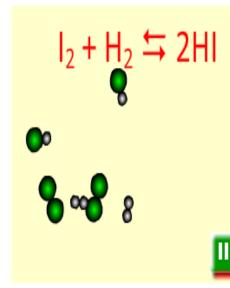
2º de Bachillerato. El Equilibrio Químico.



Los contenidos de esta unidad están bajo una licencia Creative Commons si no se indica lo contrario



Preámbulo



En el tema del equilibrio químico estudiaremos las reacciones reversibles y las condiciones que se tienen que cumplir para su establecimiento.

Cualquier sistema en equilibrio se encuentra en un estado dinámico en el cual dos o más procesos están ocurriendo a la vez y a la misma velocidad.

Los análisis químicos, las reacciones en la naturaleza y los principales procesos industriales de producción de sustancias son en su mayor parte reversibles, es decir, se desarrollan a la vez y en direcciones opuestas.

Así son, por ejemplo, la síntesis del amoníaco y del ácido sulfúrico, la solución saturada de carbonato de calcio y el equilibrio del ozono troposférico y estratosférico con el oxígeno diatómico.

Preámbulo							
Representación	Nombre	Fórmula	Representación	Nombre	Fórmula		
•	Hidrógeno	Н	•••	Ácido acético	CH3COOH		
8 3	Molécula de hidrógeno	H ₂	Ą	Metano	CH4		
	Molécula de oxígeno	02	•	Monóxido de carbono	СО		
	Oxígeno	0	•	Agua	H ₂ O		
	Nitrógeno	N	#	∖∤idronio	H3O ⁺		
	Azufre	S	•	Hidroxilo	OH		
	Cloro, flúor, yodo	CI, F, I	**	Aducto amoníaco- trifluoruro de boro	NH3BF3		
8	Molécula de yodo	l ₂	•	Yoduro de hidrógeno	Н		
	Sodio	Na		Cianuro de hidrógeno	HCN		
	Carbono	С	*	Ácido sulfúrico	H ₂ SO ₄		
**	Tetraóxido de dinitrógeno	N ₂ O ₄	*	Dióxido de nitrógeno	NO ₂		
	Cristal de monóxido de mercurio	HgO		Mercurio	Hg		
	Trifluoruro de boro	BF3		Sulfuro de hidrógeno	H ₂ S		
	Cristal de hierro	Fe		Cristal de cloruro sódico	NaCl		
	Amoníaco	NH3	0	Agua 3D	H ₂ O		
# 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1	Cristal de yoduro de plata	Agl		Cristal de yoduro de plomo (II)	Pbl ₂		

NOTA: A lo largo del tema se representará con esferas de colores los diferentes átomos e iones.

Objetivos

- ◆Saber generalizar la idea de equilibrio dinámico.
- Entender el interés que la ley de acción de masas tuvo como origen de la formalización actual del equilibrio químico.
- Describir la formulación de la constante de equilibrio a partir de los criterios termodinámicos generales de evolución y equilibrio de los sistemas naturales y la relación de ésta con la energía de Gibbs.



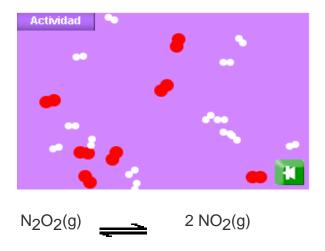
- ◆Discutir los criterios cualitativos y cuantitativos que permiten predecir el desplazamiento del equilibrio químico al variar parámetros tales como la temperatura, la presión, el volumen o las concentraciones.
- ◆Extender la noción de equilibrio a los procesos en solución e interpretar casos especiales de equilibrios en solución.

Introducción

Hay reacciones en las que los productos obtenidos son estables y no reaccionan entre sí para dar de nuevo los reactivos. Decimos que estas reacciones son irreversibles. Normalmente representamos este tipo de reacciones con una ecuación química donde separamos los reactivos de los productos mediante una flecha unidireccional:

$$2H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2 H_2O(g)$$

Pero también hay reacciones en las que los productos reaccionan entre sí para volver a dar reactivos y que, por tanto, no conducen a una desaparición total de los reactivos. Este tipo de reacciones se llaman reversibles y sus ecuaciones químicas se representan con una doble flecha:

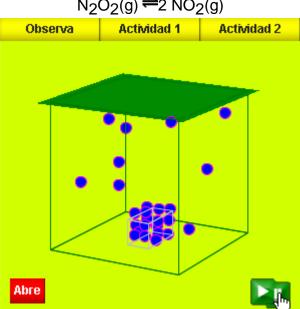


Procesos reversibles

En la naturaleza hay muchos procesos reversibles, es decir, procesos que se dan en dos sentidos. Así, son ejemplos de procesos físicos reversibles la sublimación de un sólido en un recipiente cerrado, la evaporación de un líquido en un recipiente cerrado...

Naftalina sólida **≓**Naftalina gaseosa

Hay procesos químicos reversibles y, al final de la reacción, lo que obtenemos es una mezcla de reactivos y de productos. A esta situación final la llamamos equilibrio químico y aunque las concentraciones de las diferentes sustancias permanecen constantes, éste no es estático ya que tanto los productos como los reactivos continúan reaccionando.



 $N_2O_2(g) \rightleftharpoons 2 NO_2(g)$

Actividad: Mientras el recipiente está cerrado se llega a un equilibrio dinámico entre el sólido y el gas. ¿Qué diferencia existe entre un equilibrio estático y otro dinámico? ¿Cómo aplicarías este concepto aquí?

Actividad: Espera que se alcance el equilibrio y después abre la caja. ¿Qué sucede con el equilibrio que se había establecido?

Como hemos dicho, en un proceso químico reversible al final de la reacción se obtiene una mezcla de reactivos y de productos que continúan reaccionando aunque sus concentraciones se mantengan constantes (equilibrio dinámico).

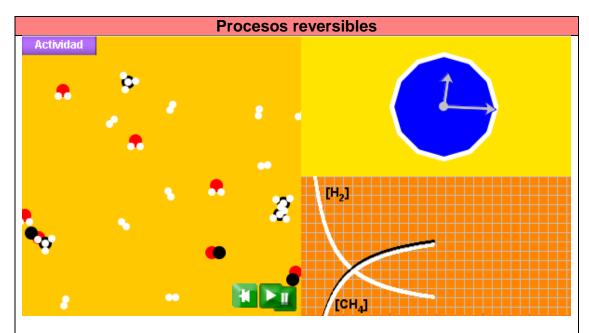
En un sistema en equilibrio, la variación de energía libre de Gibbs es cero. Por tanto, en el equilibrio químico:

$$\Delta G = 0$$

Al estudiar el equilibrio químico deberemos conseguir conocer las concentraciones de todas las especies presentes en él y cuáles son las condiciones que favorecen que se produzcan más o menos productos.

En el applet puedes visualizar el proceso seguido hasta el equilibrio de la siguiente reacción:

$$CO(g) + 3 H_2(g) \rightleftharpoons CH_4(g) + H_2O(g)$$



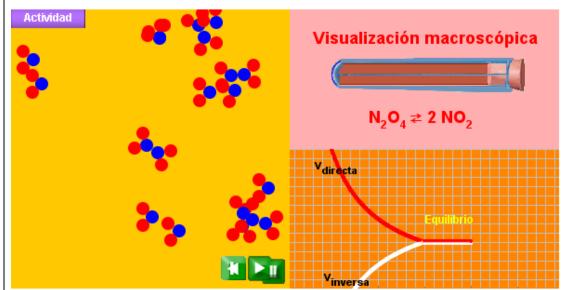
Actividad: En la escena tienes una mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno en proporciones estequiométricas. Observa cómo a medida que transcurre el tiempo van modificándose las concentraciones de los reactivos y de los productos. Cada vez que oigas un chasquido, se está produciendo una reacción en sentido directo o inverso. Para la simulación cada cierto tiempo y cuenta las moléculas de cada tipo que coexisten. ¿En algún momento es constante este número?

Ya hemos visto que las reacciones en el equilibrio las representamos con una doble flecha que indica que tanto la reacción directa como la inversa transcurren con la misma velocidad y a la vez. En general, podemos escribir la ecuación química de este modo:

Donde a, b, c, d... son los coeficientes estequiométricos de la reacción y A, B, C, D... son los símbolos o las fórmulas de las diferentes sustancias que intervienen.

Si partimos de una determinada concentración de N_2O_4 (gas incoloro) y esperamos un tiempo, veremos que su color vira a marrón cada vez más oscuro, indicando que se está produciendo otra sustancia: NO_2 (gas marrón). Al cabo de cierto tiempo observaremos que no se aprecia ya ningún cambio en la coloración, es decir se alcanza el equilibrio químico. Esto ocurre porque las reacciones directa e inversa igualan sus velocidades.

Actividad: En el applet puedes ver tres escenas. En la primera se muestra, a



nivel molecular, la conversión del N O en NO; en la segunda, puedes

apreciar el cambio de coloración que se observa a nivel macroscópico a medida que pasa el tiempo; y, en la tercera, puedes observar cómo varían las velocidades directa e inversa en las reacciones que se producen en los dos sentidos. Cuando se alcanza el equilibrio, ¿qué ocurre con estas dos velocidades?

Ya sabemos que en el equilibrio químico las concentraciones de productos y reactivos permanecen constantes. En 1864, los químicos noruegos Guldberg y Waage encontraron además que existía una relación constante entre las concentraciones de los productos y de los reactivos en el equilibrio. Esta ley se denominó "Ley de acción de masas" y se puede enunciar así:

«Para una reacción reversible en equilibrio químico a una temperatura dada se cumple que el producto de las concentraciones de los productos elevadas a los coeficientes estequiométricos dividido por el producto de las concentraciones de los reactivos elevadas a sus coeficientes estequiométricos es una constante».

A esta constante se la denominó constante de equilibrio. Para una reacción

como la siguiente:

$$aA + bB$$
. \rightleftharpoons $cC + dD$

La constante de equilibrio cumpliría (a una determinada temperatura) la siguiente relación:

$$k = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

Si variamos la concentración de alguna de las sustancias, las diferentes cantidades de reactivos y de productos se reajustarán de modo que k se mantenga constante.

