Ejercicio 11.- A 400ºC y 10 atm el amoníaco está disociado en un 98 % en sus elementos. Hallar K_P y K_C para este equilibrio:

$$2\,NH_3(g) \rightleftharpoons N_2(g) + 3\,H_2(g)$$

<u>1ª forma de resolverlo</u>

	$2\,NH_3$	$\rightleftarrows$	$3\,H_2$	+	N_2
concentración inicial	c_o		-		-
concentración en el equilibrio	$c_o - x$		$\frac{3}{2}x$		$\frac{1}{2}x$

El grado de disociación (α) se define como el tanto por uno de la concentración que se ha disociado del reactivo: $\alpha = \dfrac{x}{c_o} \Rightarrow x = \alpha \cdot c_o \Rightarrow x = 0,98 \cdot c_o$

En el equilibrio:

$$c_{total} = c_o - x + \frac{3}{2}x + \frac{1}{2}x = c_o - x + 2x = c_o + x = \{x = 0,98 \cdot c_o\} = c_o + 0,98 \cdot c_o = 1,98 \cdot c_o \quad (1)$$

Por otro lado, aplicando la ecuación de los gases perfectos:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow \frac{n}{V} = \frac{P}{R \cdot T} \Rightarrow c_{total} = \frac{P}{R \cdot T} \quad (2)$$

Igualando $(1)\ y\ (2)$:

$$1,98 \cdot c_o = \frac{P}{R \cdot T} \Rightarrow 1,98 \cdot c_o = \frac{10}{0,082 \cdot (400 + 273)} \Rightarrow 1,98 \cdot c_o = 0,18 \Rightarrow c_o = 0,091\ mol \cdot L^{-1}$$

Calculamos la K_C aplicando la Ley de Acción de Masas:

$$K_C = \frac{[H_2]^3 \cdot [N_2]}{[NH_3]^2} = \frac{(\frac{3}{2} \cdot 0,98 \cdot 0,091)^3 \cdot (\frac{1}{2} \cdot 0,98 \cdot 0,091)}{(0,091 - 0,98 \cdot 0,091)^2} = 32,22\ mol^2 \cdot L^{-2}$$

<u>2ª forma de resolverlo</u>

	$2\,NH_3$	$\rightleftarrows$	$3\,H_2$	+	N_2
concentración inicial	c_o		-		-
concentración en el equilibrio	$c_o(1-\alpha)$		$\frac{3}{2}c_o\alpha$		$\frac{1}{2}c_o\alpha$

La concentración en el equilibrio del NH_3 resulta de restar a la concentración inicial (c_o) la concentración de lo que se ha disociado ($x = \alpha c_o$): $c_o - c_o\alpha = c_o(1-\alpha)$

El grado de disociación (α) se define como el tanto por uno de la concentración que se ha disociado del reactivo: $\alpha = \dfrac{x}{c_o} \Rightarrow x = \alpha \cdot c_o \Rightarrow x = 0,98 \cdot c_o$

En el equilibrio:

$$c_{total} = c_o(1-\alpha) + \frac{3}{2}c_o\alpha + \frac{1}{2}c_o\alpha = c_o - c_o\alpha + 2c_o\alpha = c_o + c_o\alpha = c_o + 0,98 \cdot c_o = 1,98 \cdot c_o \ (1)$$

Por otro lado, aplicando la ecuación de los gases perfectos:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow \frac{n}{V} = \frac{P}{R \cdot T} \Rightarrow c_{total} = \frac{P}{R \cdot T} \ (2)$$

Igualando (1) y (2):

$$1,98 \cdot c_o = \frac{P}{R \cdot T} \Rightarrow 1,98 \cdot c_o = \frac{10}{0,082 \cdot (400+273)} \Rightarrow 1,98 \cdot c_o = 0,18 \Rightarrow c_o = 0,091 \ mol \cdot L^{-1}$$

