

12. Para la reacción : $2\text{HI}_{(g)} \rightleftharpoons \text{H}_{2(g)} + \text{I}_{2(g)}$, $K_c = 0,020$ a 448°C . Se calienta 1 mol de HI en una cámara vacía de 30 L hasta 448°C , calcular las concentraciones de todas las especies en el equilibrio.

Solución:

• **Método 1 :**

Se comienza a llenar la tabla, realizando previamente el siguiente análisis:

- » La concentración molar inicial de HI es: $[\text{HI}] = 1/30 = 0,033 \text{ mol/L}$.
- » Al inicio de la reacción sólo hay HI, por lo tanto algo de éste debe descomponerse para dar lugar a la formación de productos.
- » Igual que en el problema anterior, se desconoce cuanto HI se descompone, entonces esta cantidad se expresa como X mol/L.
- » Los productos formados también se expresan en función de X, tomando en cuenta que la ecuación indica que cuando reaccionan 2 moles de HI se forma 1 mol de cada producto, entonces para X mol/L de HI que reacciona se forman X/2 mol/L de H_2 y X/2 mol/L de I_2 .

| | | | | | |
|--------------------------|--------------------|----------------------|-------------------|---|-------------------|
| | $2\text{HI}_{(g)}$ | \rightleftharpoons | $\text{H}_{2(g)}$ | + | $\text{I}_{2(g)}$ |
| concentración inicial | 0,033 | | 0 | | 0 |
| cantidad que reacciona | X | | | | |
| cantidad que se forma | | | X/2 | | X/2 |
| concentración equilibrio | 0,033-X | | X/2 | | X/2 |

Reemplazando estas cantidades en la expresión de equilibrio se obtiene:

$$K_c = \frac{[\text{H}_2][\text{I}_2]}{[\text{HI}]^2}$$

$$0,020 = \frac{\left(\frac{X}{2}\right)\left(\frac{X}{2}\right)}{(0,033 - X)^2} = \frac{\left(\frac{X}{2}\right)^2}{(0,033 - X)^2}$$

sacando raíz cuadrada, queda

$$0,141(0,033 - X) = \frac{X}{2}$$

$$X = 0,0073$$

Una vez obtenido el valor de X se procede a calcular las concentraciones de equilibrio de todas las especies:

$$[\text{HI}] = 0,033 - X = 0,033 - 0,0073 = 0,026 \text{ mol/L}$$

$$[\text{H}_2] = [\text{I}_2] = \frac{X}{2} = \frac{0,0073}{2} = 0,0036 \text{ mol/L}$$

• **Método 2:**

Una alternativa para el método recién descrito consiste en asignar X a todas las cantidades desconocidas, anteponiendo un coeficiente igual al correspondiente a la ecuación estequiométrica. Este procedimiento permite mantener la relación que existe entre las incógnitas sin un análisis muy complicado.

| | | | |
|--------------------------|---|---|---|
| | $2\text{HI}_{(g)} \rightleftharpoons \text{H}_{2(g)} + \text{I}_{2(g)}$ | | |
| concentración inicial | 0,033 | 0 | 0 |
| cantidad que reacciona | 2X | | |
| cantidad que se forma | | X | X |
| concentración equilibrio | 0,033-2X | X | X |

Con este razonamiento se está definiendo como X a los moles de cada producto formado, a diferencia del método anterior en que X representaban los moles de HI que reaccionan.. En todo caso, con cualquiera de los dos métodos se mantiene la relación estequiométrica 2:1:1 entre los moles de reactante y productos.

Reemplazando los valores de concentración en equilibrio de todas las especies en la ecuación de K_c , se tiene:

$$0,020 = \frac{X^2}{(0,033 - 2X)^2}$$

sacando raíz cuadrada y desarrollando

$$0,141(0,033 - 2X) = X$$

$$0,00465 - 0,282 X = X$$

$$X = 0,0036$$

Al sustituir este valor en las expresiones de equilibrio de cada especie resulta:

$$[\text{HI}] = 0,033 - 2X = 0,033 - 2(0,0036) = 0,026 \text{ mol / L}$$

$$[\text{H}_2] = [\text{I}_2] = X = 0,0036 \text{ mol / L}$$

Como se puede ver, las concentraciones de equilibrio resultaron igual que con el método anterior. Si se mantiene la proporción entre las incógnitas se llega a resultados iguales, aunque *el valor de X calculado sea diferente*, dependiendo del coeficiente que se anteponga a las X.

