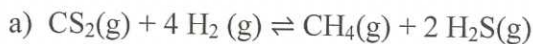


Problemas Tema 15

15.1.- Escriba expresiones de la constante de equilibrio, K_p , para las reacciones:



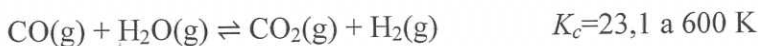
$$a) \quad K_p = \frac{P_{\text{CH}_4} \cdot P_{\text{H}_2\text{S}}^2}{P_{\text{CS}_2} \cdot P_{\text{H}_2}^4} \quad (\text{P. ecu b2r1})$$

$$\text{en n}^\circ: \quad K_p = \frac{(P_{\text{CH}_4}/P^\circ)(P_{\text{H}_2\text{S}}/P^\circ)^2}{(P_{\text{CS}_2}/P^\circ)(P_{\text{H}_2}/P^\circ)^4}$$

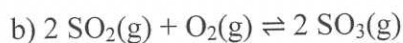
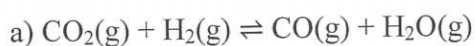
$$b) \quad K_p = P_{\text{O}_2}^{1/2}$$

$$c) \quad K_p = P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}$$

15.2.- A partir de los siguientes valores de K_c :



Determine los valores de K_c para las siguientes reacciones a las correspondientes temperaturas:



$$a) \quad K_c = \frac{[\text{CO}_2][\text{H}_2]}{[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]} = 23,1 \quad (\text{a } 600 \text{ K})$$

$$K_c = \frac{[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CO}_2][\text{H}_2]} = \frac{1}{23,1} = 0,0433$$

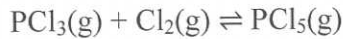
$$b) \quad K_c = \frac{[\text{SO}_3]}{[\text{SO}_2][\text{O}_2]^{1/2}} = 56 \quad (\text{a } 900 \text{ K})$$

$$K_c^b = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2[\text{O}_2]} = (K_c)^2 = 56,0^2 = 3,1 \cdot 10^3$$

$$c) \quad K_c = \frac{[\text{H}_2\text{S}]}{[\text{H}_2][\text{S}_2]^{1/2}} = 2,3 \cdot 10^{-4} \quad (\text{a } 1405^\circ \text{C})$$

$$K_c^c = \frac{[\text{H}_2\text{S}]}{[\text{H}_2][\text{S}_2]^{1/2}} \Rightarrow \sqrt{1/K_c} = \sqrt{1/2,3 \cdot 10^{-4}} = \underline{66}$$

15.5.- Dos cloruros de fósforo frecuentes, PCl_3 y PCl_5 , ambos importantes en la producción de otros compuestos de fósforo, coexisten en equilibrio según la reacción:

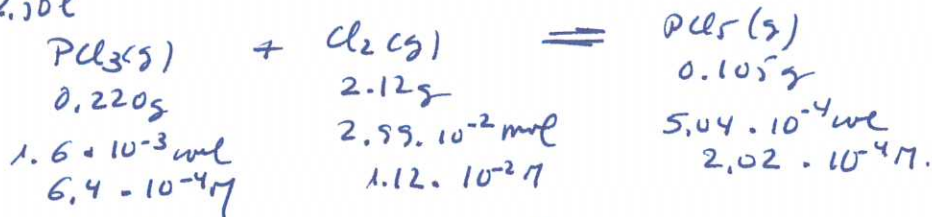


Una mezcla en equilibrio a 250°C en un matraz de 2,50 L contiene 0,105 g de PCl_5 , 0,220 g de PCl_3 y 2,12 g de Cl_2 . ¿Cuáles son los valores de (a) K_c y (b) K_p para esta reacción a 250°C ?

Teniendo en cuenta que

$$P_n(\text{PCl}_3) = 137,33 \text{ g/mol} \quad P_n(\text{Cl}_2) = 70,91 \text{ g/mol}; \quad P_n(\text{PCl}_5) = 208,23 \text{ g/mol}$$

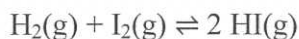
$$V = 2,50 \text{ l}$$



$$a) \quad K_c = \frac{[\text{PCl}_5]}{[\text{PCl}_3][\text{Cl}_2]} = \frac{2,02 \cdot 10^{-4}}{6,40 \cdot 10^{-4} \cdot 1,12 \cdot 10^{-2}} = 26,3$$

$$b) \quad \Delta n = -1 \rightarrow K_p = K_c (RT)^{\Delta n} = 26,3 (0,0831)(273,15 + 250)^{-1} = 0,605$$

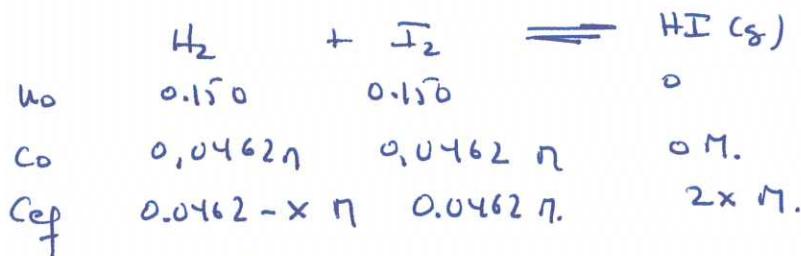
15.6.- Se deja que una mezcla de 0,150 mol de H_2 y 0,150 mol de I_2 alcance el equilibrio a 445°C en un matraz de 3,25 L. ¿Cuáles son las cantidades de H_2 , I_2 y HI en el equilibrio?



