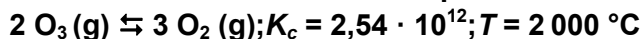


UNIDAD 6. EQUILIBRIO QUÍMICO

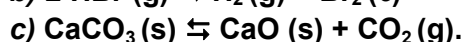
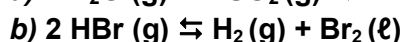
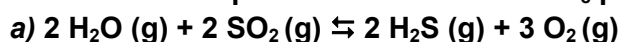
Actividades

1.- Evalúa el rendimiento o desplazamiento del siguiente equilibrio:



Por el valor tan elevado de la constante de equilibrio podemos deducir que el equilibrio está casi totalmente desplazado a la derecha, por lo que, a una temperatura tan elevada, el ozono (trioxígeno) se descompone casi por completo en oxígeno molecular (dioxígeno).

2.- Escribe la expresión de la constante K_c para cada uno de los siguientes equilibrios:



La expresión de las constantes K_c , teniendo en cuenta que en la expresión de la constante solo aparecen las sustancias gaseosas o disueltas, son:

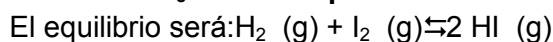
$$\text{a) } K_c = \frac{[\text{H}_2\text{S}]^2 [\text{O}_2]^3}{[\text{H}_2\text{O}]^2 [\text{SO}_2]^2}$$

$$\text{b) } K_c = \frac{[\text{H}_2]}{[\text{HBr}]^2}$$

$$\text{c) } K_c = [\text{CO}_2]$$

3.- En el proceso de formación del HI, realizado a 450 °C en un recipiente de 10 litros, se han encontrado, en el equilibrio, la presencia de 0,811 moles de HI, 0,091 moles de H_2 y 0,091 moles de I_2 .

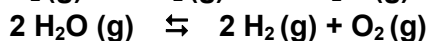
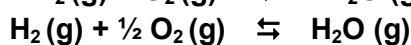
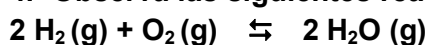
Calcula la K_c a esa temperatura.



Por tanto la expresión de la constante será:

$$K_c = \frac{\left(\frac{0,811}{V}\right)^2}{\frac{0,091}{V} \cdot \frac{0,091}{V}} = 79,42$$

4.- Observa las siguientes reacciones químicas:



Si las correspondientes constantes de equilibrio, K_c , son, respectivamente, K_1 , K_2 y K_3 , ¿cuál será la relación entre K_1 y K_2 ? ¿Y entre K_2 y K_3 ?

Partiendo de la expresión de la constante de equilibrio K_2 :

$$K_2 = \frac{[\text{H}_2\text{O}]}{[\text{H}_2][\text{O}_2]^{1/2}} = \frac{\sqrt{[\text{H}_2\text{O}]^2}}{\sqrt{[\text{H}_2]^2[\text{O}_2]}} = \sqrt{K_1}$$

Igualmente, si partimos de la expresión de la constante de equilibrio K_3 :

$$K_3 = \frac{[\text{H}_2]^2[\text{O}_2]}{[\text{H}_2\text{O}]^2} = \frac{1}{\frac{[\text{H}_2\text{O}]^2}{[\text{H}_2]^2[\text{O}_2]}} = \frac{1}{\left(\frac{[\text{H}_2\text{O}]}{[\text{H}_2][\text{O}_2]^{1/2}}\right)^2} = \frac{1}{K_2^2} = K_2^{-2}$$

5.- Al comienzo de una reacción en un reactor de 3,5 L, a 200 °C, existen 0,249 moles de N_2 , $3,21 \cdot 10^{-2}$ moles de H_2 y $6,42 \cdot 10^{-4}$ moles de NH_3 . Si el valor de la constante de equilibrio (K_c) para el proceso de formación del amoníaco es de 0,65, a esa temperatura, indica si el sistema

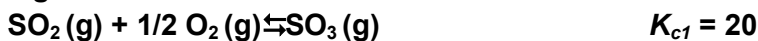
se encuentra en equilibrio y, en caso contrario, ¿qué es lo que debería ocurrir para que el sistema alcance el equilibrio?

Para ver si el sistema se encuentra en equilibrio, calculamos el valor del cociente de reacción:

$$Q = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3} = \frac{\left(\frac{8,42 \cdot 10^{-2} \text{ mol}}{3,5 \text{ L}}\right)^2}{\frac{0,219 \text{ mol}}{3,5 \text{ L}} \cdot \left(\frac{3,21 \cdot 10^{-2} \text{ mol}}{3,5 \text{ L}}\right)^3} \cong 0,61 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} < K_c$$

La expresión del cociente de reacción procede de la comparación entre las velocidades de reacción de las reacciones directa e inversa. Cuando es igual a la constante de equilibrio, las velocidades de ambas reacciones hacen que la cantidad de moles (y, con ella, la concentración y la presión) de cada compuesto no varíe en el equilibrio. Como es menor que el valor de la constante de concentraciones, el numerador tiene que aumentar, mientras que el denominador tiene que disminuir; ambas cosas suceden si el equilibrio se desplaza hacia la formación de los productos (hacia la derecha).

6.- Calcula la constante K_c para el equilibrio: $\text{SO}_2(\text{g}) + \text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{SO}_3(\text{g}) + \text{NO}(\text{g})$, a partir de las siguientes reacciones llevadas a cabo a la misma temperatura:



Aplicando las constantes dadas a la reacción pedida:

$$K_{c1} = \frac{[\text{SO}_3]}{[\text{SO}_2][\text{O}_2]^{1/2}} ; K_{c2} = \frac{[\text{NO}][\text{O}_2]^{1/2}}{[\text{NO}_2]} ; K_c = \frac{[\text{SO}_3][\text{NO}]}{[\text{SO}_2][\text{NO}_2]}$$

$$K_c = \frac{[\text{SO}_3][\text{NO}]}{[\text{SO}_2][\text{NO}_2]} \cdot \frac{[\text{O}_2]^{1/2}}{[\text{O}_2]^{1/2}} = \frac{[\text{SO}_3]}{[\text{SO}_2][\text{O}_2]^{1/2}} \cdot \frac{[\text{NO}][\text{O}_2]^{1/2}}{[\text{NO}_2]} = K_{c1} \cdot K_{c2} = 20 \cdot 0,012 = 0,24$$

7.- Conocido el valor de K_c para el equilibrio: $3 \text{H}_2(\text{g}) + \text{N}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3$, calcula a la misma temperatura:

a) K_c' para: $1/2 \text{N}_2 + 3/2 \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{NH}_3$; b) K_c'' para: $2 \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{N}_2 + 3 \text{H}_2$

Aplicando los valores de las expresiones de las constantes y relacionándolas:

$$K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{H}_2]^3[\text{N}_2]} ; K_c' = \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{H}_2]^{3/2}[\text{N}_2]^{1/2}} ; K_c'' = \frac{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3}{[\text{NH}_3]^2}$$

$$K_c' = \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{H}_2]^{3/2}[\text{N}_2]^{1/2}} = \sqrt{\left(\frac{[\text{NH}_3]}{[\text{H}_2]^{3/2}[\text{N}_2]^{1/2}}\right)^2} = \sqrt{\frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{H}_2]^3[\text{N}_2]}} = \sqrt{K_c}$$

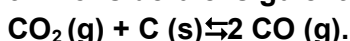
$$K_c'' = \frac{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3}{[\text{NH}_3]^2} = \frac{1}{\frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3}} = \frac{1}{\frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{H}_2]^3[\text{N}_2]}} = \frac{1}{K_c}$$

8.- Escribe la K_p para el equilibrio: $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3(\text{g})$.

La constante referida a presiones será:

$$K_p = \frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{N}_2} P_{\text{H}_2}^3}$$

9.- Considera el siguiente sistema en equilibrio:



a) Escribe las expresiones de las constantes K_c y K_p .

Establecemos el equilibrio que tiene lugar en concentraciones y presiones (no consideramos los datos del carbono, C, por ser sólido y no dar lugar a concentraciones y presiones variables):

$$K_c = \frac{[\text{CO}]}{[\text{CO}_2]} ; K_p = \frac{P_{\text{CO}}}{P_{\text{CO}_2}}$$

b) Establece la relación entre ambas constantes de equilibrio.

Aplicando la ecuación de los gases ideales a los dos óxidos de carbono:

$$p_{\text{CO}}V = n_{\text{CO}}RT; p_{\text{CO}} = [\text{CO}]RT \Rightarrow [\text{CO}] = \frac{p_{\text{CO}}}{RT}; p_{\text{CO}_2}V = n_{\text{CO}_2}RT \Rightarrow [\text{CO}_2] = \frac{p_{\text{CO}_2}}{RT}$$

Aplicándolo a las expresiones de las constantes:

$$K_c = \frac{[\text{CO}]^2}{[\text{CO}_2]} = \frac{\left(\frac{p_{\text{CO}}}{RT}\right)^2}{\frac{p_{\text{CO}_2}}{RT}} = \frac{p_{\text{CO}}^2}{p_{\text{CO}_2}} \frac{RT}{(RT)^2} = K_p (RT)^{-1} = K_p (RT)^{-\Delta n}$$

Donde Δn representa la variación del número de moles estequiométricos gaseosos de la reacción, (2-1).

