

El concepto de equilibrio y la constante de equilibrio

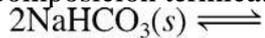
- 14.1. Defina el equilibrio. Proporcione dos ejemplos de un equilibrio dinámico.
- 14.2. Explique la diferencia entre equilibrio físico y equilibrio químico. Proporcione dos ejemplos de cada uno.
- 14.3. ¿Cuál es la ley de acción de masas?
- 14.4. Describa brevemente la importancia del equilibrio en el estudio de las reacciones químicas.

Expresiones de las constantes de equilibrio

14.5. Defina el equilibrio homogéneo y el equilibrio heterogéneo. Proporcione dos ejemplos de cada uno.

14.6. ¿Qué representan los símbolos K_c y K_p ?

14.7. Escriba las expresiones para las constantes de equilibrio K_p de las siguientes reacciones de descomposición térmica:



- a) $\text{Na}_2\text{CO}_3(s) + \text{CO}_2(g) + \text{H}_2\text{O}(g)$
- b) $2\text{CaSO}_4(s) \rightleftharpoons 2\text{CaO}(s) + 2\text{SO}_2(g) + \text{O}_2(g)$

14.8. Escriba las expresiones de las constantes de equilibrio para K_c y K_p , si es el caso, en cada uno de los siguientes procesos.

- a) $2\text{CO}_2(g) \rightleftharpoons 2\text{CO}(g) + \text{O}_2(g)$
- b) $3\text{O}_2(g) \rightleftharpoons 2\text{O}_3(g)$
- c) $\text{CO}(g) + \text{Cl}_2(g) \rightleftharpoons \text{COCl}_2(g)$
- d) $\text{H}_2\text{O}(g) + \text{C}(s) \rightleftharpoons \text{CO}(g) + \text{H}_2(g)$
- e) $\text{HCOOH}(ac) \rightleftharpoons \text{H}^+(ac) + \text{HCOO}^-(ac)$
- f) $2\text{HgO}(s) \rightleftharpoons 2\text{Hg}(l) + \text{O}_2(g)$

14.9. Anote las expresiones de las constantes de equilibrio para K_c y K_p , si es el caso, para las siguientes reacciones:

- a) $2\text{NO}_2(g) + 7\text{H}_2(g) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(g) + 4\text{H}_2\text{O}(l)$
- b) $2\text{ZnS}(s) + 3\text{O}_2(g) \rightleftharpoons 2\text{ZnO}(s) + 2\text{SO}_2(g)$
- c) $\text{C}(s) + \text{CO}_2(g) \rightleftharpoons 2\text{CO}(g)$
- d) $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}(ac) \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-(ac) + \text{H}^+(ac)$

14.10. Escriba la ecuación que relaciona a K_c y K_p y defina todos los términos.

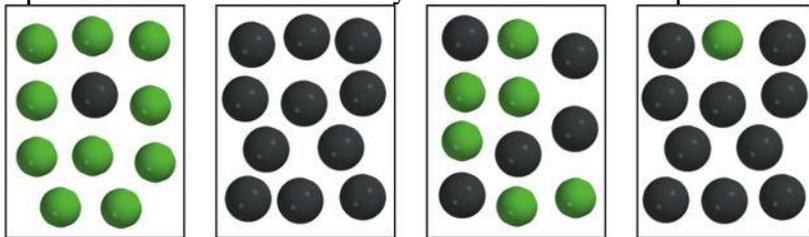
14.11. ¿Cuál es la regla para escribir la constante de equilibrio para la reacción global en la que participan dos o más reacciones?

14.12. Proporcione un ejemplo de una reacción de equilibrios múltiples.

Problemas

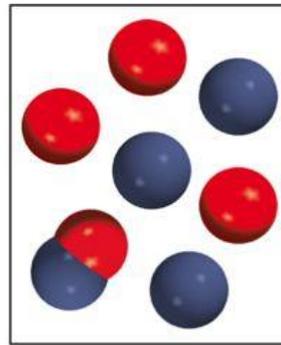
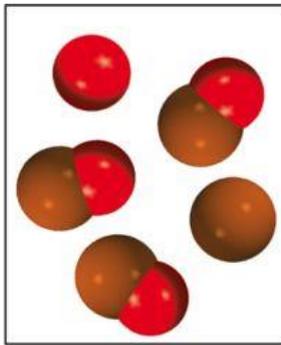
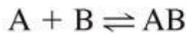
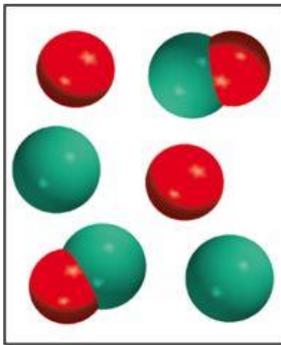
14.13. La constante de equilibrio (K_c) para la reacción $\text{A} \rightleftharpoons \text{B}$ es $K_c = 10$ a cierta temperatura.

- 1) Si se empieza sólo con el reactivo A, ¿cuál de los diagramas mostrados aquí representa mejor el sistema en equilibrio?
- 2) ¿Cuál de los diagramas representa mejor el sistema en equilibrio si $K_c = 0.10$? Explique por qué se puede calcular K_c en cada caso sin saber el volumen del contenedor. Las esferas grises representan a las moléculas A y las esferas verdes representan a las moléculas B



14.14. Los siguientes diagramas representan el estado de equilibrio para tres diferentes reacciones del tipo

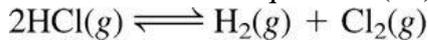




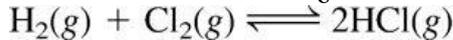
a) ¿Cuál reacción tiene la constante de equilibrio mayor?

b) ¿Cuál reacción tiene la constante de equilibrio menor?

14.15. La constante de equilibrio (K_c) para la reacción

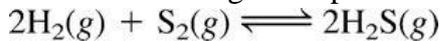


es 4.17×10^{-34} a 25°C . ¿Cuál es la constante de equilibrio para la reacción



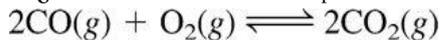
a la misma temperatura?