Para mayor facilidad y rapidez, en los futuros problemas se usarán los coeficientes estequiométricos en las incógnitas para asegurar la proporción entre las cantidades de reactantes y productos.

13. Para el equilibrio $2 \text{NO}_{(g)} + \text{Br}_{2(g)} \rightleftharpoons 2 \text{NOBr}_{(g)}$, $K_c = 0,36$ a una cierta temperatura. Determine las concentraciones de todas las especies en el equilibrio, si se introduce 1 mol de NO y 0,8 mol de Br_2 en un recipiente de 2 L, se cierra y se calienta hasta que alcance el equilibrio a dicha temperatura

Solución:

Se calcula primero las concentraciones molares de cada uno de los reactantes:

$$[\text{NO}] = \frac{1 \text{ mol}}{2 \text{ L}} = 0,5 \text{ mol/L}$$

$$[\text{Br}_2] = \frac{0,8 \text{ mol}}{2 \text{ L}} = 0,4 \text{ mol/L}$$

| | | | | | | |
|-----------------------------|---------------------|---|--------------------|----------------------|-----------------------|----|
| | $2 \text{NO}_{(g)}$ | + | $\text{Br}_{2(g)}$ | \rightleftharpoons | $2 \text{NOBr}_{(g)}$ | |
| concentraciones iniciales | 0,5 | | 0,4 | | | 0 |
| cantidad que reacciona | 2X | | X | | | |
| cantidad que se forma | | | | | | 2X |
| concentración de equilibrio | (0,5 - 2X) | | (0,4 - X) | | | 2X |

Reemplazando estos valores en la expresión de equilibrio de la reacción:

$$K_c = \frac{[\text{NOBr}]^2}{[\text{NO}]^2 [\text{Br}_2]}$$

$$0,36 = \frac{(2X)^2}{(0,5 - 2X)^2 (0,4 - X)}$$

que desarrollada quedará:

$$1,44 X^3 + 2,7 X^2 + 0,38 X = 0,036$$

Resolviendo por el método del tanteo, que consiste en darse un valor para X, sustituir ese valor en la ecuación, resolver y comparar el resultado obtenido con el de la ecuación:

$$\begin{array}{l} 1,44 X^3 + 2,7 X^2 + 0,38 X = 0,036 \\ \text{para } X = 0,05 \qquad \qquad \qquad = 0,0258 \\ X = 0,07 \qquad \qquad \qquad = 0,0402 \\ X = 0,065 \qquad \qquad \qquad = 0,0356 \approx 0,036 \end{array}$$

Se debe hacer notar que el método del tanteo será más fácil si se analizan los resultados que se van obteniendo para los valores de X asumidos:

- » Primero, se puede deducir rápidamente que X no puede ser igual o superior a 0,25, ya que con este valor la concentración de NO en el equilibrio daría 0. Además como $K = 0,36$, se puede suponer que la cantidad de reactante que se transforma en producto no debe ser muy grande. Bajo estas consideraciones se asume el valor $X = 0,05$ como valor inicial. Es importante hacer un análisis previo, que permita asumir un buen valor de partida, con el fin de disminuir el tiempo requerido para encontrar el valor de X.
- » El resultado obtenido reemplazando $X = 0,05$ indica que el valor buscado no está muy lejos, ya que 0,0258 es bastante cercano a 0,036. Como el valor nos dio un poco menor que el buscado, se puede deducir que el valor verdadero de X es mayor que 0,05. No es recomendable, sin embargo, intentar encontrar el valor de X aumentando en incrementos pequeños porque puede resultar un procedimiento muy largo.

Es preferible aumentar el valor a $X = 0,07$ con el cual se obtiene un resultado de 0,0402, que resulta ligeramente mayor que 0,036 y permite estrechar el rango. Ahora, con estos dos cálculos se puede observar que X debe ser un valor entre 0,05 y 0,07. Es difícil obtener una buena aproximación de inmediato, si no se tiene práctica en la utilización de este método, pero de todas maneras permite acercarse más rápido al valor correcto.

- » Si se observa el resultado de los dos cálculos iniciales, se puede notar que el valor de X debe estar más cerca de 0,07 que de 0,05, porque 0,0402 es más próximo a 0,036 que 0,0258. Esta observación es importante para escoger el siguiente valor de X, por lo tanto la siguiente cifra a reemplazar es 0,065.

