

22. En un matraz de 1 L de capacidad se colocan 6 g de  $\text{PCl}_5$  sólido. Se hace el vacío, se cierra el matraz y se calienta a  $250^\circ\text{C}$ . El  $\text{PCl}_5$  pasa al estado de vapor y se disocia parcialmente. La presión de equilibrio resulta ser de 2,08 atm. Calcular: (a) el grado de disociación,  $\alpha$ , del  $\text{PCl}_5$  y (b)  $K_p$ .

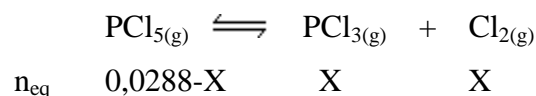
**Solución:**

(a) El grado de disociación ( $\alpha$ ) representa el número de moles disociados con respecto a 1 mol de sustancia inicial. Se puede calcular por los siguientes métodos:

• **Método 1:**

Se calcula primero cuanto  $\text{PCl}_5$  se disocia a partir de la cantidad dada:

$$n_i = \frac{6 \text{ g}}{208,25 \text{ g/mol}} = 0,0288 \text{ mol}$$



por lo tanto el número de moles totales presentes en el equilibrio será:

$$n_T = 0,0288 - X + X + X = 0,0288 + X$$

Como no se tiene el valor de  $K_p$ , que es la otra respuesta que se pide en este problema, no se puede calcular el valor de X a partir de la expresión de equilibrio. Sin embargo, se conoce la presión total en el equilibrio, el volumen del recipiente, el número de moles totales en el equilibrio y la temperatura, entonces se puede usar la ecuación de estado de los gases ideales:

$$PV = nRT$$

sustituyendo

$$2,08 \text{ atm} \times 1 \text{ L} = (0,0288 + X) \text{ mol} \times 0,082 \frac{\text{atm L}}{\text{K mol}} \times 523 \text{ K}$$

$$X = 0,0197$$

En este caso  $X = 0,0197$  representa los moles que se disocian considerando que inicialmente se agregan 0,0288 moles de  $\text{PCl}_5$  al sistema. Como el valor buscado,  $\alpha$ , representa el número de moles disociados por cada mol inicial, entonces  $\alpha$  se obtiene mediante una relación directa:

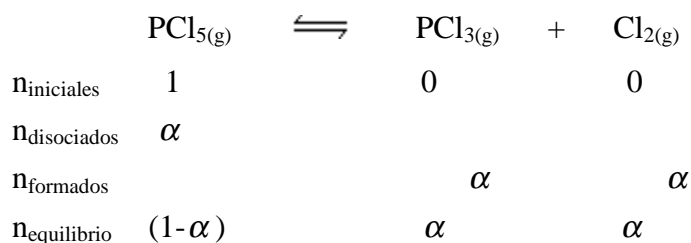
$$\frac{0,0288 \text{ moles de } \text{PCl}_5}{0,0197 \text{ moles disociados}} = \frac{1 \text{ mol de } \text{PCl}_5}{\alpha \text{ moles disociados}}$$

$$\alpha = 0,684$$

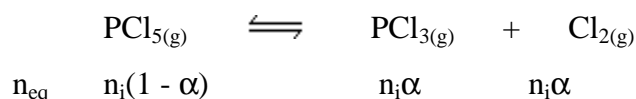
• **Método 2**

En este método se plantea el problema desde el inicio en términos de  $\alpha$ , para lo cual se realiza el siguiente análisis.

» Si se supone 1 mol inicial de  $\text{PCl}_5$ , la cantidad disociada representa el grado de disociación,  $\alpha$  y en el equilibrio se tendrá  $(1 - \alpha)$  moles de  $\text{PCl}_5$ , al mismo tiempo que habrá  $\alpha$  moles de  $\text{PCl}_3$  y  $\text{Cl}_2$ , de acuerdo a la estequiometría de la reacción.



» Si  $n_i$  es la cantidad de moles iniciales (distinta de 1), entonces las cantidades de cada especie en el equilibrio estará amplificada por este valor:



entonces los moles totales en el equilibrio son:

$$n_T = n_i(1 - \alpha) + n_i\alpha + n_i\alpha$$

$$n_T = n_i - n_i\alpha + 2n_i\alpha$$

$$n_T = n_i + n_i\alpha$$

$$n_T = n_i(1 + \alpha)$$

Como  $n_i = 0,0288$

$$n_T = 0,0288(1 + \alpha)$$

reemplazando este valor de  $n_t$  en la ecuación de estado, se obtiene:

$$PV = nRT$$

$$2,08 \text{ atm} \times 1 \text{ L} = (1 + \alpha) 0,0288 \times 0,082 \frac{\text{atm L}}{\text{K mol}} \times 523 \text{ K}$$

$$2,08 = (0,0288 + 0,0288\alpha) \times 42,886$$

$$2,08 = 1,235 + 1,235\alpha$$

$$\alpha = 0,684$$

(b) **Método 1:** Para el cálculo de  $K_p$  se puede aplicar, entre otros, el método 3 indicado en problema anterior, es decir, la expresión de  $K_p$  en función de las fracciones molares:

$$K_p = P_T^{\Delta n_g} \cdot \frac{X_{\text{PCl}_3} \cdot X_{\text{Cl}_2}}{X_{\text{PCl}_5}}$$

en donde  $P_T = 2,08 \text{ atm}$  y  $\Delta n_g = 2 - 1 = 1$

además se sabe que inicialmente se tienen 0,0288 moles de  $\text{PCl}_5$ , de los cuales se disocian 0,0197 moles, quedando en equilibrio 0,0091 moles de  $\text{PCl}_5$ , formándose por tanto 0,0197 moles de  $\text{PCl}_3$  y 0,0197 moles de  $\text{Cl}_2$ .

de esta manera, el número total de moles en el equilibrio es:

$$n_T = 0,0288 + X = 0,0288 + 0,0197 = 0,0485 \text{ moles}$$

y por lo tanto la expresión de equilibrio para  $K_p$  será:

$$K_p = 2,08 \times \frac{\left(\frac{0,0197}{0,0485}\right) \left(\frac{0,0197}{0,0485}\right)}{\left(\frac{0,0091}{0,0485}\right)} = 2,08 \times \frac{(0,0197)^2}{0,0485 \times 0,0091} = 1,82$$

- **Método 2:**

Otra forma de efectuar este cálculo, sería en base a los datos obtenidos en el método 2 utilizado en este mismo problema para resolver la pregunta anterior.