Actividad: A 100 °C la constante de equilibrio de la disociación del tetraóxido



de dinitrógeno es de 0.36. En esta simulación se parte de una situación de equilibrio en la que en un volumen de 1 litro tenemos 0.6 moles de NO2 y 1 mol de N O a 100 °C. Con los cursores puedes añadir cualquiera de las

sustancias presentes. ¿Qué ocurre al final del proceso, independientemente de las cantidades añadidas?

Las constantes de los diferentes equilibrios químicos se encuentran tabuladas (normalmente a 25 °C), pero debido a que no se usan unidades en su expresión debemos ser cuidadosos a la hora de establecer la ecuación química que las representa. Por ejemplo, en el caso del equilibrio estudiado anteriormente, estas tres ecuaciones se podrían utilizar para describirlo:

$$N_2O_4 \leftrightarrows 2NO_2(1)$$

 $\frac{1}{2}N_2O_4 \leftrightarrows NO_2(2)$
 $2N_2O_4 \leftrightarrows 4NO_2(3)$

Pero a la hora de usar el valor de la constante de equilibrio tabulada, usaremos exclusivamente la (1), es decir, la ecuación que tenga los mínimos coeficientes estequiométricos en números enteros.

Cuando en un equilibrio intervienen gases, es posible también expresar la constante de equilibrio en función de las presiones parciales de las diferentes especies. En este caso la constante de equilibrio la escribiremos como $k_{\mbox{\scriptsize p}}$. Para el equilibrio de disociación del tetraóxido de dinitrógeno, escribiríamos:

$$Kp = \frac{P_{NO2}^2}{P_{N2O4}}$$

Ejercicio: En un recipiente de 3 litros a 100 °C, introducimos 2 moles de tetraóxido de dinitrógeno. Sabiendo que cuando se alcanza el equilibrio las concentraciones de las diferentes especies son:

$$[N_{2}O_{4}] = 0.463 \text{ M}$$

$$[NO_2] = 0.408 M$$

Calcula la Kp.

Solución:

Recordemos la ecuación de los gases ideales y apliquémosla a las presiones parciales de los dos gases:

$$PV = nRT$$

$$P = \frac{n}{V}RT$$

Donde c será la concentración de las diferentes especies, por tanto:

$$P_{N2O4} = 0.463 \cdot 0.082 \cdot (100 + 273) = 14.16 \text{ atm}$$

 $P_{NO2} = 0.408 \cdot 0.082 \cdot (100 + 273) = 12.48 \text{ atm}$

El valor de la $\mathbf{k}_{\mathbf{p}}$ a esta temperatura será de:

$$K_{\mathbb{D}} = \frac{12.48^2}{14.16} = 11.00$$

Ejercicio: En un recipiente de 3 litros a 100 °C, introducimos 2 moles de tetraóxido de dinitrógeno. Sabiendo que la constante de equilibrio Kc a esta temperatura es de 0.36, Calcula las concentraciones en el equilibrio.

Solución:

Comenzamos escribiendo la ecuación química correspondiente y estableciendo las condiciones

N₂O₄ ≥ 2 NO₂ 2/3 M 0 M 2/3 - x 2x Concentración en el equilibrio

Como en el equilibrio las concentraciones deben ser tales que se cumpla:

$$K_{c} = \frac{[NO_{2}]^{2}}{[N_{2}O_{4}]}$$

Sustituimos y:

$$0.36 = \frac{\left(2x\right)^2}{\left(\frac{2}{3} - x\right)}$$
 Resolvemos la ecuación de segundo grado que aparece:

$$0.24 - 0.36 \times = 4 \times^{2}$$

$$4 \times^{2} + 0.36 \times -0.24 = 0$$

Cuyas soluciones son:

Concentración inicial

$$x_1 = 0.204 \text{ M}$$

 $x_2 = -0.294 \text{ M}$

La segunda solución la rechazamos, por absurda. Por tanto, las concentraciones en el equilibrio serán:

$$[N_2O_4] = \frac{2}{3} - 0.204 = 0.463 \text{ M}$$

 $[NO_2] = 2 \cdot 0.204 = 0.408 \text{ M}$

Equilibrio homogéneo

Llamamos equilibrio homogéneo a aquél en el cual todas las especies se encuentran en la misma fase. Son ejemplos de equilibrios homogéneos:

$$N_2O_4(g) \leftrightarrows 2NO_2(g)$$

 $HSO_4^-(l) \leftrightarrows SO_4^{2-}(l) + H^+(l)$
 $2H_2O^-(l) \leftrightarrows H_3O^+(l) + OH^-$

En el caso de los equilibrios donde intervienen gases, ya hemos visto que podemos usar la constante de equilibrio relacionada con las presiones parciales. Además, si tenemos en cuenta la ecuación de los gases ideales, vemos que debe existir una relación entre Kp y Kc. En el caso del siguiente equilibrio homogéneo:

$$a A(g) + b B(g) \leq c C(g) + d D(g)$$

esta relación sería:

$$K_p = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b}$$

sustituyendo cada presión parcial por su correspondiente relación con la concentración:

donde Δn es la resta entre la suma de los coeficientes estequiométricos de los productos menos la suma de los coeficientes estequiométricos de los reactivos.

Ejercicio: Sabiendo que a 100 °C el valor de Kc para el equilibrio de disociación del tetraóxido de dinitrógeno es de 0.36, calcula la Kp a dicha temperatura.

- 12 -

Solución:

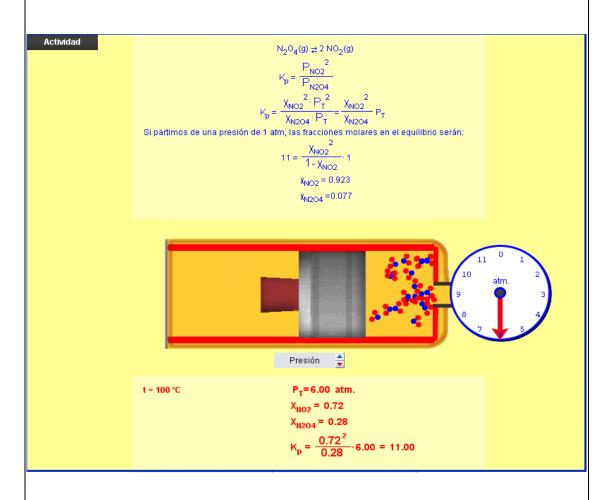
Usando la relación que acabamos de estudiar :

$$K_{p} = 0.36 \cdot (0.082 \cdot 373)^{1} = 11.00$$

Como ya sabiamos.

Equilibrio homogéneo

Actividad: La constante de equilibrio Kp la podemos expresar también en función de las fracciones molares. Si, como en el caso de la disociación del tetraóxido de dinitrógeno, la suma de los coeficientes estequiométricos de reactivos y de productos no coincide, podemos escribir la expresión de Kp en función de las fracciones molares y de la presión total. En la escena puedes aumentar o disminuir la presión total sobre un volumen de gases en equilibrio a 100 °C. ¿Qué ocurre con las concentraciones de los diferentes gases?



Equilibrio heterogéneo

Un equilibrio es heterogéneo cuando no todas las especies que intervienen están en la misma fase. Son ejemplos de equilibrios heterogéneos:

$$CaCO_3(s) \leftrightarrows CO_2(g) + CaO(s)$$
 Descomposición del carbonato cálcico en un recipiente cerrado.
 $\downarrow AgCl(s) \leftrightarrows Ag^+(ac) + Cl^-(ac)$ Precipitación del cloruro de plata

En estos equilibrios tendremos que tener en cuenta que en su constante no debemos introducir sólidos (ya que no tiene sentido hablar de concentración de un sólido no disperso en el medio). Así pues, la expresión de las constantes de los equilibrios anteriores sería:

$CaCO_3(s) \leftrightarrows CO_2(g) + CaO(s)$	$K_c = [CO_2]; K_p = P_{CO2}$
$\downarrow AgCl(s) \leftrightarrows Ag^{+}(ac) + Cl^{-}(ac)$	$K_S = [Ag^+] \cdot [CI^-]$

Ejercicio: Sabiendo que a 1000 °C el valor de Kp para el equilibrio de descomposición del carbonato de calcio es de 1.053, calcula:

- a) la presión del CO2 en un recipiente de 20 litros.
- b) la Kc
- c) la cantidad de carbonato de calcio que se ha descompuesto.

Equilibrio heterogéneo

Solución:

Escribimos el equilibrio en cuestión:

$$CaCO_3(s) \neq CO_2(g) + CaO(s)$$

a) Como ya sabemos, en la expresión de la constante de equilibrio no incluiremos los sólidos, por tanto:

$$K_{p} = F_{CO2}$$

$$F_{CO2} = 1,053$$

b) Para calcular K_c tendremos en cuenta que:

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$$
; $\Delta n = 1$
 $K_c = \frac{K_p}{RT}$
 $K_c = \frac{1,053}{0,082 \cdot (1000 + 273)} = 0,01009$

c) Para calcular la cantidad de carbonato cálcico descompuesto, tendremos en cuenta que por cada mol de carbonato de calcio que se descompone aparece un mol de CO_2 . El CO_2 obtenido lo calculamos a partir de la ecuación de los gases ideales:

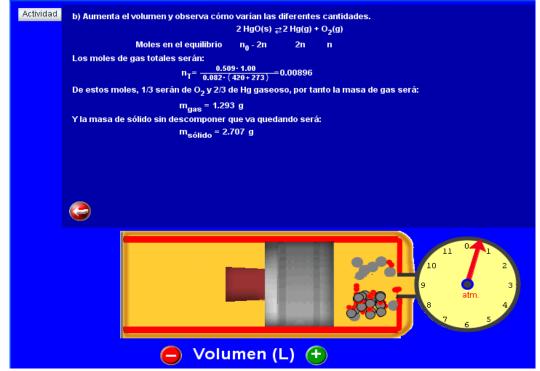
PV = nRT

$$r_{CO2} = \frac{1,053 \cdot 20}{0,082 \cdot 1273} = 0,201 \text{ mol}$$

 $r_{CaCO3} = 0,201 \text{ mol}$

Teniendo en cuenta que la masa molar del carbonato de calcio es 100 g/mol:

$$m_{CaCO3} = 0.201 \text{ mol} \frac{100 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 20.1 \text{ g}$$



Actividad: En un recipiente de 1 litro que está a una temperatura de 420 °C se ha hecho el vacío. Se introducen 4 g de monóxido de mercurio (HgO) sólido que se descompone en Hg y O gaseosos. Sabiendo que la Kp a esta

temperatura es de 0.019, responde:

Equilibrio heterogéneo							
a) ¿Cuánto sólido quedará al restablecerse el equilibrio?							
b) ¿En qué sentido se desplazará el equilibrio al aumentar el volumen?							
b) (2211 que contide de deoptazara el equilibrio al admentar el volument.							