$$K_c = 50,2 \text{ a } 445^\circ\text{C}$$

$$P_n(\text{H}_2) = 2,01588 \text{ g/mol}; \quad P_n(\text{I}_2) = 253,80858 \text{ g/mol} \quad P_n(\text{HI}) = 127,912425 \text{ g/mol}$$

$$V = 3,25 \text{ l}$$



Por tanto

$$K_c = 50,2 = \frac{(2x)^2}{(0,0462 - x)^2}$$

$$\sqrt{K_c} = \sqrt{50,2} = 7,09 = \frac{2x}{0,0462 - x}$$

$$2x = 7,09 (0,0462 - x) \rightarrow x = 0,0361 \text{ M.}$$

$$[\text{H}_2] = 0,0462 - x = 0,0101 \text{ M} \quad (\times 3,25 \text{ l}) \rightarrow 0,033 \text{ mol. H}_2$$

$$[\text{I}_2] = 0,0462 - x = 0,0101 \text{ M} \quad (\times 3,25 \text{ l}) \rightarrow 0,033 \text{ mol. I}_2$$

$$[\text{HI}] = 2x = 0,0722 \text{ M} \quad (\times 3,25 \text{ l}) \rightarrow 0,235 \text{ mol HI}$$

15.7.- Si $K_c = 5,2 \times 10^{-3}$ para el equilibrio establecido entre el benceno líquido y su vapor a 25°C , ¿Cuál es la presión de vapor de C_6H_6 a 25°C , expresada en mmHg?



$$K_c = \frac{[\text{C}_6\text{H}_6(g)]}{1} = 5,2 \cdot 10^{-3}$$

$$\xrightarrow{1^\circ \text{ forma}} \quad \xrightarrow{2^\circ \text{ forma}} \quad K_p = K_c (RT)^{\Delta n} = 0,127$$

$$[\text{C}_6\text{H}_6(g)] = 5,2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$PV = nRT$$

$$P = \frac{5,2 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 0,08314 \text{ bar} \cdot \text{L mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 298,15 \text{ K}}{1} = 0,127 \text{ bar}$$

$$0,127 \text{ bar} \cdot 760 \frac{\text{mm}}{\text{bar}} = \underline{95,1 \text{ mm}}$$

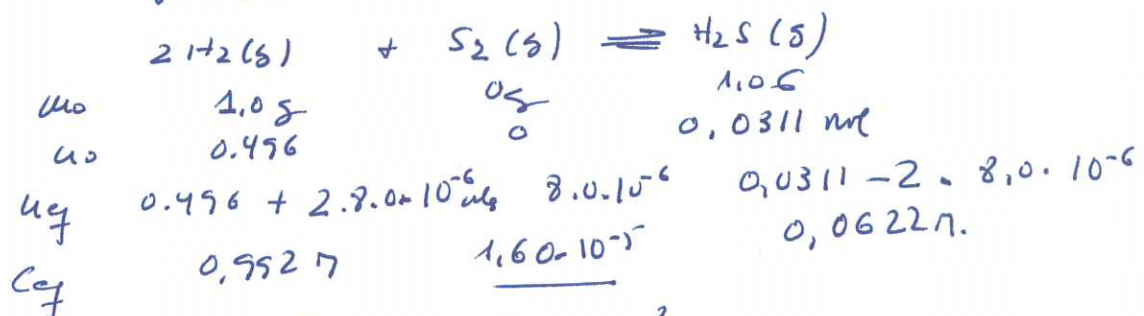
$$P = 0,127 \text{ bar} = 0,127 \cdot 760 = \underline{95,1 \text{ mm Hg}}$$

15.8.- Una mezcla de 1,00 g de H_2 y 1,06 g de H_2S contenida en un matraz de 0,500 L alcanza el equilibrio a 1670 K: $2 \text{H}_2(g) + \text{S}_2(g) \rightleftharpoons 2 \text{H}_2\text{S}(g)$. La cantidad de $\text{S}_2(g)$ en el equilibrio resulta ser $8,00 \times 10^{-6}$ mol. Determine el valor de K_p a 1670 K.

Tercera en cuenta:

$$PM(\text{H}_2) = 2,01588 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \quad PM(\text{H}_2\text{S}) = 34,08138 \text{ g/mol}$$

$$V = 0,5 \text{ L}$$



$$K_c = \frac{[\text{H}_2\text{S}]^2}{[\text{H}_2]^2 [\text{S}_2]} = \frac{(0,0622)^2}{(0,992)^2 \cdot 1,60 \cdot 10^{-5}} = 245$$

$$\Delta n = -2$$

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n} = 245 (0,08314 \cdot 1670)^{-2} = \underline{1,76}$$

15.9.- Para la disociación de $I_2(g)$ a aproximadamente $1200^\circ C$,



¿Qué volumen deberá tener el matraz si queremos que en el equilibrio haya 0,37 moles de I por cada mol de I_2 ?

$$\begin{array}{l}
 I_2(g) \rightleftharpoons 2 I(g) \\
 u_{eq} \quad 1,00 \text{ mol} \qquad 0,37 \text{ mol} \\
 c_{eq} \quad 1,00/V \text{ M} \qquad 0,37/V \text{ M} \\
 K_c = 1,1 \cdot 10^{-2} = \frac{|I|^2}{|I_2|} = \frac{(0,37/V)^2}{1,00/V} = \frac{0,37^2}{V} \\
 V = \frac{(0,37)^2}{1,1 \cdot 10^{-2}} = \underline{12,4 \text{ L}}
 \end{array}$$

15.10.- Para la reacción $2 CH_4(g) \rightleftharpoons C_2H_2(g) + 3 H_2(g)$ a 2000 K , $K_c = 0,154$. Si en un volumen de $1,00 \text{ L}$ de una mezcla en equilibrio a 2000 K hay $0,10$ moles de $CH_4(g)$ y $0,10$ moles de $H_2(g)$,

- ¿Cuál es la fracción molar de $C_2H_2(g)$?
- ¿Cuándo está favorecida la conversión de $CH_4(g)$ a $C_2H_2(g)$, a altas o a bajas presiones?
- Si la mezcla en equilibrio a 2000 K se traslada del matraz de $1,00 \text{ L}$ a otro de $2,00 \text{ L}$, ¿aumentará, disminuirá o permanecerá constante el número de moles de $C_2H_2(g)$?