10.- Para la reacción: $\text{SbCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{SbCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$, se sabe que a 182°C el valor de $K_p = 0,0932$.

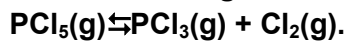
Calcula el valor de K_c .

Aplicando la fórmula que relaciona K_p y K_c :

$$K_c = K_p (RT)^{-\Delta n} = 0,0932 \text{ atm} \cdot (0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 455 \text{ K})^{-1}$$

$$K_c \approx 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

11.- En un recipiente de 1 L de capacidad, en el que previamente se ha hecho el vacío, se introducen 6,0 g de PCl_5 . Se calienta a 250°C y se establece el equilibrio:



Si la presión total en el equilibrio es de 2atm, calcula el grado de disociación del PCl_5 .

Calculamos la concentración inicial del PCl_5 :

$$[\text{PCl}_5]_0 = \frac{n}{V} = \frac{6,0 \text{ g de PCl}_5 \cdot \frac{1 \text{ mol de PCl}_5}{208,5 \text{ g de PCl}_5}}{1,00 \text{ L}} \approx 0,029 \text{ M}$$

Aplicando la expresión del equilibrio:

	$\text{PCl}_5(\text{g})$	\rightleftharpoons	$\text{PCl}_3(\text{g})$	+	$\text{Cl}_2(\text{g})$
Concentraciones iniciales	0,029 M		0		0
Gastado	x		0		0
Formado	0		x		x
En el equilibrio	0,029 M - x		x		x

La concentración total en el equilibrio de todas las sustancias que intervienen es:

$$c_T = (0,029 \text{ M} - x) + x + x = 0,029 \text{ M} + x = [\text{PCl}_5]_0 + x$$

El valor de x se obtiene de aplicar la expresión de la presión total (ecuación de los gases ideales):

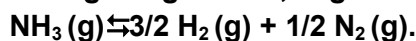
$$p_T V = n_T RT; p_T = c_T RT \Rightarrow 0,029 \text{ M} + x = \frac{p_T}{RT}$$

$$x \approx \frac{2,0 \text{ atm}}{0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 523 \text{ K}} - 0,029 \text{ mol L}^{-1} \approx 0,018 \text{ mol L}^{-1}$$

El grado de disociación se calcula teniendo en cuenta que:

$$x = c \alpha \Rightarrow \alpha = x/c \approx 0,018 \text{ M}/0,029 \text{ M} \approx 0,61 \rightarrow 61 \%$$

12.- A 400°C y 1 atm de presión el amoníaco se encuentra disociado un 40 % en nitrógeno e hidrógeno gaseoso, según la reacción:



Calcula:

a) La presión parcial de cada uno de los gases en el equilibrio.

Como el enunciado dice que se encuentra disociado en un 40 % ($\alpha = 0,40$), sabemos que los moles gastados son $x = 0,40 n$.

	$\text{NH}_3(\text{g})$	\rightleftharpoons	$3/2 \text{ H}_2(\text{g})$	+	$1/2 \text{ N}_2(\text{g})$
Número de moles iniciales	n		0		0
Gastado	x = 0,40 n		0		0
Formado	0		$3/2 x = 0,60 n$		$1/2 x = 0,20 n$
En el equilibrio	0,60 n		0,60 n		0,20 n

El número total de moles en el equilibrio es: $n_T = 0,60 n + 0,60 n + 0,20 n = 1,40 n$.

Las fracciones molares serán:

$$x_{\text{NH}_3} = \frac{n_{\text{NH}_3}}{n_T} = \frac{0,60 \text{ mol}}{1,40 \text{ mol}} \approx 0,43; \quad x_{\text{H}_2} = \frac{n_{\text{H}_2}}{n_T} = \frac{0,60 \text{ mol}}{1,40 \text{ mol}} \approx 0,43; \quad x_{\text{N}_2} = \frac{n_{\text{N}_2}}{n_T} = \frac{0,20 \text{ mol}}{1,40 \text{ mol}} \approx 0,14$$

$$p_{\text{NH}_3} = p_{\text{H}_2} = x_{\text{NH}_3} p_T \approx 0,43 \cdot 1,0 \text{ atm} = 0,43 \text{ atm}; \quad p_{\text{N}_2} = x_{\text{N}_2} p_T = 0,14 \cdot 1,0 \text{ atm} \approx 0,14 \text{ atm}.$$

b) El volumen de la mezcla si se parte de 170 gramos de amoníaco.

Para hallar el volumen, primero hallamos el número de moles iniciales de NH_3 , con ello hallamos el número de moles totales en el equilibrio y, aplicando la ecuación de los gases perfectos, hallamos el volumen.

$$V = \frac{n_T R T}{p} = \frac{1,40 \text{ mol} R T}{p} = \frac{1,40 \cdot 170 \text{ g NH}_3 \cdot \frac{1 \text{ mol}}{17 \text{ g NH}_3} \cdot 0,082 \frac{\text{atm L}}{\text{mol K}} \cdot 673 \text{ K}}{1,0 \text{ atm}} \approx 7,73 \cdot 10^2 \text{ L}$$

c) K_p y K_c .

La expresión de la constante es:

$$K_p = \frac{p_{\text{H}_2}^{3/2} p_{\text{N}_2}^{1/2}}{p_{\text{NH}_3}} \approx \frac{(0,43 \text{ atm})^{3/2} \cdot (0,14 \text{ atm})^{1/2}}{0,43 \text{ atm}} \approx 0,245 \text{ atm}.$$

Aplicando la fórmula que relaciona K_p y K_c :

$$K_c = K_p (R T)^{-\Delta n} = 0,245 \text{ atm} \cdot (0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 673 \text{ K})^{-1}$$

$$K_c \approx 4,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}.$$

13.- Dada la siguiente reacción de equilibrio: $\text{C (s)} + \text{CO}_2 \text{ (g)} \rightleftharpoons \text{CO (g)}$; $\Delta H = 119,8 \text{ kJ}$.

Razona si son correctas las siguientes afirmaciones:

a) La adición de CO desplaza el equilibrio hacia la izquierda.

Al añadir más producto su concentración aumenta, por lo que el numerador del cociente de reacción sería mayor y haría que este fuese mayor que la constante de equilibrio. Para restablecer el equilibrio se tendría que disminuir el numerador (la concentración del producto), mientras que habría que aumentar el denominador (la concentración del reactivo gaseoso), lo que solo se puede conseguir si el equilibrio se desplaza hacia la formación de los reactivos (hacia la izquierda). También se podría contestar aplicando Le Chatelier.

b) La adición de C desplaza el equilibrio hacia la derecha.

Aumentar la cantidad de carbón no influye en el equilibrio ya que, al ser una sustancia sólida, su densidad (concentración) es constante, por lo que no aparece explícitamente en la expresión de la constante y no hay forma de modificar, de esa manera, el estado de equilibrio.

c) La elevación de temperatura no influye en el equilibrio.

La elevación de temperatura favorece (Le Chatelier) que la reacción se desplace en el sentido endotérmico, que es hacia los productos (hacia la derecha).

d) La expresión de la constante de equilibrio es: $K_p = \frac{p_{\text{CO}}^2}{p_{\text{CO}_2} \cdot p_{\text{C}}}$.

La expresión de la constante de equilibrio de presiones no debe contener el término relacionado con la presión del carbono, ya que es un reactivo sólido y presenta un valor constante de su presión por lo

que está ya incluido su valor en la expresión de la constante. La expresión correcta es: $K_p = \frac{p_{\text{CO}}^2}{p_{\text{CO}_2}}$

14.- Considerando el equilibrio: $2 \text{ SO}_2 \text{ (g)} + \text{O}_2 \text{ (g)} \rightleftharpoons 2 \text{ SO}_3 \text{ (g)}$, razona si las afirmaciones siguientes son verdaderas o falsas:

a) Un aumento de presión conduce a una mayor producción de SO_3 .

Efectivamente, ya que el aumento de presión desplaza el equilibrio hacia el lado que presenta menor número de moles estequiométricos gaseosos, o sea, hacia la formación de productos, para eliminar el exceso de presión creado, por lo que aumentará la cantidad obtenida de SO_3 .

b) El valor de K_p es superior al de K_c a la misma temperatura.

Aplicando la fórmula que relaciona K_p y K_c (teniendo en cuenta que Δn es -1):

$$K_p = K_c (R T)^{\Delta n}$$

El valor de K_p será mayor que el de K_c si se cumple que:

$$\frac{K_p}{K_c} = (RT)^{-1} = \frac{1}{RT} > 1 \Rightarrow \frac{1}{R} > T \Rightarrow T < \frac{1}{0,002} \approx 12,2 \text{ K} \approx -261 \text{ }^\circ\text{C}.$$

Solo será mayor a temperaturas próximas a las del cero absoluto.

