \longrightarrow K_p = p \frac{(y_{\text{NO}_2})^2}{y_{\text{N}_2\text{O}_4}}$$

Sustituyendo:

$$0,142 = p \frac{(0,29)^2}{0,71} \longrightarrow p = \mathbf{1,2 \text{ atm}}$$

Las presiones parciales de cada gas en el equilibrio son:

$$p_{\text{NO}_2} = 1,2 \text{ atm} (0,29) = \mathbf{0,35 \text{ atm}}$$

$$p_{\text{N}_2\text{O}_4} = 1,2 \text{ atm} (0,71) = \mathbf{0,85 \text{ atm}}$$

b) A partir de la fracción molar se puede obtener el grado de disociación:

$$y_{\text{NO}_2} = \frac{2x}{0,1+x} \longrightarrow 0,29 = \frac{2x}{0,1+x} \longrightarrow x = 0,017 \text{ mol}$$

$$\alpha = \frac{0,017 \text{ mol}}{0,1 \text{ mol}} = 0,17 \rightarrow \mathbf{17\%}$$

La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

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

$$\Delta v = \Sigma \text{ coef. esteq. productos gaseosos} - \Sigma \text{ coef. esteq. reactivos gaseosos} = 1$$

$$K_c = 0,142 [0,082 (25+273)]^{-1} = \mathbf{5,8 \cdot 10^{-3}}$$

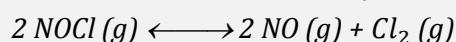
c) Suponiendo un recipiente con un volumen de 1 L, para saber si el sistema se encuentra en equilibrio se calcula el valor del cociente de reacción Q_c y se compara con el valor de K_c :

$$Q_c = \frac{[\text{NO}_2]_0^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]_0} \longrightarrow Q_c = \frac{(1,5)^2}{0,5} = 4,5$$

Como se observa, $Q_c \neq K_c$, por lo tanto, **el sistema no se encuentra en equilibrio**.

Para que el sistema alcance el equilibrio a esta temperatura el valor de Q_c debe hacerse menor hasta igualarse a K_c . Para ello, $[\text{NO}_2]$ debe disminuir y $[\text{N}_2\text{O}_4]$ debe aumentar, por lo tanto, **el sistema se desplaza hacia la formación de N_2O_4** .

7.101. Se añade 1 mol de gas NOCl a un recipiente de 4 L a 25°C . El NOCl se descompone y forma NO y Cl_2 gaseosos. A 25°C , $K_c = 2,0 \cdot 10^{-10}$ para equilibrio:



a) ¿Cuáles son las concentraciones de las especies en equilibrio?

b) Calcula K_p a la misma temperatura.

(Dato. Constante $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

(Canarias 2010)

a) La tabla de concentraciones correspondiente al equilibrio es:

	NOCl	NO	Cl ₂
C _{inicial}	0,25	—	—
C _{transformado}	2x	—	—
C _{formado}	—	2x	x
C _{equilibrio}	0,25 - 2x	2x	x

La expresión de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[\text{NO}]^2 [\text{Cl}_2]}{[\text{NOCl}]^2}$$

Sustituyendo

$$2,0 \cdot 10^{-10} = \frac{x (2x)^2}{(0,25-2x)^2} \longrightarrow x = 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

La concentración de cada especie en el equilibrio es:

$$[\text{NO}] = 2 (1,3 \cdot 10^{-4} \text{ M}) = \mathbf{2,6 \cdot 10^{-4} \text{ M}}$$

$$[\text{Cl}_2] = \mathbf{1,3 \cdot 10^{-4} \text{ M}}$$

$$[\text{NOCl}] = [0,25 - (2 \cdot 1,3 \cdot 10^{-4})] \text{ M} = \mathbf{0,2497 \text{ M}}$$

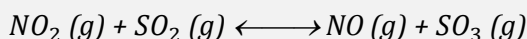
b) La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

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

$$\Delta v = \Sigma \text{ coef. esteq. productos gaseosos} - \Sigma \text{ coef. esteq. reactivos gaseosos} = 1$$

$$K_p = 2,0 \cdot 10^{-10} [0,082 (25+273)] = \mathbf{4,9 \cdot 10^{-9}}$$

7.102. El NO_2 y el SO_2 reaccionan según la ecuación:



Una vez alcanzado el equilibrio, la composición de la mezcla contenida en un recipiente de 1 L de capacidad es 0,6 mol de SO_3 ; 0,4 mol de NO ; 0,1 mol de NO_2 y 0,8 mol de SO_2 . Calcule el valor de K_p en esas condiciones y la cantidad en moles de NO que habría que añadir al recipiente, en las mismas condiciones, para que la cantidad de NO_2 fuera 0,3 mol.