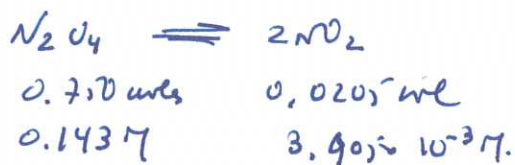
a) Teniendo en cuenta $V = 1,00 \text{ L}$.

$$\begin{array}{l}
 2 CH_4(g) \rightleftharpoons C_2H_2(g) + 3 H_2(g) \text{ a } 2000 \text{ K} \\
 u_{eq} \quad 0,10 \qquad \qquad x \qquad \qquad 0,10 \\
 c_{eq} \quad 0,10 \text{ M} \qquad \qquad x \text{ M} \qquad \qquad 0,10 \text{ M} \\
 K_c = 0,154 = \frac{|C_2H_2| |H_2|^3}{|CH_4|^2} = \frac{x \cdot 0,10^3}{0,10^2} \Rightarrow x = 0,154 \frac{0,10^2}{0,10^3} = \underline{1,54 \text{ M}} \\
 X_{C_2H_2} = \frac{1,54}{1,54 + 0,10 + 0,10} = 0,885
 \end{array}$$

b) Teniendo en cuenta que el n.º de moles de gas aumenta en la reacción ($\Delta n = 2$). Δ $\xrightarrow{\text{baja presión}}$ \rightarrow $\xrightarrow{\text{aumenta presión}}$ \leftarrow

c) Teniendo en cuenta que el n.º de moles de gas disminuye en la reacción $\Delta n = -2$ $\xrightarrow{\text{aumenta volumen}}$ \rightarrow $\xrightarrow{\text{disminuye volumen}}$ \leftarrow

15.11.- ¿Está en equilibrio a 25°C una mezcla de 0,0205 mol de NO₂(g) y 0,750 mol de N₂O₄(g) contenida en un matraz de 5,25 L? En caso negativo, ¿En qué sentido tendrá lugar la reacción, hacia los productos o hacia los reactivos?



$$Q_c = \frac{(3,905 \cdot 10^{-3})^2}{0,143} = 1,07 \cdot 10^{-4}$$

$$K_c = 4,61 \cdot 10^{-3} \text{ a } 25^\circ\text{C}$$

$$Q_c < K_c$$

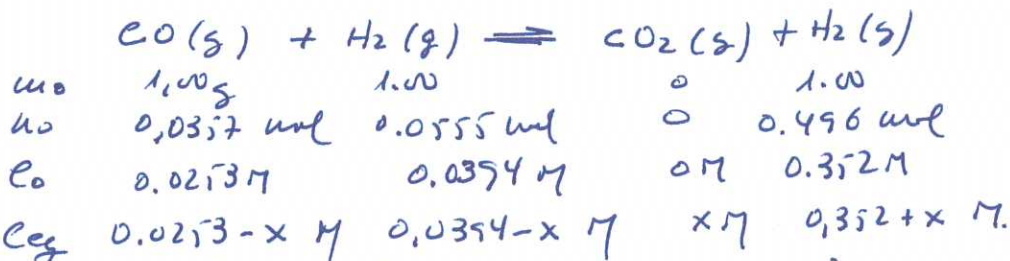
La reacción se desplazará a PRODUCTOS

15.12.- Se encierran en un recipiente de 1,41 L CO, H₂O y H₂, en cantidades de 1,00 g cada uno, y se deja que alcancen el equilibrio a 600 K. ¿Cuántos gramos de CO₂ habrá en la mezcla en equilibrio?



$$\begin{array}{l} P_n(\text{CO}) = 28,0104 \text{ g/mol. ; } P_n(\text{H}_2\text{O}) = 18,01528 \text{ g/mol} \\ P_n(\text{CO}_2) = 44,0098 \text{ g/mol. ; } P_n(\text{H}_2) = 2,01588 \text{ g/mol} \end{array}$$

$$V = 1,41 \text{ l.}$$



$$K_c = 23,2 = \frac{[\text{CO}_2][\text{H}_2]}{[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]} = \frac{x(0,352 + x)}{(0,0253 - x)(0,0394 - x)}$$

Operando: $22,2x^2 - 1,85x + 0,0231 = 0$

$$x = 0,0682 \text{ M} \text{ ó } 0,0153 \text{ M.}$$

$$\begin{array}{l} \downarrow \\ 0,0153 \text{ mol/l. } \cdot 1,41 \text{ l. } \cdot 44,0098 \text{ g/mol} = \\ = \underline{0,948 \text{ g CO}_2} \end{array}$$

$$x(0,352+x) = 23,2(0,0253-x)(0,0354-x)$$

$$x^2 + 0,352x = 23,2(0,0253-x)(0,0354-x)$$

$$x^2 + 0,352x = 23,2(9,97 \cdot 10^{-4} - 0,0253x - 0,0354x + x^2)$$

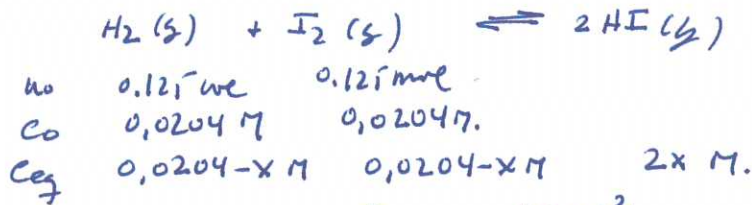
$$x^2 + 0,352x = 0,0231 - 0,587x - 0,813x + 23,2x^2$$

$$22,2x^2 - 1,85x + 0,0231 = 0$$

15.13.- Una mezcla gaseosa conteniendo $H_2(g)$ e $I_2(g)$ en cantidades de 0,125 mol cada uno, se introduce en un matraz de 6,14 L a $445^\circ C$ y se establece el equilibrio. ¿Cuál es el porcentaje de HI en moles que hay en la mezcla de equilibrio?



$$V = 6,14 \text{ l.}$$



$$K_c = 50,2 = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} = \frac{(2x)^2}{(0,0204 - x)^2}$$

$$\sqrt{50,2} = \frac{2x}{(0,0204 - x)} \rightarrow x = 0,0159 \text{ M}$$

$$C(HI) = 2x = 2 \cdot 0,0159 = 4,48 \cdot 10^{-3} \text{ M. } \textcircled{0,0318 \text{ M.}}$$