15.- Considera el siguiente sistema en equilibrio: $\text{I}_2(\text{g}) + 5 \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 5 \text{CO}(\text{g}) + \text{I}_2\text{O}_5(\text{s})$; $\Delta H = 1175 \text{ kJ}$. Justifica el efecto que tendrá sobre los parámetros que se indican el cambio que se propone.

Cambio	Efecto sobre
a) Aumento de T	K_c
b) Adición de I_2O_5	Cantidad de I_2
c) Aumento de presión	Cantidad de CO

a) Un aumento de temperatura desplaza el equilibrio hacia el lado endotérmico para eliminar el exceso de energía presente, por lo que se desplazará hacia la formación de productos, y aumentará, por tanto, el valor de K_c .

b) La adición de I_2O_5 , producto de la reacción, desplaza el equilibrio hacia la formación de reactivos, para eliminar el exceso añadido, y aumentará, por tanto, la cantidad de I_2 .

c) El aumento de presión desplaza el equilibrio hacia el lado que presenta menor número de moles estequiométricos gaseosos, o sea, hacia la formación de productos, para eliminar el exceso de presión creado, por lo que aumentará la cantidad obtenida de CO .

16.- Escribe la expresión del producto de solubilidad, K_{ps} , de los siguientes compuestos:

PbCl_2 , $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ y $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Las expresiones de los productos de solubilidad son:

$$K_{ps} = [\text{Pb}^{2+}][\text{Cl}^-]^2 ; K_{ps} = [\text{Mg}^{2+}]^3[\text{PO}_4^{3-}]^2 ; K_{ps} = [\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]^3.$$

17.- Se dispone de una disolución saturada de $\text{Fe}(\text{OH})_3$, compuesto poco soluble.

a) Escribe la expresión del producto de solubilidad para este compuesto.

El equilibrio que tiene lugar es: $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+}(\text{ac}) + 3 \text{OH}^-(\text{ac})$.

El producto de solubilidad sería:

$$K_{ps} = [\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]^3.$$

b) Deduce la expresión que permite conocer la solubilidad del hidróxido a partir del producto de solubilidad.

Planteando lo que sucede en el equilibrio y aplicando la expresión del producto de solubilidad:

	$\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s}) \downarrow$	\rightleftharpoons	$\text{Fe}^{3+}(\text{ac})$	+	$3 \text{OH}^-(\text{ac})$
Concentraciones iniciales			0		0
Formado			s		3s
En el equilibrio			s		3s

$$K_{ps} = [\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]^3 = s(3s)^3 = 27s^4 \Rightarrow s = \sqrt[4]{\frac{K_{ps}}{27}}$$

18.- ¿Cómo variará la solubilidad del cloruro de plata al añadirle una cantidad suficiente de cloruro de potasio para que su concentración final sea de $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$?

Por efecto de ion común, al haber una gran cantidad de iones Cl^- , la cantidad de iones Ag^+ que pueden permanecer en disolución debe disminuir, por lo que se formará precipitado (o se disolverá menos cantidad si al principio partíamos del compuesto sin disolver).

19.- Razona qué le ocurriría a la disolución saturada de Fe(OH)₃ de la actividad 17 al disminuir el pH de la disolución, añadiendo un ácido.

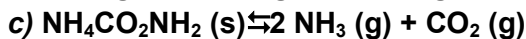
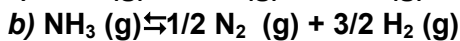
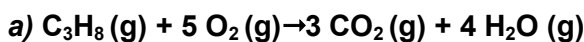
El equilibrio de solubilidad es $\text{Fe(OH)}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+}(\text{ac}) + 3 \text{OH}^{-}(\text{ac})$

Para disminuir el pH, que se consigue con la acidificación de la disolución, se añaden iones oxidanio, H_3O^{+} , que eliminarían iones hidróxido de la disolución, por lo que contribuiría a disolver el hidróxido precipitado. Es decir, se desplaza el equilibrio hacia la derecha. Este es uno de los métodos usados en química para la disolución de hidróxidos.

Cuestiones y problemas

Equilibrio. Constante de equilibrio

1.- Dadas las reacciones:



Escribe sus constantes de equilibrio de concentraciones y de presiones.

a) No tiene constantes de equilibrio, ya que no existe equilibrio. Es una combustión violenta que no tiene lugar mediante un equilibrio.

b) $K_c = \frac{[\text{N}_2]^{0,5} [\text{H}_2]^{1,5}}{[\text{NH}_3]}$; $K_p = \frac{p_{\text{N}_2}^{0,5} p_{\text{H}_2}^{1,5}}{p_{\text{NH}_3}}$

c) $K_c = [\text{NH}_3]^2 [\text{CO}_2]$; $K_p = p_{\text{NH}_3}^2 p_{\text{CO}_2}$

$\text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2(\text{s})$ no aparece en las constantes por ser el reactivo sólido.

2.- En una disolución tiene lugar la reacción:

$2 \text{A}(\text{ac}) + 3 \text{B}(\text{ac}) \rightleftharpoons 4 \text{C}(\text{ac}) + \text{D}(\text{s})$, ¿cuál es la expresión de la constante de concentraciones y su valor si la concentración de todas las especies en el equilibrio es $0,02 \text{ mol L}^{-1}$? ¿Cuáles son sus unidades?

La expresión de la constante de equilibrio y su valor es:

$$K_c = \frac{[\text{C}]^4}{[\text{A}]^2 [\text{B}]^3} = \frac{(0,02 \text{ M})^4}{(0,02 \text{ M})^2 \cdot (0,02 \text{ M})^3} = 50 \text{ L mol}^{-1}$$

Aunque hemos puesto las unidades que se obtienen en la operación, las constantes de equilibrio no tienen unidades, ya que, en realidad, el cociente es entre las actividades de las especies químicas (que no tienen unidad) y no entre sus concentraciones.

Cálculos con constantes de concentraciones y presiones

3.- La disociación del dióxido de nitrógeno en monóxido de nitrógeno y oxígeno se realiza en un recipiente cerrado a 327°C . Las concentraciones de los tres gases en el equilibrio son $0,0146 \text{ mol L}^{-1}$, $0,00382 \text{ mol L}^{-1}$ y $0,00191 \text{ mol L}^{-1}$, respectivamente. Calcula las constantes K_c y K_p a dicha temperatura.

La reacción que tiene lugar es: $2 \text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$.

Utilizando la ley de acción de masas, podemos hallar K_c :

$$K_c = \frac{[\text{NO}]^2 [\text{O}_2]}{[\text{NO}_2]^2} = \frac{(0,00382 \text{ mol L}^{-1})^2 \cdot (0,00191 \text{ mol L}^{-1})}{(0,0146 \text{ mol L}^{-1})^2} \approx 1,31 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

Aplicando la fórmula que relaciona K_p y K_c , siendo $\Delta n = (2 + 1) - 1 = 1$:

$$K_p = K_c (R T)^{\Delta n} = K_c (R T)^1 = 1,31 \cdot 10^{-4} \text{ mol}^{-1} \text{ L} \cdot (0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 600 \text{ K})^1 \approx 6,4 \cdot 10^{-3} \text{ atm}$$

4.- En un recipiente con un volumen de 20 L de volumen a 250 °C se hacen reaccionar 4,0 mol de I₂ con 8,0 mol de H₂, obteniéndose en el equilibrio 6,0 mol de ioduro de hidrógeno. Calcula los valores de K_c y K_p de esa reacción en esas condiciones.

La reacción que tiene lugar es: H₂(g) + I₂(g) ⇌ 2 HI(g).

Hallando las concentraciones dadas en el enunciado dividiendo el número de moles entre el volumen (20 L) y aplicando el equilibrio:

	H ₂ (g)	+	I ₂ (g)	⇌	2 HI (g)
Concentraciones iniciales	0,40 M		0,20 M		0
Gastado	x		x		0
Formado	0		0		2 x
En el equilibrio	0,40 M - x		0,20 M - x		2 x = 0,30 M

De la cantidad de HI en el equilibrio, obtenemos: x = 0,30/2 = 0,15 M.

Sustituyendo en las concentraciones en el equilibrio, queda:

En el equilibrio	0,25 M		0,05 M		0,30 M
------------------	--------	--	--------	--	--------

Hallamos el valor de K_c aplicando la expresión de la constante:

$$K_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} = \frac{(0,30 \text{ M})^2}{(0,25 \text{ M}) \cdot (0,05 \text{ M})} = 7,2$$

Aplicando la fórmula que relaciona K_p y K_c, donde Δn = 2 - (1 + 1) = 0:

$$K_p = K_c (R T)^{\Delta n} = K_c (R T)^0 = K_c = 7,2$$

5.- En un recipiente de 5,0 L se introducen 3,2 g de COCl₂ a 300 K. Cuando se alcanza el equilibrio: COCl₂(g) ⇌ CO(g) + Cl₂(g), la presión final es 180 mmHg. Calcula:

a) Las presiones parciales de COCl₂, CO y Cl₂ en el equilibrio.

