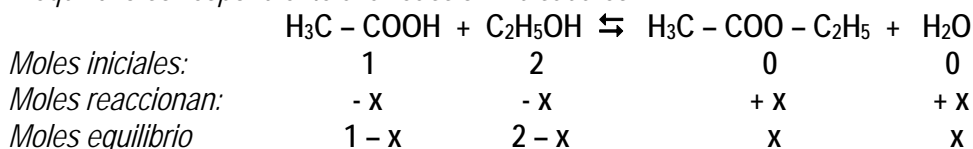


### Problemas resueltos

1. Sabiendo que la constante de equilibrio para la reacción entre el ácido acético y el etanol es 4, calcular las composiciones del equilibrio cuando se parte de: a) 2 moles de alcohol y 1 mol de ácido; b) 2 moles de éster, 10 moles de alcohol y 1 mol de agua. Resp. a) 1,155 M acético, 0,155 M etanol, 0,845 M éster y agua.

**Solución.**

a) El equilibrio correspondiente a la reacción indicada es:



Aplicando la expresión de la constante de equilibrio a dicha reacción tendremos:

$$K_c = \frac{[\text{H}_3\text{C} - \text{COO} - \text{C}_2\text{H}_5] [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{H}_3\text{C} - \text{COOH}] [\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]} = \frac{x^2}{(1-x)(2-x)} = \frac{x^2}{x^2 - 3x + 2} = 4$$

Resolviendo la ecuación de 2º grado que se obtiene, resulta  $x = 0,845$  moles

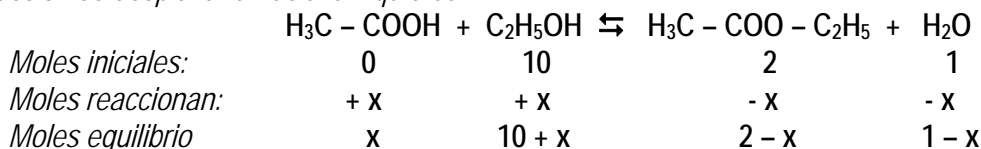
Como no nos indica el volumen, para poder calcular las composiciones de cada una de las especies presentes en el equilibrio suponemos que  $V = 1 \text{ L.}$ , con lo que tendremos que:

$$[\text{H}_3\text{C} - \text{COOH}] = 1 - x = 1 - 0,845 = 0,155 \text{ moles / 1 L} = 0,155 \text{ M}$$

$$[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}] = 2 - x = 2 - 0,845 = 1,155 \text{ moles / 1 L} = 1,155 \text{ M.}$$

$$[\text{H}_3\text{C} - \text{COO} - \text{C}_2\text{H}_5] = [\text{H}_2\text{O}] = x = 0,845 \text{ moles / 1 L} = 0,845 \text{ M}$$

b) Si ahora partimos de 2 moles de éster, 10 moles de alcohol y 1 mol de agua, es planteamiento ha de tener en cuenta que ahora el agua y el éster reaccionan para dar alcohol y ácido, es decir, la reacción se desplazaría hacia la izquierda.



Volvemos a aplicar la expresión de la constante de equilibrio:

$$K_c = \frac{[\text{H}_3\text{C} - \text{COO} - \text{C}_2\text{H}_5] [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{H}_3\text{C} - \text{COOH}] [\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]} = \frac{(2-x)(1-x)}{x(10+x)} = \frac{x^2 - 3x + 2}{10x + x^2} = 4$$

De donde resulta que:  $x = 0,046$  moles (suponemos  $V = 1 \text{ L.}$ ) y tendremos que:

$$[\text{H}_3\text{C} - \text{COOH}] = x = 0,046 = 0,046 \text{ moles / 1 L} = 0,046 \text{ M}$$

$$[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}] = 10 + x = 10 + 0,046 = 10,046 \text{ moles / 1 L} = 10,046 \text{ M.}$$

$$[\text{H}_3\text{C} - \text{COO} - \text{C}_2\text{H}_5] = 2 - x = 1,954 \text{ moles / 1 L} = 1,954 \text{ M}$$