- » Con $X = 0,065$ no da exactamente 0,036 sino un valor ligeramente inferior. Se puede intentar acercarse en forma más exacta al valor, pero habría resultado un número con tres cifras significativas, en circunstancias que a través del problema se ha utilizado sólo 2 cifras significativas, por lo tanto no tiene sentido seguir acotando el valor de X . El valor de X es entonces 0,065.

Este valor de X se reemplaza en las expresiones de las concentraciones de equilibrio de las tres especies del sistema:

$$[\text{NO}] = 0,5 - 2X = 0,5 - 2(0,065) = 0,37 \text{ mol/L}$$

$$[\text{Br}_2] = 0,4 - X = 0,4 - 0,065 = 0,34 \text{ mol/L}$$

$$[\text{NOBr}] = 2X = 2(0,065) = 0,13 \text{ mol/L}$$

- 14.** Para la reacción : $\text{N}_{2(\text{g})} + 3 \text{H}_{2(\text{g})} \rightleftharpoons 2 \text{NH}_{3(\text{g})}$, $K_c = 0,0816$ a 1.000°C . En un recipiente cerrado se tiene una mezcla en equilibrio de los tres gases a esa temperatura . Se sabe que la concentración de nitrógeno y amoníaco en el equilibrio son $0,264 \text{ mol/L}$ y $0,0185 \text{ mol/L}$, respectivamente. Calcular la concentración de H_2 en el recipiente.

Solución:

Hay que recordar que en la expresión de equilibrio las concentraciones de equilibrio de cada especie se elevan a un exponente igual al coeficiente estequiométrico, por lo tanto si se conocen las concentraciones de equilibrio, entonces sólo se reemplazan:

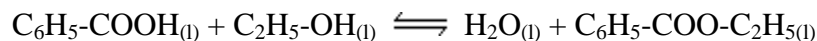
$$K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3}$$

$$0,0816 = \frac{(0,0185)^2}{(0,264)(X)^3} = \frac{3,42 \times 10^{-4}}{0,264 X^3}$$

de donde $X = 0,251$

En este ejemplo, aunque el coeficiente del hidrógeno en la ecuación es 3, la incógnita es simplemente X porque es la única cantidad desconocida. Los coeficientes estequiométricos se utilizan en las incógnitas sólo cuando existen dos o más cantidades desconocidas y éstas están relacionadas entre sí.

15. Mezclando a cierta temperatura 1 mol de ácido benzoico y 1 mol de etanol, se obtiene 0,5 moles de agua, de acuerdo a la reacción:



Calcular (a) el valor de K_c ; (b) la composición de la mezcla resultante, a la misma temperatura, si se mezclan 6 moles de ácido con 4 moles de etanol.

Solución:

- (a) No se conoce el volumen del recipiente de reacción, pero como el número de moles de productos y de reactantes es igual, se puede trabajar directamente con los moles, tal como se explicó en el problema 9.

Al igual que en ejemplos anteriores, se ingresan los datos del problema a una tabla:

| | | | | |
|------------------------|---|---|-----|---|
| | $\text{C}_6\text{H}_5\text{-COOH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{-OH} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{C}_6\text{H}_5\text{-COO-C}_2\text{H}_5$ | | | |
| n_i | 1 | 1 | 0 | 0 |
| $n_{\text{reacciona}}$ | | | | |
| n_{formados} | | | | |
| n_{eq} | | | 0,5 | |

En esta tabla se puede ver que en el equilibrio hay 0,5 mol de H_2O . Como inicialmente no existía H_2O , entonces se deduce que los moles formados de H_2O son 0,5 mol y por lo tanto los moles que reaccionan tanto de ácido benzoico como de etanol es 0,5 ya que la relación estequiométrica entre reactantes y productos es 1:1:1:1.