(Córdoba 2010)

La expresión de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[\text{NO}] [\text{SO}_3]}{[\text{NO}_2] [\text{SO}_2]} = \frac{\left(\frac{n_{\text{NO}}}{V}\right) \left(\frac{n_{\text{SO}_3}}{V}\right)}{\left(\frac{n_{\text{NO}_2}}{V}\right) \left(\frac{n_{\text{SO}_2}}{V}\right)} \longrightarrow K_c = \frac{(n_{\text{NO}}) (n_{\text{SO}_3})}{(n_{\text{NO}_2}) (n_{\text{SO}_2})}$$

Sustituyendo en la expresión de la constante K_c :

$$K_c = \frac{(0,6) (0,4)}{(0,1) (0,8)} = 3$$

La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

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

$$\Delta v = \Sigma \text{ coef. esteq. productos gaseosos} - \Sigma \text{ coef. esteq. reactivos gaseosos} = 0$$

$$K_p = K_c = \mathbf{3}$$

La tabla de moles de la nueva situación de equilibrio es:

	NO ₂	SO ₂	NO	SO ₃
n _{inicial}	0,1	0,8	(0,4 + n)	0,6
n _{transformado}	—	—	x	x
n _{formado}	x	x	—	—
n _{equilibrio}	0,1 + x	0,8 + x	(0,4 + n) - x	0,6 - x

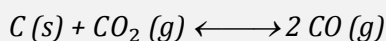
La cantidad de NO₂ en el equilibrio permite conocer el valor de x:

$$(0,1 + x) = 0,3 \quad \longrightarrow \quad x = 0,2 \text{ mol}$$

Sustituyendo en la expresión de K_c se puede calcular el valor de n añadido:

$$3 = \frac{(0,2+n) 0,4}{(0,3) (1,0)} \quad \longrightarrow \quad n = \mathbf{2,05 \text{ mol NO}}$$

7.103. Al poner en contacto 4,4 g de dióxido de carbono con carbono sólido en un recipiente cerrado de 10 L a 850°C se establece el siguiente equilibrio:



El valor de K_c para este equilibrio a 850°C es de 0,153. Calcular:

- El valor de K_p a 850°C.
- La presión total en el equilibrio.
- La presión del monóxido de carbono en el equilibrio.
- La masa de dióxido de carbono en el equilibrio.

(Dato. Constante R = 0,082 atm·L·mol⁻¹·K⁻¹)

(Castilla y León 2010)

a) La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

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

$$\Delta v = \Sigma \text{coef. esteq. productos gaseosos} - \Sigma \text{coef. esteq. reactivos gaseosos} = 1$$

$$K_p = 0,153 [0,082 (850+273)] = \mathbf{14}$$

b-c) El número de moles iniciales es:

$$4,4 \text{ g CO}_2 \frac{1 \text{ mol CO}_2}{44 \text{ g CO}_2} = 0,1 \text{ mol CO}_2$$

La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

	C	CO ₂	CO
n _{inicial}	n	0,1	—
n _{transformado}	x	x	—
n _{formado}	—	—	2x
n _{equilibrio}	n - x	0,1 - x	2x
n _{total}	(0,1 - x) + 2x = (0,1 + x)		

La expresión de la constante K_c es:

$$K_c = \frac{[CO]^2}{[CO_2]} = \frac{\left(\frac{2x}{V}\right)^2}{\frac{(0,1-x)}{V}} \quad \longrightarrow \quad K_c = \frac{4x^2}{V(0,1-x)}$$

Sustituyendo

$$0,153 = \frac{4x^2}{10(0,1-x)} \longrightarrow x = 0,082 \text{ mol}$$

Considerando comportamiento ideal, la presión total y la parcial del CO son:

$$P_{\text{total}} = \frac{(0,1+0,082) \text{ mol} (0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}) (850+273) \text{ K}}{10 \text{ L}} = \mathbf{1,676 \text{ atm}}$$

$$P_{\text{CO}} = \frac{(2\cdot 0,082) \text{ mol} (0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}) (850+273) \text{ K}}{10 \text{ L}} = \mathbf{1,510 \text{ atm}}$$

d) La masa de CO₂ en el equilibrio es:

$$(4,4 \text{ g CO}_2) - 0,082 \text{ mol CO}_2 \frac{44 \text{ g CO}_2}{1 \text{ mol CO}_2} = \mathbf{0,792 \text{ g CO}_2}$$

7.104. Puede obtenerse cloro de acuerdo con la siguiente reacción que tiene lugar en fase gas:



a) Obtenga la expresión de la constante de equilibrio K_p en función de la presión total (p) y de los moles (x) de oxígeno que reaccionan, suponiendo que se mezclan 4 moles de HCl con 1 mol de O₂.

b) Si a 390°C se mezclan 0,080 moles de HCl y 0,100 moles de O₂, se forman 0,0332 moles de Cl₂ a la presión total de 1 atm. Calcule el valor de K_p a esa temperatura y el volumen del recipiente que contiene la mezcla.