Cociente de reacción

Ya sabemos que en el equilibrio se han igualado las velocidades directa e inversa de una reacción. En esta situación las concentraciones de reactivos y de productos permanecen constantes.

Si las concentraciones de las diferentes especies no cumplen la ley de acción de masas, el sistema no estará en equilibrio y, por tanto, se desplazará en un sentido o en otro.

El cociente de reacción se define precisamente para saber qué sentido tomará un determinado sistema que no esté en equilibrio, de modo que si para esta reacción:

Definimos el cociente de reacción así:

De manera que si Q < Kc ello implicaría que hay menos concentración de productos que en el equilibrio, con lo cual la reacción evolucionará hacia la derecha.

De modo análogo, si Q > Kc, podemos afirmar que la reacción evolucionará hacia la izquierda.

Obviamente, si Q = Kc, significará que la reacción está en el equilibrio.

Ejercicio: A partir de los valores de las constantes de equilibrio, determina hacia dónde evolucionarán las

siguientes reacciones:

 $(1) \quad \mathsf{L}(\alpha) \quad + \quad \mathsf{H}(\alpha) \leftarrow \quad \mathsf{2} \; \mathsf{H}(\alpha)$

$$(1) \quad I_{2}(g) \quad + \quad H_{2}(g) \quad \leftrightarrows \quad 2 \text{ HI } (g)$$

0.20 M 0.23 M 0.12 M ; Kc = 54 (a 700 °C)

(2) CO (g) +
$$H_2$$
(g) \Rightarrow CH₄(g) + H_2 O(g); Kc =3.92 (a 1200 K)
1.10 M 0.15 M 0.03 M 0.23 M

Cociente de reacción

Solución:

En el primer caso:

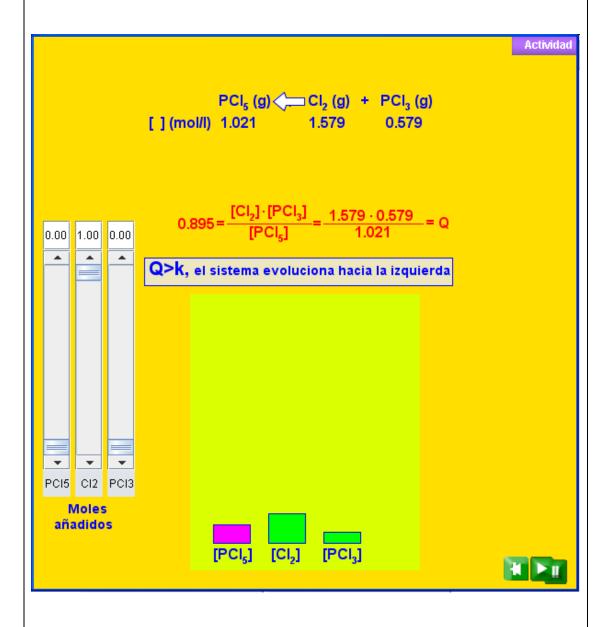
$$Q = \frac{0.12^2}{0.20 \cdot 0.23} = 0.313$$

Como 0.313 < 54, podemos afirmar que la reacción se desplazará hacia la derecha hasta alcanzar el equilibrio.

En el segundo caso:

$$Q = \frac{0.03 \cdot 0.23}{0.15 \cdot 0.10} = 0.46$$

Como 0.46 < 3.92, podemos decir que la reacción se desplazará hacia la derecha hasta alcanzar el equilibrio.



Actividad: El equilibrio de disociación del pentacloruro de fósforo (PCI₅) en

Cociente de reacción
cloro (Cl) y tricloruro de fósforo (PCl) tiene una Kp de 2 a una temperatura
de 270 °C.
a) Calcula la Kc;
b) Sabiendo que el recipiente que contiene estas sustancias es de 1 L de volumen, modifica el estado del equilibrio existente y, a partir del cociente de la reacción, predice el sentido de la evolución del sistema. Compruébalo con el applet.
NOTA: Todas la sustancias que intervienen en este equilibrio son gaseosas.

Grado de disociación

Ya hemos visto un tipo de equilibrio en el cual una sustancia se disocia en otras más simples, como el caso del pentacloruro de fósforo:

$$PCI_5(g) CI_2(g) + PCI_3(g)$$

En estos casos es habitual expresar el equilibrio en función del llamado grado de disociación. El grado de disociación se define como el tanto por ciento de moles que se disocian o, también, el tanto por uno de reactivo disociado en el equilibrio, α .

Ejemplo. Supongamos que queremos escribir la Kc del proceso de descomposición del pentacloruro de fósforo en función del grado de disociación. Comenzamos escribiendo la ecuación química y trabajando con moles:

$$PCl_5(g) \rightleftharpoons Cl_2(g) + PCl_3(g)$$

Moles Iniciales n_0

Moles en el equilibrio $n_0 - n$ n

Grado de disociación: Constante de equilibrio:

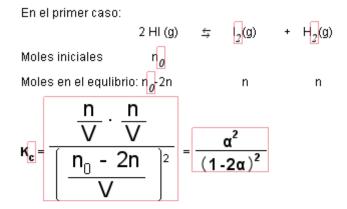
Ejercicio: Obtén la expresión de Kc en función del grado de disociación para estos equilibrios:

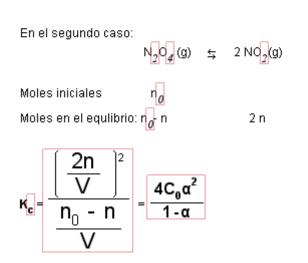
$$(1) \quad 2 \text{ HI } (g) \quad \leftrightarrows \quad I_2(g) \quad + \quad H_2(g)$$

$$(2) \quad \underset{2}{\mathsf{N}} \underset{4}{\mathsf{O}} (\mathsf{g}) \quad \leftrightarrows \quad 2 \, \underset{2}{\mathsf{NO}} (\mathsf{g})$$

Grado de disociación

Solución:

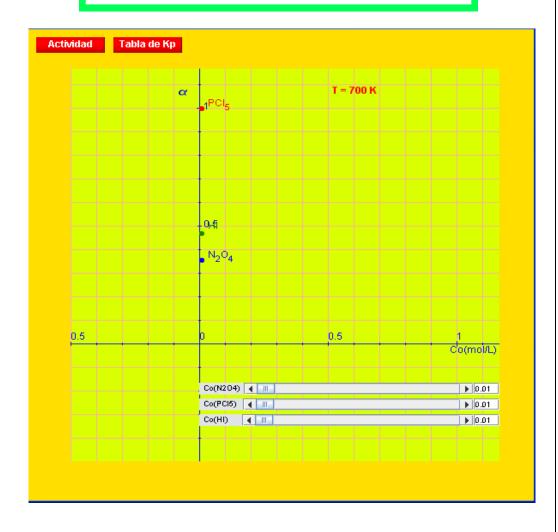




Actividad: Como acabas de estudiar, podemos poner la constante Kc en función del grado de disociación. A partir de las expresiones de Kp conocidas (tabla adjunta) de los equilibrios de disociación del tetróxido de dinitrógeno, del pentacloruro de fósforo y del yoduro de hidrógeno, obtén la dependencia del grado de disociación en función de la concentración inicial a una temperatura de 700 K. Representa gráficamente esta dependencia. ¿Qué tipo de gráficas obtienes? Para confirmar tus respuestas usa el siguiente applet.

Grado de disociación

Tabla de constantes de equilibrio	$N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$	2HI ⇌ I ₂ + H ₂	CI ₅ P ← CI ₂ + CI ₃ P
T(K)	Kp	Kp	Кр
298	0,148	794	22
500	0,321	160	25
503	0,323	156	49
523	0,337	135	78
700	0,444	54	220
1033	0,577	23	2821



Principio de Le Châtelier

Una regla muy útil para predecir el sentido en el que evolucionará un equilibrio al modificar algún factor es el llamado principio de Le Châtelier, que podemos enunciar así:

«Cuando se modifica algún factor externo a un sistema en equilibrio, éste se desplazará en el sentido que tienda a contrarrestar dicha modificación»

Estas modificaciones pueden ser de concentración de alguna de las sustancias del equilibrio, de la presión, de la temperatura o del volumen. Para visualizar lo que predice este principio, tomemos como ejemplo el equilibrio que existe cuando sintetizamos CH_4 y H_2O a partir de CO y H_2 , cuya reacción es exotérmica ($\Delta H^o < 0$):



Actividad: Para visualizar el principio de Le Châtelier, vamos a partir de una situación inicial de equilibrio. Puedes modificar las concentraciones de cualquier especie, la presión y la temperatura. Para ver qué influencia tiene cada uno de estos factores, modifícalos de uno en uno y pon en marcha la simulación. Escribe en tu libreta los resultados.

Actividad: ¿En qué sentido se desplaza este equilibrio al aumentar la presión?¿Por qué?