14.16. Considere el siguiente proceso de equilibrio a 700°C :



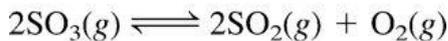
Un análisis muestra que en el equilibrio hay 2.50 moles de H_2 , 1.35×10^{-5} moles de S_2 , y 8.70 moles de H_2S contenidos en un matraz de 12.0 L. Calcule la constante de equilibrio K_c de la reacción.

14.17. ¿Cuál es el valor de K_p a 1273°C para la reacción



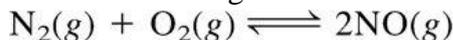
si K_c es 2.24×10^{22} a la misma temperatura?

14.18. La constante de equilibrio K_p para la reacción



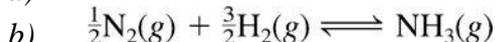
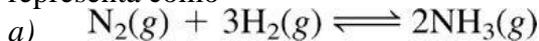
es 1.8×10^{-5} a 35°C . ¿Cuál es el valor de K_c para esta reacción?

14.19. Considere la siguiente reacción



Si las presiones parciales de equilibrio de N_2 , O_2 y NO son 0.15 atm, 0.33 atm y 0.050 atm, respectivamente, a 2200°C , ¿cuál es el valor de K_p ?

14.20. Un matraz de reacción contiene NH_3 , N_2 y H_2 en equilibrio a cierta temperatura. Las concentraciones en el equilibrio son $[\text{NH}_3] = 0.25 \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{N}_2] = 0.11 \text{ mol L}^{-1}$ y $[\text{H}_2] = 1.91 \text{ mol L}^{-1}$. Calcule la constante de equilibrio, K_c , para la síntesis de amoníaco si la reacción se representa como



14.21. La constante de equilibrio K_c para la reacción $\text{I}_2(g) \rightleftharpoons 2\text{I}(g)$ es 3.8×10^{-5} a 727°C .

Encuentre K_c y K_p para el equilibrio $2\text{I}(g) \rightleftharpoons \text{I}_2(g)$ a la misma temperatura.

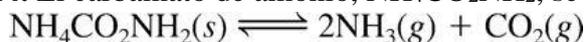
14.22. En equilibrio, la presión de la mezcla de reacción $\text{CaCO}_3(s) \rightleftharpoons \text{CaO}(s) + \text{CO}_2(g)$

es 0.105 atm a 350°C . Calcule K_p y K_c para esta reacción.

14.23. La constante de equilibrio K_p para la reacción $\text{PCl}_5(g) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(g) + \text{Cl}_2(g)$

es 1.05 a 250°C . La reacción se inicia con una mezcla de PCl_5 , PCl_3 y Cl_2 a presiones de 0.177 atm, 0.223 atm y 0.111 atm, respectivamente, a 250°C . Cuando la mezcla llegue al equilibrio a esa temperatura, ¿cuáles presiones habrán disminuido y cuáles habrán aumentado? Explique su respuesta.

14.24. El carbamato de amonio, $\text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2$, se descompone según la reacción:



Comenzando únicamente con el sólido, se encuentra que a 40°C la presión total del gas (NH_3 y CO_2) es 0.363 atm. Calcule la constante de equilibrio K_p .

14.25. Considere la siguiente reacción a 1600°C : $\text{Br}_2(g) \rightleftharpoons 2\text{Br}(g)$

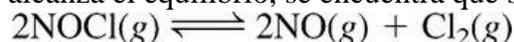
Cuando 1.05 moles de Br_2 se colocan en un matraz de 0.980 L, se disocia 1.20 % de Br_2 . Determine la constante de equilibrio K_c de la reacción.

14.26. Se colocan 3.00×10^{-2} moles de gas fosgeno puro (COCl_2) en un recipiente de 1.50 L; éste se calienta a 800 K y se encuentra que la presión de CO en equilibrio es de 0.497 atm. Calcule la constante de equilibrio K_p de la reacción $\text{CO}(g) + \text{Cl}_2(g) \rightleftharpoons \text{COCl}_2(g)$

14.27. Considere el equilibrio $2\text{NOBr}(g) \rightleftharpoons 2\text{NO}(g) + \text{Br}_2(g)$

Si el bromuro de nitrosilo, NOBr, se disocia en 34 % a 25 °C y la presión total es 0.25 atm, determine K_p y K_c para la disociación a esta temperatura.

14.28. En un reactor de 1.50 L a 400 °C inicialmente había 2.50 moles de NOCl. Una vez que se alcanza el equilibrio, se encuentra que se disoció 28.0 % de NOCl:



Calcule la constante de equilibrio K_c de la reacción.

14.29. Se determinaron las siguientes constantes de equilibrio para el ácido sulfhídrico a 25 °C:



$$K'_c = 9.5 \times 10^{-8}$$

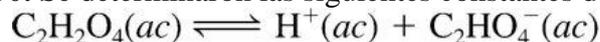


$$K''_c = 1.0 \times 10^{-19}$$

Calcule la constante de equilibrio para la siguiente reacción a la misma temperatura:



14.30. Se determinaron las siguientes constantes de equilibrio para el ácido oxálico a 25 °C:

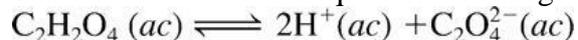


$$K'_c = 6.5 \times 10^{-2}$$



$$K''_c = 6.1 \times 10^{-5}$$

Calcule la constante de equilibrio de la siguiente reacción a la misma temperatura:

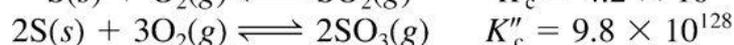
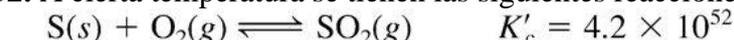


14.31. Se determinaron las siguientes constantes de equilibrio a 1 123 K:

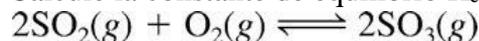


Escriba las expresiones de la constante de equilibrio K_p y calcule la constante de equilibrio a 1 123 K para $\text{C}(s) + \text{CO}_2(g) + 2\text{Cl}_2(g) \rightleftharpoons 2\text{COCl}_2(g)$

14.32. A cierta temperatura se tienen las siguientes reacciones con sus constantes respectivas:



Calcule la constante de equilibrio K_c para la siguiente reacción a la misma temperatura:



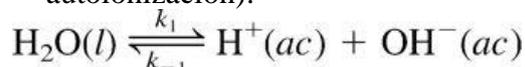
Relación entre cinética química y equilibrio químico

14.33. Explique a qué se debe que la constante de equilibrio dependa de la temperatura, tomando como base la constante de velocidad de reacción.