(Dato. Constante $R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)

(C. Valenciana 2010)

a) La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

	HCl	O ₂	Cl ₂	H ₂ O
n _{inicial}	4	1	—	—
n _{transformado}	4x	x	—	—
n _{formado}	—	—	2x	2x
n _{equilibrio}	4 - 4x	1 - x	2x	2x
n _{total}	(4 - 4x) + (1 - x) + 2x + 2x = (5 - x)			

El valor de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{(p_{\text{H}_2\text{O}})^2 (p_{\text{Cl}_2})^2}{(p_{\text{HCl}})^4 (p_{\text{O}_2})}$$

De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales:

$$P_{\text{HCl}} = p \cdot y_{\text{HCl}} = p \frac{4(1-x)}{(5-x)}$$

$$P_{\text{O}_2} = p \cdot y_{\text{O}_2} = p \frac{(1-x)}{(5-x)}$$

$$P_{\text{Cl}_2} = P_{\text{H}_2\text{O}} = p \cdot y_{\text{Cl}_2} = p \frac{2x}{(5-x)}$$

La expresión de la constante K_p queda como:

$$K_p = \frac{\left[p \frac{2x}{(5-x)} \right]^2 \left[p \frac{2x}{(5-x)} \right]^2}{\left[p \frac{4(1-x)}{(5-x)} \right]^4 \left[p \frac{(1-x)}{(5-x)} \right]} \longrightarrow K_p = \frac{x^4 (5-x)}{16p (1-x)^5}$$

b) La tabla de moles correspondiente al equilibrio es ahora:

	HCl	O ₂	Cl ₂	H ₂ O
n _{inicial}	0,080	0,100	—	—
n _{transformado}	4x	x	—	—
n _{formado}	—	—	2x	2x
n _{equilibrio}	0,080 - 4x	0,100 - x	2x	2x
n _{total}	(0,080 - 4x) + (0,100 - x) + 2x + 2x = (0,180 - x)			

Conocido el número de moles de Cl₂ en el equilibrio:

$$n_{Cl_2} = 0,0332 = 2x \longrightarrow x = 0,0166 \text{ mol}$$

Las presiones parciales en el equilibrio son:

$$p_{HCl} = 1 \text{ atm} \frac{(0,080 - 4 \cdot 0,0166) \text{ mol}}{(0,180 - 0,0166) \text{ mol}} = 0,083 \text{ atm}$$

$$p_{O_2} = 1 \text{ atm} \frac{(0,100 - 0,0166) \text{ mol}}{(0,180 - 0,0166) \text{ mol}} = 0,510 \text{ atm}$$

$$p_{Cl_2} = 1 \text{ atm} \frac{0,0332 \text{ mol}}{(0,180 - 0,0166) \text{ mol}} = 0,203 \text{ atm}$$

Sustituyendo en la expresión de la constante K_p:

$$K_p = \frac{(0,203)^2 (0,203)^2}{(0,083)^4 (0,510)} = \mathbf{69,6}$$

Considerando comportamiento ideal, el volumen del recipiente es:

$$V = \frac{(0,180 - 0,0166) \text{ mol} (0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) (390 + 273) \text{ K}}{1 \text{ atm}} = \mathbf{8,88 \text{ L}}$$

7.105. La constante de equilibrio de la reacción:



vale 0,671 a 45°C. Calcule la presión total en el equilibrio en un recipiente que se ha llenado con N₂O₄ a 10 atm y a dicha temperatura.

(Dato. Constante R = 0,082 atm·L·mol⁻¹·K⁻¹)

(Canarias 2011)

La tabla de presiones correspondiente al equilibrio es:

	N ₂ O ₄	NO ₂
p _{inicial}	10	—
p _{transformado}	p	—
p _{formado}	—	2p
p _{equilibrio}	10 - p	2p

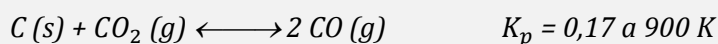
Sustituyendo en la expresión de la constante K_p:

$$K_p = \frac{(p_{\text{NO}_2})^2}{p_{\text{N}_2\text{O}_4}} \longrightarrow 0,671 = \frac{(2p)^2}{(10-p)} \longrightarrow p = 1,21 \text{ atm}$$

La presión total de la mezcla en el equilibrio es:

$$p = p_{\text{NO}_2} + p_{\text{N}_2\text{O}_4} \longrightarrow 1,21 = (10-p) + 2p \longrightarrow p = \mathbf{11,21 \text{ atm}}$$

7.106. Para el equilibrio:



En un recipiente hermético de 100 L se introduce CO_2 a 0,8 atm y 900 K. Si existe carbono en exceso, calcular:

a) Moles de CO en el equilibrio.

a) La presión en el recipiente.