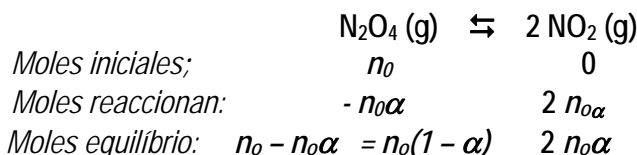
$$[\text{H}_2\text{O}] = 1 - x = 1 - 0,046 = 0,954 \text{ moles / 1 L} = 0,954 \text{ M.}$$

----- 0000000 -----

2. A 27°C y 1 atmósfera, el  $\text{N}_2\text{O}_4$  está disociado un 20% en  $\text{NO}_2$ . Determinar: a) el valor de  $K_p$ ; b) El porcentaje de disociación de una muestra de 69 g de  $\text{N}_2\text{O}_4$  confinado en una vasija de 20 litros, a 27°C. Resp. a) 0,167 atm; b) 21%.

**Solución.**

a) En el equilibrio correspondiente a la disociación hemos de tener en cuenta que se disocia en un 20%, por lo cual debemos expresar las concentraciones en función de grado de disociación ( $\alpha$ ): El equilibrio de disociación es pues:



Como vamos a proceder al cálculo de  $K_p$ , haremos uso de la expresión de las presiones parciales que a su vez vienen dadas en función de las fracciones molares, por lo cual se recomienda calcular el número total de moles.

$$N^\circ \text{ total de moles} = n_T = n_0(1 - \alpha) + 2 n_0\alpha = n_0(1 + \alpha)$$

Las presiones parciales de cada uno de los componentes de la mezcla viene dada por:

$$P_{\text{N}_2\text{O}_4} = \chi_{\text{N}_2\text{O}_4} \cdot P_{\text{total}} = \frac{n_0(1 - \alpha)}{n_0(1 + \alpha)} \cdot P_{\text{total}} = \frac{(1 - \alpha)}{(1 + \alpha)} \cdot P_{\text{total}}$$

$$P_{\text{NO}_2} = \chi_{\text{NO}_2} \cdot P_{\text{total}} = \frac{2 n_0\alpha}{n_0(1 + \alpha)} \cdot P_{\text{total}} = \frac{2 \alpha}{(1 + \alpha)} \cdot P_{\text{total}}$$

Sustituyendo en la expresión de  $K_p$ :

$$K_p = \frac{(P_{\text{NO}_2})^2}{P_{\text{N}_2\text{O}_4}} = \frac{\left[ \frac{2 \alpha}{(1 + \alpha)} \cdot P_{\text{total}} \right]^2}{\frac{(1 - \alpha)}{(1 + \alpha)} \cdot P_{\text{total}}} = \frac{4 \alpha^2 \cdot P_{\text{total}}}{(1 - \alpha)(1 + \alpha)} = \frac{4 \alpha^2}{(1 - \alpha^2)} \cdot P_{\text{total}}$$

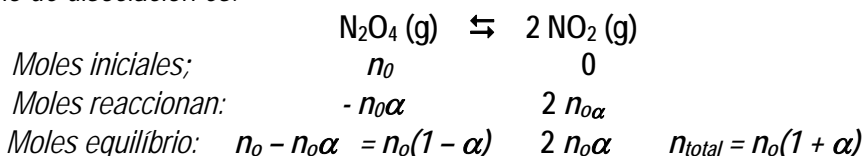
Sustituyendo valores nos queda:

$$K_p = \frac{4 \cdot (0,2)^2}{1 - (0,2)^2} \times 1 = 0,167$$

b) En este caso partimos de 69 g de  $\text{N}_2\text{O}_4$  que ocupan un volumen de 20 L a 27 °C. Como conocemos la cantidad inicial, el número de moles es:

$$n_0 = \frac{69 \text{ g}}{92 \text{ g/mol}} = 0,75 \text{ moles}$$

El equilibrio de disociación es:



Necesitamos obtener cual será la presión total en las nuevas condiciones:

$$P_{\text{total}} \times V = n_{\text{total}} \times R \times T$$

Sustituyendo valores nos queda:

$$P_{\text{total}} \times 20 = n_0(1 + \alpha) \times 0,082 \times 300$$

Despejando nos queda que:  $P_{\text{total}} = 0,9225 (1 + \alpha) \text{ atm}$ .

