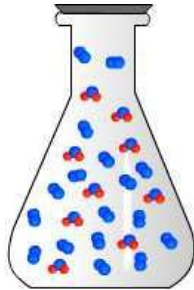


Mezclas de gases. Presión parcial



Mezcla de gases (vapor de H₂O y O₂).
La presión total de la mezcla se puede calcular conociendo el número total de moles gaseosos.

En una mezcla de gases podemos calcular la presión total de la mezcla si conocemos el número total de moles gaseosos (n_{Tot}) aplicando la ecuación general de los gases perfectos:

$$P V = n_{\text{Tot}} R T$$

$$P = \frac{n_{\text{Tot}}}{V} R T = c R T$$

c = concentración en moles/L

Para cada componente (p.e. el A) podemos definir lo que llamaremos **presión parcial** (p_A) como **la presión que ejercería si él solo ocupara el volumen total de la mezcla a la temperatura dada.**

Podemos calcular la presión parcial del componente A aplicando la ecuación de los gases en las condiciones descritas:

$$p_A V = n_A R T$$

$$p_A = \frac{n_A}{V} R T = c_A R T$$

c_A = concentración en moles/L del componente A

Se cumple que: **$P = p_A + p_B + p_C$** (considerando una mezcla de tres componentes)

Se puede relacionar la presión parcial de un componente con la presión total de la mezcla.

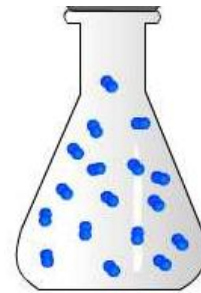
Dividiendo ambas expresiones tenemos:

$$\frac{p_A V}{P V} = \frac{n_A R T}{n_{\text{tot}} R T}; \frac{p_A}{P} = \frac{n_A}{n_{\text{tot}}}; p_A = \frac{n_A}{n_{\text{tot}}} P = x_A P;$$

$$\boxed{p_A = x_A P} \quad x_A = \text{fracción molar del componente A} = \frac{n_A}{n_{\text{tot}}}$$

Para una mezcla de (por ejemplo) tres componentes tendremos:

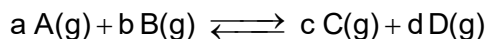
$$\left. \begin{array}{l} x_A = \frac{n_A}{n_{\text{tot}}} \\ x_B = \frac{n_B}{n_{\text{tot}}} \\ x_C = \frac{n_C}{n_{\text{tot}}} \end{array} \right\} x_A + x_B + x_C = \frac{n_A}{n_{\text{tot}}} + \frac{n_B}{n_{\text{tot}}} + \frac{n_C}{n_{\text{tot}}} = \frac{n_A + n_B + n_C}{n_{\text{tot}}} = \frac{n_{\text{tot}}}{n_{\text{tot}}} = 1; \quad \boxed{x_A + x_B + x_C = 1}$$



Presión parcial del componente A (O₂) es la presión que ejercería si él solo ocupara el volumen total de la mezcla a la temperatura dada.

Constante de equilibrio en función de las presiones parciales (K_p)

En las reacciones en las que intervengan únicamente gases es más cómodo medir presiones que concentraciones, por eso **se define la constante de equilibrio K_p en función de las presiones parciales** :



$$K_p = \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b}$$

p_A= presión parcial del componente A
 p_B= presión parcial del componente B
 p_C= presión parcial del componente C
 p_D= presión parcial del componente D

Una vez definidas K_c K_p es bastante sencillo encontrar una expresión que nos relacione ambas constantes:

Para la reacción general: a A(g) + b B(g) ⇌ c C(g) + d D(g)

$$K_p = \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b}$$

Usando la ecuación de los gases podemos relacionar la presión parcial y la concentración (en mol/L) de cada componente:

$$p_A V = n_A R T ; p_A = \frac{n_A}{V} R T = c_A R T$$

$$p_A = c_A R T = [A] R T ; [A] = \text{concentración de A en } \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