Calculamos la K_C aplicando la Ley de Acción de Masas:

$$K_C = \frac{[H_2]^3 \cdot [N_2]}{[NH_3]^2} = \frac{(\frac{3}{2} \cdot 0,091 \cdot 0,98)^3 \cdot (\frac{1}{2} \cdot 0,091 \cdot 0,98)}{(0,091 - 0,091 \cdot 0,98)^2} = 32,22 \ mol^2 \cdot L^{-2}$$

3ª forma de resolverlo

	$2\,NH_3$	$\rightleftarrows$	$3\,H_2$	+	N_2
concentración inicial	c_o		-		-
concentración en el equilibrio	$c_o - 2x$		$3x$		x

El grado de disociación (α) se define como el tanto por uno de la concentración que se ha disociado del reactivo: $\alpha = \frac{2x}{c_o} \Rightarrow x = \frac{\alpha \cdot c_o}{2} \Rightarrow x = \frac{0,98 \cdot c_o}{2} \Rightarrow x = 0,49 \cdot c_o$

En el equilibrio:

$$c_{total} = c_o - 2x + 3x + x = c_o + 2x = \{x = 0,49 \cdot c_o\} = c_o + 0,98 \cdot c_o = 1,98 \cdot c_o \ (1)$$

Por otro lado, aplicando la ecuación de los gases perfectos:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow \frac{n}{V} = \frac{P}{R \cdot T} \Rightarrow c_{total} = \frac{P}{R \cdot T} \ (2)$$

Igualando (1) y (2):

$$1,98 \cdot c_o = \frac{P}{R \cdot T} \Rightarrow 1,98 \cdot c_o = \frac{10}{0,082 \cdot (400+273)} \Rightarrow 1,98 \cdot c_o = 0,18 \Rightarrow c_o = 0,091 \ mol \cdot L^{-1}$$

Calculamos la K_C aplicando la Ley de Acción de Masas:

$$K_C = \frac{[H_2]^3 \cdot [N_2]}{[NH_3]^2} = \frac{(3 \cdot 0,49 \cdot 0,091)^3 \cdot (0,49 \cdot 0,091)}{(0,091 - 2 \cdot 0,49 \cdot 0,091)^2} = 32,22 \ mol^2 \cdot L^{-2}$$

Ejercicio 11.- A 400ºC y 10 atm el amoníaco está disociado en un 98 % en sus elementos. Hallar K_P y K_C para este equilibrio:

$$\mathbf{2\,NH_3(g) \rightleftarrows N_2(g) + 3\,H_2(g)}$$

1ª forma de resolverlo	$2\,NH_3$	$\rightleftarrows$	$3\,H_2$	+	N_2	
concentración inicial	c_o		-		-	$\alpha = \dfrac{x}{c_o}$
concentración en el equilibrio	$c_o - x$		$\frac{3}{2}x$		$\frac{1}{2}x$	

2ª forma de resolverlo	$2\,NH_3$	$\rightleftarrows$	$3\,H_2$	+	N_2	
concentración inicial	c_o		-		-	$\alpha = \dfrac{x}{c_o}$
concentración en el equilibrio	$c_o(1-\alpha)$		$\frac{3}{2}c_o\alpha$		$\frac{1}{2}c_o\alpha$	

3ª forma de resolverlo	$2\,NH_3$	$\rightleftarrows$	$3\,H_2$	+	N_2	
concentración inicial	c_o		-		-	$\alpha = \dfrac{2x}{c_o}$
concentración en el equilibrio	$c_o - 2x$		$3x$		x	

Para el equilibrio: H_2 (g) + I_2 (g) $\rightleftharpoons$ 2HI (g), la constante de equilibrio K_c es 54,8 a 425 ºC. Calcule:

a) las concentraciones de todas las especies en el equilibrio si se calientan, a la citada temperatura, 0,60 moles de HI y 0,10 moles de H_2 en un recipiente de un litro de capacidad,

b) el porcentaje de disociación del HI.