Al igual que en el apartado a) sustituimos las expresiones de las presiones parciales en la expresión de  $K_p$  y nos queda:

$$K_p = \frac{4 \alpha^2}{(1 - \alpha)(1 + \alpha)} \cdot P_{\text{total}} = \frac{4 \alpha^2}{(1 - \alpha)(1 + \alpha)} \cdot 0,9225 (1 + \alpha)$$

Resultado:

$$K_p = \frac{3,69 \alpha^2}{(1 - \alpha)} = 0,167$$

Ya que como las condiciones de temperatura son las mismas el valor de  $K_p$  no varía. Despejando nos queda entonces que:  $\alpha = 0,1913$ , es decir se ha disociado un 19,13 %.

3. A 690 K, la  $K_p$  del equilibrio  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$  vale 10, y el calor de reacción ( $\Delta H^\circ$ ) es -42,68 KJ/mol. Determinar la presión de cada uno de los gases en el estado de equilibrio, si se parte de 0,4 moles de CO y 0,2 moles de  $\text{H}_2\text{O}$  en un reactor de 5 litros que opera a 500 K. Resp. 1,62 atm de  $\text{CO}_2$  y de  $\text{H}_2$ , 1,649 atm de CO,  $9,52 \times 10^{-3}$  atm de  $\text{H}_2\text{O}$ .

**Solución.**

Como nos piden presión de los gases en el equilibrio a 500 K habrá que calcular el valor de  $K_p$  a esa temperatura, para lo cual hacemos uso de la ecuación de Vant' hoff.

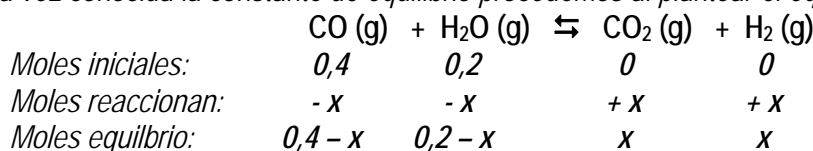
$$\ln \frac{K_{p2}}{K_{p1}} = - \frac{\Delta H^\circ}{R} \left[ \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right] = - \frac{-46,28}{8,31 \cdot 10^{-3}} \left[ \frac{1}{500} - \frac{1}{690} \right]$$

Resultando que:

$$\ln \frac{K_{p2}}{K_{p1}} = 2,828 \quad \text{de donde} \quad \ln K_{p2} = 5,131$$

De donde resulta que:  $K_{p2} = 169,2$

Una vez conocida la constante de equilibrio procedemos al plantear el equilibrio:



Como trabajamos con presiones parciales es necesario el número total de moles que es:

$$N_{\text{total}} = 0,4 + 0,2 = 0,6 \text{ moles}$$

La presión total será:

$$P_{\text{total}} \times V = n_{\text{total}} \times R \times T, \text{ sustituyendo: } P_{\text{total}} \times 5 \text{ (L)} = 0,6 \times 0,082 \times 500$$

De donde resulta que:  $P_{\text{total}} = 4,92 \text{ atm}$ .

Las presiones parciales de cada una de las especies presentes son:

$$P_{\text{CO}} = \frac{0,4 - x}{0,6} P_{\text{total}}$$

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{0,2 - x}{0,6} P_{\text{total}}$$

$$P_{\text{CO}_2} = P_{\text{H}_2} = \frac{x}{0,6} P_{\text{total}}$$

Sustituyendo en la expresión de  $K_p$ :

$$K_p = \frac{\left( \frac{x}{0,6} P_{\text{total}} \right)^2}{\left( \frac{0,2 - x}{0,6} P_{\text{total}} \right) \left( \frac{0,4 - x}{0,6} P_{\text{total}} \right)} = \frac{x^2}{x^2 - 0,6x + 0,08} = 169,2$$

De donde resulta:  $x = 0,1988 \text{ moles}$ .