El número de moles de cada especie en equilibrio es:

$$n_{\text{PCl}_5} = n_i(1 - \alpha) = 0,0288(1 - 0,684) = 0,0091$$

$$n_{\text{PCl}_3} = n_{\text{Cl}_2} = n_1 \alpha = 0,0288 \cdot 0,684 = 0,0197$$

$$n_{\text{total}} = n_{\text{PCl}_5} + n_{\text{PCl}_3} + n_{\text{Cl}_2} = 0,0091 + 0,0197 + 0,0197 = 0,0485$$

entonces las fracciones molares serán:

$$X_{\text{PCl}_5} = \frac{n_{\text{PCl}_5}}{n_{\text{total}}} = \frac{0,0091}{0,0485} = 0,188$$

$$X_{\text{PCl}_3} = X_{\text{Cl}_2} = \frac{0,0197}{0,0485} = 0,406$$

y las presiones parciales serán:

$$P_{\text{PCl}_5} = P_T \cdot X_{\text{PCl}_5} = 2,08 \cdot 0,188 = 0,391 \text{ atm}$$

$$P_{\text{PCl}_3} = P_{\text{Cl}_2} = P_T \cdot X = 2,08 \cdot 0,406 = 0,844 \text{ atm}$$

por lo tanto:

$$K_p = \frac{P_{\text{PCl}_3} \times P_{\text{Cl}_2}}{P_{\text{PCl}_5}} = \frac{(0,844)^2}{0,391} = 1,82$$

23. El pentacloruro de fósforo se disocia según la ecuación:  $\text{PCl}_{5(\text{g})} \rightleftharpoons \text{PCl}_{3(\text{g})} + \text{Cl}_{2(\text{g})}$  a 250°C y 1 atm de presión. La densidad del  $\text{PCl}_5$  sin disociar es igual a 2,695 g/L. Calcular:
- el grado de disociación del  $\text{PCl}_5$ .
  - $K_p$  a dicha temperatura.

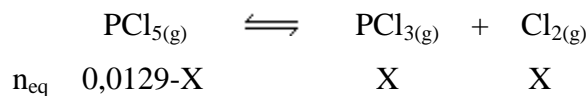
**Solución:**

- (a) La densidad del  $\text{PCl}_5$  inicialmente es 2,695 g/L, esto significa que en un volumen de 1L habrá 2,695 g de  $\text{PCl}_5$ , por lo tanto se puede determinar la concentración molar inicial de  $\text{PCl}_5$

El peso molecular del  $\text{PCl}_5$  es 208,5 g/mol

$$n = \frac{\text{masa (g)}}{\text{PM (g/mol)}} = \frac{2,695 \text{ g}}{208,5 \text{ g/L}} = 0,0129 \text{ moles de } \text{PCl}_5$$

Ahora se puede expresar los moles en el equilibrio de cada especie presente, en función de la cantidad que reacciona, X:



por lo tanto

$$n_{\text{total en equilibrio}} = 0,0129 - X + X + X = 0,0129 + X$$

No se conoce  $K_c$ , por lo tanto se recurre a la ecuación de estado de los gases ideales para determinar el valor de X

$$PV = nRT$$

donde  $P = 1 \text{ atm}$

$$V = 1 \text{ L}$$

$$n = 0,0129 + X$$

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

$$T = 523 \text{ K}$$

$$1 \text{ atm} \times 1 \text{ L} = (0,0129 + X) \text{ mol} \times 0,082 \frac{\text{atm L}}{\text{K mol}} \times 523 \text{ K}$$

$$\frac{1}{42,886} = 0,0129 + X$$

$$X = 0,0104$$

Este valor representa los moles de  $\text{PCl}_5$  que reaccionan a partir de una cantidad inicial de 0,0129 moles, por lo tanto el grado de disociación ( $\alpha$ ) será:

$$\frac{0,0129 \text{ moles iniciales}}{0,0104 \text{ moles disociados}} = \frac{1 \text{ mol inicial}}{\alpha \text{ moles disociados}}$$

$$\alpha = 0,808$$

- (b) Para el cálculo de  $K_p$  tenemos como datos conocidos la presión total y el número de moles de cada especie en el equilibrio, por lo tanto se puede obtener rápidamente el resultado, utilizando la expresión que relaciona  $K_p$  con presión total y fracciones molares de las especies gaseosas en el equilibrio:

$$K_p = P_T^{\Delta n_g} \cdot \frac{X_{\text{PCl}_3} X_{\text{Cl}_2}}{X_{\text{PCl}_5}}$$

en donde  $n_{\text{PCl}_5} = 0,0129 - X = 0,0129 - 0,0104 = 0,0025$

$$n_{\text{PCl}_3} = n_{\text{Cl}_2} = X = 0,0104$$

$$n_T = 0,0129 + X = 0,0129 + 0,0104 = 0,0233$$

Observe que a este último resultado también se puede obtener sumando los moles de cada especie en el equilibrio, es decir  $n_T = 0,0025 + 0,0104 + 0,0104$ .