(1)				(2)			
	H_2 (g) +	I_2 (g) $\rightleftharpoons$	2HI (g)		2HI (g) $\rightleftharpoons$	H_2 (g) +	I_2 (g)
c_o(mol/l)	0,1	0	0,6	c_o(mol/l)	0,6	0,1	0
c_{eq}(mol/l)	0,1- x	- x	0,6+2x	c_{eq}(mol/l)	0,6+2x	0,1- x	-x
(3)				(4)			
	H_2 (g) +	I_2 (g) $\rightleftharpoons$	2HI (g)		2HI (g) $\rightleftharpoons$	H_2 (g) +	I_2 (g)
c_o(mol/l)	0,1	0	0,6	c_o(mol/l)	0,6	0,1	0
c_{eq}(mol/l)	0,1+ x	x	0,6-2x	c_{eq}(mol/l)	0,6-2x	0,1+x	x

(1)

$$K_C = \frac{[HI]^2}{[H_2]\cdot[I_2]}$$
$$54,8 = \frac{(0,6+2x)^2}{(0,1-x)\cdot(-x)}$$
$$50,8x^2 - 7,88x - 0,36 = 0$$
$$x_1 = -0,037M \ (solución\ válida)$$
$$x_2 = +0,192M \ (solución\ no\ válida)$$

(2)

$$K_C = \frac{[H_2]\cdot[I_2]}{[HI]^2}$$
$$\frac{1}{54,8} = \frac{(0,1-x)\cdot(-x)}{(0,6+2x)^2}$$
$$50,8x^2 - 7,88x - 0,36 = 0$$
$$x_1 = -0,037M \ (solución\ válida)$$
$$x_2 = +0,192M \ (solución\ no\ válida)$$

(3)

$$K_C = \frac{[HI]^2}{[H_2]\cdot[I_2]}$$
$$54,8 = \frac{(0,6-2x)^2}{(0,1+x)\cdot(x)}$$
$$50,8x^2 + 7,88x - 0,36 = 0$$
$$x_1 = -0,192M \ (solución\ no\ válida)$$
$$x_2 = +0,037M \ (solución\ válida)$$

(4)

$$K_C = \frac{[H_2]\cdot[I_2]}{[HI]^2}$$
$$\frac{1}{54,8} = \frac{(0,1+x)\cdot(x)}{(0,6-2x)^2}$$
$$50,8x^2 + 7,88x - 0,36 = 0$$
$$x_1 = -0,192M \ (solución\ no\ válida)$$
$$x_2 = +0,037M \ (solución\ válida)$$

a)

$$[HI] = 0,526M$$
$$[H_2] = 0,137\,M$$
$$[I_2] = 0,037M$$

b) $$\alpha = \frac{2x}{c_o} = \frac{2\cdot 0,037}{0,6} = 0,123 = 12,3\%$$

A11.- Un recipiente de 1 litro contiene 5,0 10^{-2} moles de NO_2 y se calienta hasta 327 ºC, estableciéndose el equilibrio siguiente:

$$2\,NO_2\,(g) \rightleftharpoons 2\,NO\,(g) + O_2\,(g)$$

La constante Kc para el equilibrio a 327ºC vale 1,56 10^{-6}. Calcula el porcentaje de disociación en esas condiciones.

V=1 L
T=327ºC=600 K
K_C=1,56 10^{-6} mol L^{-1}

	$2\,NO_2(g)$	$\rightleftharpoons$	$2\,NO(g)$	+	$O_2(g)$
concentración inicial	$5\cdot10^{-2}$		-		-
concentración en el equilibrio	$5\cdot10^{-2}(1-\alpha)$		$5\cdot10^{-2}\alpha$		$\frac{5\cdot10^{-2}\alpha}{2}$