Por esta misma razón se deduce que la cantidad de benzoato de etilo formada debe ser 0,5 mol, quedando todas las especies en el equilibrio con una cantidad igual a 0,5 moles.

| | | | | |
|------------------------|---|-----|-----|-----|
| | $\text{C}_6\text{H}_5\text{-COOH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{-OH} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{C}_6\text{H}_5\text{-COO-C}_2\text{H}_5$ | | | |
| n_i | 1 | 1 | 0 | 0 |
| $n_{\text{reacciona}}$ | 0,5 | 0,5 | | |
| n_{formados} | | | 0,5 | 0,5 |
| n_{eq} | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 |

y por lo tanto

$$K_c = \frac{[\text{H}_2\text{O}][\text{C}_6\text{H}_5\text{-COO-C}_2\text{H}_5]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{-COOH}][\text{C}_2\text{H}_5\text{-OH}]}$$

$$K_c = \frac{(0,5)(0,5)}{(0,5)(0,5)} = 1$$

(b) Para resolver esta pregunta, se utiliza el valor de K_c recién determinado y se ingresa en la tabla las cantidades que nos indica el problema:

| | | | | |
|-----------------|---|-------|---|---|
| | $C_6H_5-COOH + C_2H_5-OH \rightleftharpoons H_2O + C_6H_5-COO-C_2H_5$ | | | |
| n_i | 6 | 4 | 0 | 0 |
| $n_{reacciona}$ | X | X | | |
| $n_{formados}$ | | | X | X |
| n_{eq} | 6 - X | 4 - X | X | X |

reemplazando estos valores en la expresión de equilibrio:

$$K_c = \frac{[H_2O][C_6H_5-COO-C_2H_5]}{[C_6H_5-COOH][C_2H_5-OH]}$$

$$1 = \frac{(X)(X)}{(6-X)(4-X)} = \frac{X^2}{X^2 - 10X + 24}$$

$$X^2 - 10X + 24 = X^2$$

$$X = \frac{24}{10} = 2,4$$

Sabiendo el valor de X, se reemplaza para obtener las cantidades de cada especie en el equilibrio:

$$[H_2O] = [C_6H_5-COO-C_2H_5] = X = 2,4 \text{ moles}$$

$$[C_6H_5-COOH] = 6 - X = 6 - 2,4 = 3,6 \text{ moles}$$

$$[C_2H_5-OH] = 4 - X = 4 - 2,4 = 1,6 \text{ moles}$$

16. A 300°C el valor de K_c para la reacción $\text{PCl}_{5(g)} \rightleftharpoons \text{PCl}_{3(g)} + \text{Cl}_{2(g)}$ es 0,56. En un recipiente de 10 L hay una mezcla formada por 0,9 moles de Cl_2 , 1,8 moles de PCl_3 y 0,24 moles de PCl_5 . Determinar:

- ¿está dicha mezcla en equilibrio ?
- si no lo está, ¿en qué sentido evolucionará el sistema?

Solución:

- (a) En este ejemplo se saben las cantidades de cada una de las especies que conforman el sistema. Si estuviera en equilibrio, al reemplazar las concentraciones molares de ellas en la expresión de equilibrio, se obtendría exactamente el valor correspondiente a la constante K_c para esa temperatura:

Cálculo de las concentraciones molares

$$[\text{Cl}_2] = \frac{0,9 \text{ mol}}{10 \text{ L}} = 0,09 \text{ mol/L}$$

$$[\text{PCl}_3] = \frac{1,8 \text{ mol}}{10 \text{ L}} = 0,18 \text{ mol/L}$$

$$[\text{PCl}_5] = \frac{0,24 \text{ mol}}{10 \text{ L}} = 0,024 \text{ mol/L}$$

Reemplazando en la expresión de equilibrio

$$K_c = \frac{[\text{PCl}_3][\text{Cl}_2]}{[\text{PCl}_5]}$$

$$K_c = \frac{(0,18)(0,09)}{(0,024)} = 0,675$$

El valor de K_c es 0,56 y no 0,675, por lo tanto este sistema no está en equilibrio

- b) Para determinar en que sentido evolucionará el sistema para alcanzar el equilibrio, basta con comparar el valor 0,675 con el valor de K_c .

Como K_c es la razón entre productos y reactantes, el valor 0,675 (mayor que K_c), significa que la relación productos/reactantes es mayor que la que corresponde al estado de equilibrio, por lo tanto se requiere que la concentración de productos disminuya y la concentración de reactantes aumente, de tal modo que el valor de la fracción productos/reactantes alcance el valor que corresponde a K_c . Para que esto

sucedan, se requiere que los productos reaccionen entre sí y den lugar a la formación de más cantidad de reactante..

Por este razonamiento se concluye que el sistema debe evolucionar favoreciendo la formación de reactante, es decir de *derecha a izquierda*. (\leftarrow).

17. A 250°C , $K_p = 1,78$ para el equilibrio : $\text{PCl}_{5(\text{g})} \rightleftharpoons \text{PCl}_{3(\text{g})} + \text{Cl}_{2(\text{g})}$, calcule K_c .