Reemplazando en la ecuación se tiene:

$$K_P = 1 \times \frac{\left(\frac{0,0104}{0,0233}\right) \times \left(\frac{0,0104}{0,0233}\right)}{\left(\frac{0,0025}{0,0233}\right)} = \frac{(0,0104)^2}{0,0233 \times 0,0025} = 1,86$$

**24.** A  $817^\circ\text{C}$ , la constante  $K_p$  para la reacción entre  $\text{CO}_2$  puro y grafito caliente en exceso es 10 atm. Determine:

- (a)  $K_c$  para la reacción :  $\text{C}_{(s)} + \text{CO}_{2(g)} \rightleftharpoons 2 \text{CO}_{(g)}$   
 (b) el análisis de los gases en equilibrio a  $817^\circ\text{C}$  y una presión total de 4 atm  
 (c) ¿para qué presión parcial dará el análisis de los gases 6 % en volumen de  $\text{CO}_2$ ?

**Solución:**

- (a) Si se conoce  $K_p$  para la presión en atm, entonces  $K_c$  se determina aplicando la relación:

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

$$K_p = 10 \text{ atm}$$

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

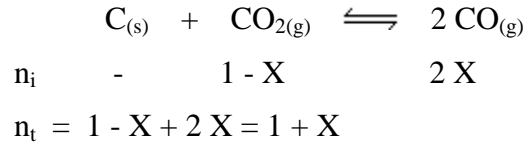
$$T = 817 + 273 = 1.090 \text{ K}$$

$$\Delta n_g = 2 - 1 = 1$$

Reemplazando, se tiene

$$K_c = 10 (0,082 \times 1.090)^1 = 0,112$$

- (b) Para determinar la cantidad de cada uno de los gases en el equilibrio a  $817^{\circ}\text{C}$  y 4 atm de presión, se supone una cantidad inicial de  $\text{CO}_2$  de 1 mol y de acuerdo a la ecuación, en el equilibrio habrá:



En este caso se debe trabajar con el número de moles en el equilibrio y  $K_p$ . Aunque se conoce  $K_c$ , no se puede usar la expresión de equilibrio en función de las concentraciones, puesto que no se conoce el volumen del recipiente.

Reemplazando las presiones parciales de cada gas por el producto entre la fracción molar y la presión total, se tiene que:

$$K_p = \frac{P_{\text{CO}}^2}{P_{\text{CO}_2}}$$

$$10 = \frac{\left(\frac{2X}{1+X}\right)^2 \times 4^2}{\left(\frac{1-X}{1+X}\right) \times 4}$$

simplificando y despejando

$$10 = \frac{16X^2}{1-X^2}$$

$$X = 0,62$$

Conocido el valor de  $X$ , se reemplaza en las expresiones para la fracción molar de cada uno de los gases:

$$X_{\text{CO}} = \frac{2X}{1+X} = \frac{1,24}{1,62} = 0,765$$

$$X_{\text{CO}_2} = \frac{1-X}{1+X} = \frac{0,38}{1,62} = 0,235,$$

o bien  $X_{\text{CO}_2} = 1 - 0,765 = 0,235$

Esto nos indica que la mezcla de gases en el equilibrio se compone de un 76,5% en moles de CO y 23,5% en moles de CO<sub>2</sub>.

(c) Para calcular la presión total a la cual el CO<sub>2</sub> ocupará un 6 % en volumen, se debe tomar en cuenta lo siguiente.

- » La temperatura del sistema no ha variado, por lo tanto el valor de K<sub>p</sub> no se ha modificado.
- » Como hay dos componentes gaseosos en el sistema y el porcentaje en volumen del CO<sub>2</sub> es 6 %, entonces el porcentaje de CO es 94 % en volumen.
- » Las presiones parciales se pueden expresar en función del porcentaje en volumen, de acuerdo a:

$$P_i = \frac{(\% \text{ volumen})_i}{100} \times P_t$$

Reemplazando en la expresión de equilibrio para K<sub>p</sub>:

$$10 = \frac{(0,94 \times P_t)^2}{(0,06 \times P_t)}$$

$$P_t = 0,68 \text{ atm}$$

**25.** A cierta temperatura, la constante de equilibrio K<sub>p</sub> para la reacción:



Inicialmente se puso igual número de moles de H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> en el recipiente. En el equilibrio la presión de H<sub>2</sub> es 1,20 atm. Calcule las presiones de equilibrio de los restantes gases.

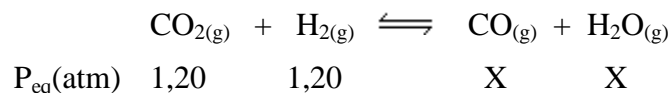
**Solución:**

Para resolver este problema es necesario realizar un análisis a la información entregada, a partir de la cual se debe encontrar la solución:

- » Se conoce la constante de equilibrio del sistema y la presión parcial del H<sub>2</sub> en el equilibrio.
- » Se sabe que se introdujo inicialmente un número igual de moles de ambos reactivos en el recipiente de reacción y se sabe por la estequiometría de la reacción que el H<sub>2</sub> y el CO<sub>2</sub> reaccionan en cantidades equimolares. Entonces, en el equilibrio habrá también cantidades iguales de ambos compuestos.
- » La presión parcial depende de la cantidad de moles, por lo tanto la presión parcial del CO<sub>2</sub> será igual a la del H<sub>2</sub>, es decir, 1,20 atm.

- » Respecto de los productos de la reacción, la presión parcial de ambos es desconocida, pero se sabe por la ecuación que se producen cantidades iguales de ambos, por lo tanto las presiones de equilibrio de CO y H<sub>2</sub>O son iguales.