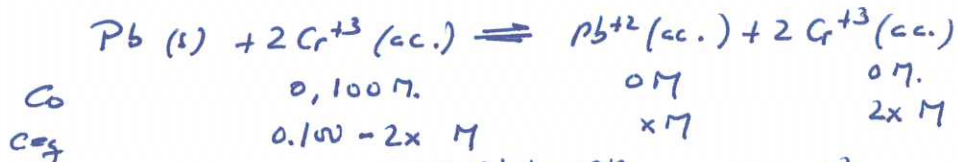
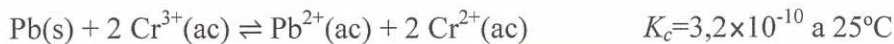
$$C(H_2) = 0,0204 \text{ M} - 0,0159 \text{ M} = 4,48 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$C(I_2) = 0,0204 \text{ M} - 0,0159 \text{ M} = 4,48 \cdot 10^{-3} \text{ M.}$$

$$\% \text{ mol HI} = \frac{0,0318 \text{ M}}{0,0318 \text{ M} + 4,48 \cdot 10^{-3} \text{ M} + 4,48 \cdot 10^{-3} \text{ M}} \cdot 100 =$$

$$= \underline{\underline{78,0 \% HI}}$$

15.14.- Se añade plomo metálico a $Cr^{3+}(aq)$ 0,100 M. ¿Cuál es el valor de $[Pb^{2+}]$, $[Cr^{2+}]$ y $[Cr^{3+}]$, cuando se establece el equilibrio en la reacción?



$$K_c = 3,2 \times 10^{-10} = \frac{[Pb^{2+}][Cr^{2+}]^2}{[Cr^{3+}]^2} = \frac{x(2x)^2}{(0,100 - 2x)^2}$$

Teniendo en cuenta el pequeño valor de K_c , podemos suponer que la reacción se ha producido en una pequeña extensión $2x \ll 0,1$.

$$K_c = \frac{4x^3}{0,1^2} = 3,2 \cdot 10^{-10} \rightarrow x^3 = \frac{3,2 \cdot 10^{-12}}{4} = 8,0 \cdot 10^{-13}$$

$$x = \sqrt[3]{8,0 \cdot 10^{-13}} = 9,3 \cdot 10^{-5} \text{ M.}$$

$$2x = 2(9,3 \cdot 10^{-5}) = 1,9 \cdot 10^{-4} \ll 0,1 \text{ M.}$$

$$[Pb^{2+}] = x = 9,3 \cdot 10^{-5} \text{ M.}$$

$$[Cr^{2+}] = 2x = 2(9,3 \cdot 10^{-5}) = 1,9 \cdot 10^{-4} \text{ M.}$$

$$[Cr^{3+}] = 0,1 - 2x = 0,1 - 2(2 \cdot 10^{-4}) = \underline{\underline{0,0998 \text{ M}}}$$

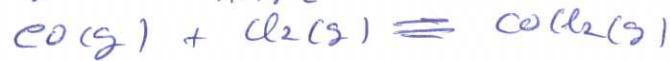
15.15.- Se introducen en un matraz de 1,75 L, en el que previamente se ha hecho el vacío, CO y Cl₂, en cantidades de 1 mol cada uno, y se establece el equilibrio, a 668 K:



Calcule para este equilibrio: (a) la presión parcial del COCl₂(g); (b) la presión total.

Podem calcular les presiones parciales de CO y Cl₂ a través de la ecuación de los gases ideales

$$P = \frac{n}{V} RT = \frac{1 \text{ mol}}{1,75 \text{ L}} \cdot 0,08314 \text{ bar} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 668 \text{ K} = 31,7 \text{ bar}$$



<i>n₀</i>	1	1	0
<i>P₀</i>	31,7	31,7	0
<i>P_{eq}</i>	31,7 - x	31,7 - x	x

$$K_p = \frac{x}{(31,7 - x)^2} = 22,5$$

$$x = 22,5 (31,7 - x)^2 \rightarrow 22,5 x^2 - 1429,2 x + 22664 = 0$$

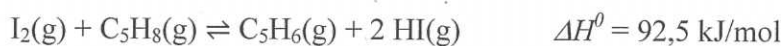
$$x = \frac{1429,2 \pm \sqrt{(1429,2)^2 - 4 \cdot 22,5 \cdot 22664}}{2 \cdot 22,5} \text{ bar} \quad \left\{ \begin{array}{l} x_1 = 30,6 \\ x_2 = 32,9 \end{array} \right.$$

$$P_{\text{COCl}_2} = 30,6 \text{ bar}$$

$$P_{\text{CO}} = 1,2 \text{ bar}$$

$$P_{\text{Cl}_2} = 1,2 \text{ bar}$$

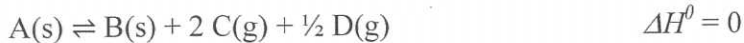
15.16.- En fase gaseosa, el yodo reacciona con el ciclopenteno (C₅H₈) por un mecanismo de radicales libres obteniéndose ciclopentadieno (C₅H₆) y yoduro de hidrógeno. Explique cuál es el efecto de cada uno de los siguientes factores en la cantidad de HI(g) presente en la mezcla de equilibrio para la reacción



- Elevar la temperatura de la mezcla
- Introducir más C₅H₆(g)
- Duplicar el volumen del recipiente que contiene la mezcla
- Añadir un catalizador adecuado
- Añadir un gas inerte como He a la mezcla de reacción a volumen constante

- El sistema tenderá a absorber calor desplazando la reacción hacia la derecha (reacción endotérmica) →
- ← disminución del aumento de productos de reacción.
- El sistema tenderá a llenar el recipiente desplazando el equilibrio hacia la derecha →
- no. - la presencia de un catalizador NO SUPONE la posición del equilibrio.
- La presencia de un gas inerte NO SUPONE la concentración de los gases en equilibrio (determinados por K_c), por lo que no habrá variación.