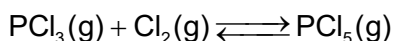
Por tanto:

$$K_p = \frac{[p_C]^c [p_D]^d}{[p_A]^a [p_B]^b} = \frac{[C]^c [D]^d (RT)^c (RT)^d}{[A]^a [B]^b (RT)^a (RT)^b} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} (RT)^{(c+d)-(a+b)}$$

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n} \quad \Delta n = \text{Incremento número de moles gaseosos}$$

Ejemplo 1 (Oviedo. 2012-2013)

En un recipiente de 2,0 L, en el que previamente se ha realizado el vacío, se introducen 1,5 moles de PCl₅ (g), 0,5 moles de PCl₃ (g) y 1,0 mol de Cl₂ (g). La mezcla se calienta a 200 °C, alcanzándose el equilibrio:



Si en el equilibrio el número total de moles de gas es 2,57, calcule los valores de K_p y K_c a 200 °C
 DATO: R = 0,082 atm L K⁻¹ mol⁻¹

Solución:

Comprobamos si el sistema se encuentra en el equilibrio en las condiciones (iniciales) dadas en el enunciado. Para ello calculamos el número de moles gaseosos y comparamos con los que existen en el equilibrio:

$$(n_{\text{tot}})_0 = (1,5+0,5+1,0) \text{ moles} = 3,0 \text{ moles (gaseosos)}$$

Como en el equilibrio existen 2,57 moles de gas, deducimos que el sistema no está en equilibrio. Evolucionará hacia el equilibrio **disminuyendo el número de moles gaseosos**, lo que se conseguirá si reaccionan PCl₃ y Cl₂ para dar PCl₅ (disminuye el número de moles gaseosos)

Moles	PCl ₃	Cl ₂	PCl ₅
Iniciales	0,5	1,0	1,5
Reaccionan/se forman	x	x	x
Equilibrio	0,5- x	1,0 - x	1,5 + x

Por tanto en el equilibrio se debe de cumplir:

$$n_{\text{tot}} = (0,5-x) + (1,0-x) + (1,5+x) = 2,57 \quad . \text{ Por tanto: } x = 0,43 \text{ moles}$$

Y para el equilibrio:

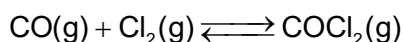
$$\left. \begin{aligned} [\text{PCl}_3] &= \frac{0,5 - 0,43}{2,0} = 0,035 \frac{\text{moles}}{\text{L}} \\ [\text{Cl}_2] &= \frac{1,0 - 0,43}{2,0} = 0,285 \frac{\text{moles}}{\text{L}} \\ [\text{PCl}_5] &= \frac{1,5 + 0,43}{2,0} = 0,965 \frac{\text{moles}}{\text{L}} \end{aligned} \right\} K_c = \frac{[\text{PCl}_5]}{[\text{PCl}_3][\text{Cl}_2]} = \frac{0,965 \frac{\text{moles}}{\text{L}}}{\left(0,035 \frac{\text{moles}}{\text{L}}\right)\left(0,285 \frac{\text{moles}}{\text{L}}\right)} = 96,7 \left(\frac{\text{moles}}{\text{L}}\right)^{-1}$$

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

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n} = 96,7 \left(\frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)^{-1} \left(0,082 \frac{\text{atm L}}{\text{K mol}} 473 \text{ K}\right)^{-1} = 2,49 \text{ atm}^{-1}$$

Ejemplo 2 (Oviedo. 2011-2012)

En un matraz de 1,75 L, en el que previamente se ha realizado el vacío, se introducen 0,1 moles de CO(g) y 1 mol de COCl₂(g). A continuación se establece el equilibrio a 668 K:



Si en el equilibrio la presión parcial de Cl₂(g) es 10 atm, calcule:

- a) Las presiones parciales de CO(g) y de COCl₂(g) en el equilibrio
- b) Los valores de K_c y K_p para la reacción a 668 K

DATO: R = 0,082 atm L K⁻¹ mol⁻¹

Solución:

Los moles de cloro (gas) en el equilibrio se pueden calcular a partir de su presión parcial:

$$p_{\text{Cl}_2} V = n_{\text{Cl}_2} R T$$

$$n_{\text{Cl}_2} = \frac{p_{\text{Cl}_2} V}{R T} = \frac{10 \frac{\text{atm}}{\text{mol}} 1,75 \text{ L}}{0,082 \frac{\text{atm L}}{\text{K mol}} 668 \text{ K}} = 0,319 \text{ moles}$$

Como en el enunciado se dice que no existe cloro inicialmente, el equilibrio, forzosamente, ha de establecerse gracias a la descomposición del COCl₂, luego:

Moles	CO	Cl ₂	COCl ₂
Iniciales	0,1	0	1,0
Reaccionan/se forman	x	x	x
Equilibrio	0,1+x	x	1,0 - x

Por tanto: x = 0,319 moles.

Para el equilibrio:

$$\left. \begin{aligned} n_{\text{CO}} &= 0,1 + x = 0,1 + 0,319 = 0,419 \text{ moles} \\ n_{\text{Cl}_2} &= x = 0,319 \text{ moles} \\ n_{\text{COCl}_2} &= 1,0 - x = 1,0 - 0,319 = 0,681 \text{ moles} \end{aligned} \right\} n_{\text{Tot}} = (0,419 + 0,319 + 0,681) \text{ moles} = 1,419 \text{ moles}$$

Podemos calcular las presiones parciales en el equilibrio a partir de los moles en el equilibrio y la expresión:

$$p_i V = n_i RT; \quad p_i = \frac{n_i RT}{V} = n_i \frac{RT}{V}$$

Para el CO:

$$p_{\text{CO}} = n_{\text{CO}} \frac{RT}{V} = 0,419 \text{ mol} \frac{0,082 \frac{\text{atm L}}{\text{K mol}} 668 \text{ K}}{1,75 \text{ L}} = 13,11 \text{ atm}$$

Repitiendo el cálculo para el COCl_2 , obtenemos

$$p_{\text{COCl}_2} = 21,32 \text{ atm}$$

Las constantes de equilibrio valdrán:

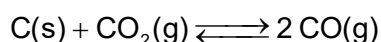
$$K_p = \frac{p_{\text{COCl}_2}}{p_{\text{CO}} p_{\text{Cl}_2}} = \frac{21,32 \text{ atm}}{13,10 \text{ atm} \cdot 9,99 \text{ atm}} = 0,163 \text{ atm}^{-1}$$

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

$$K_c = 0,163 \text{ atm}^{-1} \left(0,082 \frac{\text{atm L}}{\text{K mol}} 668 \text{ K} \right) = 8,93 \left(\frac{\text{mol}}{\text{L}} \right)^{-1}$$

Ejemplo 3 (Oviedo. 2010-2011)

En un recipiente de 2 L, en el que previamente se ha realizado el vacío, se introducen 2,0 g de $\text{CO}_2(\text{g})$ y carbono sólido en exceso. El conjunto se calienta a 1173 K, estableciéndose el equilibrio químico representado por la ecuación:



- Si en el equilibrio hay 2,1 g de $\text{CO}(\text{g})$, calcule las presiones parciales de $\text{CO}_2(\text{g})$ y de $\text{CO}(\text{g})$ en el equilibrio.
- Calcule los valores de K_c y K_p para el equilibrio a 1123 K

DATOS: $R = 0,082 \text{ atm L K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Masas atómicas: $\text{C} = 12 \text{ u}$; $\text{O} = 16 \text{ u}$.

Solución:

Moles de CO_2 iniciales:

$$2,0 \text{ g CO}_2 \frac{1 \text{ mol CO}_2}{44,0 \text{ g CO}_2} = 0,0455 \text{ moles CO}_2$$

Para que se establezca el equilibrio deberá de reaccionar el CO_2 para dar CO :

Moles	CO_2	CO
Iniciales	0,0455	0
Reaccionan/se forman	x	2x
Equilibrio	0,0455-x	2x