Por lo tanto las presiones parciales serán:

$$P_{\text{CO}} = \frac{0,4 - x}{0,6} P_{\text{total}} = 1,6498 \text{ atm}$$

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{0,2 - x}{0,6} P_{\text{total}} = 9,84 \cdot 10^{-3} \text{ atm}$$

$$P_{\text{CO}_2} = P_{\text{H}_2} = \frac{x}{0,6} P_{\text{total}} = 1,63 \text{ atm}$$

4. La presión de disociación del  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , según la reacción  $\text{NH}_4\text{Cl (s)} \rightleftharpoons \text{HCl (g)} + \text{NH}_3 \text{ (g)}$ , es de 40 mm de Hg a 245°C y 400 mm de Hg a 317°C. a) Calcular el calor de reacción correspondiente a dicho proceso; b) Si se introduce un exceso de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  en un recipiente que contiene 1 atmósfera de  $\text{NH}_3$  a 245°C, calcular las presiones parciales de HCl y  $\text{NH}_3$  a esa temperatura. Resp. a) 39095 Cal; b)  $6,91 \times 10^{-4}$  atm de HCl y 1,000691 atm de  $\text{NH}_3$ .

**Solución**

a) Nos piden el calor de reacción del proceso de disociación del cloruro de amonio. La expresión que nos relaciona el calor de reacción (entalpía de reacción) con las constantes de equilibrio es la Ecuación de Van't Hoff. Como nos dan la presión de disociación del  $\text{NH}_4\text{Cl}$  a distintas temperatura,

$$P_{\text{disociación}}(\text{NH}_4\text{Cl}) = 40 \text{ mm de Hg (a } 245^\circ\text{C} = 518 \text{ K)}$$

$$P_{\text{disociación}}(\text{NH}_4\text{Cl}) = 400 \text{ mm de Hg (a } 317^\circ\text{C} = 580^\circ\text{K}).$$

El equilibrio es:  $\text{NH}_4\text{Cl (s)} \rightleftharpoons \text{NH}_3 \text{ (g)} + \text{HCl (g)}$

Moles iniciales: exceso 0 0

Moles reaccionan: - x + x + x

Moles equilibrio: exceso x x

Teniendo en cuenta que por cada mol de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  disociado se forman igual cantidad de reactivos, podemos considerar que en el equilibrio:  $P_{\text{HCl}} = P_{\text{NH}_3}$  y por lo tanto tendremos que:

$$P_{\text{disociación}} = P_{\text{total}} = P_{\text{HCl}} + P_{\text{NH}_3} \text{ y como ambas presiones son iguales,}$$

$$P_{\text{disociación}} = 2 P_{\text{HCl}} = 2 P_{\text{NH}_3}, \text{ es decir: } P_{\text{HCl}} = P_{\text{NH}_3} = P_{\text{disociación}}/2$$

Hecha esta aproximación procedemos a calcular las constante  $K_p$  a las diferentes temperaturas:

$$T = 518 \text{ K, tendremos: } P_{1(\text{HCl})} = P_{1(\text{NH}_3)} = P_{\text{disociación}}/2 = 40/2 = 20 \text{ mm de Hg}$$

$$\text{Luego entonces: } K_{p1} = P_{\text{HCl}} \times P_{\text{NH}_3} = (20)^2 = 400$$

$$T = 590 \text{ K, tendremos: } P_{2(\text{HCl})} = P_{2(\text{NH}_3)} = P_{\text{disociación}}/2 = 400/2 = 200 \text{ mm de Hg}$$

$$\text{De igual forma: } K_{p2} = P_{2(\text{HCl})} \times P_{2(\text{NH}_3)} = (200)^2 = 40000.$$

Sustituyendo en la Ecuación de Vant Hoff:

$$\ln \frac{K_{p2}}{K_{p1}} = - \frac{\Delta H^\circ}{R} \left[ \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right] \quad \text{de donde: } \Delta H^\circ = \frac{- R \cdot \ln \frac{K_{p2}}{K_{p1}}}{\left[ \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right]}$$

Sustituyendo valores:

$$\Delta H^\circ = \frac{(- 1,987) \cdot \ln \frac{40000}{400}}{\left[ \frac{1}{590} - \frac{1}{518} \right]} = 39095 \text{ cal/mol} = 39,1 \text{ kCal/mol}$$

b) Si tenemos 1 atm de  $\text{NH}_3$  y se le añade un exceso de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  el equilibrio de disociación es:

:  $\text{NH}_4\text{Cl (s)} \rightleftharpoons \text{NH}_3 \text{ (g)} + \text{HCl (g)}$