Aplicamos la Ley de Acción de Masas:

$$K_C=\frac{[NO]^2\cdot[O_2]}{[NO_2]^2}\Rightarrow 1,56\cdot10^{-6}=\frac{(5\cdot10^{-2}\alpha)^2\cdot(\frac{5\cdot10^{-2}\alpha}{2})}{(5\cdot10^{-2}(1-\alpha))^2}\Rightarrow 1,56\cdot10^{-6}=\frac{\alpha^2\cdot(\frac{5\cdot10^{-2}\alpha}{2})}{(1-\alpha)^2}\Rightarrow$$

$$\Rightarrow 1,56\cdot10^{-6}=\frac{\alpha^2\cdot5\cdot10^{-2}\alpha}{2\cdot(1-\alpha)^2}\Rightarrow \quad 3,12\cdot10^{-6}(1-\alpha)^2=5\cdot10^{-2}\alpha^3 \quad\Rightarrow$$

$$\Rightarrow 3,12\cdot10^{-6}(1+\alpha^2-2\alpha)=5\cdot10^{-2}\alpha^3\Rightarrow 5\cdot10^{-2}\alpha^3-3,12\cdot10^{-6}\alpha^2+6,24\cdot10^{-6}\alpha-3,12\cdot10^{-6}=0\Rightarrow$$

$$\Rightarrow \quad 16025,641\alpha^3-\alpha^2+2\alpha-1=0$$

Para conocer el grado de disociación necesitamos resolver una ecuación de tercer grado.

Para resolverla tenemos dos métodos:

1) Rigurosamente, utilizando el método iterativo de Newton-Raphson

$$\alpha_{n+1}=\alpha_n-\frac{f(\alpha_n)}{f'(\alpha_n)}$$

Para nuestro caso particular:

$$f(\alpha_n)=16025,641\alpha_n^3-\alpha_n^2+2\alpha_n-1$$
$$f'(\alpha_n)=48076,923\alpha_n^2-2\alpha_n+2$$

$$\alpha_{n+1}=\alpha_n-\frac{16025,641\alpha_n^3-\alpha_n^2+2\alpha_n-1}{48076,923\alpha_n^2-2\alpha_n+2}$$

Se debe de partir de un valor cualquiera para el primer an. Cuando más cerca esté el valor inicial del resultado final, antes llegaremos a obtener la solución. Sabemos que a tiene que tener un valor entre 0 y 1, vamos a coger como valor inicial 0,5.

En la siguiente tabla de valores se van exponiendo los resultados de las iteraciones realizadas.

α_n	$f(\alpha_n)$	$f'(\alpha_n)$	α_{n+1}
0,5	2002,95513	12020,2308	0,333368
0,333368	593,28305	5344,32467	0,22235621
0,22235621	175,577937	2378,58811	0,14854017
0,14854017	51,7977347	1062,48096	0,09978849
0,09978849	15,1137885	480,53807	0,06833669
0,06833669	4,24619763	226,377898	0,04957957
0,04957957	1,04979717	120,08034	0,04083711
0,04083711	0,17139777	82,094752	0,03874931
0,03874931	0,00840778	74,1104247	0,03863586
0,03863586	2,3941E-05	73,6885701	0,03863553
0,03863553	1,9597E-10	73,6873638	0,03863553
0,03863553	0	73,6873638	0,03863553
0,03863553	0	73,6873638	0,03863553

La solución de la ecuación por el método iterativo de Newton-Raphson es $\alpha = 0,0386$, por lo que la solución será $\alpha = 3,86\,\%$

2) Aproximadamente, sólo cuando K_C sea muy pequeña ($K_C \ll 1$, eso se da para valores de $K_C \leq 10^{-5}$)

$$Como\ \ K_C \ll 1 \Rightarrow el\ equilibrio\ está\ muy\ desplazado\ a\ la\ derecha \Rightarrow \alpha \ll 1 \Rightarrow (1-\alpha) \simeq 1$$

$$3,12\cdot 10^{-6}(1-\alpha)^2 = 5\cdot 10^{-2}\alpha^3 \Rightarrow [(1-\alpha)\simeq 1] \Rightarrow 3,12\cdot 10^{-6} = 5\cdot 10^{-2}\alpha^3 \Rightarrow \alpha = \sqrt[3]{\frac{3,12\cdot 10^{-6}}{5\cdot 10^{-2}}} = 0,0397$$

La solución de la ecuación por aproximación es $\alpha = 0,0397$, por lo que la solución será $\alpha = 3,97\,\%$