Entonces, tenemos:



$$K_p = \frac{P_{\text{CO}} \times P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{CO}_2} \times P_{\text{H}_2}}$$

$$16 = \frac{X^2}{(1,20)^2}$$

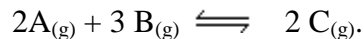
extrayendo raíz cuadrada y resolviendo:

$$4 = \frac{X}{1,20}$$

$$X = 4,8 \text{ atm}$$

$$p_{\text{CO}} = p_{\text{H}_2\text{O}} = 4,8 \text{ atm}$$

26. En un recipiente de 10 L de volumen se introducen 2 moles del compuesto A y 1 mol del compuesto B. Se calienta a 300°C y se establece el equilibrio siguiente:

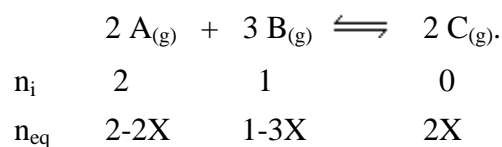


Cuando se alcanza el equilibrio el número de moles de B es igual al de C. Calcule:

- (a) los moles de cada componente en el equilibrio,  
 (b) K<sub>c</sub> y K<sub>p</sub>,  
 (c) la presión parcial de B.

**Solución:**

- (a) Para calcular los moles de cada componente del sistema en el equilibrio se plantea:



Nótese que tanto en el número de moles que reaccionan como los que se forman, hemos ocupado los valores  $2X$ ,  $3X$  y  $2X$  respectivamente, por ser la relación de moles en la ecuación estequiométrica.

No se puede calcular  $X$  directamente, ya que no se conoce la constante de equilibrio, pero se sabe que en el equilibrio los moles de  $B$  son iguales a los moles de  $C$ , entonces

$$n_B = n_C$$

$$1 - 3X = 2X$$

$$1 = 5X$$

$$X = 0,2$$

entonces, los moles de cada componente son:

$$n_A = 2 - 2X = 2 - 0,40 = 1,60 \text{ moles}$$

$$n_B = 1 - 3X = 1 - 0,60 = 0,40 \text{ moles}$$

$$n_C = 2X = 0,40 \text{ moles}$$

- (b) Conocidos los moles de cada especie en el equilibrio y el volumen del sistema, se pueden calcular las concentraciones molares y  $K_c$ :

$$[A] = 1,60 \text{ mol}/10\text{L} = 0,16 \text{ mol/L}$$

$$[B] = [C] = 0,40 \text{ mol}/10\text{L} = 0,04 \text{ mol/L}$$

Reemplazando en la expresión para  $K_c$ :

$$K_c = \frac{[C]^2}{[A]^2[B]^3}$$

$$K_c = \frac{(0,04)^2}{(0,16)^2 \times (0,04)^3} = 976,6$$

Para el cálculo de  $K_p$  se puede utilizar cualquiera de los siguientes métodos:

- **Método 1**

Conocido el valor de  $K_c$ , se puede aplicar:

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n_g} \quad \text{en que } \Delta n_g = 2 - 5 = -3$$

$$K_p = 976,6(0,082 \times 573)^{-3} = 9,4 \times 10^{-3}$$

- **Método 2:**

Conocidos los moles de cada componente del sistema en el equilibrio y el volumen del recipiente se puede calcular las fracciones molares de cada especie y la presión total:

$$n_t = 1,60 + 0,40 + 0,40 = 2,40 \text{ moles}$$

$$P_t V = n_t R T$$

$$P_t = \frac{2,40 \text{ mol} \times 0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 573}{10 \text{ L}} = 11,28 \text{ atm}$$

Las fracciones molares son:

$$X_A = \frac{1,60}{2,40} = 0,6\bar{6}$$

$$X_B = X_C = \frac{0,40}{2,40} = 0,16\bar{6}$$

y las presiones parciales se obtienen multiplicando las fracciones molares por la  $P_t$ :

$$P_A = 0,6\bar{6} \times 11,28 = 7,52 \text{ atm}$$

$$P_B = P_C = 0,16\bar{6} \times 11,28 = 1,88 \text{ atm}$$

$$K_p = \frac{(1,88)^2}{(7,52)^2 (1,88)^3} = 9,4 \times 10^{-3}$$

(c) La presión parcial de B se calculó en el procedimiento recién descrito para  $K_p$ . Sin embargo, suponiendo que se calculara  $K_p$  a través del método 1, se puede calcular la presión parcial de B de la siguiente manera:

La presión total es 11,28 atm

$$11,28 \text{ atm} = p_A + p_B + p_C$$

pero se sabe que los moles de B y C en el equilibrio son iguales, por lo tanto las presiones parciales de B y C son iguales, entonces si se hace  $p_B = p_C = X$ :

$$11,28 \text{ atm} = p_A + 2 X$$

$$p_A = 11,28 - 2 X$$

reemplazando en la expresión de equilibrio para  $K_p$ :

$$K_p = \frac{X^2}{(11,28 - 2X)^2 X^3}$$

$$9,4 \times 10^{-3} = \frac{1}{(127,2 - 45,12X + 4X^2)(X)} = \frac{1}{127,2X - 45,12X^2 + 4X^3}$$

Resolviendo por el método del tanteo:

$$1,196X - 0,424 X^2 + 0,0376X^3 = 1$$

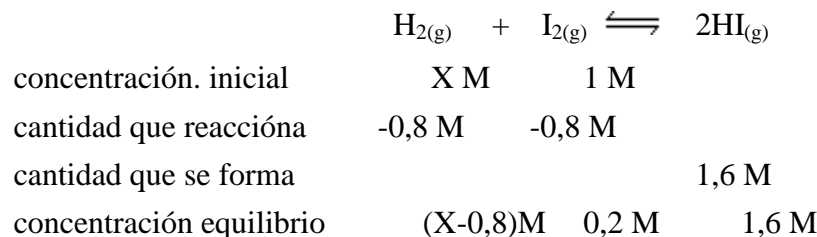
Para	$X = 2$	...= 0,9968
	$X = 1,9$	= 0,9996
	$X = 1,88$	...= 0,9997

Para acercarse aún más al valor de X, habría que buscar una tercera cifra decimal y por lo tanto se dejará como resultado final 1,88 atm para la presión de B.