15.17.- Para la reacción



a) ¿Aumentará, disminuirá o permanecerá constante K_p con la temperatura? Justifique su respuesta

b) Si una mezcla en equilibrio a volumen constante y a 298 K, se calienta hasta 400 K y se restablece el equilibrio, ¿aumentará, disminuirá o permanecerá constante el número de moles de D(g)? Justifique su respuesta.

$$a) \ln \frac{K_{T_2}}{K_{T_1}} = -\frac{\Delta H^0}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\Delta H^0 = 0 \text{ kJ/mol} \rightarrow \ln \frac{K_{T_2}}{K_{T_1}} = 0 \rightarrow K_{T_2} = K_{T_1}$$

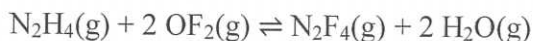
$K_p = \text{permanece constante}$

$$b) K_p = P_C^{1/2} P_D^{1/2} \rightarrow K_p = \text{cte} \text{ con } T^{-a} \rightarrow P_D \text{ no varía.}$$

$$P_D = V = n_D R(T) \rightarrow \uparrow T^{-a} \Rightarrow \underline{\underline{\uparrow n_D}}$$

cte cte.

15.18.- Valore la posibilidad de producirse la reacción



Obteniendo cada una de las cantidades siguientes para esta reacción a 25°C.

a) ΔS^0 (La entropía molar estándar de $N_2F_4(g)$ es 301,2 J/(mol K))

b) ΔH^0 (Utilizando datos de la tabla siguiente de energías de enlace y sabiendo que las energías de enlace de F—O y N—F valen 222 y 301 kJ/mol)

Enlace	Energía de enlace, kJ/mol	Enlace	Energía de enlace, kJ/mol	Enlace	Energía de enlace, kJ/mol
H—H	436	C—C	347	N—N	163
H—C	414	C=C	611	N=N	418
H—N	389	C≡C	837	N≡N	946
H—O	464	C—N	305	N—O	222
H—S	368	C=N	615	N=O	590
H—F	565	C≡N	891	O—O	142
H—Cl	431	C—O	360	O=O	498
H—Br	364	C=O	736 ^b	F—F	159
H—I	297	C—Cl	339	Cl—Cl	243
				Br—Br	193
				I—I	151

c) ΔG^0

¿Es posible la reacción? Si lo es, ¿Está más favorecida a altas o a bajas temperaturas?

a) ΔS° de la T216 D del cuadernillo N_2H_4, OF_2, H_2O



$$\Delta S^\circ = S^\circ(N_2F_4) + 2S^\circ(H_2O) - S^\circ(N_2H_4) - 2S^\circ(OF_2)$$

$$: 301,2 + 2(188,8) - 238,5 - 2(247,4) = -54,5 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

b) La Energía de enlace corresponde al calor de formación del enlace con el signo invertido.

$$\Delta H^\circ(N_2F_4) = -4E(N-N) - 4E(N-F) = -163 - 4(301) = -1367 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H^\circ(H_2O) = -2E(O-H) = -2(464) = -928 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H^\circ(N_2H_4) = -4E(N-N) - 4E(N-H) = -163 - 4(387) = -1719 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H^\circ(OF_2) = -2E(O-F) = -2(222) = -444 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H^\circ = \Delta H^\circ(N_2F_4) + 2\Delta H^\circ(H_2O) - \Delta H^\circ(N_2H_4) - 2\Delta H^\circ(OF_2)$$

$$= -1367 + 2(-928) - (-1719) - 2(-444) = -616 \text{ kJ/mol}$$

$$c) \Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = -616 - (25 + 273,15) \text{ K} (-54,5 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}) \cdot \frac{1 \text{ kJ}}{1000 \text{ J}} = -600 \text{ kJ/mol}$$

Si que es posible $\Delta G < 0$

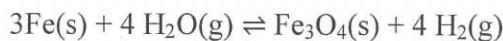
ΔH° negativo indica que la reacción es posible a bajas temperaturas.
 ΔS° negativo de ΔS° indica que el aumento de T tiende a desfavorecer la reacción.

Vamos a ver hasta qué temperatura la reacción está favorecida

$$\Delta G = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = 0 \rightarrow T = \frac{\Delta H^\circ - \Delta G^\circ}{\Delta S^\circ} = \frac{-600}{-0,0545} = 11302 \text{ K}$$

La reacción está favorecida a todas las temperaturas menores que 11302 K

15.19.- El $H_2(g)$ se puede obtener haciendo pasar vapor de agua sobre hierro caliente:



a) Escriba una expresión para la constante de equilibrio termodinámica de esta reacción.

b) Explique por qué la presión parcial del $H_2(g)$ es independiente de las cantidades presentes de $Fe(s)$ y $Fe_3O_4(s)$.

c) ¿Podemos llegar a la conclusión de que la producción de $H_2(g)$ a partir de $H_2O(g)$ puede llevarse a cabo independientemente de las proporciones de $Fe(s)$ y $Fe_3O_4(s)$ presentes? Justifíquelo.

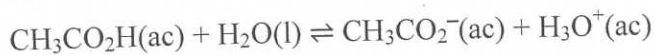
a) Desde un punto de vista termodinámico, la constante de equilibrio termodinámico es la que se expresa en actividades. Como el sistema incluye gases

$$K_p = \frac{P_{H_2}^4}{P_{H_2O}^4}$$

b) $K_p \rightarrow$ se calcula con la condición de que las actividades de los sólidos son iguales a 1 ($a_{Fe} = a_{Fe_3O_4} = 1$) - La presión parcial del H_2 solo depende de la cantidad de H_2 , + volumen.

c) Si la constante solo controla la termodinámica de la reacción, no ni controla la formación de H_2 a partir de H_2O es independiente de la cantidad de Fe y Fe_3O_4 sólidos.

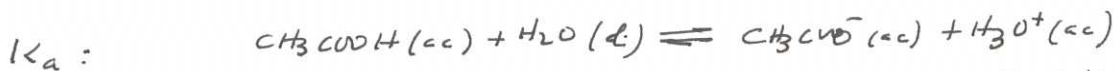
15.20.- La variación de la energía Gibbs estándar para la reacción



Es 27,07 kJ/mol a 298 K. Utilice esta magnitud termodinámica para decidir en qué sentido es espontánea la reacción cuando las concentraciones de $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}(\text{ac})$, $\text{CH}_3\text{CO}_2^-(\text{ac})$ y $\text{H}_3\text{O}^+(\text{ac})$ son 0,10 M, $1,0 \times 10^{-3}$ M y $1,0 \times 10^{-3}$ M, respectivamente.