Calculamos la presión parcial inicial del COCl₂:

$$p_0 V = n_{\text{COCl}_2} R T : p_0 = \frac{3,2 \text{ g} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{99 \text{ g de COCl}_2} \cdot 0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 300 \text{ K}}{5,0 \text{ L}} \approx 0,16 \text{ atm.}$$

Hallamos las presiones parciales representando la ecuación de equilibrio en presiones:

	COCl ₂ (g)	⇌	CO (g)	+	Cl ₂ (g)
Presiones iniciales	0,16 atm		0		0
Presión de moles gastados	p		0		0
Presión de moles formados	0		p		p
Presión en el equilibrio	0,16 atm - p		p		p

En el equilibrio, la presión final es la suma de las presiones parciales de todas las sustancias presentes, por lo que:

$$(0,16 - p) + p + p = 0,16 + p = 180 \text{ mmHg} \cdot 1 \text{ atm} / 760 \text{ mmHg} \approx 0,237 \text{ atm.}$$

$$p \approx 0,237 \text{ atm} - 0,16 \text{ atm} \approx 0,077 \text{ atm} \approx 0,08 \text{ atm.}$$

Presión en el equilibrio	0,08 atm		0,08 atm		0,08 atm
--------------------------	----------	--	----------	--	----------

b) Las constantes de equilibrio K_p y K_c.

La constante de presiones será igual a:

$$K_p = \frac{p_{\text{CO}} p_{\text{Cl}_2}}{p_{\text{COCl}_2}} \approx \frac{0,08 \text{ atm} \cdot 0,08 \text{ atm}}{0,08 \text{ atm}} \approx 0,08 \text{ atm.}$$

Aplicando la fórmula que relaciona K_p y K_c (teniendo en cuenta que Δn = 1):

$$K_c = K_p (R T)^{-\Delta n} \approx 0,08 \text{ atm} \cdot (0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 300 \text{ K})^{-1} \approx 3,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}.$$

6.- Una mezcla gaseosa constituida inicialmente por 3,5 moles de hidrógeno y 2,5 moles de yodo, se calienta a 400 °C con lo que, al alcanzar el equilibrio, se obtienen 4,5 moles de HI, siendo el volumen del recipiente de reacción de 10 L. Calcula:

a) El valor de las constantes de equilibrio K_c y K_p.

La reacción que tiene lugar es: H₂(g) + I₂(g) ⇌ 2 HI(g).

Hallando las concentraciones dadas en el enunciado dividiendo el número de moles entre el volumen (10 L) y aplicando el equilibrio:

	H ₂ (g)	+	I ₂ (g)	⇌	2 HI (g)
Concentraciones iniciales	0,35 M		0,25 M		0
Gastado	x		x		0
Formado	0		0		2 x
En el equilibrio	0,35 M - x		0,25 M - x		2 x = 0,45 M

De la cantidad en el equilibrio de HI obtenemos $x = 0,45/2 = 0,225$ M.

Sustituyendo en las concentraciones en el equilibrio queda:

En el equilibrio	0,125 M		0,025 M		0,45 M
------------------	---------	--	---------	--	--------

Hallamos el valor de K_c aplicando la expresión de la constante:

$$K_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} = \frac{(0,45 \text{ M})^2}{(0,125 \text{ M}) \cdot (0,025 \text{ M})} \approx 65.$$

Aplicando la fórmula que relaciona K_p y K_c , donde $\Delta n = 2 - (1 + 1) = 0$:

$$K_p = K_c (R T)^{\Delta n} = K_c (R T)^0 = K_c \approx 65.$$

b) La concentración de las sustancias si el volumen se reduce a la mitad manteniendo constante la temperatura de 400 °C.

Al reducir el volumen a la mitad, las concentraciones se duplican, pero, como hay el mismo número de moles estequiométricos gaseosos en ambos lados de la reacción, K_c no varía. El volumen V queda simplificado en la expresión de K_c . Por tanto: $[\text{H}_2] = 0,125 \cdot 2 = 0,25$ M; $[\text{I}_2] = 0,025 \cdot 2 = 0,05$ M; $[\text{HI}] = 0,45 \cdot 2 = 0,90$ M.

Se puede comprobar que K_c no varía aunque lo hagan las concentraciones:

$$K_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} = \frac{(0,90 \text{ M})^2}{(0,250 \text{ M}) \cdot (0,05 \text{ M})} \approx 65$$

7.- A 1 000 °C, el fosgeno (cloruro de carbonilo) se disocia en un 60 % según la reacción: $\text{COCl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$.

Calcula las constantes K_p y K_c , a 1 000 °C, si la presión total de equilibrio es de 1,20 atmósferas.

Primero hallamos las presiones parciales representando el equilibrio con presiones:

	COCl ₂ (g)	⇌	CO (g)	+	Cl ₂ (g)
Presiones iniciales	p		0		0
Presión de moles gastados	0,60 p		0		0
Presión de moles formados	0		0,60 p		0,60 p
Presión en el equilibrio	p - 0,60 p = 0,40 p		0,60 p		0,60 p

En el equilibrio, la presión final es la suma de las presiones parciales de todas las sustancias presentes, por lo que:

$$0,40 p + 0,60 p + 0,60 p = 1,20 \text{ atm}; 1,60 p = 1,20 \text{ atm} \Rightarrow p = 1,20 \text{ atm} / 1,60 = 0,75 \text{ atm}.$$

Sustituyendo en las presiones parciales en el equilibrio, queda:

Presión en el equilibrio	0,30 atm		0,45 atm		0,45 atm
--------------------------	----------	--	----------	--	----------

En segundo lugar, calculamos K_p , sustituyendo los valores obtenidos:

$$K_p = \frac{p_{\text{CO}} p_{\text{Cl}_2}}{p_{\text{COCl}_2}} = \frac{0,45 \text{ atm} \cdot 0,45 \text{ atm}}{0,30 \text{ atm}} = 0,675 \text{ atm}$$

Calculamos K_c aplicando la relación entre K_p y K_c , donde $\Delta n = (1 + 1) - 1 = 1$:

$$K_c = K_p (R T)^{-\Delta n} = 0,675 \text{ atm} \cdot (0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 1273 \text{ K})^{-1} \approx 6,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}.$$

8.- A la presión total de 100 atmósferas y a una cierta temperatura, el trióxido de azufre está disociado en un 40 % según la reacción: $\text{SO}_3(\text{g}) \rightleftharpoons \text{SO}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g})$. Calcula:

a) Las fracciones molares de los gases en el equilibrio.

Como el enunciado dice que se encuentra disociado en un 40 % ($\alpha = 0,40$), sabemos que los moles gastados son $x = 0,40 n$.

	SO ₃ (g)	⇌	SO ₂ (g)	+	½ O ₂ (g)
Moles iniciales	<i>n</i>		0		0
Gastado	<i>x</i> = 0,40 <i>n</i>		0		0
Formado	0		<i>x</i> = 0,40 <i>n</i>		½ <i>x</i> = 0,20 <i>n</i>
En el equilibrio	<i>n</i> - 0,40 <i>n</i> = 0,60 <i>n</i>		0,40 <i>n</i>		0,20 <i>n</i>

El número total de moles en el equilibrio es de: $n_T = 0,60 n + 0,40 n + 0,20 n = 1,20 n$.

Las fracciones molares serán:

$$\chi_{SO_3} = \frac{n_{SO_3}}{n_T} = \frac{0,60 n}{1,20 n} = 0,50; \chi_{SO_2} = \frac{n_{SO_2}}{n_T} = \frac{0,40 n}{1,20 n} \approx 0,33; \chi_{O_2} = \frac{n_{O_2}}{n_T} = \frac{0,20 n}{1,20 n} \approx 0,17.$$

b) La constante de disociación K_p a la temperatura de la experiencia.

Con las fracciones molares podemos calcular las presiones parciales, y con ellas la constante K_p :

$$p_{SO_3} = \chi_{SO_3} p_T = 0,50 \cdot 100 \text{ atm} = 50 \text{ atm}; p_{SO_2} = \chi_{SO_2} p_T \approx 0,33 \cdot 100 \text{ atm} = 33 \text{ atm}$$

$$p_{O_2} = \chi_{O_2} p_T \approx 0,17 \cdot 100 \text{ atm} = 17 \text{ atm}$$

$$K_p = \frac{p_{SO_2} p_{O_2}^{1/2}}{p_{SO_3}} \approx \frac{33 \text{ atm} \cdot (17 \text{ atm})^{1/2}}{50 \text{ atm}} \approx 2,72 \text{ atm}^{-1/2}.$$

9.- Una mezcla de 2,50 moles de nitrógeno y 2,50 moles de hidrógeno se coloca en un reactor de 25,0 Ly se calienta a 400 °C. En el equilibrio ha reaccionado el 5 % del nitrógeno. Calcula:

a) Los valores de las constantes de equilibrio K_c y K_p , a 400 °C, para la reacción: $N_2 (g) + 3 H_2 (g) \rightleftharpoons 2 NH_3 (g)$.