Como en el equilibrio hay 2,1 g de CO :

$$2,1 \text{ g CO} \frac{1 \text{ mol CO}}{28,0 \text{ g CO}} = 0,0750 \text{ moles CO}$$

$$2x = 0,0750 \quad x = 0,0375 \text{ moles}$$

$$n_{\text{CO}_2} = 0,0455 - 0,0375 = 0,008 \text{ moles}$$

$$n_{\text{CO}} = 2x = 0,0750 \text{ moles}$$

La presión parcial para el CO será por tanto:

$$p_{\text{CO}} = n_{\text{CO}} \frac{RT}{V} = 0,0750 \text{ mol} \frac{0,082 \frac{\text{atm L}}{\text{K mol}} 1173 \text{ K}}{2 \text{ L}} = 3,61 \text{ atm}$$

y repitiendo el cálculo para el CO₂: $p_{\text{CO}_2} = 0,385 \text{ atm}$.

b) Valor de las constantes de equilibrio:

$$K_p = \frac{p_{\text{CO}}^2}{p_{\text{CO}_2}} = \frac{3,61^2 \text{ atm}^2}{0,385 \text{ atm}} = 33,8 \text{ atm}$$

$$K_c = K_p (RT)^{-\Delta n} = 33,8 \text{ atm} \left(0,082 \frac{\text{atm L}}{\text{K mol}} 1173 \text{ K} \right)^{-1} = 0,351 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

**Factores que influyen en el equilibrio.
Principio de Le Chatelier**

El equilibrio en un sistema se puede romper debido a la modificación de las condiciones externas. Entonces **el sistema evolucionará para volver a restablecer el equilibrio**. El sentido de desplazamiento se puede establecer estudiando la expresión de la constante de equilibrio y cómo ha de evolucionar el sistema para alcanzar nuevamente el equilibrio, siempre definido por el valor de la constante de equilibrio.

El principio de Le Chatelier (1884) es una regla que permite establecer la dirección en la que se desplaza un sistema en equilibrio cuando es perturbado:

"Si un sistema en equilibrio es perturbado, evolucionará en el sentido de anular la perturbación introducida hasta alcanzar de nuevo el equilibrio."

NOTA: El principio de Le Chatelier **tiene limitaciones**, existiendo casos en los que el sistema puede evolucionar en sentido contrario a lo establecido por la regla.

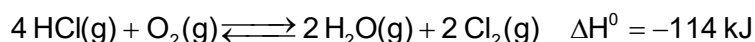
Para una discusión más detallada puede verse:

J Quilez, JJ Solaz. En. Cien. 1995, 13, 72-80 (<https://bit.ly/2W05uNc>)

J Quilez, JJ Solaz. Ed. Quim. 1996, 7, 202-208 (<https://bit.ly/2W05uNc>)

J Quilez. An. Quim. 113 (4), 2017, 247-252 (<https://bit.ly/2UOsYbe>)

Consideremos el sistema:



La reacción **es exotérmica** cuando se realiza de izquierda a derecha (en el sentido de dar agua y cloro) tal y como nos indica el dato termoquímico.

Una vez alcanzado el equilibrio las concentraciones de reactivos y productos permanecerán constantes con el tiempo. Perturbemos ahora el equilibrio introduciendo distintos cambios (T y V = cte.)

- **Añadamos O₂ (manteniendo constante el volumen)**

La adición de O₂ modificará la concentración (o la presión parcial) de este gas. El equilibrio se rompe y el sistema evolucionará en el sentido de recobrarlo nuevamente. ¿Cómo se consigue?... haciendo que el O₂ añadido reaccione con el HCl(g) para dar H₂O(g) y Cl₂(g), hasta que el cociente de reacción alcance el valor de la constante de equilibrio correspondiente. Es decir, **al añadir una de las especies químicas el equilibrio se desplaza en el sentido de consumir la especie añadida**.