Moles iniciales: exceso 0 1

Moles reaccionan: - x + x + x

Moles equilibrio: exceso x 1 + x

Como ahora conocemos  $K_p$  a 518 K, cuyo valor vamos a calcular en atm, teniendo en cuenta que las presiones serían  $P_{\text{HCl}} = P_{\text{NH}_3} = 20 \text{ mm Hg} = 0,026316 \text{ atm}$ , y por tanto el valor de la constante es:

$$K_p = P_{\text{HCl}} \times P_{\text{NH}_3} = (0,026316)^2 = 6,925 \cdot 10^{-4}$$

Si ahora lo aplicamos al caso que estamos tratando tenemos que:

$$K_p = P_{\text{HCl}} \times P_{\text{NH}_3} = x (1 + x) = x + x^2 = 6,925 \cdot 10^{-4}$$

Resolviendo la ecuación de 2º grado nos da:  $x = 6,92 \cdot 10^{-4} \text{ atm}$ . Luego las presiones son:

$$P(\text{HCl}) = x = 6,92 \cdot 10^{-4} \text{ atm}$$

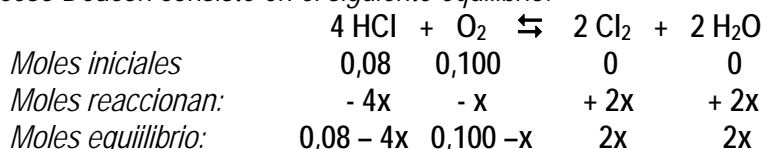
$$P(\text{NH}_3) = 1 + x = 1,000692 \text{ atm}.$$

----- 0000000 -----

5. El cloro puede obtenerse en la industria mediante el proceso Deacon, en el que se quema en un recipiente una mezcla gaseosa de ácido clorhídrico y oxígeno, originando como producto adicional vapor de agua. a) Si en un recipiente a 390°C y 1 atmósfera se mezclan 0,08 moles de HCl y 0,100 moles de O<sub>2</sub>, y se forman 0,0332 moles de cloro, calcular el valor de K<sub>p</sub> y K<sub>c</sub>; b) ¿Cuál es el rendimiento del proceso?. Resp. a) K<sub>p</sub>=69,58 atm<sup>-1</sup>, K<sub>c</sub>=1,2798 M<sup>-1</sup>; b) 83%.

**Solución.**

a) El proceso Deacon consiste en el siguiente equilibrio:



El número total de moles presentes en el equilibrio es:

$$n_{\text{total}} = 0,08 - 4x + 0,100 - x + 2x + 2x = 0,18 - x$$

Si tenemos en cuenta que según el enunciado se forman 0,0332 moles de cloro tendremos que:

$$2x = 0,0332, \text{ de donde } x = 0,0332/2 = 0,0166 \text{ moles}$$

Por lo tanto el número de moles de cada compuesto presente en el equilibrio es:

$$n(\text{HCl}) = 0,08 - 4x = 0,08 - 4(0,0166) = 0,0136 \text{ moles}$$

$$n(\text{O}_2) = 0,100 - x = 0,0834 \text{ moles}$$

$$n(\text{H}_2\text{O}) = n(\text{Cl}_2) = 2x = 2(0,0166) = 0,0332 \text{ moles}$$

$$n_{\text{total}} = 0,18 - x = 0,18 - 0,0166 = 0,1634 \text{ moles}$$

Conocidos los moles de cada compuesto hemos de conocer el volumen que ocupan para poder calcular las concentraciones. Para ello tenemos que:

$$P \times V = n \times R \times T, \text{ sustituyendo valores: } 1 \times V = 0,1634 \times 0,082 \times 663$$

Resultado que el volumen es: **V = 8,8834 litros**

Conocido el volumen total las concentraciones de cada una de las especies es:

$$[\text{Cl}_2] = [\text{H}_2\text{O}] = 0,0332/8,8834 = 3,74 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{HCl}] = 0,0136/8,8834 = 1,53 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{O}_2] = 0,0834/8,8834 = 9,39 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

