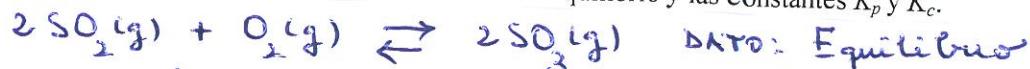


EQUILIBRIO QUÍMICO

- 6.1. En un recipiente de 1 L se introducen 0.02 moles de dióxido de azufre y 0.01 moles de oxígeno. Cuando se alcanza el equilibrio a 900 K, se encuentran 0.0148 moles de trióxido de azufre. Calcula los moles de oxígeno y de dióxido de azufre en el equilibrio y las constantes K_p y K_c .

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



$T = 900 \text{ K}$	INICIAL	0.02 mol	0.01 mol	-	$n^{\circ} \text{ moles SO}_3 = 0.0148 \text{ mol}$
(mol)	EQUILIBRIO	$0.02 - 2x$	$0.01 - x$	$2x$	$\leftarrow x = 0.0074 \text{ mol} \quad \leftarrow 2x$
		0.0052 mol	0.0026 mol	En el equilibrio	

K_c (Cte. equilibrio de concentraciones)

Adimensional; $[Z]$ en mol/L para \pm (ci)

P_Z presión parcial en atmósfera para \pm (g)

1 para sólidos \pm (s) y líquidos \pm (l) puros

$$K_c = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2 [\text{O}_2]} = \frac{n_{\text{SO}_3, \text{eq}}^2 / V^2}{n_{\text{SO}_2, \text{eq}}^2 / V^2 \cdot (n_{\text{O}_2, \text{eq}} / V)^2}$$

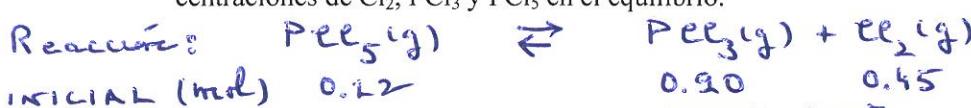
$$K_c = \frac{(0.0148 \text{ mol SO}_3)^2}{(0.0052 \text{ mol SO}_2)^2 \cdot (0.0026 \text{ mol O}_2)^2} = 3.1 \times 10^3$$

$$K_p = \frac{P_{\text{SO}_3}}{P_{\text{SO}_2}^2 \cdot P_{\text{O}_2}} \quad (\text{Cte. de equil. de presiones})$$

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

$$K_p = 3.1 \times 10^3 \cdot (0.0821 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{K} \cdot \text{mol}}) \times 900 \text{ K}^{2-2-1} = 41.5$$

- 6.2. Para el sistema $\text{PCl}_5(g) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(g) + \text{Cl}_2(g)$, $K_c = 0.56$ a 300°C . En un recipiente de 5.00 L se mezclan 0.45 moles de Cl_2 , 0.90 moles de PCl_3 y 0.12 moles de PCl_5 a 300°C . Calcula las concentraciones de Cl_2 , PCl_3 y PCl_5 en el equilibrio.



INICIAL (mol) 0.12

$$0.90 \quad 0.45 \quad K_c = 0.56; T = 300^\circ\text{C}, V = 5 \text{ L}$$

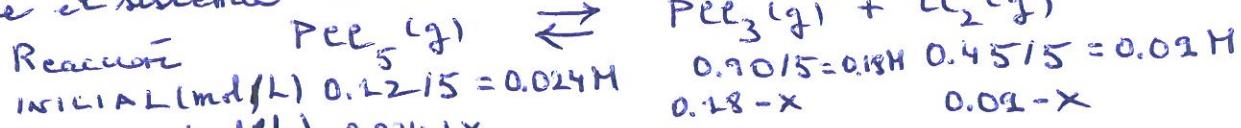
TEORÍA: Q (COLENTE DE REACCIÓN) = $\frac{[\text{PCl}_3]_0 \cdot [\text{Cl}_2]_0}{[\text{PCl}_5]_0} = \frac{0.90 \times 0.45}{0.12} \frac{1}{5} = 0.675 > K_c$