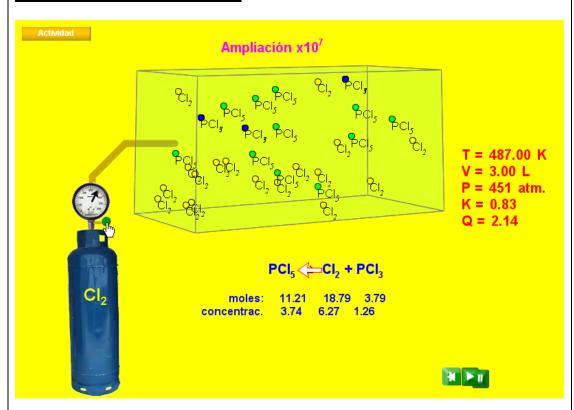
Actividad: ¿En qué sentido se desplaza este equilibrio al aumentar la temperatura?¿Por qué?

Actividad: ¿En qué sentido se desplaza este equilibrio al aumentar la concentración de alguno de los reactivos?¿Por qué?

Nota: Cuando el cociente Q/k se acerque a la unidad, estará alcanzándose el equilibrio.

Para que la simulación tenga una duración razonable, conviene que la relación Q/k esté entre 0.5 y 1.5.

Variación de la concentración



Actividad: En la siguiente escena representamos el equilibrio de descomposición del pentacloruro de fósforo en un recipiente de 3 litros y a una temperatura de 487 K. Podemos variar la concentración del cloro y ver cómo evoluciona el equilibrio, para agregar cloro tienes que abrir la espita de gas (botón verde). Cada vez que abras la espita se agregarán 5 moles de cloro al recipiente. ¿Cuáles son las nuevas concentraciones después de añadir 10 moles de cloro una vez restablecido el equilibrio?

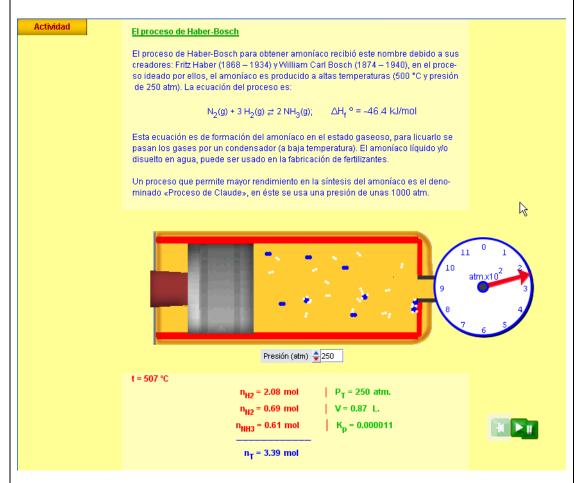
Ejercicio: A 487 K la Kc de la disociación del pentacloruro de fósforo es de 0.83.

- a) ¿Cuál será el valor de Kp a esta temperatura?
- b) Si se introducen 15 moles de PCI en un recipiente de 3 L sin variar la

temperatura, ¿cuáles serán las concentraciones en el equilibrio?

c) Si una vez alcanzado el equilibrio se añaden 15 moles de cloro, ¿cuáles serán las nuevas concentraciones de cada especie cuando se recupere el equilibrio?

Variación de la presión



Actividad: La constante de equilibrio Kp en la síntesis del amoníaco a 507 °C es de 0.000011. En la simulación hemos introducido 1 mol de nitrógeno y 3 moles de hidrógeno en un recipiente de manera que, cuando se alcanza el equilibrio, la presión es de 500 atm. ¿Qué volumen ocupará la mezcla de gases?

Para ver cómo se modifica el equilibrio con la variación de la presión, cámbiala con el correspondiente pulsador, ¿qué observas? ¿Cómo conseguiremos aumentar el rendimiento en la síntesis de amoníaco?

Ejercicio: A 507 °C la Kp en la formación del amoníaco a partir de nitrógeno y de hidrógeno es de 1.1·10⁻⁵.

a) Si introducimos en un recipiente cerrado de 0.4 L 1 mol de N y 3 moles

¿Cuáles serán las nuevas concentraciones cuando se restablezca el equilibrio?

$$N_2(g) + 3H_2(g) = 2NH_3(g)$$

- b) ¿Cuál será la presión total en el equilibrio?
- c) ¿Cuáles serán las presiones parciales en el equilibrio?

Solución:

a) Calculamos en primer lugar la 🎝 :

$$Kp = Kc \cdot (RT)^{\Delta n}$$

$$1.1 \cdot 10^{-5} = \text{Kc} (0.082 \cdot 780)^{-2}$$

Kc = 0.045

Cuando se alcance el equilibrio, la composición en moles será:

Por tanto, a esa temperatura:

$$0.045 = \frac{\left(\frac{2 \times}{0.4}\right)^2}{\frac{1-\times}{0.4} \cdot \left(\frac{3-3 \times}{0.4}\right)^3} = \frac{\left(\frac{2 \times}{0.4}\right)^2}{27 \cdot \frac{1-\times}{0.4} \cdot \left(\frac{1-1 \times}{0.4}\right)^3} = \frac{\left(\frac{2 \times}{0.4}\right)^2}{27 \cdot \left(\frac{1-1 \times}{0.4}\right)^4}$$

Para evitar resolver una ecuación de cuarto grado, realizamos una raíz cuadrada en ambos miembros de la ecuación. Resolviendo la ecuación de segundo grado, obtenemos: x = 0.437 mol

Las composiciones en el equilibrio, por tanto, serán:

$$n_{N2} = 0.563 \text{ mol}$$

$$n_{H2} = 1.689 \text{ mol}$$

b) Para conocer la presión total en el equilibrio, calcularemos los moles totales y aplicaremos la ley de los gases ideales:

$$n_T = 0.563 + 1.689 + 0.874 = 3.126 \text{ moles}$$

$$P_T = \frac{3.126 \cdot 0.082 \cdot 780}{0.4} = 499.9 \text{ atm}$$

c) Las presiones parciales en el equilibrio serán:

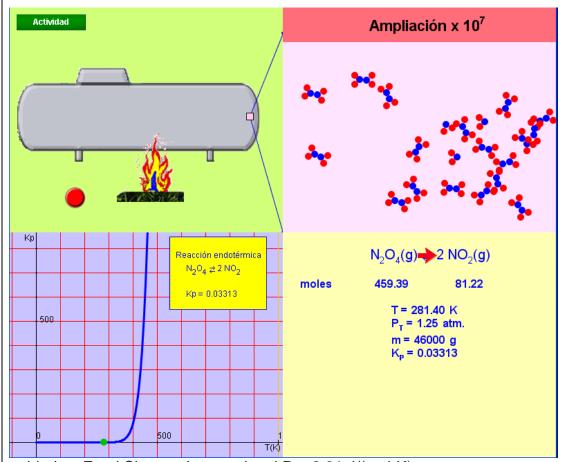
$$P_{N2} = \frac{0563}{3.126} + 499.9 = 90.0 \text{ atm; } P_{H2} = \frac{1.689}{3.126} + 499.9 = 270.1 \text{ atm; } P_{NH3} = \frac{0.874}{3.126} + 499.9 = 139.7 \text{ atm.}$$

Variación de la temperatura

En todo este tema hemos hablado de la llamada constante de equilibrio. Sin embargo esta constante en realidad depende (y mucho) de la temperatura. La ecuación de Van't Hoff rige las variaciones que sufre la constante de equilibrio con la temperatura, de modo que:

Vemos que si la reacción es endotérmica ($\Delta H>0$), al aumentar la temperatura, aumentará la constante del equilibrio y, por tanto, el equilibrio se desplazará hacia la derecha. Y al contrario, si la reacción es exotérmica ($\Delta H<0$), al aumentar la temperatura, la constante disminuirá y el equilibrio se desplazará hacia la izquierda.

Al utilizar la ecuación de Van't Hoff, deberemos tener la precaución de utilizar para la entalpía y para la constante de los gases ideales (R) las mismas



unidades. En el Sistema Internacional R = 8.31 J/(mol·K).

Actividad: En un depósito de gas de 10000 litros de volumen, se han introducido 46 kg de tetraóxido de dinitrógeno a una temperatura de 0°C. Calienta el depósito apretando el botón rojo. ¿Qué le ocurre al equilibrio?¿Por qué?¿Qué le pasa a la presión? ¿Por qué?.

NOTA: El volumen del depósito es constante.

Ejercicio: a) A 35 °C la Kp de disociación del N O es de 0.32. Sabiendo que la reacción es endotérmica y que $\Delta H^{\circ}r$ =+61404.2 J/mol, calcula el valor de Kp a 500 °C.

b) A 200 °C la Kp de disociación del PCI $_5$ es de 0.301 Sabiendo que la reacción es exotérmica y que $\Delta H^{o}r$ =-72648.4 J/mol, calcula el valor de Kp a 500 °C.

Solución:

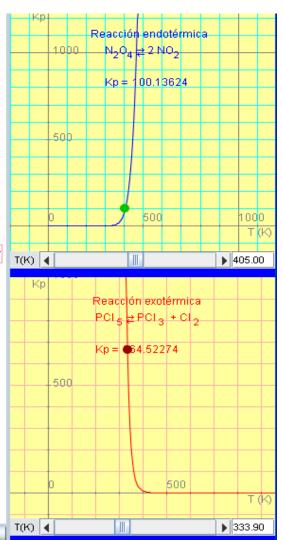
a) Podemos escribir la ecuación de Van`t Hoff de la siguiente manera:

$$Kp_{2} = Kp_{1} \cdot e^{\frac{\Delta Hr^{\circ}}{R} \left(\frac{1}{T1} \cdot \frac{1}{T2} \right)}$$

$$\frac{+61404.2}{8.31} \left(\frac{1}{308} \cdot \frac{1}{773} \right) = 592639.92$$

b) Podemos escribir la ecuación de Van`t Hoff de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} \mathsf{Kp}_2 &= \mathsf{Kp}_1 \cdot \mathsf{e} \\ & \frac{\Delta \mathsf{Hr}^{\circ} \left(\frac{1}{\mathsf{T1}} - \frac{1}{\mathsf{T2}} \right)}{\mathsf{R}} \\ & \frac{-72648.4}{8.31} \left(\frac{1}{473} - \frac{1}{773} \right) \\ & \mathsf{Kp}_2 &= 0.301 \cdot \mathsf{e} \end{aligned} = 2.31 \cdot 10^{-4}$$



La función termodinámica denominada energía de Gibbs para un gas A en una mezcla de gases es:

$$G_A = G_A^0 + RT \ln P_A$$

Donde P_A es la presión parcial del gas A en la mezcla.