Primero calculamos la concentración inicial de nitrógeno e hidrógeno.

$$c_{N_2} = \frac{n_{N_2}}{V} = \frac{2,50 \text{ mol}}{25,0 \text{ L}} = 0,100 \text{ mol L}^{-1}; c_{H_2} = \frac{n_{H_2}}{V} = \frac{2,50 \text{ mol}}{25,0 \text{ L}} = 0,100 \text{ mol L}^{-1}.$$

Como el enunciado dice que ha reaccionado un 5 % ($\alpha = 0,05$), sabemos que los moles gastados son: $x = 0,05 \cdot 0,100 \text{ mol L}^{-1} = 0,005 \text{ mol L}^{-1}$.

(En mol L ⁻¹)	N ₂ (g)	+	3 H ₂ (g)	⇌	2 NH ₃ (g)
Concentración inicial	0,100 M		0,100 M		0
Gastado	<i>x</i> = 0,005 M		3 <i>x</i> = 0,015 M		0
Formado	0		0		2 <i>x</i> = 0,010 M
En el equilibrio	0,095 M		0,085 M		0,010 M

La expresión de la constante de concentraciones es:

$$K_c = \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3} = \frac{(0,010 \text{ mol L}^{-1})^2}{0,095 \text{ mol L}^{-1} \cdot (0,085 \text{ mol L}^{-1})^3} \approx 1,71 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2}.$$

Y sustituyendo en la relación entre K_p y K_c , donde $\Delta n = 2 - (3 + 1) = -2$:

$$K_p = K_c (R T)^{\Delta n} \approx 1,71 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \cdot (0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 673 \text{ K})^{-2} \approx 5,6 \cdot 10^{-4} \text{ atm}^{-2}.$$

b) Las presiones parciales de los gases en el equilibrio.

Las presiones parciales se pueden obtener, ya que sabemos las concentraciones de cada sustancia, aplicando la ecuación de los gases ideales: $p V = n R T \Leftrightarrow p = c R T$.

$$p_{N_2} = 0,095 \text{ mol L}^{-1} \cdot 0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 673 \text{ K} \approx 5,24 \text{ atm}.$$

$$p_{H_2} = 0,085 \text{ mol L}^{-1} \cdot 0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 673 \text{ K} \approx 4,69 \text{ atm}.$$

$$p_{NH_3} = 0,010 \text{ mol L}^{-1} \cdot 0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 673 \text{ K} \approx 0,55 \text{ atm}.$$

10.- Se introduce una mezcla de 0,50 moles de H₂ y 0,50 moles de I₂ en un recipiente de 1,0 L y se calienta a la temperatura de 430 °C. Calcula:

a) Las [I₂] y [H₂] en equilibrio si K_c , para la reacción: $H_2 (g) + I_2 (g) \rightleftharpoons 2 HI (g)$, es de 54,3.

Lo primero que tenemos que hacer es calcular las concentraciones iniciales:

$$[H_2] = \frac{0,50 \text{ mol de } H_2}{1,0 \text{ L}} = 0,50 \text{ M}; [I_2] = \frac{0,50 \text{ mol de } I_2}{1,0 \text{ L}} = 0,50 \text{ M}$$

Estableciendo el equilibrio:

	H ₂ (g)	+	I ₂ (g)	⇌	2 HI (g)
Concentraciones iniciales	0,50 M		0,50 M		0
Gastado	x		x		0
Formado	0		0		2x
En el equilibrio	0,50 M - x		0,50 M - x		2x

Hallamos el valor de x aplicando la expresión de la constante K_c:

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[I_2][H_2]} = \frac{(2x)^2}{(0,50 M - x) \cdot (0,50 M - x)} = 54,3 \Rightarrow \frac{2x}{(0,50 M - x)} = \sqrt{54,3}$$

$$x = \frac{0,50 \text{ mol L}^{-1} \cdot \sqrt{54,3}}{2 + \sqrt{54,3}} \approx 0,39 \text{ mol L}^{-1}$$

Por tanto, las concentraciones en el equilibrio son:

$$[H_2] \approx 1,1 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}; [I_2] \approx 1,1 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}; [HI] \approx 7,8 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$$

b) El valor de K_p a esa temperatura.

Aplicando la fórmula que relaciona K_p y K_c, donde Δn = 2 - (1 + 1) = 0:

$$K_p = K_c (R T)^{\Delta n} = K_c (R T)^0 = K_c = 54,3$$

11.- En un recipiente de 25 L se introducen 2 moles de hidrógeno, 1 mol de nitrógeno y 3,2 moles de amoníaco. Cuando se alcanza el equilibrio a 400 °C, el número de moles de amoníaco se ha reducido a 1,8.

Para la reacción: 3 H₂(g) + N₂(g) ⇌ 2 NH₃(g), calcula:

a) El número de moles de H₂ y de N₂ en el equilibrio;

Primero calculamos las concentraciones iniciales y la concentración en el equilibrio del amoníaco:

$$[H_2]_0 = \frac{n_{H_2}}{V} = \frac{2,0 \text{ mol}}{25 \text{ L}} = 0,080 \text{ mol L}^{-1}; [N_2]_0 = \frac{n_{N_2}}{V} = \frac{1,0 \text{ mol}}{25 \text{ L}} = 0,040 \text{ mol L}^{-1}$$

$$[NH_3]_0 = \frac{n_{NH_3}}{V} = \frac{3,2 \text{ mol}}{25 \text{ L}} = 0,128 \text{ mol L}^{-1}; [NH_3]_{eq} = \frac{n'_{NH_3}}{V} = \frac{1,8 \text{ mol}}{25 \text{ L}} = 0,072 \text{ mol L}^{-1}$$

El equilibrio se produce reaccionando hacia la izquierda:

	3 H ₂ (g)	+	N ₂ (g)	⇌	2 NH ₃ (g)
Concentración inicial	0,080 M		0,040 M		0,128 M
Formado	3x		x		0
Gastado	0		0		2x
En el equilibrio	0,080 M + 3x		0,040 M + x		0,128 M - 2x = 0,072 M
x = 0,028 M	0,164 M		0,068 M		0,072 M
moles ⇒ n = c V	4,1 mol		1,7 mol		1,8 mol

$$0,128 - 2x = 0,072; 0,128 - 0,072 = 2x; x = 0,028$$

Sustituyendo x en la antepenúltima fila, obtenemos la penúltima fila, que son las concentraciones en el equilibrio. Multiplicando estas últimas por el volumen, 25 L, obtenemos el número de moles de cada sustancia en el equilibrio.

b) Los valores de las constantes de equilibrio K_c y K_p a 400 °C.

La expresión de la constante de concentraciones es:

$$K_c = \frac{[NH_3]^2}{[H_2]^3[N_2]} = \frac{(0,072 \text{ mol L}^{-1})^2}{(0,164 \text{ mol L}^{-1})^3 \cdot 0,068 \text{ mol L}^{-1}} \approx 17 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2}$$

Aplicando la relación entre K_p y K_c, donde Δn = 2 - (3 + 1) = -2:

$$K_p = K_c (R T)^{\Delta n} = 17 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \cdot (0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 673 \text{ K})^{-2} \approx 5,6 \cdot 10^{-3} \text{ atm}^{-2}$$

12.- A 130 °C el hidrogenocarbonato de sodio, NaHCO₃(s), se descompone parcialmente según el equilibrio: 2 NaHCO₃(s) ⇌ Na₂CO₃(s) + CO₂(g) + H₂O(g), siendo K_p = 6,25 a 130 °C. Se introducen 100 g de NaHCO₃(s) en un recipiente cerrado de 2,0 L en el que previamente se ha hecho el vacío y se calienta a 130 °C. Calcula:

a) El valor de K_c y la presión total en el interior del recipiente cuando se alcance el equilibrio.

Aplicando la fórmula que relaciona K_p y K_c ($\Delta n = 1 + 1 = 2$):

$$K_c = K_p (R T)^{-\Delta n} = 6,25 \text{ atm}^2 \cdot (0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 403 \text{ K})^{-2} \approx 5,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2}.$$

Aplicando la expresión del equilibrio:

	2 NaHCO ₃ (s)	⇌	Na ₂ CO ₃ (s)	+	CO ₂ (g)	+	H ₂ O(g)
Presiones iniciales					0		0
Incremento de presión					p		p
En el equilibrio					p		p

Hallamos el valor de x aplicando la expresión de la constante:

$$K_p = [\text{CO}_2][\text{H}_2\text{O}] = p p = 6,25 \text{ atm}^2 \Rightarrow p = \sqrt{6,25 \text{ atm}^2} = 2,5 \text{ atm}.$$

$$p_T = 2 p = 2 \cdot 2,5 \text{ atm} = 5,0 \text{ atm}.$$

b) La cantidad, en gramos, de NaHCO₃(s) que quedará sin descomponer.