14.34. Explique por qué las reacciones que tienen valores grandes de constante de equilibrio, como la que origina el herrumbre (Fe_2O_3), pueden ser muy lentas.

Problemas

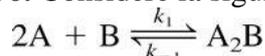
14.35. El agua es un electrólito muy débil que experimenta la siguiente ionización (llamada autoionización):



a) Si $k_1 = 2.4 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ y $k_{-1} = 1.3 \times 10^{11} / \text{mol L}^{-1} \cdot \text{s}$, calcule la constante de equilibrio K, donde $K = [\text{H}^+][\text{OH}^-]/[\text{H}_2\text{O}]$

b) Encuentre el producto $[\text{H}^+][\text{OH}^-]$, $[\text{H}^+]$ y $[\text{OH}^-]$

14.36. Considere la siguiente reacción que se lleva a cabo en un solo paso elemental:



Si la constante de equilibrio K_c es 12.6 a cierta temperatura y si $k_r = 5.1 \times 10^{-2} s^{-1}$, calcule el valor de k_f .

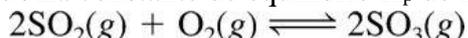
¿Qué información proporciona la constante de equilibrio?

14.37. Defina el cociente de reacción. ¿En qué se distingue de la constante de equilibrio?

14.38. Describa las etapas del cálculo de concentraciones de las especies reactivas en una reacción en equilibrio.

Problemas

14.39. La constante de equilibrio K_p de la reacción



es 5.60×10^4 a 350°C . Las presiones iniciales de SO_2 y O_2 en una mezcla a esta temperatura son 0.350 atm y 0.762 atm , respectivamente. Cuando la mezcla se equilibra, ¿la presión total es menor o mayor que la suma de las presiones iniciales (1.112 atm)?

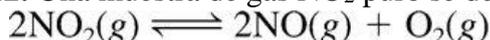
14.40. Para la síntesis de amoníaco $\text{N}_2(g) + 3\text{H}_2(g) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(g)$

la constante de equilibrio K_c a 375°C es 1.2. Empezando con $[\text{H}_2]_0 = 0.76 \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{N}_2]_0 = 0.60 \text{ mol L}^{-1}$ y $[\text{NH}_3]_0 = 0.48 \text{ mol L}^{-1}$, ¿para cuáles gases habrá aumentado la concentración y en cuáles habrá disminuido cuando la mezcla alcanza el equilibrio?

14.41. Para la reacción $\text{H}_2(g) + \text{CO}_2(g) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(g) + \text{CO}(g)$

a 700°C , $K_c = 0.534$. Calcule el número de moles de H_2 que están presentes en el equilibrio si se calienta a 700°C una mezcla de 0.300 moles de CO y 0.300 moles de H_2O , en un recipiente de 10.0 L .

14.42. Una muestra de gas NO_2 puro se descompone a $1\,000 \text{ K}$:



La constante de equilibrio K_p es 158. Un análisis muestra que la presión parcial de O_2 es 0.25 atm en el equilibrio. Determine la presión de NO y de NO_2 en la mezcla.

14.43. La constante de equilibrio K_c para la reacción $\text{H}_2(g) + \text{Br}_2(g) \rightleftharpoons 2\text{HBr}(g)$

es 2.18×10^6 a 730°C . Comenzando con 3.20 moles de HBr en un recipiente de reacción de 12.0 L , calcule las concentraciones de H_2 , Br_2 y HBr en el equilibrio.

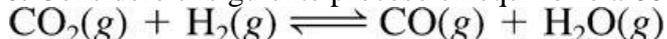
14.44. La disociación del yodo molecular en átomos de yodo se representa como $\text{I}_2(g) \rightleftharpoons 2\text{I}(g)$

A $1\,000 \text{ K}$, la constante de equilibrio K_c para la reacción es 3.80×10^{-5} . Suponga que se inicia con 0.0456 moles de I_2 en un matraz de 2.30 L a $1\,000 \text{ K}$. ¿Cuáles son las concentraciones de los gases en el equilibrio?

14.45. La constante de equilibrio K_c para la descomposición del fosgeno, COCl_2 , es 4.63×10^{-3} a 527°C : $\text{COCl}_2(g) \rightleftharpoons \text{CO}(g) + \text{Cl}_2(g)$

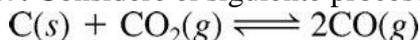
Calcule la presión parcial en el equilibrio de todos los componentes, comenzando con fosgeno puro a 0.760 atm .

14.46. Considere el siguiente proceso en equilibrio a 686°C :



Las concentraciones en el equilibrio de las especies reactivas son: $[\text{CO}] = 0.050 \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{H}_2] = 0.045 \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{CO}_2] = 0.086 \text{ mol L}^{-1}$ y $[\text{H}_2\text{O}] = 0.040 \text{ mol L}^{-1}$. a) Calcule K_c para la reacción a 686°C . b) Si se añadiera CO_2 para aumentar su concentración a 0.50 mol/L , ¿cuáles serían las concentraciones de todos los gases una vez que se hubiera restablecido el equilibrio?

14.47. Considere el siguiente proceso de equilibrio heterogéneo:



A 700°C , la presión total del sistema es de 4.50 atm . Si la constante de equilibrio K_p es 1.52, calcule las presiones parciales de CO_2 y CO en el equilibrio.