predice el sentido de la reacción neta

si $Q_c = K_c$ la reacción está en equilibrio; Si $Q_c < K_c$ la reacción avanza pedomira ... \rightarrow ; Si $Q_c > K_c$ la reacción retrocede ... \leftarrow

este $Q_c = 0.675 > K_c = 0.56$ la reacción retrocede pedomira hasta alcanzar el equilibrio

se planteará redondear el sistema hacia la izquierda \leftarrow



INICIAL (mol/L) $0.12 / 5 = 0.024 \text{ M}$

EQUILIBRIO (mol/L) $0.024 + x$

$$0.90 / 5 = 0.18 \text{ M} \quad 0.45 / 5 = 0.09 \text{ M}$$

$$0.18 - x \quad 0.09 - x$$

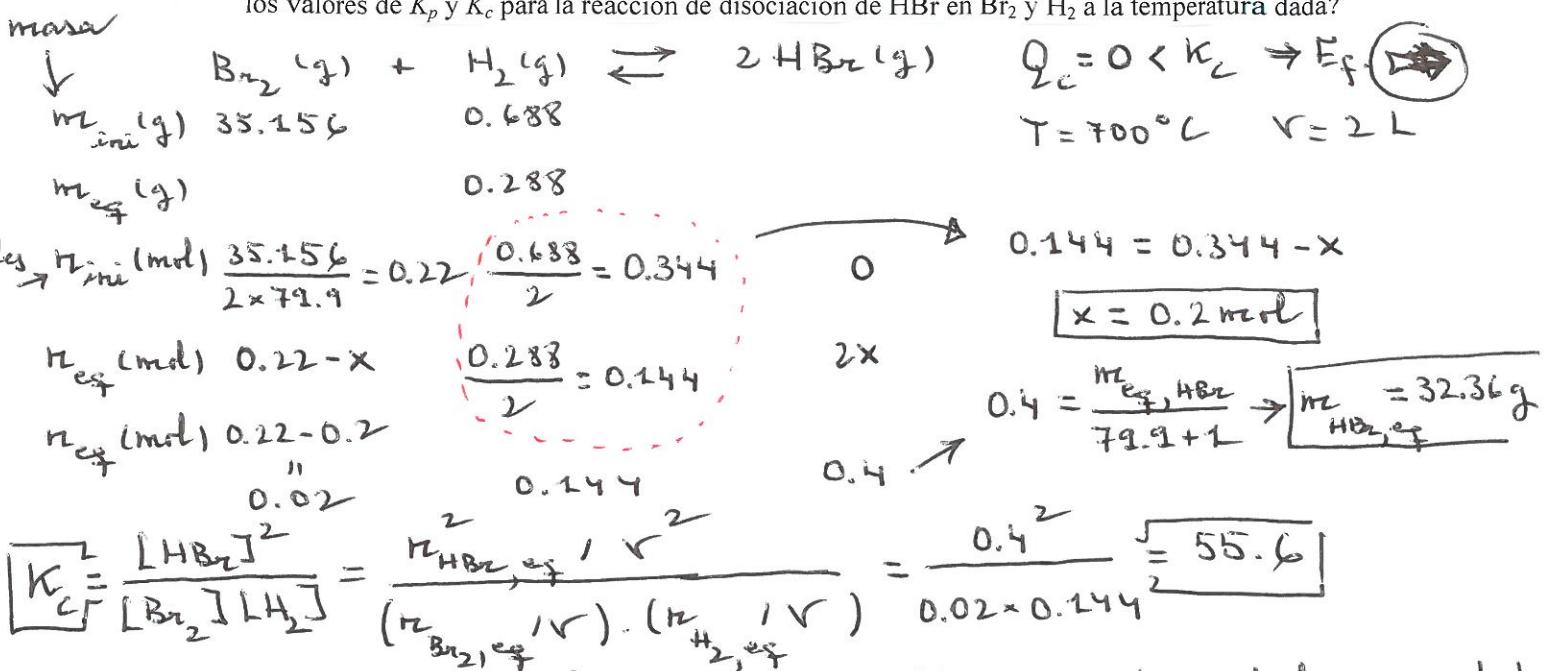
$$K_c = 0.56 = \frac{(0.18 - x) \cdot (0.09 - x)}{(0.024 + x)} \rightarrow x = \begin{cases} 0.327 \\ 3.3387 \times 10^{-3} \text{ mol/L} \end{cases}$$