(Dato. Constante $R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)

(Murcia 2011)

a) La tabla de presiones correspondiente al equilibrio es:

	CO_2	CO
n_{inicial}	0,8	—
$n_{\text{transformado}}$	p	—
n_{formado}	—	2p
$n_{\text{equilibrio}}$	0,8 - p	2p

La expresión de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{(p_{\text{CO}})^2}{p_{\text{CO}_2}}$$

Sustituyendo los valores dados se obtiene el valor de presión parcial del CO:

$$0,17 = \frac{(2p)^2}{(0,8-p)} \longrightarrow p = 0,164 \text{ atm}$$

La presión parcial del CO es:

$$p_{\text{CO}} = 2 (0,164 \text{ atm}) = 0,328 \text{ atm}$$

Considerando comportamiento ideal, el número de moles es:

$$n_{\text{CO}} = \frac{0,328 \text{ atm} \cdot 100 \text{ L}}{(0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}) 900 \text{ K}} = \mathbf{0,44 \text{ mol CO}}$$

b) La presión parcial del CO_2 es:

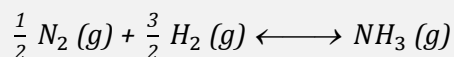
$$p_{\text{CO}_2} = (0,8 - 0,164) \text{ atm} = 0,636 \text{ atm}$$

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

$$p_t = p_{\text{CO}} + p_{\text{CO}_2} \longrightarrow p_t = (0,636 + 0,328) \text{ atm} = \mathbf{0,964 \text{ atm}}$$

7.107. El amoníaco es una sustancia muy importante en la sociedad actual al ser imprescindible en la obtención de tintes, plásticos, fertilizantes, ácido nítrico, productos de limpieza, como gas criogénico, explosivos y fibras sintéticas entre otros productos. Su síntesis fue realizada por F. Haber en 1908, mientras que K. Bosch desarrolló la planta industrial necesaria para ello en 1913.

El proceso que tiene lugar es un equilibrio en fase gaseosa:



Algunos datos termodinámicos de las especies implicadas se recogen en la siguiente tabla:

Tabla 1

Sustancia	$\Delta_f H^\circ$ (kJ·mol ⁻¹)	S° (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)
H ₂ (g)	0	+131
N ₂ (g)	0	+192
NH ₃ (g)	-46	+193

F. Haber obtuvo el premio Nobel de Química del año 1918 por su descubrimiento y, en el discurso de recepción del premio, dio los siguientes datos referentes al equilibrio citado más arriba:

Tabla 2

T (°C)	K _p	K _c	Fracción molar de NH ₃ en el equilibrio			
			1 atm	30 atm	100 atm	200 atm
200	0,66	26	0,15	0,68	0,81	0,86
400	0,014	0,76	4,4·10 ⁻³	0,11	0,25	0,36
600	1,5·10 ⁻³	0,11	4,9·10 ⁻⁴	0,014	0,045	0,083
800	3,6·10 ⁻⁴	0,032	1,2·10 ⁻⁴	3,5·10 ⁻³	0,012	0,022
1000	1,4·10 ⁻⁴	0,014	4,4·10 ⁻⁵	1,3·10 ⁻³	4,4·10 ⁻³	8,7·10 ⁻³

El proceso tiene lugar introduciendo nitrógeno e hidrógeno (obtenidos previamente) en proporción estequiométrica en el reactor en unas condiciones de 450°C y entre 200 y 700 atm de presión, usando un catalizador. En las condiciones indicadas la conversión en un solo paso (ver tabla 2) es muy baja por lo que los gases que salen del reactor se enfrían condensando y eliminando el amoníaco formado y reintroduciendo el nitrógeno e hidrógeno no combinados de nuevo en el reactor.