14.48. La constante de equilibrio K_c para la reacción



es 4.2 a $1\,650^\circ\text{C}$. Inicialmente se inyectan 0.80 moles de H_2 y 0.80 moles de CO_2 en un matraz de 5.0 L . Determine la concentración de cada especie en el equilibrio.

Factores que alteran el equilibrio químico

- 14.49.** Explique el principio de Le Châtelier. ¿De qué manera ayuda este principio para obtener el máximo rendimiento de las reacciones?
- 14.50.** Utilice el principio de Le Châtelier para explicar por qué aumenta la presión de vapor de equilibrio de un líquido al aumentar la temperatura.
- 14.51.** Enumere cuatro factores que pueden cambiar la posición de equilibrio. Sólo uno de estos factores es capaz de modificar el valor de la constante de equilibrio. ¿Cuál es?
- 14.52.** ¿La adición de un catalizador tiene algún efecto en la posición de un equilibrio?

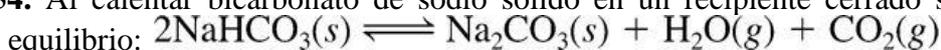
Problemas

- 14.53.** Considere el siguiente sistema en equilibrio en el que participan SO_2 , Cl_2 y SO_2Cl_2 (dicloruro de sulfuro):



Haga una predicción acerca de cómo cambiaría la posición de equilibrio si

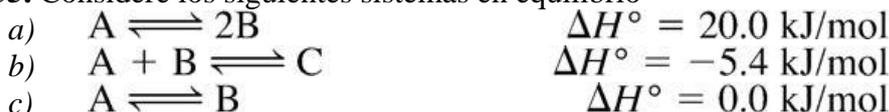
- se añadiera gas Cl_2 al sistema
 - se retirara SO_2Cl_2 del sistema
 - se eliminara SO_2 del sistema. Suponga que la temperatura permanece constante
- 14.54.** Al calentar bicarbonato de sodio sólido en un recipiente cerrado se establece el siguiente equilibrio:



¿Qué le pasaría a la posición de equilibrio si

- un poco de CO_2 se retirara del sistema?
- un poco de Na_2CO_3 sólido se agregara al sistema?
- un poco de NaHCO_3 sólido se retirara del sistema? La temperatura permanece constante

- 14.55.** Considere los siguientes sistemas en equilibrio



Pronostique los cambios que experimentarían las constantes de equilibrio K_c para cada caso si se elevara la temperatura del sistema de reacción.

- 14.56.** ¿Qué efecto tiene el aumento de presión en cada uno de los siguientes sistemas en equilibrio? La temperatura se mantiene constante y, en cada caso, los reactivos están en un cilindro al que se le ajusta un émbolo móvil.

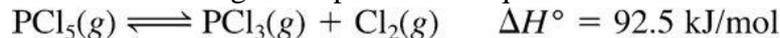
- $\text{A}(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{B}(\text{s})$
- $2\text{A}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{B}(\text{l})$
- $\text{A}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{B}(\text{g})$
- $\text{A}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{B}(\text{g})$
- $\text{A}(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{B}(\text{g})$

- 14.57.** Considere el equilibrio $2\text{I}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{I}_2(\text{g})$

¿Qué efecto tendría en la posición de equilibrio

- un incremento de la presión total del sistema mediante la disminución de su volumen;
- la adición de I_2 a la mezcla de reacción, y
- una disminución en la temperatura?

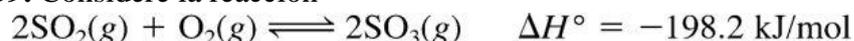
- 14.58.** Considere el siguiente proceso de equilibrio:



Pronostique la dirección en que se desplaza el equilibrio cuando

- la temperatura se eleva
- se agrega más cloro gaseoso a la mezcla de reacción
- se retira algo de PCl_3 de la mezcla
- la presión del gas se incrementa
- se agrega un catalizador a la mezcla de reacción

- 14.59.** Considere la reacción



Señale los cambios que habría en las concentraciones de SO_2 , O_2 y SO_3 en el equilibrio si:

- se aumentara la temperatura
- se aumentara la presión

- c) se aumentara el SO₂
- d) se agregara un catalizador
- e) se añadiera helio a volumen constante

14.60. En la reacción no catalizada $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$

las presiones de los gases en el equilibrio son $P_{\text{NO}_2\text{O}_4} = 0.377 \text{ atm}$ y $P_{\text{NO}_2} = 1.56 \text{ atm}$ a 100°C .
¿Qué les pasaría a estas presiones si se agregara un catalizador a la mezcla?

14.61. Considere la reacción en fase gaseosa $2\text{CO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{CO}_2(\text{g})$

Pronostique el desplazamiento en la posición de equilibrio cuando se agrega gas helio a la mezcla de equilibrio

- a) a presión constante y
- b) a volumen constante.

14.62. Considere la siguiente reacción en equilibrio en un recipiente cerrado:



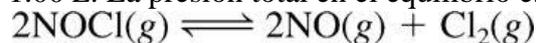
¿Qué pasaría si en la mezcla:

- a) se aumentara el volumen
- b) se agregara algo de CaO
- c) se quitara algo de CaCO₃
- d) se agregara algo de CO₂
- e) se añadieran unas gotas de disolución de NaOH
- f) se añadieran unas gotas de una disolución de HCl (ignore la reacción entre el CO₂ y el agua)
- g) se aumentara la temperatura?

Problemas complementarios

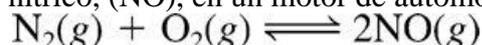
14.63. Considere el enunciado: “La constante de equilibrio de una mezcla de reacción de NH₄Cl sólido y NH₃ y HCl gaseosos es 0.316.” Mencione tres datos importantes que faltan en este enunciado.

14.64. Una muestra de gas cloruro de nitrosilo (NOCl) puro se calienta a 240°C en un recipiente de 1.00 L . La presión total en el equilibrio es de 1.00 atm , y la presión del NOCl es de 0.64 atm .