Solución:

Tal como se describió en la introducción teórica a este capítulo, se puede calcular K_c a partir de K_p , o viceversa, utilizando la siguiente expresión:

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

donde $R = 0,082 \text{ atm L K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

$$T = 250 + 273 = 523 \text{ K}$$

$$\Delta n_g = n_{\text{g(prod.)}} - n_{\text{g(react.)}} = 2 - 1 = 1$$

entonces $K_c = 1,78 (0,082 \times 523)^{-1}$

$$K_c = 0,0415$$

18. Una mezcla de N_2 e H_2 se calienta a una temperatura de 623°C y una presión constante de 30,0 atm. Si se usa una proporción estequiométrica de ambos gases se encuentra que en el equilibrio la presión de N_2 es 4,0 atm. Calcule la constante de equilibrio K_p para la reacción $\text{N}_{2(\text{g})} + 3 \text{H}_{2(\text{g})} \rightleftharpoons 2 \text{NH}_{3(\text{g})}$.

Solución:

Como se utilizan cantidades estequiométricas de los reactantes, es decir en relación 1:3 entre N_2 e H_2 , cualquiera sean las cantidades que reaccionan de cada uno de éstos, los moles en el equilibrio conservan la proporción estequiométrica y por lo tanto si la presión parcial del N_2 en el equilibrio es de 4,0 atm, la presión de H_2 debe ser el triple, es decir, 12,0 atm.

Como se sabe, la presión total del sistema, es 30,0 atm, entonces la presión parcial del NH_3 en el equilibrio será $30,0 - (12,0 + 4,0) = 14,0$ atm.

Reemplazando estas cantidades en la expresión de equilibrio en función de las presiones parciales:

$$K_p = \frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{N}_2} \times P_{\text{H}_2}^3}$$

$$K_p = \frac{(14,0)^2}{(4,0)(12,0)^3} = 0,0283$$

19. Para la reacción: $\text{PCl}_3(\text{g}) + \text{PBr}_3(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_2\text{Br}(\text{g}) + \text{PClBr}_2(\text{g})$, la constante de equilibrio K_p es 1,5 a una cierta temperatura. La presión de equilibrio de PCl_2Br es igual a la de PClBr_2 y es 6,0 cm de Hg. Si la presión de PCl_3 es 5,0 cm de Hg, determine la presión de equilibrio de PBr_3 .

Solución:

En este problema se da la presión parcial de equilibrio de tres de los cuatro componentes del sistema y la constante de equilibrio K_p :

$$K_p = \frac{P_{\text{PCl}_2\text{Br}} \times P_{\text{PClBr}_2}}{P_{\text{PCl}_3} \times P_{\text{PBr}_3}}$$

$$1,5 = \frac{6 \times 6}{5 \times X}$$

$$X = P_{\text{PBr}_3} = 4,8 \text{ cm de Hg}$$

20. En una cámara vacía de 10 L se hacen reaccionar a 448°C, 0,5 moles de H_2 y 0,5 moles de I_2 . Para la reacción $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{HI}(\text{g})$, $K_c = 50$ a 448°C. Calcule:
- ¿cuál es el valor de K_p ?
 - ¿cuál es la presión total en la cámara?
 - ¿cuál es la presión parcial de cada componente en la mezcla de equilibrio?

Solución:

- (a) El cálculo de K_p a partir de K_c se realiza a partir de:

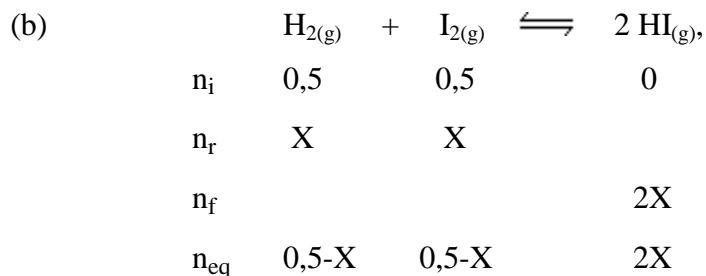
$$K_p = K_c (\text{RT})^{\Delta n_g}$$

donde $R = 0,082$

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

$$\Delta n_g = 2 - 2 = 0$$

por lo cual $K_p = K_c = 50$



por lo tanto en el equilibrio el número total de moles será:

$$n_t = (0,5 - X) + (0,5 - X) + 2 X = 1,0 \text{ mol}$$

esto demuestra que independiente de cuanto reactante se transforme en producto el número total de moles no cambia, debido a que $\Delta n_g = 0$.