27. La constante de equilibrio correspondiente a la reacción entre el  $I_2$  y el  $H_2$  para formar HI de acuerdo a la reacción:  $H_{2(g)} + I_{2(g)} \rightleftharpoons 2HI_{(g)}$  es 50 a  $450^\circ C$ . Calcular en que proporción molar se han de mezclar los reactantes para que reaccione el 80 % de la cantidad de  $I_2$  utilizada.

**Solución:**

- » Como se pide la relación molar inicial para que reaccione el 80% de  $I_2$ , lo más sencillo es fijar la concentración molar inicial de  $I_2 = 1$  M, y la concentración de  $H_2$  inicial será X.
- » Como se quiere que reaccione el 80% de  $I_2$ , entonces reaccionará 0,80 mol/L, debiendo reaccionar al mismo tiempo 0,80 mol/L de  $H_2$ , para formar 1,60 mol/L de HI, de acuerdo a la estequiometría de la reacción:



$$K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]}$$

$$50 = \frac{(1,6)^2}{(X-0,8)(0,2)}$$

de donde  $X = 1,06$ .

Esto significa que la relación molar que se requiere para que reaccione el 80 % de  $I_2$  es:

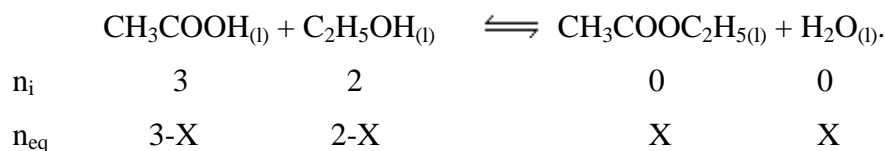
$$[H_2] : [I_2] = 1,06 : 1$$

**28.** El ácido acético reacciona con el etanol para dar acetato de etilo y agua según la reacción:  $CH_3COOH_{(l)} + C_2H_5OH_{(l)} \rightleftharpoons CH_3COOC_2H_5_{(l)} + H_2O_{(l)}$ . La constante de equilibrio  $K_c$  vale 4 a  $35^\circ C$ . Calcule a esa temperatura:

- los moles de acetato de etilo formados si inicialmente se mezclan 3 moles de ácido acético con 2 moles de etanol;
- el peso de acetato de etilo obtenido cuando se alcance el equilibrio si mezclamos 100 g de etanol con 150 g de ácido acético;
- el peso de ácido acético que se debe mezclar con 140 g de etanol para obtener 75 g de acetato de etilo;
- la proporción molecular en la que se debe mezclar el ácido con el alcohol para obtener un rendimiento del 85 % en éster a partir de la cantidad de ácido utilizado inicialmente (3 moles).

**Solución:**

- Para determinar los moles de acetato de etilo que se forman al mezclar 3 moles de ácido acético con 2 moles de etanol, se procede a plantear la tabla habitual:



$$K_c = \frac{[CH_3COOC_2H_5][H_2O]}{[CH_3COOH][C_2H_5OH]}$$

como  $\Delta n_g = 0$ , entonces  $K_c$  es independiente del volumen (en caso de duda, revisar el problema 9) y por tanto podemos reemplazar en esta expresión los moles de sustancia en vez de concentración:

$$4 = \frac{X^2}{(3-X)(2-X)}$$

$$3X^2 - 20X + 24 = 0$$

$$X_1 = 5,1 \quad X_2 = 1,57$$

Se descarta el valor de  $X_1$ , porque resulta mayor que los moles iniciales, por lo tanto se forman 1,57 moles de acetato de etilo.

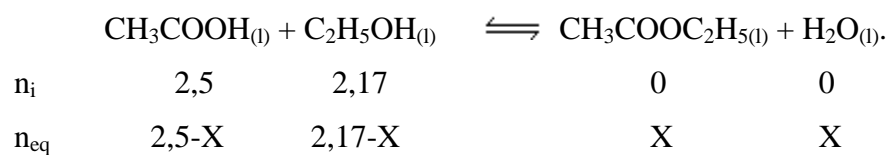
(b) Primero se convierten los gramos de los reactantes en moles, para lo cual se necesitan los pesos moleculares:

$$\text{PM ácido acético} = 60 \text{ g/mol}$$

$$\text{PM etanol} = 46 \text{ g/mol}$$

$$n_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{150 \text{ g}}{60 \text{ g mol}^{-1}} = 2,5 \text{ mol}$$

$$n_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = \frac{100 \text{ g}}{46 \text{ g mol}^{-1}} = 2,17 \text{ mol}$$



reemplazando estos valores en la expresión de equilibrio:

$$4 = \frac{X^2}{(2,5-X)(2,17-X)}$$

$$4(5,42 - 4,67X + X^2) = X^2$$

$$21,68 - 18,68X + 4X^2 = X^2$$

$$3X^2 - 18,68X + 21,68 = 0, \text{ resolviendo la ecuación cuadrática se tiene:}$$

$$X_1 = 4,68 \text{ y } X_2 = 1,54$$

El valor 4,68 se descarta por ser mayor que las concentraciones iniciales, por lo tanto  $X = 1,54$  y representa los moles de acetato de etilo en el equilibrio. Como se pregunta por la masa de acetato de etilo formado, entonces

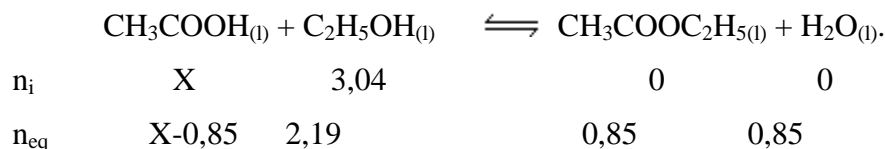
$$\text{masa} = 1,54 \text{ moles} \times 88 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 135,52 \text{ g}$$

(c) Nuevamente se debe convertir todas las cantidades a moles para utilizar la expresión para  $K_c$

$$n_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = \frac{140 \text{ g}}{46 \text{ g/mol}} = 3,04 \text{ moles}$$

$$n_{\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5} = \frac{75 \text{ g}}{88 \text{ g/mol}} = 0,85 \text{ mol}$$

- » Como se forman 0,85 moles de acetato de etilo, entonces igual cantidad se debe formar de  $\text{H}_2\text{O}$ .
- » Los moles de etanol en equilibrio serán igual a la diferencia entre los iniciales (3,04) y los que reaccionan (0,85), es decir 2,19 moles. Este último valor se deduce por la razón de que la relación estequiométrica entre lo que reacciona y lo que se forma es 1:1.