- a) Encuentre las presiones parciales de NO y Cl₂ en el sistema.
- b) Calcule la constante de equilibrio K_p .

14.65. La constante de equilibrio (K_p) para la reacción que forma el contaminante del aire óxido nítrico, (NO), en un motor de automóvil es de 2.9×10^{-11} a 530°C :



- a) Determine la presión parcial de NO en estas condiciones si las presiones parciales de nitrógeno y oxígeno son 3.0 atm y 0.012 atm , respectivamente.
- b) Repita el cálculo para las condiciones atmosféricas, donde las presiones parciales de nitrógeno y oxígeno son 0.78 atm y 0.21 atm y la temperatura es de 25°C . (La K_p de la reacción es 4.0×10^{-31} a esta temperatura.)
- c) ¿La formación de NO es endotérmica o exotérmica?
- d) ¿Qué fenómeno natural promueve la formación de NO? ¿Por qué?

14.66. El bicarbonato de sodio (polvo de hornear) experimenta la siguiente descomposición térmica:



¿Se obtendría más CO₂ y H₂O al agregar más bicarbonato de sodio a la mezcla de reacción en

- a) un recipiente cerrado o
- b) uno abierto?

14.67. Considere la siguiente reacción en equilibrio: $\text{A}(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{B}(\text{g})$

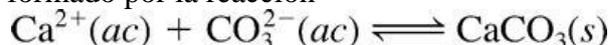
Con los siguientes datos, calcule la constante de equilibrio (tanto K_p como K_c) para cada temperatura. ¿La reacción es endotérmica o exotérmica?

Temperatura (°C)	[A] (M)	[B] (M)
200	0.0125	0.843
300	0.171	0.764
400	0.250	0.724

- 14.68.** La constante de equilibrio K_p de la reacción $2\text{H}_2\text{O}(g) \rightleftharpoons 2\text{H}_2(g) + \text{O}_2(g)$ es 2×10^{-42} a 25°C .
- ¿Cuál es el valor de K_c para la reacción a la misma temperatura?
 - El pequeño valor de K_p (y de K_c) indica que la reacción más favorable es la que forma moléculas de agua. Explique por qué, a pesar de esto, es posible tener inalterada una mezcla de hidrógeno y oxígeno gaseosos a temperatura ambiente.
- 14.70.** A una temperatura determinada y una presión total de 1.2 atm , las presiones parciales de una mezcla en equilibrio $2\text{A}(g) \rightleftharpoons \text{B}(g)$ son $P_A = 0.60\text{ atm}$ y $P_B = 0.60\text{ atm}$. a) Calcule K_p para la reacción a esta temperatura. b) Si la presión total aumentara a 1.5 atm , ¿cuáles serían las presiones parciales de A y B en equilibrio?
- 14.71.** La descomposición del hidrógeno de sulfuro de amonio $\text{NH}_4\text{HS}(s) \rightleftharpoons \text{NH}_3(g) + \text{H}_2\text{S}(g)$ es un proceso endotérmico. Una muestra de 6.1589 g del sólido se coloca en un recipiente al vacío de 4.000 L a exactamente 24°C . Después de que el equilibrio se ha establecido, la presión total en el interior es 0.709 atm , y queda algo de NH_4HS sólido en el recipiente.
- ¿Cuál es la magnitud de K_p para la reacción?
 - ¿Qué porcentaje del sólido se ha descompuesto?
 - Si el volumen del recipiente fuera el doble a temperatura constante, ¿qué pasaría con la cantidad de sólido en el recipiente?
- 14.72.** Considere la reacción $2\text{NO}(g) + \text{O}_2(g) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(g)$ A 430°C , una mezcla en equilibrio contiene 0.020 moles de O_2 , 0.040 moles de NO y 0.96 moles de NO_2 . Calcule la K_p de la reacción si la presión total es 0.20 atm .
- 14.73.** Cuando se calienta, el carbamato de amonio se descompone del siguiente modo: $\text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2(s) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(g) + \text{CO}_2(g)$ A determinada temperatura, la presión del sistema en equilibrio es 0.318 atm . Calcule la K_p de la reacción.
- 14.74.** Una mezcla de 0.47 moles de H_2 y 3.59 moles de HCl se calienta a 2800°C . Calcule las presiones parciales en equilibrio de H_2 , Cl_2 y HCl si la presión total es 2.00 atm . La magnitud de K_p para la reacción $\text{H}_2(g) + \text{Cl}_2(g) \rightleftharpoons 2\text{HCl}(g)$ es de 193 a 2800°C .
- 14.75.** Cuando se calienta a altas temperaturas, el vapor de yodo se disocia de la siguiente manera: $\text{I}_2(g) \rightleftharpoons 2\text{I}(g)$ En un experimento, un químico se da cuenta de que cuando 0.054 moles de I_2 se colocan en un matraz con un volumen de 0.48 L a 587 K , el grado de disociación (es decir, la fracción de I_2 disociado) fue de 0.0252 Calcule K_c y K_p para la reacción a esta temperatura.
- 14.76.** Un mol de N_2 y tres moles de H_2 se colocan en un matraz a 375°C . Calcule la presión total del sistema en el equilibrio si la fracción molar de NH_3 es 0.21 . La K_p de la reacción es 4.31×10^{-4} .
- 14.77.** La constante de equilibrio (K_c) de la reacción $2\text{H}_2\text{S}(g) \rightleftharpoons 2\text{H}_2(g) + \text{S}_2(g)$ es 2.25×10^{-4} a 1130°C . Si $[\text{H}_2\text{S}] = 4.84 \times 10^{-3}\text{ mol/L}$ y $[\text{H}_2] = 1.50 \times 10^{-3}\text{ mol/L}$, calcule $[\text{S}_2]$.
- 14.78.** En un matraz de 2.00 L se depositaron 6.75 g de SO_2Cl_2 . A una temperatura de 648 K se encuentran presentes 0.0345 moles de SO_2 . Calcule la magnitud de K_c para la reacción $\text{SO}_2\text{Cl}_2(g) \rightleftharpoons \text{SO}_2(g) + \text{Cl}_2(g)$
- 14.79.** El proceso que forma SO_3 a partir de SO_2 y O_2 es un paso intermedio en la producción industrial de ácido sulfúrico, y también es responsable del fenómeno de la lluvia ácida. La constante de equilibrio K_p de la reacción $2\text{SO}_2(g) + \text{O}_2(g) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(g)$ es 0.13 a 830°C . Al inicio de un experimento se tenían 2.00 moles de SO_2 y 2.00 moles de O_2 en un matraz. ¿Cuál debe ser la presión total de equilibrio con el fin de tener un rendimiento de SO_3 de 80% ?
- 14.80.** Considere la disociación del yodo: $\text{I}_2(g) \rightleftharpoons 2\text{I}(g)$