Conocidas las concentraciones aplicamos la expresión de K<sub>c</sub> y tendremos que:

$$K_c = \frac{[\text{Cl}_2]^2 [\text{H}_2\text{O}]^2}{[\text{HCl}]^4 [\text{O}_2]} = \frac{(3,74 \cdot 10^{-3})^2 (3,74 \cdot 10^{-3})^2}{(1,53 \cdot 10^{-3})^4 (9,39 \cdot 10^{-3})} = 3802,4$$

Conocido K<sub>c</sub> podemos calcular K<sub>p</sub> haciendo uso de la expresión que relaciona las dos constantes:

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n} \text{ suponiendo todas las especies en estado gaseoso: } \Delta n = 4 - 5 = -1$$

Luego nos queda que:

$$K_p = 3802,4 (0,082 \cdot 663)^{-1} = 69,94.$$

También se podría haber resuelto este apartado calculando las presiones parciales de cada compuesto presente en el equilibrio y calcular primero K<sub>p</sub> y después procediendo de igual forma obtener K<sub>c</sub>. En ese caso sería:

$$P_{\text{Cl}_2} = P_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{0,0332}{0,1634} P_{\text{total}}$$

$$P_{\text{HCl}} = \frac{0,0136}{0,1634} P_{\text{total}}$$

$$P_{\text{O}_2} = \frac{0,0834}{0,1634} P_{\text{total}}$$

Sustituyendo en la expresión de K<sub>p</sub> tendremos que:

$$K_p = \frac{P_{\text{Cl}_2}^2 \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}^2}{P_{\text{HCl}}^4 \cdot P_{\text{O}_2}} = \frac{\left(\frac{0,0332}{0,1634} P_{\text{total}}\right)^2 \left(\frac{0,0332}{0,1634} P_{\text{total}}\right)^2}{\left(\frac{0,0136}{0,1634} P_{\text{total}}\right)^4 \left(\frac{0,0834}{0,1634} P_{\text{total}}\right)} = \frac{1,698 \cdot 10^{-3}}{2,429 \cdot 10^{-5}} = 70,16$$

Conocido  $K_p$  podemos calcular  $K_c$  haciendo uso de la expresión que relaciona las dos constantes:

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n} \text{ suponiendo todas las especies en estado gaseoso: } \Delta n = 4 - 5 = -1$$

Luego nos queda que:

$$70,16 = K_c (0,082.663)^{-1}, \text{ de donde resulta que: } K_c = 3814,3$$

b) Para calcular el rendimiento del proceso, en primer lugar tenemos que proceder al cálculo del rendimiento teórico. Como partimos de cantidades conocidas de los dos reactivos, tendremos que calcular el reactivo limitante.

Según la estequiometría por cada mol de  $O_2$  se requieren 4 moles de  $HCl$ , si partimos de 0,1 moles de  $O_2$  nos harán falta entonces 0,4 moles de  $HCl$ , pero solo disponemos de 0,08 moles de  $HCl$ , por lo tanto el reactivo limitante es el  $HCl$ .

Por lo tanto tomaremos la cantidad de  $HCl$  como referencia para calcular la cantidad de  $Cl_2$  teórica. Entonces tendremos que:

$$n(Cl_2) = n(HCl) \times \frac{2 \text{ moles de } Cl_2}{4 \text{ moles de } HCl} = 0,08 \times \frac{2}{4} = 0,04 \text{ moles de } Cl_2$$

Se obtienen 0,04 moles de  $Cl_2$  por cada 0,08 moles de  $HCl$  que reaccionan, pasando esta cantidad a masa tendremos que la cantidad teórica de  $Cl_2$  es:

$$m(Cl_2) = n \times M = 0,04 \times 71 = 2,84 \text{ g de } Cl_2$$

Pero según los cálculos del equilibrio que hemos hecho, en realidad se obtiene 0,0332 moles de  $Cl_2$ , cuya cantidad en gramos sería el rendimiento real:

$$m(Cl_2) = n \times M = 0,0332 \times 71 = 2,3573 \text{ g de } Cl_2$$

Por lo tanto el rendimiento del proceso es:

$$\text{Rendimiento} = \frac{\text{Rendimiento real}}{\text{Rendimiento teórico}} \times 100 = \frac{2,3572}{2,84} \times 100 = 83 \%$$

----- 0000000 -----