Este es un nuevo ejemplo donde  $\Delta n_g = 0$  y por lo tanto no es necesario conocer el volumen del recipiente, ya que se cancelarán. Se reemplaza directamente el número de moles de cada especie en el equilibrio:

$$4 = \frac{(0,85)^2}{(X - 0,85)(2,19)}$$

$$4(2,19X - 1,86) = 0,72$$

$$8,76 X - 7,44 = 0,72$$

$$X = 0,932 \text{ moles}$$

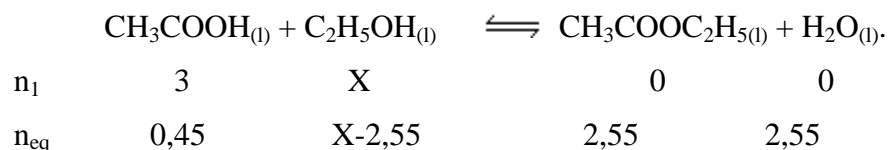
Este valor corresponde a los moles iniciales de ácido acético necesarios. Para conocer la masa del compuesto se debe multiplicar por el peso molecular del ácido acético (60 g/mol)

$$\text{masa} = 0,932 \text{ mol} \times 60 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 56 \text{ g}$$

- (d) La cantidad de ácido inicial es 3 moles, de los cuales el 85% se debe transformar en productos, por lo tanto reacciona  $3 \times 0,85 = 2,55$  moles de ácido acético y quedan sin reaccionar  $3 - 2,55 = 0,45$  moles.

Mediante un razonamiento igual, se determina que se formarán 2,55 moles de acetato de etilo y 2,55 moles de agua.

Respecto al alcohol etílico, se desconoce la cantidad de moles iniciales, pero sí se conoce la cantidad de moles que reaccionan, que deben ser iguales a los moles de ácido acético que desaparecen, o sea, 2,55 moles. Por lo tanto la concentración de alcohol etílico en el equilibrio puede expresarse como  $X - 2,55$ .



reemplazando en la expresión de equilibrio:

$$4 = \frac{(2,55)^2}{(0,45)(X - 2,55)}$$

$$1,8X - 4,6 = 6,5$$

$$X = 6,2 \text{ moles de alcohol etílico}$$

La proporción de moles en que deben mezclarse el ácido acético con el alcohol etílico corresponde a 3 : 6,2, o sea aproximadamente 1 : 2.

29. La ecuación:  $\text{CO}_{2(g)} + \text{H}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{CO}_{(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)}$  representa la reacción entre  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2$  a temperaturas elevadas. Calcule:

- (a) la constante de equilibrio  $K_c$ , si a  $1.800^\circ\text{C}$  hay 0,30 mol de  $\text{CO}_2$ , 0,30 mol de  $\text{H}_2$ , 0,60 mol de  $\text{CO}$  y 0,60 mol de agua en un recipiente de 2,0 L
- (b) la cantidad de moles de  $\text{CO}_2$  que deben agregarse para aumentar la concentración de  $\text{CO}$  a 0,35 M.

**Solución:**

- (a) Para calcular la constante de equilibrio  $K_c$ , basta con reemplazar los valores de las concentraciones de equilibrio en la expresión para  $K_c$

$$[\text{CO}_2] = 0,30 \text{ mol}/2 \text{ L} = 0,15 \text{ M}$$

$$[\text{H}_2] = 0,30 \text{ mol}/2 \text{ L} = 0,15 \text{ M}$$

$$[\text{CO}] = 0,60 \text{ mol}/2\text{L} = 0,30 \text{ M}$$

$$[\text{H}_2\text{O}] = 0,60 \text{ mol}/2 \text{ L} = 0,30 \text{ M}$$

$$K_c = \frac{[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CO}_2][\text{H}_2]} = \frac{(0,30)^2}{(0,15)^2} = 4$$

Teniendo en cuenta que  $K_c$  no depende del volumen, pues  $\Delta n_g = 0$ , entonces se obtiene igual resultado ocupando solo los moles en la expresión de  $K_c$ :

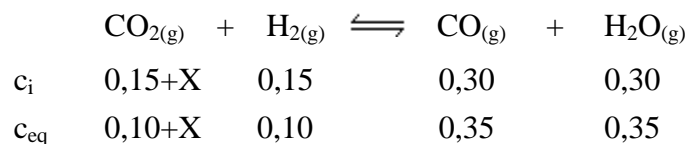
$$K_c = \frac{(0,60)^2}{(0,30)^2} = 4$$

- (b) Esta segunda parte implica calcular cuanto  $\text{CO}_2$  debe agregarse, es decir, la nueva concentración inicial de  $\text{CO}_2$  será  $0,15 + X$ .

La concentración de  $\text{CO}$  en el nuevo estado de equilibrio será 0,35 M. Eso significa que además de los 0,30 moles/litro que ya había, se debe formar 0,05 mol/L más.

Esto permite deducir que la nueva concentración de equilibrio de agua deberá ser también 0,35 M, y la concentración de equilibrio de  $\text{H}_2$  debe disminuir en esa cantidad, o sea quedará  $0,15 - 0,05 = 0,10 \text{ M}$ .