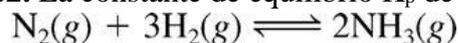
Una muestra de 1.00 g de I_2 se calienta a $1200\text{ }^\circ\text{C}$ en un matraz de 500 mL. La presión total en el equilibrio es 1.51 atm. Determine la K_p de la reacción. [Sugerencia: Utilice el resultado obtenido en el problema 14.109a). El grado de disociación α se puede obtener de la relación de la presión observada sobre la calculada, suponiendo que no existe disociación.]

- 14.81.** Los cascarones de huevo están constituidos principalmente de carbonato de calcio ($CaCO_3$) formado por la reacción



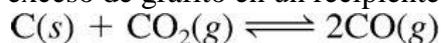
Los iones carbonato los aporta el dióxido de carbono producido en el metabolismo. Explique por qué los cascarones de huevo son más delgados en el verano, cuando la velocidad de respiración de los pollos es mayor. Sugiera un remedio para esta situación.

- 14.82.** La constante de equilibrio K_p de la siguiente reacción es 4.31×10^{-4} a $375\text{ }^\circ\text{C}$:



En un experimento, un estudiante comienza con 0.862 atm de N_2 y 0.373 atm de H_2 en un recipiente de volumen constante a $375\text{ }^\circ\text{C}$. Calcule las presiones parciales de todas las especies cuando se haya alcanzado el equilibrio.

- 14.83.** Una cantidad de 0.20 moles de dióxido de carbono se calentó a cierta temperatura con un exceso de grafito en un recipiente cerrado hasta que se alcanzó el siguiente equilibrio:



En estas condiciones, la masa molar promedio de los gases fue 35 g/mol. a) Calcule las fracciones molares de CO y CO_2 . b) ¿Cuál es la magnitud de K_p si la presión total es 11 atm? (Sugerencia: La masa molar promedio es la suma de los productos de la fracción molar de cada gas por su masa molar.)

- 14.84.** Cuando la glucosa (azúcar de maíz) y la fructosa (azúcar de la fruta) se disuelven en agua, se establece el siguiente equilibrio fructosa \rightleftharpoons glucosa

Un químico preparó una disolución 0.244 mol/L de fructosa a $25\text{ }^\circ\text{C}$ y descubrió que en el equilibrio la concentración había disminuido a 0.113 mol/L.

a) Determine la constante de equilibrio de la reacción.

b) ¿Qué porcentaje de fructosa se transformó en glucosa en el equilibrio?

- 14.85.** A temperatura ambiente, el yodo sólido está en equilibrio con su vapor a través de los procesos de sublimación y deposición. Describa cómo usaría el yodo radiactivo, ya sea en forma sólida o de vapor, para demostrar que entre estas dos fases existe un equilibrio dinámico.

- 14.86.** A $1024\text{ }^\circ\text{C}$, la presión del gas oxígeno originado por la descomposición del óxido de cobre(II), CuO , es 0.49 atm: $4CuO(s) \rightleftharpoons 2Cu_2O(s) + O_2(g)$

a) ¿Cuál es la magnitud de K_p de la reacción?

b) Calcule la fracción de CuO que se descompone cuando se depositan 0.16 moles de este compuesto en un matraz de 2.0 L a $1024\text{ }^\circ\text{C}$.

c) ¿Cuál sería la fracción si se utilizara una muestra de 1.0 mol de CuO ?

d) ¿Cuál es la cantidad mínima de CuO (en moles) necesaria para que se alcance el equilibrio?

- 14.87.** Una mezcla que contenía 3.9 moles de NO y 0.88 moles de CO_2 se hizo reaccionar en un matraz a determinada temperatura de acuerdo con la ecuación

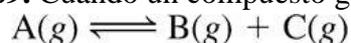


Se encontró que en el equilibrio estaban presentes 0.11 moles de CO_2 . Encuentre la constante de equilibrio K_c de esta reacción.

- 14.88.** La constante de equilibrio K_c de la reacción $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$

es 54.3 a $430\text{ }^\circ\text{C}$. Al comienzo de la reacción existen 0.714 moles de H_2 , 0.984 moles de I_2 y 0.886 moles de HI en un reactor de 2.40 L. Calcule las concentraciones de los gases en el equilibrio.

- 14.89.** Cuando un compuesto gaseoso A se calienta, se disocia según la reacción

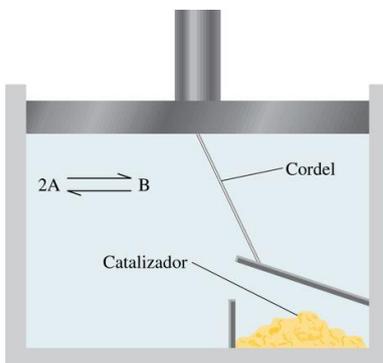


En un experimento, el compuesto A se calentó a cierta temperatura hasta que su presión de equilibrio alcanzó 0.14P, donde P es la presión total. Calcule la constante de equilibrio K_p de esta reacción.