Las condiciones de presión y temperatura vienen fijadas por criterios no sólo termodinámicos sino también cinéticos; el catalizador es hierro preparado especialmente de modo que tenga una gran superficie.

a) A partir de los datos termodinámicos de la tabla 1 y suponiendo, en primera aproximación, que las magnitudes termodinámicas no varían con la temperatura, determinar el intervalo de temperaturas en el que el proceso directo de formación del amoníaco será espontáneo.

b) Representar y etiquetar el diagrama energético del proceso tanto si ocurriese en fase gaseosa y ausencia del catalizador como en presencia del mismo comentando las diferencias entre ambos casos.

c) Justificar, con detalle, la variación observada de los valores de la fracción molar de amoníaco en el equilibrio (tabla 2), en función de la temperatura y presión.

d) Justificar la influencia que tiene el catalizador y la eliminación del amoníaco formado sobre el rendimiento en la producción de amoníaco

e) En una experiencia de laboratorio se introdujeron un mol de nitrógeno y tres moles de hidrógeno en un recipiente de 0,58 L de capacidad a una temperatura de 300°C y 200 atm de presión. Analizada la muestra en el equilibrio, se encontró que la fracción molar de amoníaco es 0,628. ¿Cuál es el valor de la constante de equilibrio en esas condiciones?

(Asturias 2011)

a) Para determinar la espontaneidad de la reacción es necesario calcular el valor de $\Delta_r G^\circ$. La variación de energía libre de *Gibbs* se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \cdot \Delta_r S^\circ$$

La variación de entalpía puede calcularse a partir de las entalpías de formación de productos y reactivos.

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ &= \Sigma [v_i H^\circ_{i, \text{productos}}] - \Sigma [v_i H^\circ_{i, \text{reactivos}}] = \\ &= \left[1 \text{ mol NH}_3 \frac{-46 \text{ kJ}}{\text{mol NH}_3} \right] - \left[\frac{1}{2} \text{ mol N}_2 \frac{0 \text{ kJ}}{\text{mol N}_2} + \frac{3}{2} \text{ mol H}_2 \frac{0 \text{ kJ}}{\text{mol H}_2} \right] = -46 \text{ kJ} \end{aligned}$$

El valor de $\Delta_r S^\circ$ se calcula a partir de las entropías molares de productos y reactivos:

$$\begin{aligned} \Delta_r S^\circ &= \Sigma [v_i S^\circ_{i, \text{productos}}] - \Sigma [v_i S^\circ_{i, \text{reactivos}}] \\ &= \left[1 \text{ mol NH}_3 \frac{193 \text{ J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \right] - \left[\frac{1}{2} \text{ mol N}_2 \frac{192 \text{ J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} + \frac{3}{2} \text{ mol H}_2 \frac{131 \text{ J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \right] = -99,5 \frac{\text{J}}{\text{K}} \end{aligned}$$

Sustituyendo en la expresión de la energía libre de *Gibbs*:

$$T = \frac{-46 \text{ kJ}}{-99,5 \text{ J/K}} \frac{10^3 \text{ J}}{1 \text{ kJ}} = \mathbf{462 \text{ K}}$$

Se trata de un **proceso espontáneo para $T < 462 \text{ K}$** , ya que para temperaturas superiores el valor de $\Delta_r G^\circ > 0$.

b) En la figura 1 se muestra el diagrama energético para las reacciones catalizada y no catalizada.

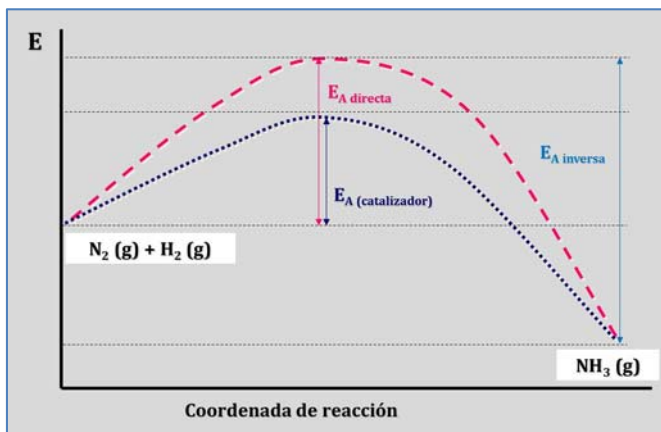


Figura 1

Como se puede observar, reacción no catalizada posee una energía de activación mayor que la de la reacción catalizada.

La presencia del catalizador produce una disminución de la energía de activación de las reacciones directa e inversa. Este hecho hace que el equilibrio se alcance en menos tiempo

c) En las siguientes gráficas se representa la fracción molar de NH_3 en el equilibrio frente a la temperatura a diferentes presiones y frente a la presión a diferentes temperaturas, respectivamente.