En las condiciones dadas

$$Q = \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_{\text{ac}} [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{ac}}}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_{\text{ac}}} = \frac{1,0 \cdot 10^{-3} \cdot 1,0 \cdot 10^{-3}}{0,10} = 1,0 \cdot 10^{-5}$$



$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_{\text{ac}} [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{ac}}}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_{\text{ac}}} = e^{-\Delta G^\circ / RT} = e^{\frac{27,07 \text{ kJ/mol} \cdot 1000 \text{ J/kJ}^{-1}}{8,3144 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

Para conseguir que Q se aproxime a K debe aumentar Q y, por tanto, la reacción debe desplazarse hacia la derecha.

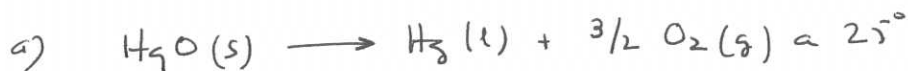


15.21.- Para establecer la ley de conservación de la masa, Lavoisier estudió cuidadosamente la descomposición del óxido de mercurio (II):



a) Demuestre que la presión parcial de $\text{O}_2(\text{g})$ en equilibrio con $\text{HgO}(\text{s})$ y $\text{Hg}(\text{l})$ a 25°C es extremadamente baja.

b) ¿Qué condiciones supone que utilizó Lavoisier para obtener cantidades importantes de oxígeno?



$$\Delta H^\circ = 90,83 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G^\circ = 58,54 \text{ kJ/mol.}$$

$$K_p = e^{-\Delta G^\circ / RT} = e^{\frac{58,54 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 1000 \text{ J} \cdot \text{kJ}^{-1}}{8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 298,15 \text{ K}}} = 5,5 \cdot 10^{-11}$$

$$K_p = P_{\text{O}_2}^{1/2} = 5,5 \cdot 10^{-11} \rightarrow$$

$$P_{\text{O}_2} = 3,2 \cdot 10^{-21} \text{ bar}$$

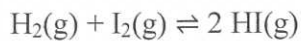
$$\text{b) } \Delta 25^\circ\text{C} \rightarrow \Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$$

$$\Delta S^\circ = \frac{+\Delta H^\circ - \Delta G^\circ}{T} = \frac{(90,83 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 58,54 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \cdot 1000 \text{ J} \cdot \text{kJ}^{-1}}{(25 + 273,15) \text{ K}} =$$

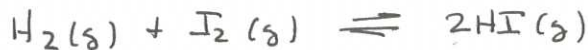
$$= 108,3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} > 0.$$

Se necesita que aumente la temperatura de forma que $-\Delta G^\circ$ se hace más negativo y se favorece la reacción.

15.22.- Las siguientes constantes de equilibrio: $K_p = 50,0$ a 448°C y $66,9$ a 350°C , han sido determinadas para la reacción



Utilice estos datos para estimar ΔH° para la reacción.



$$K_p = 50,0 \text{ a } 448^\circ\text{C}$$

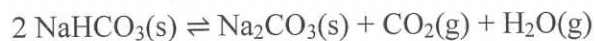
$$K_p = 66,9 \text{ a } 350^\circ\text{C}$$

$$\ln \frac{K_{p,T_2}}{K_{p,T_1}} = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\ln \frac{66,9}{50} = \frac{-\Delta H^\circ}{8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}} \left(\frac{1}{350+273,15} - \frac{1}{448+273,15} \right)$$

$$\Delta H^\circ = -11101 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1} = 11,101 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

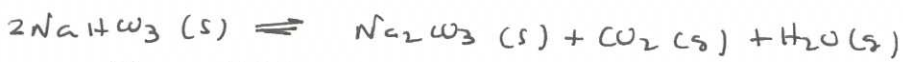
15.23.- El carbonato de sodio, una sustancia química importante utilizada en la producción de vidrio, se obtiene a partir del hidrógeno carbonato de sodio por la reacción



Los datos de K_p para esta reacción a distintas temperaturas son: $K_p = 1,66 \times 10^{-5}$ a 30°C ; $K_p = 3,90 \times 10^{-4}$ a 50°C ; $K_p = 6,27 \times 10^{-3}$ a 70°C ; $K_p = 2,31 \times 10^{-1}$ a 100°C .

a) Determine gráficamente la ΔH° para la reacción.

b) Calcule la temperatura a la que la presión total del gas sobre una mezcla de $\text{NaHCO}_3(\text{s})$ y $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s})$ es de $2,00 \text{ atm}$.



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

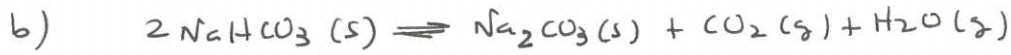
K_p	$\ln K_p$	T	$1/T$
$1.66 \cdot 10^{-1}$	-11.0	303.15	0,00330
$3.90 \cdot 10^{-4}$	-7.8	323.15	0,00309
$6.27 \cdot 10^{-3}$	-5.1	343.15	0,00291
$2.31 \cdot 10^{-1}$	-1.5	373.15	0,00268

$$\ln K_p = 39,851 - 154156 (1/T)$$

$$\ln K_{\text{equilibrante}} = \frac{-\Delta H^\circ}{R} = -154156$$

$$\Delta H^\circ = 154156 \text{ K} \cdot 8,314 \text{ J mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} =$$

$$= 1,28 \cdot 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = \underline{128 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$$



por estequiometría de la reacción

$$P_{\text{CO}_2} = P_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$\text{ya que } P_T = 2 \text{ atm} = 2 \text{at}(101325) \frac{\text{bar}}{\text{at}} = 2.0265 \text{ bar}$$

$$P_{\text{CO}_2} = P_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{1}{2} (2.0265) = 1.01325 \text{ bar}$$

A una temperatura T.

$$K_p = P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}} = 1.01325 \cdot 1.01325 = 1.02668$$

$$\ln K_p = 0,0263$$

$$\text{Si } \ln K_p = 39,851 - 15416 (1/T) \rightarrow 0,0263 = 39,851 - 15416 (1/T)$$

$$15416 \text{ K/T} = 39,851 - 0,0263$$

$$T = \frac{15416}{39,825} = 387,10 \text{ K} = \underline{114^\circ\text{C}}$$

15.24.- A continuación se dan algunas energías de Gibbs de formación estándar, ΔG_f° ,

por mol de óxido metálico a 1000 K: NiO, -115 kJ; MnO, -280 kJ; TiO₂, -630 kJ. La

energía de Gibbs de formación estándar del CO a 1000 K es -250 kJ por mol de CO.