Supongamos ahora una reacción entre gases como ésta:

$$aA+bB \rightleftharpoons cC+dD$$

La variación de energía libre para este proceso será:

$$\Delta G = G_{productos} - G_{reactivos} = \\ \left(c(G_C^0 + RT \ln P_C) + d(G_D^0 + RT \ln P_D)\right) - \left(a(G_A^0 + RT \ln P_A) + b(G_B^0 + RT \ln P_B)\right)$$

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} = \Delta G^0 + RT \ln Kp$$

Como en el equilibrio $\Delta G = 0$, podemos escribir:

$$\ln Kp = \frac{-\Delta G^0}{RT}$$

Para dos temperaturas diferentes:

$$\ln K p_2 = \frac{-\Delta G^0}{R T_2} = \frac{-(\Delta H^0 - T_2 \Delta S^0)}{R T_2} = -\frac{\Delta H^0}{R T_2} + \frac{\Delta S^0}{R}$$

$$\ln K p_1 = \frac{-\Delta G^0}{RT_1} = \frac{-(\Delta H^0 - T_1 \Delta S^0)}{RT_1} = -\frac{\Delta H^0}{RT_1} + \frac{\Delta S^0}{R}$$

Restando:

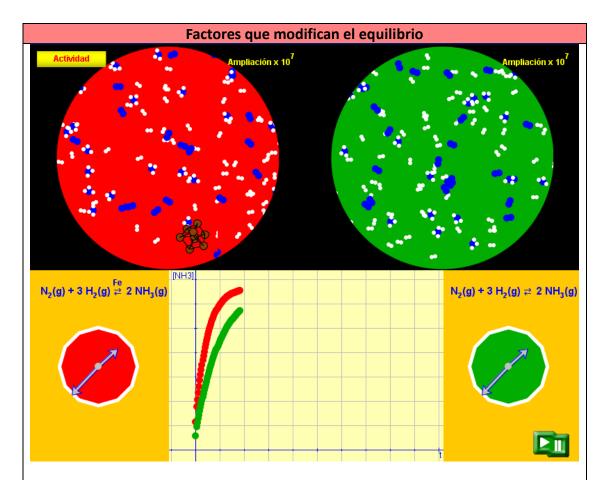
$$\ln\left(\frac{Kp_2}{Kp_1}\right) = -\frac{\Delta H^0}{RT_2} - \left(-\frac{\Delta H^0}{RT_1}\right) = \frac{\Delta H^0}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

Influencia de los catalizadores

Como sabes, la adición de un catalizador modifica las velocidades de las reacciones químicas debido a que hace que disminuya la energía de activación.

En una reacción en equilibrio, la adición de un catalizador aumenta en la misma proporción las velocidades directa e inversa; como consecuencia, el equilibrio no se ve afectado.

Si la reacción no ha alcanzado el equilibrio, la adición del catalizador hará que éste se alcance en un tiempo menor, pero al final del proceso las cantidades de productos y de reactivos serán las mismas que habría si no se hubiera añadido el catalizador.



Actividad: Como ya sabes, la síntesis del amoníaco transcurre (en el proceso de Haber) a gran temperatura y presión. En la escena tienes una síntesis en la cual se usa como catalizador el hierro y otra que no está catalizada. Pon en marcha la animación y responde:

- a) ¿Hay alguna diferencia en las cantidades de amoníaco obtenidas cuando se alcanza el equilibrio?
- b) ¿Qué diferencia encuentras tú entre las dos reacciones?

Reacciones de precipitación

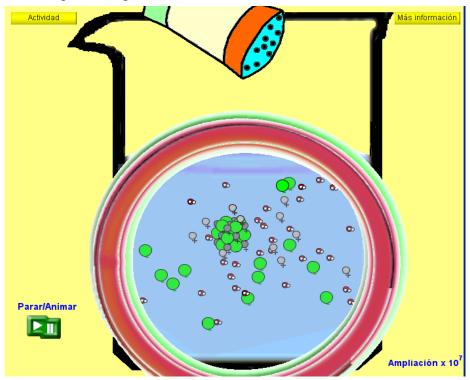
Muchos compuestos iónicos son solubles en agua. Al disolverse se disocian totalmente en aniones y cationes. Un ejemplo de sal muy soluble en agua es el cloruro de sodio, si agregamos un poco de esta sal en agua, podemos

representar su disolución así:

Podemos ir añadiendo más cloruro de sodio al agua y veremos que llega un momento en que ya no se disuelve más, a partir de ese momento la cantidad añadida de sal se deposita en el fondo; decimos que la disolución está saturada. Esta disolución saturada y el correspondiente sólido precipitado constituyen un equilibrio químico que podemos representar así:

Como en cualquier equilibrio, podemos hablar de constante de equilibrio que, en este caso recibe el nombre de producto de solubilidad:

En el caso del cloruro de sodio, como es una sal muy soluble, su K_S es de 37.79 a 25 °C, lo que significa que, a esa temperatura, se pueden llegar a disolver en agua 359 gramos en un litro.



Actividad: En la escena tienes la posibilidad de lanzar sobre el agua destilada sal común (NaCl), para ello tienes que pulsar sobre el salero. Puedes pulsar hasta tres veces. ¿A partir de qué pulsación se puede considerar que la disolución está saturada? El equilibrio que se establece entre la fase sólida y líquida, ¿es estático o dinámico?¿Qué pasaría si comenzásemos a evaporar el agua?

Cuando se mezclan dos disoluciones que dan lugar a un compuesto iónico poco soluble en agua, éste precipita como sólido y queda alojado en el fondo del recipiente. Por ejemplo, al mezclar una disolución de de cloruro de cadmio con otra de sulfuro de potasio, precipitará sulfuro de cadmio debido a que su producto de solubilidad es muy pequeño:

Sal muy soluble

Sal muy soluble

Sal muy poco soluble

El equilibrio que se establece entre la fase sólida y la líquida lo podemos representar así:

$$K_s = [S^{2-}] \cdot [Cd^{2+}] = 4 \cdot 10 - 29 \text{ a } 20^{\circ}C$$

Solubilidad

Podemos llamar S a la solubilidad molar de una sal A_nB_m. Si conocemos el producto de solubilidad de la sal, podemos calcular su solubilidad. Si escribimos el equilibrio entre el precipitado y la disolución saturada del siguiente modo:

Equilibrio
$$A_nB_m$$
 \rightleftharpoons $n A^{m+} (ac.) + m B^{n-} (ac.)$

Moles iniciales n_0 0 0

Moles finales $n_0 - (S \cdot V)$ $n (S \cdot V)$ $m (S \cdot V)$

Concentraciones finales $n \in S$

Teniendo en cuenta que el producto de solubilidad se relaciona con las concentraciones de la disolución saturada:

$$K_{S} = (n S)^{n} \cdot (m S)^{m} = n^{n} \cdot m^{m} \cdot S^{(n+m)}$$

Por tanto la solubilidad la podemos expresar como:

Ejercicio: Deduce la relación entre la solubilidad y el producto de solubilidad de estos compuestos:

- a) BaSO
- b) Ag CO
 - 2 3
- c) Ca(OH)
 - 2
- d) AI(OH)
 - . .
- e) K PO
 - J 7
- f) Mg (PO)
 - 3 4

Solución:

a) Escribimos el correspondiente equilibrio de la disolución saturada:

$$BaSO_{4}(s) \subseteq Ba^{2+}(ac.) + SO4^{2-}(ac.)$$

Concentraciones en el equilibrio:

b) Escribimos el correspondiente equilibrio de la disolución saturada:

$$Ag_2CO_3(s) \subseteq 2Ag^+(ac.)+CO_3^{2-}(ac.)$$

Concentraciones en el equilibrio:

$$K_{s} = (2S)^{\frac{2}{2}} \cdot S \Rightarrow S = \sqrt[3]{\frac{Ks}{4}}$$

c) Escribimos el correspondiente equilibrio de la disolución saturada:

$$Ca(OH)_2(s) \subseteq Ca^{2+}(ac.)+2OH^{-}(ac.)$$

Concentraciones en el equilibrio:

$$\mathbf{S}$$

$$\mathbf{K}_{\mathbf{S}} = \mathbf{S} \cdot (2\mathbf{S})^2 \Rightarrow \mathbf{S} = \sqrt[3]{\frac{\mathbf{K}\mathbf{S}}{4}}$$

d) Escribimos el correspondiente equilibrio de la disolución saturada:

$$AI(OH)_{3}(s) \subseteq Al^{3+}(ac.)+3OH(ac.)$$

Concentraciones en el equilibrio:

$$K_s = 8 \cdot (38)^{3} \Rightarrow 8 = 4\sqrt{\frac{Ks}{27}}$$

e) Escribimos el correspondiente equilibrio de la disolución saturada:

$$K_3PO_4(s) \subseteq 3K^+(ac.) + PO_4^{3-}(ac.)$$

Concentraciones en el equilibrio:

$$K_{S} = (3S)^{\frac{3}{3}} \cdot S \Rightarrow S = \frac{4\sqrt{\frac{Ks}{27}}}{\sqrt{\frac{Ks}{27}}}$$

f) Escribimos el correspondiente equilibrio de la disolución saturada:

$$Mg_3(PO_4)_2(s) \le 3 Mg^{2+} (ac.) + 2 PO_4^{3-} (ac.)$$

Concentraciones en el equilibrio:

$$K_{s} = (38)^{3} \cdot (28)^{2} \Rightarrow 8 = \sqrt[5]{\frac{Ks}{108}}$$

Ejercicio: La solubilidad del Mn(OH en agua (a 25 °C) es de 0.0032 g/l.