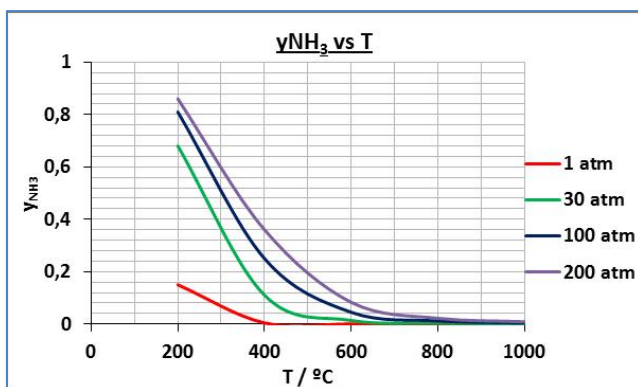


Figura 2

Como se observa en la gráfica que se muestra en la figura 2, a presión constante, un aumento de la temperatura produce un descenso de la cantidad de NH_3 producido.

Esto es consistente con el hecho de que se trata de un proceso exotérmico, que se ve favorecido por las bajas temperaturas.

Como se observa en la gráfica que se muestra en la figura 3, a temperatura constante, un aumento de la presión produce un incremento de la cantidad de NH_3 producido.

Esto es consistente con el hecho de que se trata de un proceso en el que existen más moles de gas en los reactivos que en los productos.

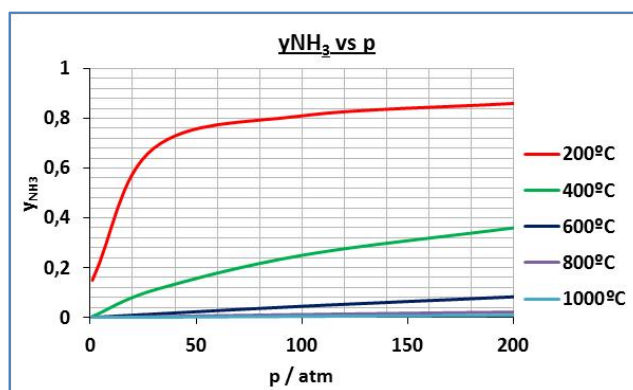


Figura 3

d) El principio de *Le Châtelier* dice que:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

Su aplicación sirve para ver cómo afectará al sistema en equilibrio cada uno de los cambios propuestos.

▪ La **adición de un catalizador** disminuye por igual las energías de activación de las reacciones directa e inversa con lo que se consigue que la reacción sea más rápida **sin alterar para nada el equilibrio**, por lo que **la cantidad de NH_3 formado permanece constante**.

▪ **Si se elimina NH_3 (g)** del reactor, de acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, el sistema se desplaza en el sentido en el que se reponga el NH_3 (g) extraído por lo que **el sistema se desplaza hacia la formación de NH_3** , por lo que **aumenta el rendimiento del proceso**.

e) La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

	N_2	H_2	NH_3
n_{inicial}	1	3	—
$n_{\text{transformado}}$	$\frac{1}{2}x$	$1\frac{1}{2}x$	—
n_{formado}	—	—	x
$n_{\text{equilibrio}}$	$1 - \frac{1}{2}x$	$3 - 1\frac{1}{2}x$	x
n_{total}	$(1 - \frac{1}{2}x) + (3 - 1\frac{1}{2}x) + x = (4 - x)$		

A partir de la fracción molar de NH_3 en el equilibrio se obtiene el valor de x:

$$\frac{x}{(4-x)} = 0,628 \quad \longrightarrow \quad x = 1,543 \text{ mol}$$

La expresión de la constante K_c :

$$K_c = \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{N}_2]^{0,5} [\text{H}_2]^{1,5}}$$

Las concentraciones en el equilibrio son:

$$\left. \begin{aligned} [\text{N}_2] &= \frac{(1-\frac{1}{2}x)}{V} = \frac{0,229 \text{ mol}}{0,58 \text{ L}} = 0,394 \text{ M} \\ [\text{H}_2] &= \frac{(3-1\frac{1}{2}x)}{V} = \frac{0,686 \text{ mol}}{0,58 \text{ L}} = 1,182 \text{ M} \\ [\text{NH}_3] &= \frac{x}{V} = \frac{1,543 \text{ mol}}{0,58 \text{ L}} = 2,660 \text{ M} \end{aligned} \right\} \longrightarrow K_c = \frac{(2,660)}{(0,394)^{0,5} (1,182)^{1,5}} = 3,3$$

Valor que no discrepa con los que se muestran en la tabla 2.