$$[\text{PCl}_5]_{\text{eq}} = 0.024 + x = 0.027 \text{ M}$$

$$[\text{PCl}_3]_{\text{eq}} = 0.18 - x = 0.177 \text{ M}$$

$$[\text{Cl}_2]_{\text{eq}} = 0.09 - x = 0.087 \text{ M}$$

- 6.3. Una mezcla de 0.688 g de H_2 y 35.156 g de Br_2 se calienta a 700 °C en un recipiente de 2 L. Estas sustancias reaccionan según: $Br_2(g) + H_2(g) \rightleftharpoons 2 HBr(g)$. Una vez alcanzado el equilibrio el recipiente contiene 0.288 g de H_2 . ¿Cuántos gramos de HBr se habrán formado? ¿Cuáles son los valores de K_p y K_c para la reacción de disociación de HBr en Br_2 y H_2 a la temperatura dada?



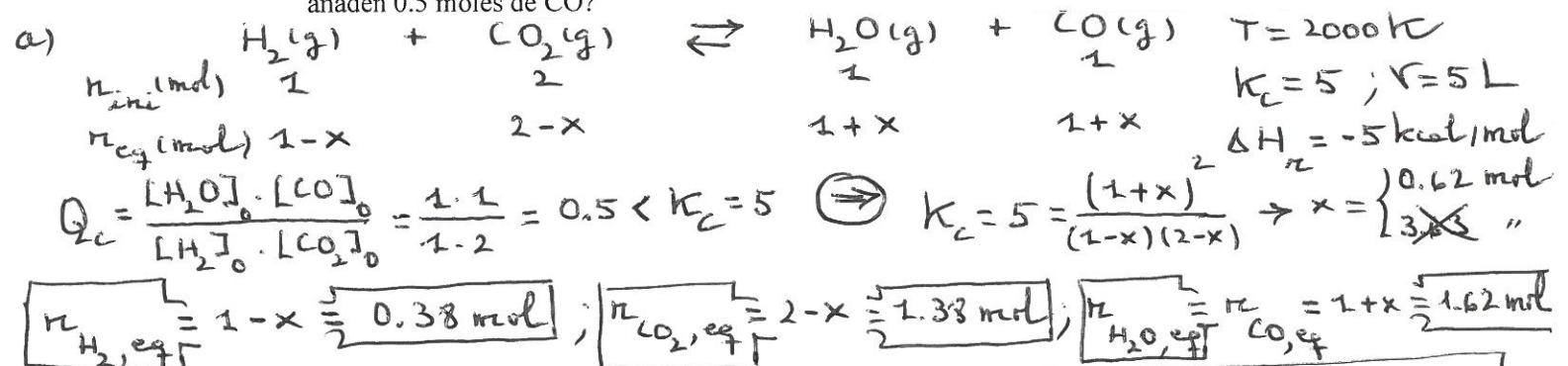
$$K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta n_g} = K_c \cdot (RT)^0 = K_c = 55.6 \quad (\text{Ecua}\ddot{\text{o}}\text{z química tal como se da})$$

ROTA: Invierte la reacción: $K'_c = 1/K_c \quad (2HBr \rightleftharpoons Br_2 + H_2(g)) \quad K'_c = K_p = 2155.6 \approx 0.013$
cuando se multipliquen los coeficientes estq. por $n_{H_2} n^0 d \Rightarrow K'_c = K^d c \leftarrow \text{potencia } d.$

- 6.4. Para el equilibrio: $H_2(g) + CO_2(g) \rightleftharpoons H_2O(g) + CO(g)$, $\Delta H = -5 \text{ kcal/mol}$ y $K_c = 5$ a 2000 K.

a) ¿Cuál será la composición del equilibrio si se introducen simultáneamente 1 mol de H_2 , 2 moles de CO_2 , 1 mol de H_2O y 1 mol de CO en un recipiente de 5.00 litros a 2000 K?

b) ¿En qué sentido se desplazará el equilibrio si: (i) se aumenta P; (ii) se disminuye T; (iii) se añaden 0.5 moles de CO ?



b) Modificación de las condiciones de equilibrio \Rightarrow PRINCIPIO DE LE CHÂTELIER
cuando se somete un sistema en equilibrio a una modificación de la T ∇P
 \rightarrow incremento de una de las especies reactivas o productos, el sistema responde creando un nuevo equilibrio que contrarresta (reduce) parcialmente el efecto de la modificación.
(i) $\uparrow P \leftarrow \uparrow V$ Equilibrio \rightarrow Aunque V se reduce no afecta a la K_c ; No se altera el equilibrio.