Hallar su Ks y el pH necesario para que no precipite el hidróxido de manganeso (II) en una disolución que es 0.06 M en Mn²⁺. (Masa molar del Mn(OH) = 89 g/mol.

2

Solución

Escribamos la correspondiente ecuación de equilibrio:

$$Mn(OH)_2(s) \not\equiv Mn^{2+}(ac.) + 2OH^{-}(ac.)$$
aciones en el equilibrio:

Concentraciones en el equilibrio:

S = 0.0032 g/L
$$\frac{1 \text{ mol}}{89 \text{ g}}$$
 = 3.60·10 $^{-5}$ mol/L
Ks = S · (2S) 2 = 4 S 3 = 4 (3.60·10 $^{-5}$) 3 = 1.86·10 $^{-13}$

Recordemos que el pH está relacionado con el pOH de la siguiente forma: pH = 14 - pOH. Además, el pOH es el -log[OH] Por tanto, será suficiente calcular la concentración máxima de OH que puede coexistir con el Mn 2+ sin precipitar:

$$Ks = [Mn^{2+} \cdot [OH^{-2}]]$$

$$[OH^{-}] = \sqrt{\frac{Ks}{[Mn^{2+}]}} = \sqrt{\frac{1.86 \cdot 10}{[0.06]}} = 1.76 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

Para que no haya precipitación [OH]<1.76·10 6 M

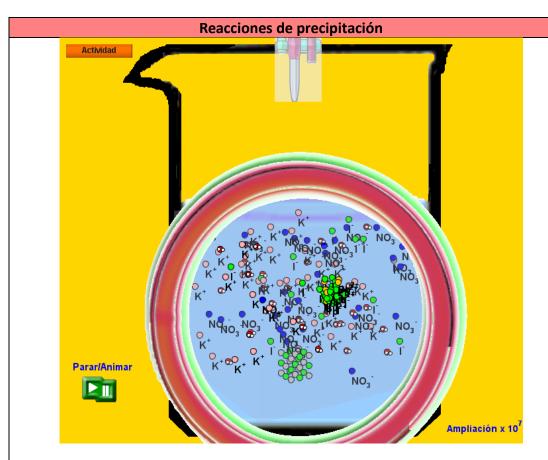
El pOH, por tanto será: $pOH = -log(1.76 \cdot 10^{-6}) = 5.75$ Yiel pH: pH = 14 - pOH = 8.25

El pH deberá ser menor que 8.25

Precipitaciójn fraccionada

En la química analítica la formación de precipitados tiene gran importancia. Muchos análisis químicos se realizan al hacer precipitar selectivamente los iones presentes en la disolución a analizar.

Para hacer una precipitación fraccionada se tiene en cuenta la solubilidad de las distintas especies que se pueden formar al añadir un determinado ion, de este modo precipitan primero las sales más insolubles separándose del resto.



Actividad: de precipitados tienes una disolución de nitrato de plomo(II) y de nitrato de plata. En la bureta hay una disolución de yoduro de potasio. Vierte (pulsando sobre la bureta) poco a poco el yoduro de potasio sobre el contenido del vaso de precipitados. ¿A partir de qué pulsación se puede considerar que la disolución está sobresaturada respecto del yoduro de plata?¿A partir de qué pulsación se puede considerar que la disolución está sobresaturada respecto del yoduro de plomo?

Si retiráramos los dos precipitados y secásemos el sobrenadante, ¿qué nueva sal obtendríamos?

Ejercicio: A 1 litro de una disolución que tiene 7 g de Sr²⁺ y 1 mg de Ba se le añade poco a poco ácido sulfúrico diluido para separar los dos iones anteriores. Calcula la concentración del primer catión que precipita cuando comience a precipitar el siguiente.

DATOS:
$$Ks_{4}(SrSO_{4}) = 2.8 \cdot 10^{-7} Ks(BaSO_{4}) = 1.1 \cdot 10^{-10}$$

Solución:

Calculemos la concentración de ambos iones:

$$r_{Sr} = \frac{7 \text{ g}}{87.62 \frac{g}{\text{mol}}} = 0.0799 \text{ mol de iones.}$$

$$[Sr^{2+}] = \frac{0.0799 \text{ mol}}{1 \text{ L}} = 0.0799 \text{ M}$$

$$r_{Ba} = \frac{0.001 \text{ g}}{137.34 \frac{g}{\text{mol}}} = 7.281 \cdot 10^{-6} \text{ mol de iones.}$$

$$[Sr^{2+}] = \frac{0.000007281 \text{ mol}}{1 \text{ L}} = 7.281 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

Consideraremos que el volumen de las gotas que contienen el ácido sulfúrico es despreciable frente al litro de disolución.

Para saber cuál de los iones precipita antes, veamos en qué caso se necesita menos sulfato:

Estroncio:
$$[SO_4^{2-}] = \frac{2.8 \cdot 10^{-7}}{0.0799} = 3.505 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

Bario: $[SO_4^{2-}] = \frac{1.1 \cdot 10^{-10}}{0.000007281} = 1.511 \cdot 10^{-5} \text{ M}$

Como el estroncio requiere menos concentración de sulfato, será éste el que precipite antes.

El bario comenzará a precipitar cuando la concentración de sulfato sea de 1.511 · 10⁻⁵ M. En ese momento la concentración de estroncio en el sobrenadante será:

$$[S_t^{2+}] = \frac{2.8 \cdot 10^{-7}}{1.511 \cdot 10^{-5}} = 0.0185 \text{ M}$$

Efecto del ión común

Si intentamos disolver una sal en una disolución que ya contiene alguno de los iones de la sal, observaremos que su solubilidad es menor que si la disolución se hiciera con agua destilada. Este hecho recibe el nombre de efecto del ión común.

Por ejemplo, la solubilidad a 25 °C en agua destilada del cloruro de plata es de 1.3·10⁻⁵ mol/L, pero si intentamos disolver esta sal en una disolución 0.1

$$NaCl(s) \rightarrow Na^{+}(ac) + C\Gamma(ac)$$

 0.1 M 0.1 M
 $AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^{+}(ac) + C\Gamma(ac); Ks = 1.7 \cdot 10^{-10}$
 S 0.1 M

M de cloruro sódico, veremos que su solubilidad es de:

Teniendo en cuenta el producto de solubilidad:

Reacciones de precipitación

Ks =[Ag⁺]·[Cl] = S · 0.1
S =
$$1.7 \cdot 10^{-10}/0.1 = 1.7 \cdot 10^{-9}$$
 mol/ L

Ejercicio: Calcula la solubilidad del sulfato de estroncio:

- a) En agua destilada.
- b) En una disolución 0.2 M de sulfato de sodio.

DATOS:
$$Ks_{4}(SrSO_{4}) = 2.8 \cdot 10^{-7}$$

Solución:

Calculemos previamente la masa molar del sulfato de estroncio: M = (87.62 + 32.06 + 4.16.00) = 183,68 g/mol

a) Escribamos el correspondiente equilibrio:

$$SrSO_{4}(s) \neq S(^{2+}(ac) + SO_{4}^{2-}(ac)$$
 S
 S
 $2.8 \cdot 10^{-7} = S^{2}$
 $S = \sqrt{2.8 \cdot 10} = 0.00052915 \text{ mol}/L = 0.00052915 \frac{mol}{L} \cdot 183.68 \frac{g}{mol}$
 $= 0.09719 \text{ g/L} = 97.19 \text{ mg/L}$

b) En este caso deberemos tener en cuenta que en la disolución previa ya hay una concentración 0.2 M de aniones sulfato:

$$2.8 \cdot 10^{-7} = S \cdot 0.2$$

 $S = 0.0000014 \text{ mol/L} = 0.0000014 \frac{mol}{L} \cdot 183.68 \frac{g}{mol}$
 $= 0.00026 \text{ g/L} = 0.26 \text{ mg/L}$

Disolución de precipitados

Ya sabemos que si vertemos una sal sobre una disolución saturada de la misma, se establecerá un equilibrio (dinámico) entre la fase sólida y la líquida. Por tanto, cualquier modificación hará que el equilibrio se desplace para compensar dicha modificación.

Supongamos que a un equilibrio como el anterior añadimos una especie química que reacciona con uno de los productos para dar un ión complejo, el equilibrio se desplazará hacia la derecha disolviéndose más precipitado. Esto es lo que ocurre cuando añadimos amoníaco a una disolución saturada de cloruro de plata en equilibrio con el precipitado:

Autoevaluación Lee el siguiente párrafo e intenta rellenar los espacios en blanco. La mayor parte de las reacciones químicas alcanza un estado de químico que, lejos de constituir una situación estática, implicaprocesos en los que contínuamente se transforman reactivos en productos (y viceversa) en un proceso de carácter aunque las concentraciones de reactivos y productos permanezcan Para escribir una ecuación química que representa un equilibrio lo haremos con una flecha entre los reactivos y los productos. Una reacción es una reacción que se produce en ambos sentidos. Todas las reacciones que se producen en un sistema finalmente alcanzan el equilibrio. 1. 2. Cuando una reacción química alcanza el equilibrio: a) La variación de energía libre de Gibbs resulta ser nula en el tiempo b) Las velocidades de las reacciones directa e inversa se anulan c) Las velocidades de las reacciones directa e inversa se igualan 3.En una reacción química en la que se ha alcanzado el equilibrio las 2A + 5B ≠ 4C + 3D 0.3 M 0.2 M 0.4 M 0.1 M concentraciones de los respectivos productos y reactivos son las siguientes: ¿Cuál será el valor de Kc? a) 0.01 b) 0.04 c) 0.89

4.En una reacción química en la que se ha alcanzado el equilibrio los moles de los respectivos productos y reactivos son los siguientes:

Si el volumen del recipiente es de 436 mL, ¿cuál será el valor de Kc?