7.108. Se introduce pentacloruro de fósforo (PCl_5) en un recipiente donde se ha hecho el vacío y, cuando se calienta a 500 K y una atmósfera de presión total, se descompone parcialmente en tricloruro de fósforo y cloro. La mezcla en equilibrio de los tres gases tiene una densidad de 2,83 g/L. Calcula, en estas condiciones, K_p , K_c y el grado de disociación del pentacloruro de fósforo.

Si a 500K se introducen en un recipiente de 1 L:

- 0,1 moles de PCl_5 , 0,1 moles de PCl_3 y 0,1 moles de Cl_2
- 0,1 moles de PCl_5 y 0,1 moles de PCl_3
- 0,1 moles de PCl_5 y 0,1 moles de Cl_2
- 0,1 moles de PCl_3 y 0,1 moles de Cl_2

Calcula, en cada caso, la composición de la mezcla en equilibrio.

(Dato. Constante $R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)

(C. Valenciana 2011)

La tabla de moles correspondiente al equilibrio en función del número de moles iniciales y del grado de disociación es:

	PCl_5	PCl_3	Cl_2
n_{inicial}	n	—	—
$n_{\text{transformado}}$	$n\alpha$	—	—
n_{formado}	—	$n\alpha$	$n\alpha$
$n_{\text{equilibrio}}$	$n - n\alpha$	$n\alpha$	$n\alpha$
n_{total}	$(n - n\alpha) + n\alpha + n\alpha = n(1 + \alpha)$		

Considerando comportamiento ideal, la ecuación de estado de los gases se puede escribir como:

$$pV = n(1+\alpha)RT \quad \longrightarrow \quad pV = \frac{m}{M}(1+\alpha)RT \quad \longrightarrow \quad pM = \rho(1+\alpha)RT$$

El valor del grado de disociación es:

$$\alpha = \frac{1 \text{ atm} (208,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1})}{(2,83 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}) (0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}) 500 \text{ K}} - 1 = 0,80 \quad \longrightarrow \quad \alpha = 80\%$$

La expresión de la constante K_p es:

$$K_p = \frac{(p_{\text{PCl}_3}) (p_{\text{Cl}_2})}{(p_{\text{PCl}_5})}$$

De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales la expresión de K_p queda como:

$$K_p = \frac{(p \cdot y_{\text{PCl}_3}) (p \cdot y_{\text{Cl}_2})}{(p \cdot y_{\text{PCl}_5})} = p \frac{\frac{n\alpha}{n(1+\alpha)} \frac{n\alpha}{n(1+\alpha)}}{\frac{n(1-\alpha)}{n(1+\alpha)}} \longrightarrow K_p = p \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2}$$

Sustituyendo en la expresión de la constante K_p :

$$K_p = 1 \frac{(0,8)^2}{1-(0,8)^2} = \mathbf{1,8}$$

La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

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

$$\Delta v = \Sigma \text{coef. esteq. productos gas} - \Sigma \text{coef. esteq. reactivos gas} = 2 - 1 = 1$$

$$K_c = 1,8 [0,082 \text{ 500}]^{-1} = \mathbf{0,043}$$

a) Si inicialmente hay 0,1 moles de cada componente es preciso calcular el cociente de reacción para ver en qué sentido se desplaza el equilibrio:

El cociente de reacción es:

$$Q_c = \frac{[\text{PCl}_3]_0 [\text{Cl}_2]_0}{[\text{PCl}_5]_0} \longrightarrow Q_c = \frac{0,1 \cdot 0,1}{0,1} = 0,1$$

Como $Q_c > K_c$, para que el sistema alcance el equilibrio Q_c debe hacerse menor por lo el sistema debe desplazarse hacia la formación PCl_5 .

La tabla de moles correspondiente al nuevo equilibrio es:

	PCl_5	PCl_3	Cl_2
n _{inicial}	0,1	0,1	0,1
n _{transformado}	—	x	x
n _{formado}	x	—	—
n _{equilibrio}	0,1 + x	0,1 - x	0,1 - x

Sustituyendo en la expresión de la constante K_c y teniendo en cuenta que $V = 1 \text{ L}$:

$$0,043 = \frac{(0,1-x) (0,1-x)}{(0,1+x)} \longrightarrow x = 0,0263 \text{ mol}$$

La composición de la mezcla en equilibrio es:

$$[\text{PCl}_3] = [\text{Cl}_2] = \frac{(0,1-0,0263) \text{ mol}}{1 \text{ L}} = \mathbf{0,0737 \text{ M}}$$

$$[\text{PCl}_5] = \frac{(0,1+0,0263) \text{ mol}}{1 \text{ L}} = \mathbf{0,1263 \text{ M}}$$

b) Si inicialmente hay 0,1 moles de PCl_5 y 0,1 moles de PCl_3 el equilibrio se desplaza hacia la formación de Cl_2 .