- **Extraigamos Cl₂ (manteniendo constante el volumen)**

Razonando de forma parecida concluiríamos que al extraer $\text{Cl}_2(\text{g})$ el sistema trata de recuperar el equilibrio generando más $\text{Cl}_2(\text{g})$, lo que se consigue haciendo que el sistema se desplace en el sentido de reaccionar $\text{HCl}(\text{g})$ con $\text{O}_2(\text{g})$ para dar $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ y $\text{Cl}_2(\text{g})$. Es decir, **al extraer una de las especies químicas el equilibrio se desplaza en el sentido de generar la especie extraída.**

- **Variemos la temperatura**

Si disminuimos la temperatura la manera que el sistema tiene de anular la perturbación introducida (Le Chatelier) es desplazando el equilibrio **en el sentido en el que la reacción libera calor** (para elevar la temperatura). En este caso hacia la derecha.

Por el contrario **si se aumenta la temperatura**, el sistema evoluciona **en el sentido de consumir calor** (lo que provocará una disminución de la temperatura). En este caso hacia la izquierda.

- **Variemos la presión**

Si disminuimos la presión el sistema se desplazará **en el sentido en el que aumente el número de moles gaseosos**, generando de esta manera más gas para provocar una subida de la presión. En este caso hacia la izquierda.

Si aumentamos la presión el sistema evoluciona **en el sentido de disminuir el número de moles gaseosos** (provocando una disminución de la presión. En este caso hacia la derecha.

Ejemplo 4 (Oviedo. 2011-2012)

Para la reacción: $\text{I}_2(\text{g}) + \text{C}_5\text{H}_8(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}_5\text{H}_6(\text{g}) + 2\text{HI}(\text{g}) \quad \Delta H^0 = +92,5 \text{ kJ/mol}$

Explique el efecto de cada uno de los siguientes factores en la cantidad de $\text{HI}(\text{g})$ presente en la mezcla en equilibrio:

- Elevar la temperatura de la mezcla.
- Introducir más $\text{C}_5\text{H}_6(\text{g})$ en el recipiente que contiene la mezcla.

Solución:

Según el principio de Le Chatelier, el sistema se desplaza en el sentido de anular la perturbación introducida.

- En este caso la reacción es endotérmica si vamos de izquierda a derecha.** Por tanto si elevamos la temperatura, **el sistema se desplaza en el sentido de consumir calor.** En este caso hacia la derecha, **con lo que aumentaría la concentración de $\text{HI}(\text{g})$ y $\text{C}_5\text{H}_6(\text{g})$ y disminuiría la de $\text{I}_2(\text{g})$ y $\text{C}_5\text{H}_8(\text{g})$.**
- Si suponemos que no se modifica el volumen, al introducir $\text{C}_5\text{H}_6(\text{g})$ el sistema evolucionará en el sentido de consumirlo,** luego **disminuirá la concentración de $\text{HI}(\text{g})$ y $\text{C}_5\text{H}_8(\text{g})$ y aumentará la de $\text{I}_2(\text{g})$ y $\text{C}_5\text{H}_8(\text{g})$.**

Ejemplo 5 (Oviedo. 2010-2011)

Para la reacción en equilibrio: $4\text{NH}_3(\text{g}) + 5\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 4\text{NO}(\text{g}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad \Delta H^0 = -904,4 \text{ kJ}$

Explique el efecto que sobre la cantidad de $\text{NO}(\text{g})$ en el equilibrio tendrá:

- Una disminución de la $[\text{O}_2]$ manteniendo constante el volumen del recipiente.
- Transferir la mezcla en equilibrio a un recipiente cuyo volumen es la mitad del volumen del recipiente original, a la misma temperatura

Solución:

Según el principio de Le Chatelier, el sistema se desplaza en el sentido de anular la perturbación introducida.

- Si disminuimos la concentración de $\text{O}_2(\text{g})$ el sistema evolucionará en el sentido de generarlo,** desplazándose en el sentido de consumir $\text{NO}(\text{g})$ y $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ y dar $\text{O}_2(\text{g})$ y $\text{NH}_3(\text{g})$. Luego **la concentración de $\text{NO}(\text{g})$ disminuirá.**
- Disminuir el volumen del recipiente equivale a aumentar la presión total.** El sistema evolucionará en **el sentido de anular este aumento de presión,** lo que se logrará **disminuyendo el número de moles gaseosos.** En este caso hacia la izquierda. **La concentración de $\text{NO}(\text{g})$ disminuirá.**