- a)3.86
- b)4.23
- c)7.45

5.En un recipiente cerrado de 5 L tenemos un equilibrio heterogéneo como el que se indica:

$$2 A_2(g) + 5 B(s) \rightleftharpoons 4 C_3(g) + 2 D(l)$$

0.3 mol 0.2 mol 0.4 mol 0.1 mol

Indica cuáles de las siguientes afirmaciones son correctas:

- a)Para calcular la constante deberemos tener en cuenta únicamente las especies gaseosas
- b)Para calcular la constante deberemos tener en cuenta únicamente las especies gaseosas y líquidas
- c)Para calcular la constante deberemos tener en cuenta todas las especies
- d)El valor de la constante Kp será de 3.1·10

6.

Autoevaluación
Lee el ≸ iguiente párrafo y rellena con las palabras izquierda y derecha los huecos existentes.
Para los siguientes equilibrios al aumentar la presión:
1°) 2 N ₂ O ₅ (g) ≠ 4 NO ₂ (g) + O ₂ (g) se desplaza hacia la
2°) N ₂ (g) + 3 H ₂ (g) ≠ 2 NH ₃ (g) se desplaza hacia la
3°) H ₂ CO ₃ ← H ₂ O + CO ₂ (g) se desplaza hacia la
4°) CaCO ₃ (s) ⇌ CaO (s) + CO ₂ (g) se desplaza hacia la

Lee los siguientes párrafos y rellena los huecos

En una experiencia introducimos 4.44 mol de SO_2 , 7.93 mol de O_2 , y 4.03 mol de SO_3 en un frasco de reacción de 2.0 L que está a cierta temperatura. Calcula el cociente de la reacción, Q, para esta reacción:

$$2 SO_2(g)^3 + O_2(g) \rightleftharpoons 2 SO_3(g)$$

NOTA:

- La respuesta debe darse en notación científica con la letra "E".
- Usa únicamente un decimal separado por un punto de las unidades:3.4E-6.
- · No uses espacios

El cociente de la reacción es Q =

Si K_c para esta reacción a la temperatura de la experiencia es de $3.7 \cdot 10^3$, ¿hacia donde se desplazará la reacción?

La reacción se desplazará hacia la

7.

8. El COCI gaseoso se disocia a una temperatura de 1000 K, según al siguiente reacción:

$$COCl_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + Cl_2(g)$$

Cuando al presión del equilibrio es de 1 atm el porcentaje de disociación del COCI es del 49.2%. Calcula el valor de Kp.

- a)0.32
- b)0.55
- c)0.75
- d)0.99

9. En un experimento se estudia la descomposición del fósgeno, COCI₂, mezclando 0.69 atm de monóxido de carbono y 1.11 atm de CI₂ en un frasco de reacción a 700 K. Después, el sistema alcanza el equilibrio y la presión

$$COCl_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + Cl_2(g)$$

total resulta ser de 1.61 atm.

Podemos afirmar que la Kp es de 2.42

- a)Verdadero
- b)Falso
- 10. La constante de equilibrio (en determinadas condiciones de temperatura) \$18\$ de la siguiente reacción es $9.8\cdot10$

$$H_2(g) + C_2H_4(g) \rightleftharpoons C_2H_6(g) K = 9.8 \cdot 10^{18}$$

¿Cuál es el valor de la constante de equilibrio de la siguiente reacción en las mismas condiciones?

$$C_2H_8(g) \rightleftharpoons H_2(g) + C_2H_4(g) K = ?$$

- a)-4.9 · 10
- b)1.9 · 10
- -18 c)9.8 · 10
- -19 d)1.0 · 10
- e)-9.8 · 10
- 11. Tenemos la siguiente reacción:

 $2C_2H_2(g) + 5O_2(g) \rightleftharpoons 4CO_2(g) + 2H_2O(g)$

Inicialmente hay 0.4 moles de C₂H₂ y 0.2 moles de O₂ en un frasco de 5 L. Si dejamos que la reacción transcurra hasta el equilibrio, ¿cuál de las siguientes tablas indica correctamente el proceso?

a)

Concentración	C ₂ H ₂	O ₂	CO ₂	H ₂ O
Inicial	0.08	0.04	0	0
Cambio	-20x	-20x	+20x	+20x
Equilibrio	0.08-20x	0.04-20x	20x	20x

b)

Concentración	C ₂ H ₂	O ₂	CO ₂	H ₂ O
Inicial	0.4	0.2	0	0
Cambio	-X	-X	+X	+x
Equilibrio	0.4-x	0.2-x	х	х

c)

Autoevaluación Concentración C₂H₂ Ο2 CO₂ H_2O Inicial 0.4 0.2 0 ď Cambio -5x +4x +2x -2x Equilibrio 0.4-2x0.2-5x4x 2х

d)

Concentratción	C ₂ H ₂	O ₂	CO ₂	H ₂ O
Inicial	0.6	0.3	0	0
Cambio	-X	-X	+x	+x
Equilibrio	0.4-x	0.2-x	х	х

e)

Concentración	C ₂ H ₂	C ₂ H ₂ O ₂ C		H ₂ O
Inicial	0.08	0.04	0	0
Cambio	-2x	-5x	+4x	+2x
Equatorio	0.08-2x	0.04-5x	4x	2x

12. Cuando se calienta el pentacloruro de fósforo se disocia según:

$$PCI_{5}(g) = CI_{2}(g) + PCI_{3}(g)$$

A 250°C, la constante Kp es igual a 1.79. Un recipiente de 1.00 dm , que

contiene inicialmente 0.01 mol de PCI₅, se calienta hasta 250°C. Una vez alcanzado el equilibrio:

Datos: R = 0.082 atm·L·K-1·mol-1

El grado de disociación del PCI en las condiciones señaladas es del 49%.

Las concentraciones de todas las especies químicas presentes en el equilibrio son:

a)
$$[Cl_2] = 0.0083 \text{ mol/L}$$

b)
$$[PCl_3] = 0.0083 \text{ mol/L}$$

c)
$$[PCI_{5}] = 0.0017 \text{ mol/L}$$

13. El N O gas se descompone parcialmente a 45°C para dar NO gas. En 2 un recipiente vacío, de un litro de capacidad, a 45 °C se introducen 0.1 moles de N O alcanzándose en el equilibrio una presión de 3.18 atmósferas.

-1 DATO: R = 0.082 atm·L·mol-1·K

- a)Las constantes de equilibrio en función de las presiones y de las concentraciones son Kp = 0.644 y Kc = 0.025.
- b)El grado de disociación del N O es de 0.22
- c)Las constantes de equilibrio en función de las presiones y de las concentraciones son Kp = 0.652 y Kc = 0.029
- d)El grado de disociación del N O es de 0.54 2 4
- 14. Se introducen 2 moles de COBr en un recipiente de 2 L y se calienta hasta 73 °C. El valor de la constante Kc, a esa temperatura, para el equilibrio COBr (g) \leftrightarrows CO (g) + Br (g) es 0.09. En dichas condiciones:

DATO: R = 0,082 atm·L·mol-1·K

- a)El número de moles de las tres sustancias en el equilibrio es de 1.484; 0.517 y 0.517
- b)La presión total del sistema es de 35.22 atm
- c)El valor de la constante Kp es de 2.55
- 15. En un recipiente de 0.4 L se introduce 1 mol de N_2 y 3 mol de H_2 a la temperatura de 780 K. Cuando se establece el equilibrio para la reacción N_2 + 3 H_2 2 NH_3 , se tiene una mezcla con un 28 % en mol de NH_3 :
- a) La presión final del sistema es de 499 atm
- b) La presión final del sistema es de 4199 atm
- c) La presión final del sistema es de 1499 atm
- 16. Se introducen 0.1 moles de SbCl en un recipiente de 1 litro, se calientan a 182°C y se produce su disociación: SbCl $_5$ (g) \leftrightarrows SbCl $_3$ (g) + Cl $_2$ (g), quedando cuando se alcanza el equilibrio 0.087 moles de SbCl : $_5$
- a) La constante de equilibrio Kc es de 7.23
- b) La constante de equilibrio Kc es de 1.94·10
- c) Si se aumenta el volumen de 1 a 3 litros, manteniendo la temperatura constante, las concentraciones de reactivos y productos en el equilibrio serán 0.0262 M y 0.0071 M, respectivamente
- d) Si se aumenta el volumen de 1 a 3 litros, manteniendo la temperatura constante, las concentraciones de los productos en el equilibrio serán 0.016 y 0.07
- e) La presión total de la mezcla en las condiciones finales cuando se aumenta el volumen a 3 L será de 1.51 atm
- f) La presión total de la mezcla en las condiciones finales cuando se aumenta el volumen a 3 L será de 3.5 atm
- 17. En un reactor de 1L, a temperatura constante, se establece el equilibrio:

$$NO_2(g) + SO_2(g) = NO(g) + SO_3(g)$$

siendo las concentraciones molares en el equilibrio: [NO]=0.2, [SO]=0.6, [NO]=4.0 y [SO]=1.2.

- a) El valor de la Kc a esa temperatura es de 7·10
- b) Si se añaden 0.4 moles de NO₂, la nueva concentración de reactivos y productos cuando se restablezca de nuevo el equilibrio será de 0.39, 0.39, 4.21 y 1.41
- c) Si se añaden 0.4 moles de NO2, la nueva concentración de reactivos y productos cuando se restablezca de nuevo el equilibrio será de 1.39, 1.39, 4.21 y 1.41
- 18. La reacción $2H_{2}O(I) \Rightarrow 2H_{2}(g) + O_{2}(g)$ no es espontánea a 25 °C. Indica, señalando las opciones, si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas.
- a) La variación de entropía es positiva porque aumenta el número de moles gaseosos
- b) Se cumple que Kp / Kc = RT
- c) Si se duplica la presión de H2, a temperatura constante, el valor de Kp aumenta
- d) La reacción es endotérmica a 25 °C

19.