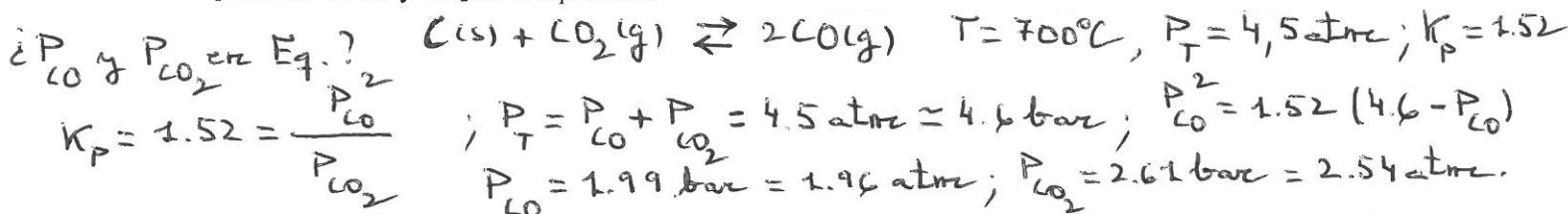
ROTA: Al $\uparrow P \leftarrow \uparrow V$ de una mezcla de gases en equilibrio, la reacción neta tiene lugar en el sentido en que se produzca un n^o menor de moles de gases. (ii) $\downarrow T$ desplaza el equilibrio en el sentido de la reacción exotérmica. $\uparrow T$ endotérmica.

El principal efecto de T sobre el equilibrio es la modificación del valor de K_{eq} . Como $\Delta H_r^\circ = -5 \text{ kcal/mol}$ (EXOTÉRMICA); $\Delta G_r^\circ = -RT \ln K_{eq} \Rightarrow K_{eq} = e^{-\Delta G_r^\circ / RT}$
 $\Delta G_r^\circ = \Delta H_r^\circ - T \cdot \Delta S_r^\circ \quad K_{eq} \propto e^{-\Delta H_r^\circ / RT}$ Como $\Delta H_r^\circ < 0$, Al $\downarrow T \rightarrow K_{eq} \uparrow$

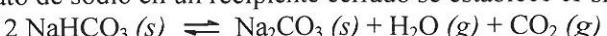
(ii) Añadimos 0.5 mol CO (producto) el equilibrio se desplaza hacia los reactivos \leftarrow numero de moles de $[CO]$ a $V = 5 \text{ L} \Rightarrow$

ROTA: Original $Q_c = \frac{[H_2O][CO]}{[H_2][CO_2]} = K_c$ $Q_c > K_c$ tiene lugar la reacción hasta \leftarrow que pierde hasta restablecer el EQ.

- 6.5. Considera el siguiente equilibrio heterogéneo: $C(s) + CO_2(g) \rightleftharpoons 2 CO(g)$. A 700 °C la presión total del sistema es de 4.50 atm. Si la constante de equilibrio K_p es 1.52, calcula las presiones parciales de CO y CO₂ en el equilibrio.