Utilice el método de las reacciones acopladas para determinar cuál de estos óxidos metálicos puede ser reducido al metal por una reacción espontánea con carbón a 1000 K

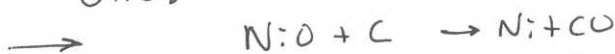
y con todos los reactivos y productos en sus estados estándar.

$$\text{NiO} : \Delta G_f^\circ = -115 \text{ kJ/mol} / \text{MnO} : \Delta G_f^\circ = -280 \text{ kJ/mol}$$

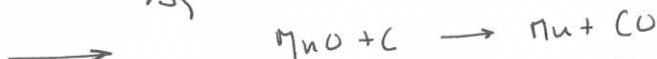
$$\text{TiO}_2 : \Delta G_f^\circ = -630 \text{ kJ/mol} / \text{CO} : \Delta G_f^\circ = -250 \text{ kJ/mol}$$

Caso $\Delta G < 0$ us Fe puede obtener el metal por descomposición del óxido

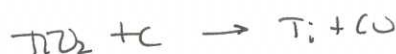
Utilizaremos C como reductor.



$$\Delta G^\circ = 0 - 250 + 115 - 0 = \underline{-135 \text{ kJ/mol}}$$



$$\Delta G^\circ = 0 - 250 + 280 - 0 = 30 \text{ kJ/mol}$$

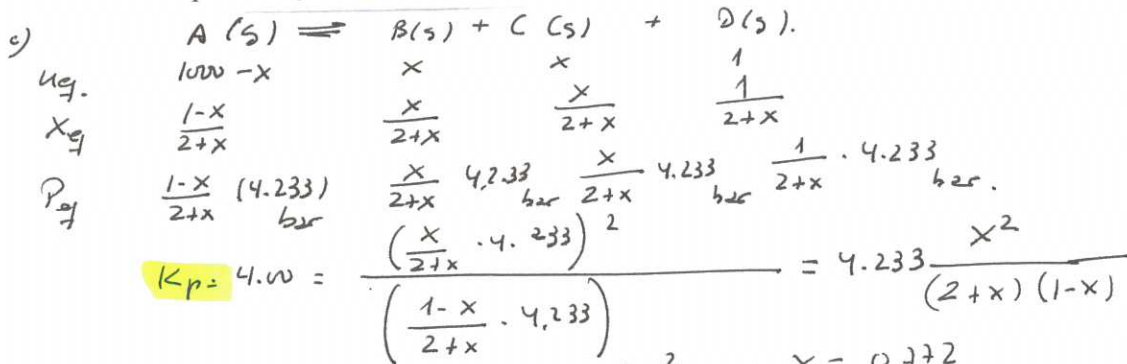


$$\Delta G^\circ = 0 + 2(-250) - (-630) - 0 = 130 \text{ kJ/mol}$$

Usando Carbono, solo puede reducirse el óxido de níquel

15.25.- Se introduce 1,000 mol de A(g) en un recipiente de 10.000 cm³ a la T de 300,0 K. A(g) se descompone según el equilibrio $A(g) \rightleftharpoons B(g) + C(g)$, cuya constante vale 4,00 a esta temperatura. Considere que los gases se comportan idealmente.

- a) Calcule el número de moles de cada especie en el equilibrio a 300,0 K y la presión total en el equilibrio.
- b) Al equilibrio de (a) se le añade 1,000 mol de un gas inerte D manteniendo T y V constantes y se deja al sistema alcanzar el equilibrio. Calcule las cantidades en el nuevo equilibrio y la presión total.
- c) Al equilibrio de (a) se le añade 1,000 mol de un gas inerte D manteniendo T y P constantes y se deja al sistema alcanzar el equilibrio. Calcule las cantidades en el nuevo equilibrio y el volumen final del recipiente.

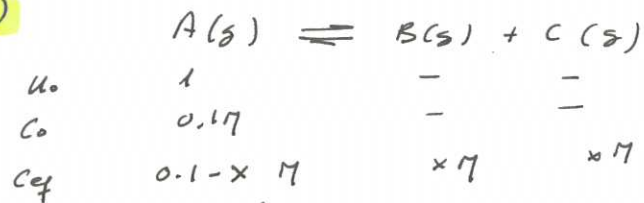


$4.00(2+x)(1-x) = 4.233x^2 \rightarrow x = 0.772$

$n_A = 1 - 0.772 = 0.228$ // $n_B = 0.772$ mol // $n_C = 0.772$ mol // $n_D = 1.000$ mol.

$n_T = 2.772$ moles $\Rightarrow V = nRT/P = \frac{2.772 \cdot 0.08314 \cdot 300}{4.233} = 16.3$ L