Lee el siguiente párrafo y rellena los espacios en blanco

Deduce cómo debe ser la presión parcial del oxígeno para que el óxido de plata comience a descomponerse a 25 °C.

$$Ag_2O(s) \rightleftharpoons 1/2 O_2(g) + 2 Ag(s)$$

Datos: $\Delta G^{o}_{f(Ag2O)} = -11.21 \text{ kJ/mol}; \Delta H^{o}_{f(Ag2O)} = -31.1 \text{ kJ/mol}$

La constante Kp de equlibrio de esta reacción será de

Para que haya descomposición, la presión parcial de oxígeno debe mantenerse por debajo de atm

Si la composición de oxígeno en el aire es del 21%, la temperatura a la cual comenzará a descomponerse el óxido de plata al aire libre (P = 1 atm) será (usa un decimal): °C

20. En un matraz de 5 litros se introduce CaCO3 y se calienta a 727 °C, estableciéndose el equilibrio:

$$CaCO_3(s) = CaO(s) + CO_2(g)$$

-2 Datos: Kc=4·10 a 727 °C. Masas atómicas: C=12; O=16; Ca=40

- a) Se obtienen 10.0 g de CaO
- b) Se obtienen 11.2 g de CaO
- c) El valor de Kp es de 3.28
- d) Si introducimos en este recipiente 80 g de CaCO3, en el equilibrio quedarán 60 g

21. Una disolución saturada de tetraoxofosfato (V) de plata, contiene 3.4·10 5

moles por litro de ion fosfato. ¿Cuál será el producto de solubilidad de dicha sal?

22. Considera el siguiente equilibrio:

$$CaF_2(s) = 2F + Ca^{2+}$$

Indica qué afirmaciones son verdaderas:

- a) Si se añaden 1.5 g de fluoruro de sodio (soluble), precipitará CaF
- b) Si se añaden 5 ml de agua, se disolverá algo de CaF
- c) Si se añaden 1.5 g de fluoruro de calcio no se disolverá
- 23. La solubilidad del PbF2 en una disolución 0.25 M de nitrato de plomo(II) es:

Dato:
$$Ks(PbF_2) = 4.10^{-8}$$

- a) 0.009 M
- b) 8-10 N
- c) 0.0002 M
- 24. Cuando se mezclan 10 ml de BaCl $_2$ 0.1 M con 40 ml de Na SO $_2$ 0.1 M, precipita sulfato de bario.
- El Ks (BaSO₄)= $1.1\cdot10^{-10}$, indica si es verdadera o falsa la siguiente afirmación:

Después de precipitar el sulfato de bario, las concentraciones de los iones presentes en la disolución serán: [Ba] = $18.3 \cdot 10$ M; [Na] = 0.16 M; [SO4] = 0.06 M; [Cl] = 0.04 M

- a) Verdadero
- b) Falso

		Autoeva	aluación			
Soluciones	de la autoev	valuación				
1						
Lee el siguier	nte párrafo e ir	itenta rellenar	los espacios e	n blanco		
equilibrio procesos viceversa de reacti Para eso doble Una rea	ques en los quesa) en un proces vos y productos ribir una ecuac flecha entre	uímico que, lejo: contínuamente co de carácter permanezcan c ión química que los reactivos y lo	onstantes representa un e	ina situac i reactivo aunque equilibrio	ción está les en pr las conc lo harem	entraciones nos con una
sentidos						
	as reacciones d del equilibrio.	que se produce	n en un sistem	na <mark>cerrad</mark>	lo	finalmente
2. (a y c)	3. c)		4. (a)	į	5. (a y d	c)
Para los sigui 1°) 2 N ₂ O ₅ (g) 2°) N ₂ (g) + 3 3°) H ₂ CO ₃ ←	entes equilibrios $ \begin{array}{c} \rightleftharpoons 4 \text{ NO}_2 \text{ (g) +} \\ H_2 \text{ (g)} \rightleftharpoons 2 \text{ NH}_3 \\ H_2 \text{O} + \text{CO}_2 \text{ (g) s} \end{array} $	al aumentar la p O ₂ (g) se despla (g) se desplaza l e desplaza hacia	za hacia la <mark>izqui</mark> nacia la <mark>derecha</mark>	erda.	os hueco	s existentes.
Si K _c para esta desplazará la i		emperatura de la	a experiencia es	de 3.7 · 1	O ³ , ¿hac	ia donde se
8. a)	9. a)	10. d)	11. e)	12. b)	1	3. a) y b)

	Auto	evaluación		
14. a), b) y c)	15. a)	16. b),c) y e)	17. b)	18. a) y c)
19.				
Lee el siguiente párra	fo v rellena los espa	icios en blanco		
Deduce cómo debe se descomponerse a 25 °C	· la presión parcial d		el óxido de	e plata comience a
	Ag ₂ O(s) ←	1/2 O ₂ (q) + 2 Ag(s)		
D-1 100	<u> </u>			
Datos: $\Delta G^{o}_{f(Ag2O)} = -11.3$	21 KJ/MOI; ΔΗ° _{f(Ag2O)} =	:-31.1 KJ/MOI		
La constante Kp de equi	ibrio de esta reacción	será de 1.1E-2		
Para que haya descom	nosición la presión r	narcial de oxídeno do	ehe manten	erse nor debaio de
1.2E-4 atm	poolololl, la prodicti p	arolar ao exigene a	obo manton	oroc por dobajo de
Si la composición de d	vídeno en el aire es	e dal 21% la tampa	profuro o lo	cual comenzará a
the state of the s				
descomponerse el óxido	ac piata ai aire libre (i	r – Tauri) sera (usa :	arr accimiary.	OL.O

22. a), b) y c)

23. c)

24. a)

20. b), c) y d)

21. c)

Comprueba lo que sabes

 Se preparan 100 mL de disolución acuosa de HNO que contiene 1.2 g de este ácido.

DATOS: Ka
$$(HNO_2) = 5 \cdot 10^{-4}$$
 M; Ar(N) = 14; Ar(O) = 16; Ar(H) = 1.

NOTA: El equilibrio que debes considerar es:

$$HNO_2 = H^+ + NO_2$$

Y también que el pH se define como el logaritmo decimal cambiado de signo de la concentración de H (pH = - log [H])

- a) El grado de disociación del ácido nitroso es del 7.23%
- b) El grado de disociación del ácido nitroso es del 17.09%
- c) El grado de disociación del ácido nitroso es del 27.01%
- d) El grado de disociación del ácido nitroso es del 4.43%

El pH de la disolución será:

- a) 8.09
- b) 1.95
- c) 2.32
- d) 3.21
- 2. En un matraz de 1 L de capacidad se colocan 6 g de PCI sólido. Se hace el vacío, se cierra el matraz y se calienta a 250 °C. El PCI pasa al estado vapor y se disocia en parte en PCI y CI . La presión de equilibrio es 2.078 3 2 atm.

DATOS: Ar (CI) = 35,5; Ar (P) = 31; R = 0.082 atm
$$\cdot$$
 L \cdot mol \cdot K.

a) El grado de disociación del PCI será del 23.5% a dicha temperatura

- b) El grado de disociación del PCI será del 68.4% a dicha temperatura
- c) El grado de disociación del PCI será del 78.4% a dicha temperatura
- d) El grado de disociación del PCI será del 8.4% a dicha temperatura 5

En el ejercicio anterior el valor de la constante Kp es:

- a) 1.82
- b) 1.99
- c) 5.67
- 3. En la siguiente reacción:

Si se hace reaccionar una mezcla de 46 g de C $_2$ OH, 60 g de CH COOH, 176 g de CH COOC $_3$ V 90 g de H O. $_3$ COOC $_4$ V 90 g de H O.

DATOS: Ar (C) = 12; Ar (O) = 16; Ar (H) = 1.

- a) Si calculamos el cociente de la reacción, vemos que comenzará a transcurrir hacia la derecha
- b) Si calculamos el cociente de la reacción, vemos que comenzará a transcurrir hacia la izquierda

En el equilibrio habrá:

- a) 60.0 g de CH₃COOH
- b) 82.2 g de CH₃COOH
- c) 42.2 g de CH₃COOH
- 4. Dadas las siguientes reacciones:

1.- C (s) +
$$H_2O$$
 (g) \leftrightarrows CO (g) + H_2 (g) $\Delta Ho = 131,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;

2.- Ca(OH)
$$_2$$
 (s) + CO $_2$ (g) \leftrightarrows CaCO $_3$ (s) + H $_2$ O (g) Δ Ho = 153,7 kJ \cdot mol $^{-1}$.

- a) Una disminución del volumen en la reacción 1 produce un desplazamiento hacia la izquierda. Un aumento de la presión en la reacción 2 no produce ningún desplazamiento. Un aumento de la temperatura en la reacción 2 produce un desplazamiento hacia la derecha.
- b) Una disminución del volumen en la reacción 1 produce un desplazamiento hacia la izquierda. Un aumento de la presión en la reacción 2 no produce ningún desplazamiento. Un aumento de la temperatura en la reacción 2 produce un desplazamiento hacia la izquierda.
- c) Una disminución del volumen en la reacción 1 produce un desplazamiento hacia la izquierda. Un aumento de la presión en la reacción 2 produce un desplazamiento hacia la derecha. Un aumento de la temperatura en la reacción 2 produce un desplazamiento hacia la derecha.
- 5. Si la solubilidad en agua destilada del yoduro de plomo (II) es de $1.2 \cdot 10-3$ mol/L:
- -32 a) Su producto de solubilidad será de 7·10
- b) Su producto de solubilidad será de 2.7·10
- -31 c) Su producto de solubilidad será de 7·10
- d) Su producto de solubilidad será de 6.91·10
- 6. Sabiendo que la Ks del difluoruro de plomo es de 4·10 , deducimos que su solubilidad en una disolución 0.2 M de nitrato de plomo(II) es de:

- 54 -

Soluciones de "Comprueba lo que sabes"						
1. a); a)	2. a); a)	3. a); a)	4. a)	5. a)	6. a)	