Por el mismo razonamiento, la concentración de equilibrio de  $\text{CO}_2$  será  $0,15+X-0,05 = 0,10+X$ .



reemplazando en la expresión de equilibrio:

$$4 = \frac{(0,35)^2}{(0,10 + X)0,10}$$

$$0,04 + 0,4X = 0,12$$

$$X = 0,2$$

La concentración de  $\text{CO}_2$  debe aumentar en 0,2 moles/L. Como el recipiente de reacción es de 2 L, la cantidad de moles de  $\text{CO}_2$  que se debe agregar es de  $0,2 \times 2 = 0,4$  moles.

**30.** Se coloca una muestra de 0,750 moles de  $\text{COBr}_2$  en un recipiente de 1 L y se deja que alcance el equilibrio a una temperatura de 454 K. Después que se estableció el equilibrio:  $\text{COBr}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{CO}_{(g)} + \text{Br}_{2(g)}$  se encontró que el 57,1 % del material inicial se había disociado. Determine:

- la constante de equilibrio  $K_c$  para la reacción.
- las nuevas concentraciones de equilibrio si se agregan 0,500 moles de  $\text{Br}_2$  a la mezcla de equilibrio.

**Solución:**

(a) Para calcular la constante  $K_c$  se requiere conocer las concentraciones de equilibrio de todas las especies, que aunque no están dadas explícitamente en el problema, se pueden calcular fácilmente:

- » La concentración inicial de reactante 0,750 mol en un volumen de 1 L = 0,750 mol/L
- » Se sabe que el 57,1 % de esta cantidad se disocia, osea  $0,750 \times 0,571 = 0,428$  mol/L
- » Por lo tanto, en el equilibrio se tendrá una concentración de  $\text{COBr}_2 = 0,750 - 0,428 = 0,322$  M, mientras que las concentraciones de los productos serán 0,428 M cada uno. Todo esto queda mucho más claro si se completa el cuadro habitual:

	$\text{COBr}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{CO}_{(g)} + \text{Br}_{2(g)}$	
$c_i$	0,750 M	0
cant. disociada.	0,428 M	
cant. formada		0,428 M
$c_{eq}$	0,322 M	0,428 M

Reemplazando en la expresión para  $K_c$ :

$$K_c = \frac{[\text{CO}][\text{Br}_2]}{[\text{COBr}_2]} = \frac{(0,428)^2}{0,322} = 0,569$$

- (b) Cuando se agrega alguna sustancia sobre un sistema en equilibrio, éste se rompe y el sistema debe evolucionar en el sentido de minimizar el efecto de dicha adición. En este caso, se agrega 0,500 moles de  $\text{Br}_2$  que es uno de los productos de la reacción, por lo tanto debemos esperar que el sistema reaccione hacia la formación de más reactante, de modo de reestablecer el equilibrio.

Las nuevas concentraciones en el sistema incluyen las cantidades de equilibrio anteriormente calculadas, más las sustancias agregadas:

	$\text{COBr}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{CO}_{(g)} + \text{Br}_{2(g)}$	
$c_{eq}$	0,322 M	0,428 M
$c_{agreg.}$	0	0,500 M
nueva $c_i$	0,322	0,928 M

Basado en el Principio de Le Chatelier, se sabe que algo de  $\text{Br}_2$  debe reaccionar con igual cantidad de  $\text{CO}$  para dar  $\text{COBr}_2$ . Como se desconoce cuanto es lo que reacciona, esta cantidad se designa como X, entonces se pueden expresar las nuevas concentraciones de equilibrio en función de esta incógnita, para calcularlas según los métodos siguientes:

- **Método 1:**

Como los reactantes son el  $\text{CO}$  y el  $\text{Br}_2$ , se invierte la ecuación, quedando:

	$\text{CO}_{(g)} + \text{Br}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{COBr}_{2(g)}$	
$c_i$	0,428	0,928
$c_{eq}$	0,428-X	0,928-X

las concentraciones de equilibrio quedan todas expresadas en función de X. La  $K_c$  de esta reacción será el valor recíproco de  $K_c$  de la reacción inversa (ver problema .5(b)).

$$K_c = \frac{1}{0,569} = 1,76$$

Sustituyendo los valores de las concentraciones de equilibrio en la expresión para  $K_c$ , se tiene:

$$K_c = \frac{[\text{COBr}_2]}{[\text{CO}][\text{Br}_2]}$$

$$1,76 = \frac{(0,322 + X)}{(0,428 - X)(0,928 - X)}$$

desarrollando esta expresión obtenemos finalmente  $X = 0,118$ , por lo tanto las nuevas concentraciones de equilibrio son:

$$[\text{COBr}_2] = 0,322 + X = 0,322 + 0,118 = 0,440 \text{ M}$$

$$[\text{CO}] = 0,428 - X = 0,428 - 0,118 = 0,310 \text{ M}$$

$$[\text{Br}_2] = 0,928 - 0,118 = 0,810 \text{ M}$$

• **Método 2:**

Otra manera de resolver este problema consiste en dejar la ecuación en el sentido en que está inicialmente escrita y para la cual calculamos  $K_c$  en la parte (a):



y plantear la reacción ocurriendo de derecha a izquierda:

	$\text{COBr}_{2(g)}$	$\rightleftharpoons$	$\text{CO}_{(g)}$	+	$\text{Br}_{2(g)}$
$c_{\text{eq}}$	0,322 M		0,428 M		0,428 M
$c_{\text{agreg.}}$	0		0		0,500 M
nueva $c_i$	0,322 M		0,428 M		0,928 M
cant. reac.			X		X
cant. formada	X				
nueva $c_{\text{eq}}$	0,322+X		0,428-X		0,928-X

reemplazando en la expresión de equilibrio

$$K_c = \frac{[\text{CO}][\text{Br}_2]}{[\text{COBr}_2]}$$

$$0,569 = \frac{(0,428 - X)(0,928 - X)}{(0,322 + X)}$$

de donde se obtiene  $X = 0,118$  y por supuesto los mismos valores para las concentraciones de equilibrio de todas las especies:

$$[\text{COBr}_2] = 0,322 + X = 0,322 + 0,118 = 0,440 \text{ M}$$

$$[\text{CO}] = 0,428 - X = 0,428 - 0,118 = 0,310 \text{ M}$$

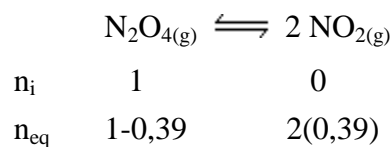
$$[\text{Br}_2] = 0,928 - 0,118 = 0,810 \text{ M}$$