Para calcular la presión total en el recipiente se utiliza la ecuación de estado:

$$PV = nRT$$

$$P = \frac{nRT}{V} = \frac{1 \text{ mol} \times 0,082 \text{ (atm L/mol K)} \times 721 \text{ K}}{10 \text{ L}} = 5,9 \text{ atm}$$

(c) Para conocer la presión parcial de cada componente en el equilibrio se debe determinar el valor de X para saber el número de moles de cada especie en el equilibrio. Como se conoce K_c y K_p se puede utilizar cualquiera de los dos equilibrios.

- **Método 1:**

$$K_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]}$$

$$50 = \frac{\left(\frac{2X}{10}\right)^2}{\left(\frac{0,5-X}{10}\right)\left(\frac{0,5-X}{10}\right)}$$

$$50(0,5 - X)^2 = 4 X^2$$

$$46 X^2 - 50 X + 12,5 = 0$$

$$X = \frac{50 \pm \sqrt{2.500 - 2300}}{92} = \frac{50 \pm 14,14}{92}$$

de donde $X_1 = 0,7$ $X_2 = 0,39$

el valor X_1 se descarta porque no puede reaccionar más de la cantidad disponible inicialmente, por lo tanto $X = 0,39$.

$$\text{moles de HI} = 2 X = 2 \cdot 0,39 = 0,78$$

$$\text{moles de H}_2 = 0,5 - X = 0,5 - 0,39 = 0,11$$

$$\text{moles de I}_2 = 0,5 - X = 0,5 - 0,39 = 0,11$$

Las presiones parciales de las tres especies se determina ahora aplicando:

$$p_i = \chi_i \times P_T$$

donde X_i es la fracción molar del componente i :

$$X_i = \frac{n_i}{n_T}$$

el número de moles totales, $n_T = 1$

$$P_{\text{HI}} = \frac{0,78}{1} \times 5,9 \text{ atm} = 4,6 \text{ atm}$$

$$P_{\text{H}_2} = P_{\text{I}_2} = \frac{0,11}{1} \times 5,9 = 0,65 \text{ atm}$$

Se puede verificar el cálculo aplicando la ley de Dalton que indica que la suma de las presiones parciales de una mezcla gaseosa debe ser igual a la presión total:

$$P_{\text{HI}} + P_{\text{H}_2} + P_{\text{I}_2} = P_T = 5,9 \text{ atm}$$

$$4,6 + 0,65 + 0,65 = 5,9$$

- **Método 2:**

$$K_p = \frac{P_{\text{HI}}^2}{P_{\text{H}_2} \times P_{\text{I}_2}}$$

reemplazando las presiones parciales por las expresiones en función de la fracción molar:

$$50 = \frac{\left(\frac{2X}{1} \times P_T\right)^2}{\left(\frac{0,5 - X}{1} \times P_T\right) \left(\frac{0,5 - X}{1} \times P_T\right)} = \frac{(2X)^2}{(0,5 - X)^2}$$

sacando raíz cuadrada

$$7,07(0,5 - X) = 2X$$

$$3,54 - 7,07 X = 2X$$

$$X = 0,39$$

Una vez conocido el valor de X se sustituye en las expresiones para las presiones parciales:

$$P_{\text{HI}} = 2X \times 5,9 = 2 \times 0,39 \times 5,9 = 4,6 \text{ atm}$$

$$P_{\text{H}_2} = p_{\text{I}_2} = (0,5 - X) \times 5,9 = (0,5 - 0,39) \times 5,9 = 0,65 \text{ atm}$$

Se puede apreciar que este último método es significativamente más sencillo.

- **Método 3:**

Se puede deducir una expresión general que relacione K_p con las fracciones molares de los componentes gaseosos.