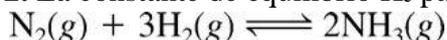
14.90. Cuando un gas se calentó bajo condiciones atmosféricas, su color se hizo más intenso. Al calentar el gas por arriba de $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ el color se hizo más tenue, y a $550\text{ }^{\circ}\text{C}$, prácticamente no se detectó color. Sin embargo, a $550\text{ }^{\circ}\text{C}$, el color se restableció parcialmente al aumentar la presión del sistema. ¿Cuál de las especies siguientes se ajusta mejor a la descripción anterior? Justifique su respuesta.

- Una mezcla de hidrógeno y bromo
- bromo puro
- una mezcla de dióxido de nitrógeno y tetróxido de dinitrógeno. (*Sugerencia:* El bromo tiene un color rojizo y el dióxido de nitrógeno es un gas café. Los demás gases son incoloros)

14.91. En este capítulo se mencionó que un catalizador no modifica la posición de equilibrio porque acelera la velocidad de las reacciones directa e inversa en la misma magnitud. Para probar este principio, considere una situación en la que se establece un equilibrio del tipo $2A(g) \rightleftharpoons B(g)$ dentro de un cilindro que tiene acoplado un émbolo sin peso. El émbolo está unido, por medio de un cordel, a la cubierta de una caja que contiene un catalizador. Cuando el émbolo sube (expandiendo el contenido contra la presión atmosférica), la cubierta se levanta y el catalizador queda expuesto a los gases. Cuando el émbolo desciende, la caja se cierra. Suponga que el catalizador acelera la reacción directa ($2A \rightarrow B$), pero no modifica el proceso inverso ($B \rightarrow 2A$). Describa qué pasaría si el catalizador se expusiera repentinamente al sistema en equilibrio que se muestra enseguida. ¿Este experimento “ideal” lo convence de que no puede existir este tipo de catalizador?



14.92. La constante de equilibrio K_c para la siguiente reacción es 1.2 a $375\text{ }^{\circ}\text{C}$.

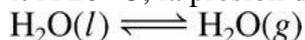


- ¿Cuál es la magnitud de K_p para esta reacción?
- ¿Cuál es la magnitud de la constante de equilibrio K_c para $2\text{NH}_3(g) \rightleftharpoons \text{N}_2(g) + 3\text{H}_2(g)$?
- ¿Cuál es la magnitud de K_c para $\frac{1}{2}\text{N}_2(g) + \frac{3}{2}\text{H}_2(g) \rightleftharpoons \text{NH}_3(g)$?
- ¿Cuáles son las magnitudes de K_p para las reacciones descritas en b) y c)?

14.93. Una ampollita de vidrio sellada contiene una mezcla de gases NO_2 y N_2O_4 . Describa qué pasaría con las siguientes propiedades de los gases cuando la ampollita se calienta desde $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ hasta $40\text{ }^{\circ}\text{C}$:

- color
- presión
- masa molar promedio
- grado de disociación (de N_2O_4 a NO_2)
- densidad. Suponga que el volumen permanece inalterado. (*Sugerencia:* El NO_2 es un gas café; el N_2O_4 es incoloro.)

14.94. A $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, la presión de vapor del agua es 0.0231 atm . Determine K_p y K_c para el proceso



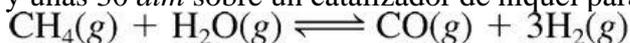
14.95. El sodio metálico se obtiene en la industria por electrólisis de cloruro de sodio fundido. La reacción en el cátodo es $\text{Na}^+ + e^- \longrightarrow \text{Na}$. Se podría esperar que el potasio metálico pudiera prepararse por electrólisis de cloruro de potasio fundido. Sin embargo, el potasio metálico es soluble en el cloruro de potasio fundido y, por lo tanto, no es fácil recuperarlo. Además, el potasio se evapora fácilmente a la temperatura de operación, lo cual crea condiciones

riesgosas. Por esta razón, el potasio se prepara por destilación de cloruro de potasio fundido en presencia de vapor de sodio a 892 °C: $\text{Na}(g) + \text{KCl}(l) \rightleftharpoons \text{NaCl}(l) + \text{K}(g)$

En vista de que el potasio es un agente reductor más fuerte que el sodio, explique por qué funciona este método. (Los puntos de ebullición del sodio y del potasio son 892 °C y 770 °C, respectivamente.)

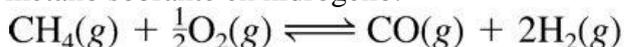
14.96. En la fase gaseosa, el dióxido de nitrógeno es en realidad una mezcla de dióxido de nitrógeno (NO_2) y tetróxido de dinitrógeno (N_2O_4). Si la densidad de dicha mezcla es 2.3 g/L a 74 °C y 1.3 atm, calcule las presiones parciales de los gases y la K_p de la disociación del N_2O_4 .

14.97. Alrededor de 75 % del hidrógeno para uso industrial es producido por un proceso de *reformación de vapor*. Este proceso se lleva a cabo en dos etapas denominadas *reformación primaria* y *secundaria*. En la primera, se calienta una mezcla de vapor de agua y metano a 800 °C y unas 30 atm sobre un catalizador de níquel para generar hidrógeno y monóxido de carbono:



$$\Delta H^\circ = 206 \text{ kJ/mol}$$

La etapa secundaria se lleva a cabo a unos 1000 °C, en presencia de aire, para convertir el metano sobrante en hidrógeno:



$$\Delta H^\circ = 35.7 \text{ kJ/mol}$$

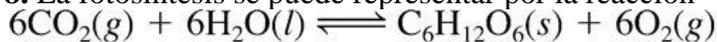
a) ¿Qué condiciones de temperatura y presión podrían favorecer la formación de los productos en las etapas primaria y secundaria?

b) La constante de equilibrio K_c para la etapa primaria es 18 a 800 °C.

i) Calcule la K_p de la reacción.

ii) Si al principio las presiones parciales del metano y del vapor de agua fueran de 15 atm, ¿cuáles serían las presiones de todos los gases en el equilibrio?