El hidrogenocarbonato de sodio que se ha descompuesto lo ha hecho en la proporción de 2 moles de NaHCO₃ por cada mol de CO₂ formado. Por tanto, se han descompuesto:

$$p V = n(\text{CO}_2) R T : n_{\text{NaHCO}_3} = 2 \cdot n(\text{CO}_2) = \frac{2 p V}{R T} = \frac{2 \cdot 2,5 \text{ atm} \cdot 2,0 \text{ L}}{0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 403 \text{ K}} \approx 0,30 \text{ mol}.$$

Así, quedarán sin descomponer:

$$m_f = m_0 - m_g \approx 100 \text{ g} - 0,30 \text{ mol} \cdot 84 \text{ g mol}^{-1} \approx 75 \text{ g}.$$

13.- En una vasija de 10 L mantenida a 270 °C y previamente evacuada se introducen 2,5 moles de pentacloruro de fósforo y se cierra herméticamente. La presión en el interior comienza entonces a elevarse debido a la disociación térmica del pentacloruro: $\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$. Cuando se alcanza el equilibrio, la presión es de 15,6 atm.

a) Calcula el número de moles de cada especie en el equilibrio.

Calculamos la concentración inicial del PCl₅:

$$[\text{PCl}_5]_0 = \frac{n}{V} = \frac{2,5 \text{ mol de PCl}_5}{10 \text{ L}} = 0,25 \text{ M}.$$

Aplicando la expresión del equilibrio:

	PCl ₅ (g)	⇌	PCl ₃ (g)	+	Cl ₂ (g)
Concentraciones iniciales	0,25 M		0		0
Gastado	x		0		0
Formado	0		x		x
En el equilibrio	$0,25 \text{ M} - x$		x		x

La concentración total de todas las sustancias que intervienen es:

$$c_T = (0,25 \text{ M} - x) + x + x = 0,25 \text{ M} + x = [\text{PCl}_5]_0 + x.$$

El valor de x se obtiene de aplicar la expresión de la presión total (ecuación de los gases ideales):

$$p_T V = n_T R T : p_T = c_T R T \Rightarrow 0,25 \text{ M} + x = \frac{p_T}{R T}$$

$$x = \frac{15,6 \text{ atm}}{0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 543 \text{ K}} - 0,25 \text{ mol L}^{-1} \approx 0,10 \text{ mol L}^{-1}.$$

Sustituyendo en la última fila, obtenemos las concentraciones en el equilibrio. Y multiplicando por el volumen del recipiente, se obtiene el número de moles de cada sustancia en el equilibrio:

	PCl ₅ (g)	⇌	PCl ₃ (g)	+	Cl ₂ (g)
Concentración en el equilibrio	0,15 M		0,10 M		0,10 M
$n_{\text{eq}} = c_{\text{eq}} V$	1,5 mol		1,0 mol		1,0 mol

b) Obtén los valores de K_c y K_p .

Aplicando la relación entre K_p y K_c , donde $\Delta n = (1 + 1) - 1 = 1$:

$$K_p = K_c (R T)^{\Delta n} = 0,067 \text{ mol L}^{-1} \cdot (0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 543 \text{ K})^1 \approx 3,0 \text{ atm}.$$

14.- El óxido de mercurio(2+) contenido en un recipiente cerrado se descompone a 380 °C según la reacción:

$2 \text{HgO (s)} \rightleftharpoons 2 \text{Hg (g)} + \text{O}_2 \text{(g)}$. Sabiendo que a esa temperatura el valor de K_p es 0,186, calcula:

a) Las presiones parciales de O_2 y de Hg en el equilibrio.

Representamos la ecuación de equilibrio en presiones:

	2 HgO (s)	\rightleftharpoons	2 Hg (g)	+	O_2 (g)
Presiones iniciales			0		0
Presión de moles formados			2 p		p
Presión en el equilibrio			2 p		p

Hallamos el valor de p aplicando la expresión de la constante de presiones:

$$K_p = p_{\text{Hg}}^2 p_{\text{O}_2} = (2p)^2 p = 4p^3 = 0,186 \text{ atm}^3 \Rightarrow p = \sqrt[3]{\frac{K_p}{4}} = \sqrt[3]{\frac{0,186 \text{ atm}^3}{4}} \approx 0,360 \text{ atm}.$$

	2 HgO (s)	\rightleftharpoons	2 Hg (g)	+	O_2 (g)
Presión en el equilibrio			0,720 atm		0,360 atm

b) La presión total en el equilibrio y el valor de K_c a esa temperatura.

La presión total se obtiene sumando las presiones parciales:

$$p_T = p_{\text{Hg}} + p_{\text{O}_2} \approx 0,720 \text{ atm} + 0,360 \text{ atm} = 1,080 \text{ atm}.$$

Aplicando la relación entre K_p y K_c , donde $\Delta n = 2 + 1 = 3$:

$$K_c = K_p (RT)^{-\Delta n} = 0,186 \text{ atm}^3 \cdot (0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 653 \text{ K})^{-3} \approx 1,21 \cdot 10^{-6} \text{ mol}^3 \text{ L}^{-3}.$$

15.- El N_2O_4 se descompone a 45 °C según: $\text{N}_2\text{O}_4 \text{(g)} \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2 \text{(g)}$. En un recipiente de 1,00 L de capacidad se introduce 0,100 mol de N_2O_4 a dicha temperatura. Al alcanzar el equilibrio, la presión total es de 3,18 atmósferas. Calcula:

a) El grado de disociación.

Calculamos la concentración inicial del N_2O_4 :

$$[\text{N}_2\text{O}_4]_0 = \frac{n}{V} = \frac{0,100 \text{ mol de N}_2\text{O}_4}{1,00 \text{ L}} = 0,100 \text{ M}.$$

Aplicando la expresión del equilibrio:

	N_2O_4 (g)	\rightleftharpoons	2 NO_2 (g)
Concentraciones iniciales	0,100 M		0
Gastado	x		0
Formado	0		2 x
En el equilibrio	0,100 M - x		2 x

La concentración total de todas las sustancias que intervienen es:

$$c_T = (0,100 \text{ M} - x) + 2x = 0,100 \text{ M} + x = [\text{N}_2\text{O}_4]_0 + x.$$

El valor de x se obtiene de aplicar la expresión de la presión total (ecuación de los gases ideales):

$$p_T V = n_T RT; p_T = c_T RT \Rightarrow 0,100 \text{ M} + x = \frac{p_T}{RT}$$

$$x = \frac{3,18 \text{ atm}}{0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 318 \text{ K}} - 0,100 \text{ mol L}^{-1} \approx 0,022 \text{ mol L}^{-1}.$$

Las concentraciones de las especies en el equilibrio son:

	N_2O_4 (g)	\rightleftharpoons	2 NO_2 (g)
En el equilibrio	0,078 M		0,044 M

El grado de disociación se calcula teniendo en cuenta que:

$$x = c \alpha \Rightarrow \alpha = x / c \approx 0,022 \text{ M} / 0,100 \text{ M} = 0,22 \rightarrow 22 \%$$

b) El valor de K_c .

La expresión de la constante de concentraciones es:

$$K_c = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} \approx \frac{(0,044 \text{ mol L}^{-1})^2}{(0,078 \text{ mol L}^{-1})} \approx 0,025 \text{ mol L}^{-1}.$$

c) La presión parcial ejercida por cada componente.

Las presiones parciales se obtienen aplicando la ecuación de los gases ideales:

$$p_{N_2O_4} = c_{N_2O_4} R T \approx 0,078 \text{ mol L}^{-1} \cdot 0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{K}^{-1} \cdot 318 \text{ K} \approx 2,0 \text{ atm}$$

$$p_{NO_2} = c_{NO_2} R T \approx 0,044 \text{ mol L}^{-1} \cdot 0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{K}^{-1} \cdot 318 \text{ K} \approx 1,1 \text{ atm.}$$

d) La presión total si junto con los 0,100 mol de N₂O₄ introducimos 0,010 mol de NO₂.

Aplicando la nueva expresión del equilibrio:

	N ₂ O ₄ (g)	⇌	2 NO ₂ (g)
Concentraciones iniciales	0,100 M		0,010 M
Gastado	x		0
Formado	0		2 x
En el equilibrio	0,100 M - x		0,010 M + 2 x

Hallamos x aplicando la ley de acción de masas:

$$K_c = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]} = \frac{(0,010 \text{ M} - 2x)^2}{(0,100 \text{ M} - x)} \approx 0,025 \text{ mol L}^{-1} \Rightarrow 4x^2 - 6,5 \cdot 10^{-2} x - 2,4 \cdot 10^{-3} \approx 0$$

$$x_{(+)} \approx 0,010 \text{ mol L}^{-1}; x_{(-)} \approx -0,034 \text{ mol L}^{-1}. \text{ Tomamos solo la solución positiva.}$$

La presión total se obtiene aplicando la ecuación de los gases ideales:

$$p'_T = c'_T R T \approx 0,13 \text{ mol L}^{-1} \cdot 0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{K}^{-1} \cdot 318 \text{ K} \approx 3,4 \text{ atm.}$$

16.- En un recipiente de 250 mL se introducen 0,45 g de N₂O₄ (g) y se calienta hasta 40 °C, disociándose en un 42 %. Calcula:

a) La constante K_c del equilibrio: N₂O₄ (g) ⇌ 2 NO₂ (g).