Así, para una reacción del tipo: $aA_{(g)} + bB_{(g)} \rightleftharpoons cC_{(g)} + dD_{(g)}$

Reemplazando las presiones parciales de cada componente, $p_i = X_i \times P_T$ en la expresión de constante de equilibrio se tiene:

$$K_p = \frac{(X_C P_T)^c \cdot (X_D P_T)^d}{(X_A P_T)^a \cdot (X_B P_T)^b}$$

$$K_p = P_T^{(c+d)-(a+b)} \frac{(X_C)^c \cdot (X_D)^d}{(X_A)^a \cdot (X_B)^b}$$

$$K_p = P_T^{\Delta n_g} \frac{X_C^c \cdot X_D^d}{X_A^a \cdot X_B^b}$$

Con los datos proporcionados en el problema tenemos que:

$$K_p = 50 \quad P_T = 5,9 \text{ atm} \quad \Delta n_g = 2 - 2 = 0$$

y la expresión de K_p en función de las fracciones molares es:

$$K_p = P_T^{\Delta n_g} \cdot \frac{X_{HI}^2}{X_{H_2} \cdot X_{I_2}}$$

reemplazando las fracciones molares en función del número de moles se tiene:

$$X_{HI} = \frac{n_{HI}}{n_T}$$

$$X_{H_2} = \frac{n_{H_2}}{n_T}$$

$$X_{I_2} = \frac{n_{I_2}}{n_T}$$

por lo tanto

$$K_p = P_T^{\Delta n_g} \times \frac{X_{HI}^2}{X_{H_2} \cdot X_{I_2}} = P_T^0 \times \frac{\left(\frac{n_{HI}}{n_T}\right)^2}{\left(\frac{n_{H_2}}{n_T}\right) \left(\frac{n_{I_2}}{n_T}\right)}$$

entonces

$$K_p = \frac{n_{HI}^2}{n_{H_2} \cdot n_{I_2}} = \frac{(2X)^2}{(0,5 - X)(0,5 - X)}$$

desarrollando la expresión anterior, se llega a los mismos resultados de los métodos anteriores.

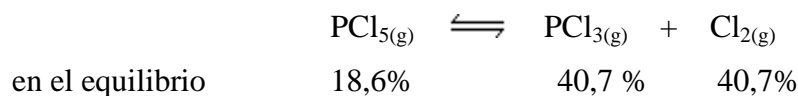
21. Se introduce PCl_5 en una cámara vacía estableciéndose el equilibrio a 250°C y 2,00 atm. La mezcla de equilibrio contiene 40,7 % de cloro en volumen. Determine:
- las presiones parciales de PCl_5 y PCl_3 en el equilibrio.
 - el valor de K_p a esa temperatura.
 - si la mezcla gaseosa se expande hasta 0,200 atm a 250°C , ¿cuál será el porcentaje de disociación, el % en volumen de cloro y la presión parcial de este gas?

Solución:

- (a) El problema sólo entrega el porcentaje en volumen de cloro en el equilibrio, pero aquí nuevamente se puede hacer uso de la ecuación para establecer los valores restantes

Al igual que en ejercicios anteriores, se debe hacer un análisis que permita llegar a establecer los porcentajes restantes.

- » La ecuación no es suministrada directamente, pero dice que se agrega inicialmente PCl_5 y no indica que se agregue algún otro, por lo tanto el PCl_5 es el único reactivo.
- » Se indica que en el equilibrio hay 40,7 % en volumen de cloro, por lo tanto este es uno de los productos de la reacción.
- » Como se trata de una reacción de descomposición, se puede deducir que el otro producto es PCl_3 , que es lo que queda cuando se le quita Cl_2 al PCl_5 . De todas maneras, esto queda confirmado en la pregunta, cuando se piden las presiones parciales de PCl_3 y PCl_5 .
- » De la ecuación se evidencia que se produce igual cantidad de PCl_3 que de Cl_2 , por lo tanto si el cloro ocupa un 40,7% en volumen de la mezcla en equilibrio, el PCl_3 debe representar un volumen igual. El PCl_5 entonces corresponde al porcentaje restante.



Las presiones parciales de PCl_5 y PCl_3 en el equilibrio se pueden determinar a partir de los porcentajes en volumen de cada especie:

$$p = \frac{\% V}{100} \times P_T$$

$$P_{\text{PCl}_3} = P_{\text{Cl}_2} = \frac{40,7}{100} \times 2,00 = 0,814 \text{ atm}$$

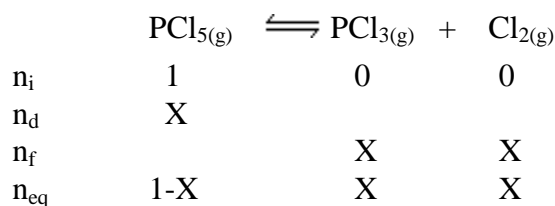
$$P_{\text{PCl}_5} = \frac{18,6}{100} \times 2,00 = 0,372 \text{ atm}$$