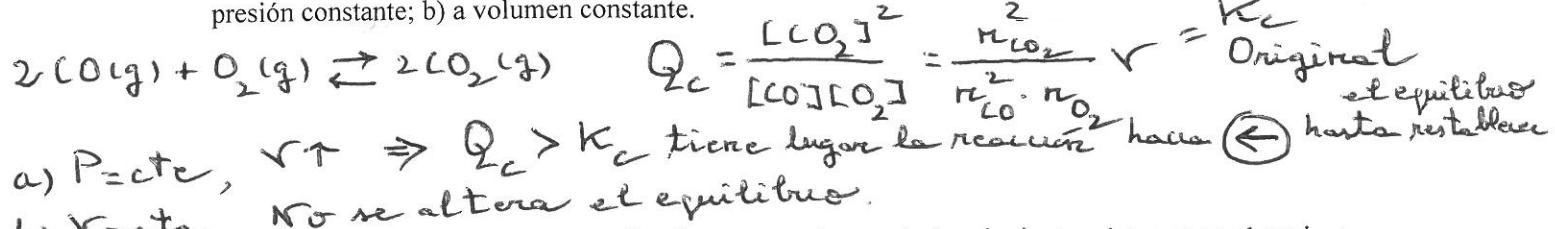
- 6.6. Al calentar bicarbonato de sodio en un recipiente cerrado se establece el siguiente equilibrio:



Indica cómo se modificaría la posición de equilibrio si: a) se retira algo de CO₂ del sistema; b) se añade algo de Na₂CO₃(s) al sistema; c) se retira algo de NaHCO₃(s) del sistema; d) se reduce el volumen del recipiente.

a) \rightarrow ; b) nada; c) nada; d) \leftarrow ($Q_c = \frac{n_{H_2O} \cdot n_{CO_2}}{V^2}$)

- 6.7. Considera la reacción en fase gaseosa: $2 CO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2 CO_2(g)$. Pronostica el desplazamiento en la posición de equilibrio cuando se agrega gas helio a la mezcla de equilibrio: a) a presión constante; b) a volumen constante.



- 6.8. ¿Cuál sería el efecto de aumentar el volumen en cada uno de los siguientes sistemas en el equilibrio?

- a) $2 CO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2 CO_2(g)$
 b) $2 NO(g) \rightleftharpoons N_2(g) + O_2(g)$
 c) $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2 NO_2(g)$
 d) $Ni(s) + 4 CO(g) \rightleftharpoons Ni(CO)₄(g)$
 e) $N_2(g) + 3 H_2(g) \rightleftharpoons 2 NH_3(g)$

equilibrio
general

equilibrio.

- a) $Q_c = \frac{[CO_2]^2}{[CO]^2 \cdot [O_2]} = \frac{n_{CO_2}^2}{n_{CO}^2 \cdot n_{O_2}} V = K_c$; $\uparrow V \Rightarrow Q_c > K_c$ favorece \leftarrow hasta el nuevo equilibrio.
- b) $Q_c = \frac{[N_2][O_2]}{[NO]^2} = \frac{n_{N_2} \cdot n_{O_2}}{n_{NO}^2} = K_c$; $\uparrow V \Rightarrow Q_c = K_c$ No se ve afectado el equilibrio.
- c) $Q_c = [NO_2]^2 / [N_2O_4] = (n_{NO_2}^2 / n_{N_2O_4}) V^2 = K_c$; $\uparrow V \Rightarrow Q_c < K_c$ favorece \rightarrow
- d) $Q_c = [Ni(CO)_4] / [CO]^4 = (n_{Ni(CO)_4} / n_{CO}^4) V^3 = K_c$; $\uparrow V \Rightarrow Q_c > K_c$ favorece \leftarrow
- e) $Q_c = [NH_3]^2 / [N_2][H_2]^3 = (n_{NH_3}^2 / n_{N_2} \cdot n_{H_2}^3) V^2 = K_c$; $\uparrow V \Rightarrow Q_c > K_c$ "

- 6.9. ¿Cuál sería el efecto de disminuir la temperatura en cada uno de los siguientes sistemas en equilibrio?

- a) $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2 IH(g); \Delta H^\circ = -9.45 \text{ kJ mol}^{-1}$
 b) $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g); \Delta H^\circ = 92.5 \text{ kJ mol}^{-1}$
 c) $2 SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2 SO_3(g); \Delta H^\circ = -198 \text{ kJ mol}^{-1}$
 d) $2 NOCl(g) \rightleftharpoons 2 NO(g) + Cl_2(g); \Delta H^\circ = 75 \text{ kJ mol}^{-1}$
 e) $C(s) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2(g); \Delta H^\circ = 131 \text{ kJ mol}^{-1}$