Primero calculamos la concentración inicial del tetraóxido de dinitrógeno:

$$[N_2O_4]_0 = \frac{n_{N_2O_4}}{V} = \frac{0,45 \text{ g} \cdot \frac{1 \text{ mol de } N_2O_4}{92 \text{ g de } N_2O_4}}{250 \text{ mL} \cdot \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}}} \approx 0,020 \text{ mol L}^{-1}.$$

Aplicando el equilibrio (teniendo en cuenta que lo disociado, c α, es lo gastado), x:

$$x = c \alpha \approx 0,020 \text{ M} \cdot 42 \% = 0,0084 \text{ M.}$$

	N ₂ O ₄ (g)	⇌	2 NO ₂ (g)
Concentraciones iniciales	0,020 M		0
Gastado	x ≈ 0,008 M		0
Formado	0		2 x ≈ 0,017 M
En el equilibrio	0,012 M		0,017 M

La expresión de la constante de concentraciones es:

$$K_c = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]} \approx \frac{(0,017 \text{ mol L}^{-1})^2}{(0,012 \text{ mol L}^{-1})} \approx 0,024 \text{ mol L}^{-1}.$$

b) La composición de la mezcla si se reduce el volumen del recipiente a la mitad sin variar la temperatura.

Al reducir el volumen a la mitad, las concentraciones de todas las sustancias presentes se duplican, por lo que:

	N ₂ O ₄ (g)	⇌	2 NO ₂ (g)
Concentraciones iniciales	0,024 M		0,034 M
Gastado	0		2 x
Formado	x		0
En el equilibrio	0,024 M + x		0,034 M - 2 x

Hallamos el valor de x utilizando la ley de acción de masas:

$$K_c = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]} = \frac{(0,034 \text{ M} - 2x)^2}{(0,024 \text{ M} + x)} \approx 0,024 \Rightarrow 4x^2 - 0,16 x - 5,8 \cdot 10^{-4} \approx 0$$

$$x_{(-)} \approx 0,036 \text{ mol L}^{-1}; x_{(+)} \approx 0,0040 \text{ mol L}^{-1}.$$

Desechamos 0,036 porque no se puede disociar más cantidad que la que hay inicialmente.

Por tanto, las concentraciones en el nuevo equilibrio son:

	$\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$	\rightleftharpoons	$2 \text{NO}_2(\text{g})$
Concentraciones en el equilibrio	0,028 M		0,026 M
Moles en el equilibrio	$3,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$		$3,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

Sentido de la reacción

1717.- A 425 °C la K_c del equilibrio: $\text{I}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{HI}(\text{g})$ vale 54,8.

a) Indica en qué sentido se desplazará la reacción si en un recipiente de 10,00 L se introducen 12,69 g de I_2 , 1,01 g de H_2 y 25,58 g de HI, y se calientan a 425 °C.

Lo primero que tenemos que hacer es calcular las concentraciones presentes:

$$[\text{I}_2] = \frac{n}{V} = \frac{12,69 \text{ g de I}_2 \cdot \frac{1 \text{ mol de I}_2}{253,8 \text{ g de I}_2}}{10,00 \text{ L}} = 5,000 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{H}_2] = \frac{1,01 \text{ g de H}_2}{2,02 \text{ g mol}^{-1} \text{ de H}_2} = 5,000 \cdot 10^{-2} \text{ M}; [\text{HI}] = \frac{25,58 \text{ g de HI}}{127,9 \text{ g mol}^{-1} \text{ de HI}} = 2,000 \cdot 10^{-2} \text{ M}.$$

Calculamos el valor del cociente de reacción y lo comparamos con la constante:

$$Q = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{I}_2][\text{H}_2]} = \frac{(2,000 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1})^2}{(5,000 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}) \cdot (5,000 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1})} = 1,6 < K_c.$$

Como el cociente es menor que la constante de equilibrio, el sistema evoluciona hacia la formación del producto.

b) Calcula las concentraciones de I_2 , H_2 y HI cuando se alcance el equilibrio.

Estableciendo el equilibrio:

	$\text{I}_2(\text{g})$	+	$\text{H}_2(\text{g})$	\rightleftharpoons	$2 \text{HI}(\text{g})$
Concentraciones iniciales	$5,000 \cdot 10^{-3} \text{ M}$		$5,000 \cdot 10^{-2} \text{ M}$		$2,000 \cdot 10^{-2} \text{ M}$
Gastado	x		x		0
Formado	0		0		$2x$
En el equilibrio	$5,000 \cdot 10^{-3} \text{ M} - x$		$5,000 \cdot 10^{-2} \text{ M} - x$		$2,000 \cdot 10^{-2} \text{ M} + 2x$

Hallamos el valor de x aplicando la expresión de la constante:

$$K_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{I}_2][\text{H}_2]} = \frac{(2,000 \cdot 10^{-2} \text{ M} + 2x)^2}{(5,000 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} - x) \cdot (5,000 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} - x)} = 54,8$$

$$50,8x^2 - 3,014 \text{ mol L}^{-1}x + 1,317 \cdot 10^{-2} \text{ mol}^2 \text{L}^{-2} = 0 \Rightarrow \begin{cases} x_{(+)} \approx 5,625 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \\ x_{(-)} \approx 4,654 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \end{cases}$$

Tomamos como válida la solución $x_{(-)}$, ya que la otra daría lugar a concentraciones negativas. Por tanto, las concentraciones en el equilibrio son:

$$[\text{I}_2] \approx 3,46 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}; [\text{H}_2] \approx 4,535 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}; [\text{HI}] \approx 2,931 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}.$$

c) Calcula el valor de K_p .

Aplicando la fórmula que relaciona K_p y K_c , donde $\Delta n = 2 - (1 + 1) = 0$:

$$K_p = K_c (R T)^{\Delta n} = K_c (R T)^0 = K_c = 54,8.$$

18.- En un recipiente que tiene una capacidad de 4,0 L, se introducen 5,0 moles de $\text{COBr}_2(\text{g})$ y se calienta hasta una temperatura de 350 K. Si la constante de disociación del $\text{COBr}_2(\text{g})$ para dar $\text{CO}(\text{g})$ y $\text{Br}_2(\text{g})$ es $K_c = 0,190$, determina:

a) El grado de disociación y la concentración de las especies en equilibrio.

Calculamos la concentración inicial del COBr_2 :

$$[\text{COBr}_2]_0 = \frac{n}{V} = \frac{5,0 \text{ mol de COBr}_2}{4,0 \text{ L}} = 1,25 \text{ M}.$$

Aplicando la expresión del equilibrio (teniendo en cuenta que $x = c \alpha$):

	COBr ₂ (g)	⇌	CO (g)	+	Br ₂ (g)
Concentraciones iniciales	$c = 1,25 \text{ M}$		0		0
Gastado	$x = c \alpha$		0		0
Formado	0		$x = c \alpha$		$x = c \alpha$
En el equilibrio	$c - c \alpha$		$c \alpha$		$c \alpha$

La expresión de la constante de concentraciones será, aplicando los valores obtenidos:

$$K_c = \frac{[\text{CO}][\text{Br}_2]}{[\text{COBr}_2]} = \frac{c \alpha c \alpha}{c - c \alpha} = \frac{c \alpha^2}{1 - \alpha} \Rightarrow K_c (1 - \alpha) = c \alpha^2 \Rightarrow c \alpha^2 - K_c \alpha - K_c = 0$$

$$\alpha_{(+)} = \frac{-0,190 - \sqrt{(0,190)^2 + 4 \cdot 0,190 \cdot 1,25}}{2 \cdot 1,25} \approx 0,32 \quad \text{y} \quad 32 \%$$

Las concentraciones de las especies en el equilibrio son:

	COBr ₂ (g)	⇌	CO (g)	+	Br ₂ (g)
En el equilibrio	0,85 mol L ⁻¹		0,40 mol L ⁻¹		0,40 mol L ⁻¹

b) A continuación, a la misma temperatura, se añaden 4,0 moles de CO al sistema. Determina la nueva concentración de todas las especies una vez alcanzado el equilibrio.

Aplicamos las nuevas condiciones: los 4,0 moles de CO añadidos suponen una concentración añadida de 1,0 mol L⁻¹, ya que el volumen es 4,0 L:

	COBr ₂ (g)	⇌	CO (g)	+	Br ₂ (g)
Concentraciones iniciales	0,85 M		1,40 M		0,40 M
Gastado	0		x'		x'
Formado	x'		0		0
En el equilibrio	$0,85 \text{ M} + x'$		$1,40 \text{ M} - x'$		$0,40 \text{ M} - x'$

La expresión de la constante de concentraciones será, aplicando los valores obtenidos:

$$K_c = \frac{[\text{CO}][\text{Br}_2]}{[\text{COBr}_2]} = \frac{(1,40 - x')(0,40 - x')}{0,85 + x'} = 0,190 \Rightarrow x'^2 - 1,99 x' - 0,40 = 0$$

$x'_{(+)} \approx 1,76 \text{ M}$; $x'_{(-)} \approx 0,23 \text{ M}$. Tomamos $x'_{(-)}$ por dar $x'_{(+)}$ concentraciones negativas.