- 31.** A 308 K y una presión total de 1 atm, la fracción molar de dióxido de nitrógeno en equilibrio con  $\text{N}_2\text{O}_4$  es 0,39. Calcular: (a) el valor de  $K_p$ , (b) la variación de la energía libre estándar para la reacción  $\text{N}_2\text{O}_{4(g)} \rightleftharpoons 2 \text{NO}_{2(g)}$

**Solución:**

- (a) El cálculo de  $K_p$  se puede hacer conociendo el valor de las presiones parciales de equilibrio. Estas se pueden expresar en función de la fracción molar de cada componente por la presión total.

Para determinar las fracciones molares, se debe conocer el número de moles de ambas especies y el número de moles totales en el equilibrio:



$$n_{\text{total}} = 1 - 0,39 + 2(0,39) = 1,39$$

$$X_{\text{N}_2\text{O}_4} = \frac{0,61}{1,39} = 0,439$$

$$X_{\text{NO}_2} = \frac{0,78}{1,39} = 0,561$$

Reemplazando en la expresión de equilibrio para las presiones:

$$K_p = \frac{P_{\text{NO}_2}^2}{P_{\text{N}_2\text{O}_4}} = \frac{(X_{\text{NO}_2} \times P_t)^2}{(X_{\text{N}_2\text{O}_4} \times P_t)}$$

$$K_p = \frac{(0,561 \times 1)^2}{(0,439 \times 1)} = 0,717$$

(b) Para calcular la variación de la energía libre estándar ( $\Delta G^\circ$ ) para la reacción, se aplica la ecuación:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p$$

$$\Delta G^\circ = -1,987 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 308 \text{ K} \times \ln 0,717$$

$$\Delta G^\circ = 203,6 \text{ cal mol}^{-1}$$

**32.** A 400°C y 450°C, las constantes de equilibrio  $K_p$  para la reacción  $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$  son, respectivamente, 59,4 y 50,9. Calcular el valor medio del calor de reacción para este proceso realizado entre dichas temperaturas.

**Solución:**

Para calcular el valor medio del calor de reacción se utiliza la ecuación de Van't Hoff:

$$\ln \frac{K_{p2}}{K_{p1}} = -\frac{\Delta H}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

en la cual se sustituyen los dos valores de  $K_p$  a las temperaturas dadas. No importa cual de los dos valores se asuma como  $K_{p1}$ , ya que se obtendrá el mismo resultado:

$$\begin{array}{lll} \text{Sea} & K_{p2} = 50,9 & T_2 = 723 \text{ K} \\ & K_{p1} = 59,4 & T_1 = 673 \text{ K} \end{array}$$

Reemplazando en la ecuación de Van't Hoff:

$$\ln \frac{50,9}{59,4} = -\frac{\Delta H}{1,987} \left( \frac{1}{723} - \frac{1}{673} \right)$$

$$-0,154 = -\frac{\Delta H}{1,987} (1,38 \times 10^{-3} - 1,49 \times 10^{-3})$$

$$\Delta H = \frac{-0,154 (-1,987)}{-1,03 \times 10^{-4}} = -2.971 \text{ cal/mol}$$

Si se hubiera definido los estados 1 y 2 al revés, se tendría:

$$K_{p2} = 59,4 \quad T_2 = 673 \text{ K}$$

$$K_{p1} = 50,9 \quad T_1 = 723 \text{ K}$$

$$\ln \frac{59,4}{50,9} = -\frac{\Delta H}{1,987} \left( \frac{1}{673} - \frac{1}{723} \right)$$

$$\ln 1,167 = -\frac{\Delta H}{1,987} (1,485 \times 10^{-3} - 1,383 \times 10^{-3})$$

$$0,154 = -\frac{\Delta H}{1,987} (1,03 \times 10^{-4})$$

despejando el valor de  $\Delta H$ :

$$\Delta H = -2.971 \text{ cal/mol}$$

Se obtiene exactamente el mismo valor que antes, por lo tanto no interesa cuales son los valores que se definen para los estados 1 y 2.

33. Para la reacción de formación de amoníaco,  $\Delta H = -94,0$  kJ. Si la constante de equilibrio  $K_p$  vale  $1,66 \times 10^{-4}$  a  $400^\circ\text{C}$ . Determine la constante  $K_p$  a  $450^\circ\text{C}$ , suponiendo que el calor de reacción no depende de la temperatura en el intervalo considerado.

**Solución:**

Aplicando la ecuación de Van't Hoff:

$$\ln \frac{K_{p2}}{K_{p1}} = - \frac{\Delta H}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

sea  $K_{p1} = 1,66 \times 10^{-4}$      $T_1 = 400^\circ\text{C} + 273 = 673$  K

$K_{p2} = X$      $T_2 = 450^\circ\text{C} + 273 = 723$  K

Reemplazando:

$$\ln \frac{X}{1,66 \times 10^{-4}} = - \frac{94.000 \text{ J}}{8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}} \left( \frac{1}{723} - \frac{1}{673} \right)$$

$$\ln X - (-8,704) = 11.306 (-1,03 \times 10^{-4})$$

$$\ln X + 8,704 = -1,162$$

$$\ln X = -9,866$$

$$X = \text{antiln } -9,866$$

$$X = K_{p2} = 5,19 \times 10^{-5}$$