14.25 a)



$$K_c = K_p (RT)^{-\Delta n} = 4.00 (0.08314 \cdot 300)^{-1} = 0.160$$

$$\frac{x \cdot x}{0.1-x} = 0.160$$

$$x^2 = 0.160(0.1-x) \Rightarrow x^2 + 0.160x - 0.160 = 0$$

$$x = 0.0697 \text{ M}$$

$$n_{eq}(A) = 1 - 0.0697 = 10 \text{ l} = 0.303 \text{ mol}$$

$$n_{eq}(B) = 0.0697 = 10 \text{ l} = 0.697 \text{ mol}$$

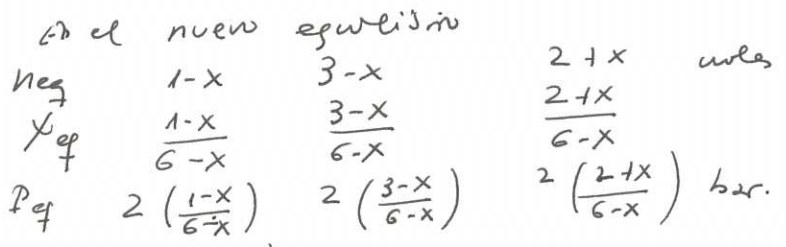
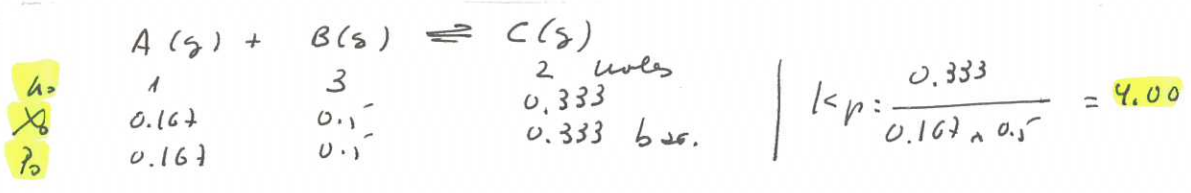
b) $n_{eq}(A) = 0.303 \text{ mol}$; $n_{eq}(B) = 0.697 \text{ mol}$; $n_{eq}(C) = 0.697 \text{ mol}$; $n_{eq}(D) = 1.00 \text{ mol}$

$$n_T = 2.697 \text{ mol}$$

$$P_T = \frac{n}{V} RT = \frac{2.697}{10 \text{ l}} \cdot 0.08314 \text{ bar} \cdot \text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 300 \text{ K} = 6.727 \text{ bar}$$

c) ←

15.26.- Para la reacción entre gases ideales $A + B \rightleftharpoons C$, una mezcla con 1,000 mol de A, 3,000 mol de B y 2,000 mol de C está en equilibrio a 300 K y 1,000 bar. Suponga que la presión se aumenta isotérmicamente a 2,000 bar. Halle las nuevas cantidades en el equilibrio.



$$K_p = \frac{2 \left(\frac{2+x}{6-x} \right)}{2 \left(\frac{1-x}{6-x} \right) 2 \left(\frac{3-x}{6-x} \right)} = \frac{(2+x)(6-x)}{2(1-x)(3-x)} = 4.0$$

$$3x^2 - 12x + 4 = 0 \Rightarrow x = 0.367$$

$$n_{eq}(A) = 1 - 0.367 = 0.633 \text{ mol}$$

$$n_{eq}(B) = 3 - 0.367 = 2.633 \text{ mol}$$

$$n_{eq}(C) = 2 + 0.367 = 2.367 \text{ mol}$$

Soluciones

15.1.- a) $K_p = \frac{P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2}}{P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2\text{O}}}$; b) $K_p = P_{\text{O}_2}^{1/2}$; c) $K_p = P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2\text{O}}$

15.2.- a) 0,0433; b) $3,1 \times 10^3$; c) 66

15.3.- $2,0 \times 10^{-19}$

15.4.- $1,2 \times 10^2$

15.5.- a) 26,3; b) 0,613

15.6.- 0,234 mol de HI, 0,033 mol de H_2 y I_2 .

15.7.- 95,1 mmHg

15.8.- 1,75

15.9.- 12,45 L

15.10.- a) 0,885; b) bajas presiones; c) aumenta el n° moles de producto

15.11.- No. La reacción evoluciona hacia la derecha

15.12.- 0,949 g

15.13.- 78,0% en mol de HI

15.14.- $[\text{Pb}^{2+}] = 9,3 \times 10^{-5} \text{M}$, $[\text{Cr}^{2+}] = 1,9 \times 10^{-4} \text{M}$, $[\text{Cr}^{3+}] = 0,0998 \text{M}$

15.15.- 30,1 atm COCl_2 , 32,4 atm total

15.16.- a) \rightarrow ; b) \leftarrow ; c) \rightarrow ; d) no cambia; e) no cambia

15.17.- a) permanece constante; b) disminuye.

15.18.- a) $-54,5 \text{ J}/(\text{mol K})$; b) -616 kJ/mol ; c) -600 kJ/mol . Reacción más favorecida a temperaturas bajas.

15.19.- a) $K_p = \frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}}$; b) solo depende de la cantidad de H_2 , T y V ; c) la proporción

siempre es la misma, la estequiométrica.

15.20.- $\Delta G = -1,46 \text{ kJ/mol}$, espontánea en sentido directo.

15.21.- a) $P_{\text{O}_2} = 3,2 \times 10^{-21} \text{ atm}$; b) a T alta el oxígeno se libera de forma continua

15.22.- $-11,2 \text{ kJ/mol}$

15.23.- a) $126,3 \text{ kJ/mol}$; b) $383,3 \text{ K}$

15.24.- NiO

15.25.- a) $n(\text{A})_{\text{eq}} = 0,303 \text{ mol}$; $n(\text{B})_{\text{eq}} = 0,697 \text{ mol}$; $n(\text{C})_{\text{eq}} = 0,697$; $P = 4,18 \text{ atm}$.

b) $n(\text{A})_{\text{eq}} = 0,303 \text{ mol}$; $n(\text{B})_{\text{eq}} = 0,697 \text{ mol}$; $n(\text{C})_{\text{eq}} = 0,697$; $n(\text{D})_{\text{eq}} = 1,000 \text{ mol}$; $P = 6,64 \text{ atm}$.

c) $n(\text{A})_{\text{eq}} = 0,228 \text{ mol}$; $n(\text{B})_{\text{eq}} = 0,772 \text{ mol}$; $n(\text{C})_{\text{eq}} = 0,772$; $n(\text{D})_{\text{eq}} = 1,000 \text{ mol}$; $V = 16,3 \text{ L}$.

15.26.- a) $n(\text{A})_{\text{eq}} = 0,633 \text{ mol}$; $n(\text{B})_{\text{eq}} = 2,633 \text{ mol}$; $n(\text{C})_{\text{eq}} = 2,367 \text{ mol}$.