(b) El cálculo de K_p se realiza a partir de las presiones parciales:

$$K_p = \frac{P_{\text{PCl}_3} \times P_{\text{Cl}_2}}{P_{\text{PCl}_5}} = \frac{0,814 \times 0,814}{0,372} = 1,78$$

(c) Resulta un buen ejercicio hacer un análisis del comportamiento esperado para este sistema cuando modificamos la presión total:

- » Cuando la presión total disminuye, el sistema deberá evolucionar hacia donde hayan más moles gaseosas, en este caso hacia la formación de productos, por lo tanto se espera que aumente la disociación de PCl_5 . Esto se traducirá en un porcentaje de cloro mayor que 40,7 en volumen.
- » Este tipo de análisis permitirá verificar los resultados numéricos obtenidos posteriormente, además de constituir un refuerzo de los conceptos teóricos que sustentan este tipo de cálculos.
- » Como la constante de equilibrio depende de la temperatura y no se ha variado ésta, por lo tanto se conoce el valor de K_p , que es 1,78. Al modificar la presión total, sin embargo, el porcentaje de disociación del PCl_5 será diferente.
- » Para calcular el porcentaje de disociación se asume una cantidad inicial de reactante. Para expresar la cantidad disociada en términos de porcentaje es más sencillo asumir una cantidad inicial de 1 mol.



$$n_T = \sum n_{eq} = 1 - X + X + X = 1 + X$$

Hasta ahora se tiene el número de moles de cada especie y el número de moles totales en el equilibrio, expresados en función de X, que representa el porcentaje de disociación a la nueva presión (0,200 atm).

Para cada especie la presión parcial se puede expresar en función de la fracción molar:

$$P_A = X_A \times P_t$$

$$p_A = \frac{n_A}{n_T} \times P_t$$

Reemplazando los datos de la tabla:

$$p_{\text{PCl}_5} = \frac{1-X}{1+X} \times 0,200 \text{ atm}$$

$$p_{\text{PCl}_3} = p_{\text{Cl}_2} = \frac{X}{1+X} \times 0,200 \text{ atm}$$

Sustituyendo las presiones parciales en la expresión de equilibrio:

$$K_p = \frac{p_{\text{PCl}_3} \times p_{\text{Cl}_2}}{p_{\text{PCl}_5}}$$

$$K_p = \frac{\left(\frac{X}{1+X} \times 0,200 \text{ atm}\right) \left(\frac{X}{1+X} \times 0,200 \text{ atm}\right)}{\frac{1-X}{1+X} \times 0,200 \text{ atm}}$$

$$K_p = \frac{0,200 X^2}{(1+X)(1-X)}$$

$$1,78 = \frac{0,200 X^2}{1-X^2}$$

$$1,78 - 1,78 X^2 = 0,200 X^2$$

$$1,78 = 1,98 X^2$$

$$X = 0,948$$

Como se asumió 1 mol inicial, de los cuales se disociaron 0,948, entonces el porcentaje de disociación es 94,8 %.

Para el cálculo del porcentaje en volumen de cloro se debe resolver el valor de la fracción molar de este gas:

$$X_{\text{Cl}_2} = \frac{X}{1+X} = \frac{0,948}{1+0,948} = 0,487$$

Si se tiene presente que la fracción molar representa el número de moles por cada mol de mezcla total, para expresar esta cantidad en porcentaje basta multiplicar por 100:

$$\% \text{Cl}_2 = 0,487 \times 100 = 48,7$$

Este resultado concuerda con la predicción hecha más arriba.

La última pregunta, respecto a la presión parcial de cloro se puede resolver de las siguientes dos maneras:

- **Método 1:**

A partir de la fracción molar calculada:

$$P_{\text{Cl}_2} = X_{\text{Cl}_2} \times P_t$$

$$P_{\text{Cl}_2} = 0,487 \times 0,200 \text{ atm} = 0,0974 \text{ atm}$$

- **Método 2:**

A partir del porcentaje en volumen de la especie:

$$P_{\text{Cl}_2} = \frac{\% \text{Cl}_2}{100} \times P_t$$

$$P_{\text{Cl}_2} = \frac{48,7}{100} \times 0,200 \text{ atm} = 0,0974 \text{ atm}$$