La tabla de moles correspondiente al nuevo equilibrio es:

	PCl ₅	PCl ₃	Cl ₂
n _{inicial}	0,1	0,1	—
n _{transformado}	x	x	x
n _{formado}	—	—	—
n _{equilibrio}	0,1 - x	0,1 + x	x

Sustituyendo en la expresión de la constante K_c y teniendo en cuenta que V = 1 L:

$$0,043 = \frac{x(0,1+x)}{(0,1-x)} \longrightarrow x = 0,0255 \text{ mol}$$

La composición de la mezcla en equilibrio es:

$$[\text{PCl}_3] = \frac{(0,1+0,0255) \text{ mol}}{1 \text{ L}} = \mathbf{0,1255 \text{ M}}$$

$$[\text{Cl}_2] = \frac{0,0255 \text{ mol}}{1 \text{ L}} = \mathbf{0,0255 \text{ M}}$$

$$[\text{PCl}_5] = \frac{(0,1-0,0255) \text{ mol}}{1 \text{ L}} = \mathbf{0,0745 \text{ M}}$$

c) Si inicialmente hay 0,1 moles de PCl₅ y 0,1 moles de Cl₂ el equilibrio se desplaza hacia la formación de PCl₃. Este apartado es idéntico al anterior y con el mismo resultado para x.

d) Si inicialmente hay 0,1 moles de PCl₃ y 0,1 moles de Cl₂ el equilibrio se desplaza hacia la formación de PCl₅.

La tabla de moles correspondiente al nuevo equilibrio es:

	PCl ₅	PCl ₃	Cl ₂
n _{inicial}	—	0,1	0,1
n _{transformado}	—	—	—
n _{formado}	x	x	x
n _{equilibrio}	x	0,1 - x	0,1 - x

Sustituyendo en la expresión de la constante K_c y teniendo en cuenta que V = 1 L:

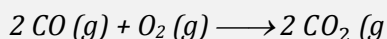
$$0,043 = \frac{(0,1-x)(0,1-x)}{x} \longrightarrow x = 0,0525 \text{ mol}$$

La composición de la mezcla en equilibrio es:

$$[\text{PCl}_3] = [\text{Cl}_2] = \frac{(0,1-0,0525) \text{ mol}}{1 \text{ L}} = \mathbf{0,0475 \text{ M}}$$

$$[\text{PCl}_5] = \frac{0,0525 \text{ mol}}{1 \text{ L}} = \mathbf{0,0525 \text{ M}}$$

7.109. En la reacción:



¿Cómo afecta al equilibrio un aumento, a presión y temperatura constantes, de la cantidad de CO_2 ? ¿Y un aumento a temperatura constante de la presión total?

- En los dos casos se produce un desplazamiento del equilibrio hacia la derecha.
- Un aumento de la cantidad de CO_2 desplaza al equilibrio hacia la derecha, mientras que un aumento de la presión total lo desplaza hacia la izquierda.
- Un aumento de la cantidad de CO_2 desplaza al equilibrio hacia la izquierda, mientras que un aumento de la presión total lo desplaza hacia la derecha.

(C. Valenciana 2011)

El principio de *Le Châtelier* dice que:

“cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada”.

- **Si se aumenta la cantidad de CO_2** a p y T ctes., de acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, el sistema evoluciona en el sentido en el que se consuma la sustancia añadida. El sistema se desplaza hacia **la formación de CO**.
- **Si se aumenta la presión** total a T cte, de acuerdo con el principio de *Le Châtelier*, el sistema evoluciona en el sentido en el que baje la presión del sistema. Para que ésta baje, es preciso que disminuya el número de moléculas de gas presentes en el equilibrio. El sistema se desplaza hacia **la formación de CO_2** , ya que así pasa de 3 moléculas de gas (CO y O_2) a 1 molécula de gas (CO_2).

7.110. ¿Cuándo coinciden los valores de las constantes de equilibrio K_c y K_p ?

- Nunca.
- Cuando hay los mismos moles totales de reactivos que de productos.
- Cuando hay los mismos moles de reactivos gaseosos que de productos gaseosos.

(C. Valenciana 2011)

La relación entre las constantes K_c y K_p viene dada por la expresión:

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

$$\Delta v = \Sigma \text{coef. esteq. productos gas} - \Sigma \text{coef. esteq. reactivos gas}$$

Si el valor de $\Delta v = 0$, entonces se cumple que $K_c = K_p$.

La respuesta correcta es la c.