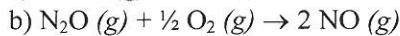
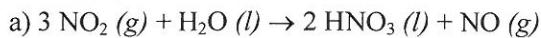
$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{eq} \rightarrow K_{eq} = \exp\left(\frac{-\Delta H^\circ}{RT}\right) \cdot \exp\left(\frac{\Delta S^\circ}{R}\right)$$

Si $\Delta H^\circ > 0$ (Endotérmica), al $\uparrow T \Rightarrow \uparrow K_{eq}$ (Si $\uparrow T \Rightarrow \downarrow K_{eq}$)
 Si $\Delta H^\circ < 0$ (Exotérmica), al $\uparrow T \Rightarrow \downarrow K_{eq}$ (Si $\uparrow T \Rightarrow \uparrow K_{eq}$)

a) y c) \rightarrow ; b), d), e) \leftarrow

6.10. Calcula K_p de las siguientes reacciones a 298 K e indica cuáles serán espontáneas en condiciones estándar:



Datos: $\Delta_f G^\circ(\text{NO}_2, g) = 51.44 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta_f G^\circ(\text{H}_2\text{O}, l) = -237.18 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta_f G^\circ(\text{HNO}_3, l) = -80.17 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta_f G^\circ(\text{NO}, g) = 86.64 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta_f G^\circ(\text{N}_2\text{O}, g) = 103.80 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta_f G^\circ(\text{O}_2, g) = 0$.

$$a) \Delta G^\circ = 2 \cdot (-80.17) + 86.64 - 3 \times 51.44 + 237.18 = 9.16 \text{ kJ/mol}$$

$$K_{eq} = K_c^{(RT)} = K_p = \exp(-\Delta G^\circ / RT) = \exp\left(\frac{-9.16 \times 10^3}{8.31 \times 298}\right) = 2.475 \times 10^{-2}$$

$$b) \Delta G^\circ = 2 \cdot 86.64 - 103.8 - \frac{1}{2} \cdot 0 = 69.48 \text{ kJ/mol}$$

$$K_{eq} = \exp\left(\frac{-69.48 \times 10^3}{8.31 \times 298}\right) = 6.531 \times 10^{-13} = K_p \quad \begin{array}{l} \text{Todos los términos en } K_{eq} \\ \text{son presiones de gases} \end{array}$$

NOTA: $\Delta G^\circ = -RT \ln K_{eq}$ A partir de los valores tabulados de ΔG° a 298.15 K se puede obtener K_{eq} a dicha T.

Unidades: $K_{eq} = \text{Cte. de equilibrio termodinámica (adimensional)}$
 $|RT| = \frac{\text{J}}{\text{mol}} \cdot \text{K} \Rightarrow |\Delta G^\circ| \equiv \text{J/mol}$ ($\text{mol}^{-1} \equiv \text{por mol de reactante}$).

6.11. La constante de equilibrio para la autoionización del agua a 25 °C, $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+(\text{ac}) + \text{OH}^-(\text{ac})$, es $K_w = 1.0 \cdot 10^{-14}$. ¿Cuánto vale ΔG° para este proceso?

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{eq} = -8.3145 \cdot 298 \cdot \ln(10^{-14}) = 79872 \text{ J/mol} \approx 79.9 \text{ kJ/mol}$$

6.13. Para el equilibrio: $\text{PCl}_5(g) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(g) + \text{Cl}_2(g)$, calcula:

a) ΔG° y K_p para el equilibrio a 25 °C.

b) ΔG si las presiones parciales de la mezcla inicial son: $P(\text{PCl}_5) = 0.0029 \text{ atm}$, $P(\text{PCl}_3) = 0.27 \text{ atm}$ y $P(\text{Cl}_2) = 0.40 \text{ atm}$. ¿Qué reacción se produce de forma espontánea?