14.98. La fotosíntesis se puede representar por la reacción



$$\Delta H^\circ = 2801 \text{ kJ/mol}$$

Explique cómo alterarían el equilibrio los siguientes cambios:

a) la presión parcial de CO_2 se aumenta

b) el O_2 se elimina de la mezcla

c) la $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (glucosa) se elimina de la mezcla

d) se agrega más agua

e) se agrega un catalizador

f) se reduce la temperatura

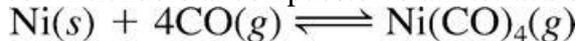
14.99. Considere la descomposición del cloruro de amonio a determinada temperatura:



Calcule la constante de equilibrio K_p si la presión total es 2.2 atm a esa temperatura.

14.100. A 25 °C, las presiones parciales de equilibrio de NO_2 y N_2O_4 son 0.15 y 0.20 atm, respectivamente. Si el volumen se duplica a temperatura constante, calcule las presiones parciales de los gases cuando se establece un nuevo equilibrio.

14.101. En 1899, el químico alemán Ludwig Mond desarrolló un proceso para purificar níquel convirtiéndolo al compuesto volátil tetracarbonilo de níquel [$\text{Ni}(\text{CO})_4$] (por ejemplo = 42.2 °C):



a) Describa cómo se podría separar el níquel de sus impurezas sólidas.

b) ¿Cómo recuperaría el níquel? ΔH_f° para el $\text{Ni}(\text{CO})_4$ es -602.9 kJ/mol .

14.102. Considere la reacción en equilibrio descrita en el problema 14.23. En un matraz al vacío de 0.500 L se depositan 2.50 g de PCl_5 y se calienta a 250 °C.

a) Determine la presión del PCl_5 , suponiendo que no se disocia.

b) Calcule la presión parcial de PCl_5 en el equilibrio.

c) ¿Cuál es la presión total en el equilibrio?

d) ¿Cuál es el grado de disociación del PCl_5 ? (El grado de disociación está dado por la fracción de PCl_5 que se disocia.)

14.103. Considere el sistema en equilibrio $3\text{A} \rightleftharpoons \text{B}$. Describa gráficamente los cambios en las concentraciones de A y B en función del tiempo para las siguientes situaciones:

- a) al principio sólo está presente A
- b) al principio sólo está presente B
- c) al principio sólo están presentes A y B (A en mayor concentración). En cada caso, suponga que la concentración de B es mayor que la de A en el equilibrio

14.104. La presión de vapor del mercurio es 0.0020 mmHg a $26 \text{ }^\circ\text{C}$.

a) Determine K_c y K_p para el proceso $\text{Hg}(l) \rightleftharpoons \text{Hg}(g)$.

b) Un químico rompe un termómetro y derrama el mercurio en el piso de un laboratorio que mide 6.1 m de longitud, 5.3 m de ancho y 3.1 m de alto. Calcule la masa de mercurio (en gramos) que se evapora en el equilibrio, así como la concentración de vapor de mercurio en mg/m^3 . ¿Esta concentración excede el límite de seguridad de $0.05 \text{ mg}/\text{m}^3$? (Ignore el volumen del mobiliario y de los demás objetos del laboratorio.)

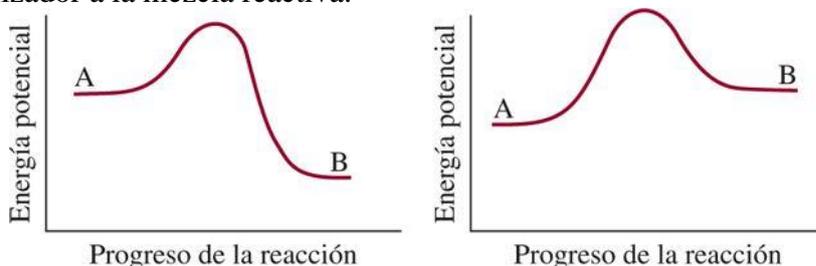
14.105. A $25 \text{ }^\circ\text{C}$, una mezcla de los gases NO_2 y N_2O_4 está en equilibrio en un cilindro con un émbolo móvil. Las concentraciones son $[\text{NO}_2] = 0.0475 \text{ mol/L}$ y $[\text{N}_2\text{O}_4] = 0.487 \text{ mol/L}$. El volumen de la mezcla gaseosa se reduce a la mitad empujando hacia abajo el émbolo a una temperatura constante. Calcule las concentraciones de los gases cuando el equilibrio es restablecido. ¿El color se volverá más oscuro o más claro después del cambio? [Sugerencia: K_c para la disociación del N_2O_4 a NO_2 es 4.63×10^{-3} . El $\text{N}_2\text{O}_4(g)$ es incoloro y el $\text{NO}_2(g)$ es de color café.]

14.106. Una estudiante colocó algunos cubos de hielo en un vaso de vidrio con agua. Pocos minutos después se dio cuenta de que algunos cubos de hielo se habían fusionado entre sí. Explique lo sucedido.



14.107. Considere los diagramas de energía potencial para dos tipos de reacciones $\text{A} \rightleftharpoons \text{B}$. En cada caso, responda las siguientes preguntas relacionadas con el sistema en equilibrio.

- a) ¿Cómo afecta un catalizador a las velocidades directas e inversas de una reacción?
- b) ¿Cómo afecta un catalizador a las energías del reactivo y del producto?
- c) ¿Cómo afecta un incremento en la temperatura a la constante de equilibrio?
- d) Si el único efecto de un catalizador es hacer descender las energías de activación para las reacciones inversas y directas, muestre que la constante de equilibrio permanece inalterable si se añade un catalizador a la mezcla reactiva.



14.108. La constante de equilibrio K_c para la reacción $2\text{NH}_3(g) \rightleftharpoons \text{N}_2(g) + 3\text{H}_2(g)$ es 0.83 a $375 \text{ }^\circ\text{C}$. Una muestra de 14.6 g de amoníaco se coloca en un matraz de 4.00 L y se calienta a $375 \text{ }^\circ\text{C}$. Calcule las concentraciones de todos los gases cuando se alcanza el equilibrio.