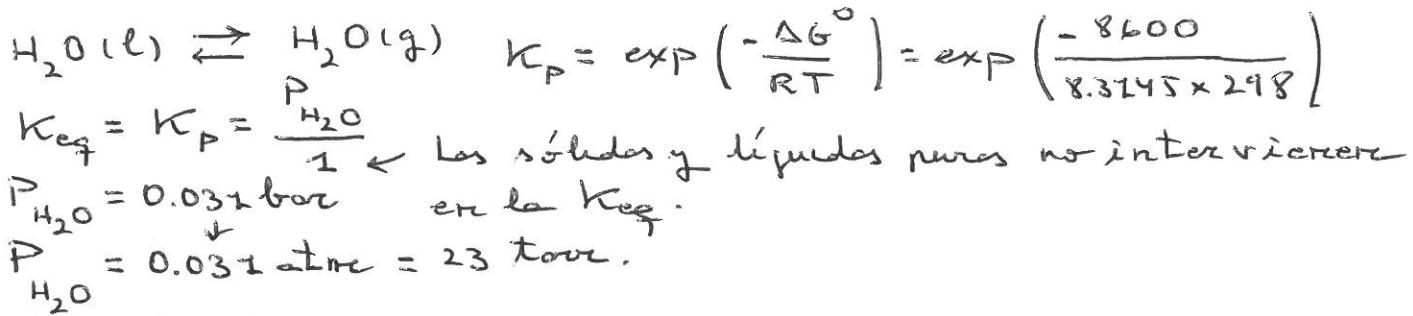
Datos: $\Delta_f G^\circ(\text{PCl}_5, g) = -305.0 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta_f G^\circ(\text{PCl}_3, g) = -267.8 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta_f G^\circ(\text{Cl}_2, g) = 0$.

$$a) \Delta G^\circ = -267.8 + 0 + 305.0 = 37.2 \text{ kJ/mol}; K_{eq} = K_p = \exp\left(\frac{-37.2 \times 10^3}{8.3145 \cdot 298}\right) = 3 \times 10^{-7}$$

$$b) \Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q \quad Q_p = \frac{P_{\text{PCl}_3} \cdot P_{\text{Cl}_2}}{P_{\text{PCl}_5}} = \frac{0.27 \times 0.40}{0.0029} \times 1.01325 \quad \begin{array}{l} \text{Reacción} \\ \text{Inversa} \end{array}$$

$$\Delta G = 37.2 \times 10^3 + 8.3145 \times 298 \times \ln(Q_p) = 46196 \text{ J/mol} \approx 46.2 \text{ kJ/mol}$$

6.15. A 25 °C, ΔG° para la vaporización del agua es 8.6 kJ mol⁻¹. Calcula la presión de vapor del agua a esa temperatura.



- 6.16. Para la reacción $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2 NO_2(g)$, se determinó a partir de medidas de la composición del equilibrio una constante $K_p = 0.144$ a 25 °C, mientras que $K_p = 0.321$ a 35 °C. Calcula ΔH° , ΔS° y ΔG° a 25 °C para esta reacción, sin utilizar tablas de datos termodinámicos.

TEORÍA: Dependencia de la K_{eq} con la temperatura

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ; \quad -RT \ln K_{eq} = \Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ$$

$$\ln K_{eq} = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R}; \quad \ln K_{eq} \text{ vs } \frac{1}{T} \text{ linea recta}$$

(Se supone que ΔH° y ΔS° no dependen de T)

Para dos temperaturas:

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

Ecuación de Van't Hoff

$$R = \text{cte jones} = \frac{8.3145 \text{ J/Kmol}}{\Delta H^\circ_{298}}$$

$$\ln \frac{0.144}{0.321} = \frac{\Delta H^\circ}{8.3145} \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{308} \right) \rightarrow \Delta H^\circ = \Delta H^\circ_{\text{reverso}} = 61174 \frac{\text{J}}{\text{mol}} \approx 61.2 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$K_{eq} = K_p = \exp\left(\frac{-\Delta G^\circ}{RT}\right) \rightarrow \ln K_p = \frac{-\Delta G^\circ}{RT} \rightarrow \ln 0.144 = \frac{-\Delta G^\circ_{298}}{8.3145 \cdot 298} \rightarrow \boxed{\Delta G^\circ_{298}}$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ \rightarrow \Delta S^\circ = \frac{\Delta H^\circ - \Delta G^\circ}{T}; \quad \boxed{\Delta S^\circ_{298} = \frac{61174 - 4802}{298} \approx 189 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}}$$