Las concentraciones en el nuevo equilibrio serán:

	COBr ₂ (g)	⇌	CO (g)	+	Br ₂ (g)
En el equilibrio	1,08 mol L ⁻¹		1,17 mol L ⁻¹		0,17 mol L ⁻¹

Factores que modifican el equilibrio

19.- El tricloruro de fósforo reacciona con cloro para dar pentacloruro de fósforo, según la siguiente reacción:

PCl₃ (g) + Cl₂ (g) ⇌ PCl₅ (g); $\Delta H^0 = -88 \text{ kJ mol}^{-1}$. Una vez alcanzado el equilibrio químico, explica cómo se modificará el mismo si:

a) se aumenta la temperatura; b) se disminuye la presión total; c) se añade gas cloro; d) se introduce un catalizador adecuado.

a) Como la reacción directa es exotérmica y un aumento de temperatura favorece el proceso endotérmico (Le Chatelier), la reacción se desplazará hacia la formación de los reactivos.

b) Como el número de moles estequiométricos gaseosos del producto es inferior al de los reactivos, una disminución de la presión haría que la reacción tendiese a eliminar dicha disminución (Le Chatelier), por lo que el equilibrio se desplazaría hacia la formación de los reactivos (hacia la izquierda).

c) Al añadir cloro (un reactivo) su concentración aumentaría, por lo que el denominador del cociente de reacción sería mayor y haría que este fuese menor que la constante de equilibrio. Para restablecer el equilibrio se tendría que aumentar el numerador (la concentración del producto), mientras que habría que disminuir el denominador (el producto de las concentraciones de los reactivos), lo que solo se

puede conseguir si el equilibrio se desplaza hacia la formación del producto. También se podría contestar aplicando Le Chatelier.

d) La adición de un catalizador aumenta la velocidad a la que tienen lugar tanto el proceso directo como el inverso, pero en la misma proporción, por lo que no varía el estado general. El equilibrio se mantiene sin variar la constante, aunque el proceso dinámico sea más rápido.

20.- Para la reacción: $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2(\text{g})$ la constante es $K_c = 4,66 \cdot 10^{-3}$ a 22°C , y $\Delta H = +57,2 \text{ kJ}$. ¿Cómo afectarán los siguientes cambios al equilibrio?

a) Subir la presión.

Como el número de moles estequiométricos gaseosos del reactivo, 2, es inferior al del producto, 1, un aumento de la presión haría que la reacción tendiese a eliminar dicho aumento (Le Chatelier), por lo que el equilibrio se desplazaría hacia la formación del reactivo (hacia la izquierda), donde hay un menor número de moles gaseosos.

b) Bajar la temperatura a 0°C .

Como la reacción directa es endotérmica y una disminución de temperatura favorece el proceso exotérmico (Le Chatelier), la reacción se desplazará hacia la formación del reactivo.

c) Extraer gas NO_2 de la mezcla en equilibrio.

Al extraer dióxido de nitrógeno (producto) su concentración disminuiría, por lo que el numerador del cociente de reacción sería menor y haría que este fuese menor que la constante de equilibrio. Para restablecer el equilibrio se tendría que aumentar el numerador (la concentración del producto), mientras que habría que disminuir el denominador (la concentración del reactivo), lo que solo se puede conseguir si el equilibrio se desplaza hacia la formación del producto. También se podría contestar aplicando Le Chatelier.

d) Calcula la constante de equilibrio K_p a 22°C .

Aplicando la fórmula que relaciona K_p y K_c , donde $\Delta n = 2 - 1 = 1$:

$$K_p = K_c (R T)^{\Delta n} = 4,66 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \cdot (0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 295 \text{ K})^1 \approx 0,113 \text{ atm.}$$

21.- Dado el sistema en equilibrio: $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$, $\Delta H^\circ = -92,6 \text{ kJ}$, justifica razonadamente el sentido del desplazamiento del sistema al realizar cada una de las siguientes variaciones:

a) Retirar NH_3 de la mezcla a temperatura y volumen constantes.

Por el Principio de Le Chatelier, el equilibrio tiende a reponer la pérdida de NH_3 , por lo que se desplaza hacia la formación del producto, es decir, hacia la derecha.

b) Aumentar la presión del sistema disminuyendo el volumen del recipiente.

Por el Principio de Le Chatelier, el equilibrio tiende a disminuir el exceso de presión, algo que solo puede hacer si se desplaza hacia donde hay menos moles estequiométricos de sustancias gaseosas, por lo que se desplaza hacia la formación del producto, es decir, hacia la derecha.

c) Calentar la mezcla a volumen constante.

Por el Principio de Le Chatelier, el equilibrio tiende a disminuir el exceso de temperatura eliminando calor, por lo que se favorece el proceso endotérmico, que es el inverso. Por lo tanto, la reacción se desplaza hacia la formación de reactivos, es decir, hacia la izquierda.

d) Añadir cierta cantidad de helio a temperatura y volumen constantes.

Al añadir helio, y por haber más moles de sustancias gaseosas, la presión total aumenta, pero las presiones parciales no varían ni tampoco las concentraciones, por lo que, por el principio de Le Chatelier, el equilibrio no se desplazará en ningún sentido.

e) Poner la mezcla en contacto con catalizadores a temperatura y volumen constantes.

Los catalizadores aumentan la velocidad de reacción, pero tanto de la directa como de la inversa, de forma que no influyen en el equilibrio. Con un catalizador, la reacción llegará más rápidamente al estado de equilibrio.

22.- Se establece el siguiente equilibrio en un recipiente cerrado:
 $2 \text{Cl}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons 4 \text{HCl}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}); \Delta H = 113 \text{ kJ}.$

Razona cómo afectaría a la concentración de O_2 :

a) la adición de Cl_2 ;

Al adicionar cloro aumentamos el denominador en la expresión del cociente de reacción. Como el equilibrio se produce cuando dicho cociente es igual a la constante de equilibrio, el sistema debe evolucionar aumentando el numerador y disminuyendo el denominador, por lo que evoluciona hacia la formación de los productos, es decir, hacia la derecha. Por tanto, aumentará la concentración de oxígeno. También se podría deducir aplicando el principio de Le Chatelier.

b) el aumento del volumen del recipiente;

Como el número de moles estequiométricos gaseosos es menor en los reactivos que en los productos, al aumentar el volumen, que disminuye el valor de las concentraciones, el equilibrio evoluciona en sentido contrario (Le Chatelier) intentando aumentar la concentración total, lo que se consigue desplazándose en el sentido de formar más productos. Por tanto, aumentará la concentración de oxígeno.

c) el aumento de la temperatura;

Aumentar la temperatura favorece el proceso endotérmico, que en este caso es el proceso directo, por lo que aumentará la concentración de oxígeno.

d) la utilización de un catalizador.

La presencia de un catalizador reduce las energías de activación, tanto de la reacción directa como la de la reacción inversa, y además en la misma proporción, por lo que la constante de equilibrio no varía. La reacción es más rápida, se llega antes al equilibrio, pero no cambia la relación entre las concentraciones de reactivos y productos, por lo que la concentración de oxígeno no cambia.

23.- Dado el equilibrio: $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{C}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}); \Delta H > 0$, señala, razonadamente, cuál de las siguientes medidas produce un aumento de la concentración de monóxido de carbono.

a) Elevar la temperatura.

b) Retirar vapor de agua de la mezcla en el equilibrio.

c) Introducir H_2 en la mezcla en equilibrio.

La solución correcta es elevar la temperatura.

a) Al ser la reacción endotérmica, un aumento de temperatura favorece que tenga lugar la reacción. El sistema evoluciona hacia la formación de productos, eliminando así el calor comunicado.

b) Retirar vapor de agua es eliminar un reactivo, por lo que la reacción evolucionará hacia la formación de reactivos, es decir, hacia la izquierda, para compensar ese efecto.

c) Introducir hidrógeno en la mezcla es aumentar la concentración de un producto, por lo que la reacción evolucionará hacia la formación de reactivos para hacer desaparecer el exceso.

24.- Se estudia el siguiente equilibrio: $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2(\text{g})$, cuya K_p a 298 K es 0,15.

a) ¿En qué sentido evolucionará, hasta alcanzar el equilibrio, una mezcla de ambos gases cuya presión parcial sea la misma e igual a 1 atm?

La expresión del cociente de reacción (de presiones) es:

$$Q_p = \frac{p_{\text{NO}_2}^2}{p_{\text{N}_2\text{O}_4}} = \frac{(1 \text{ atm})^2}{1 \text{ atm}} = 1 \text{ atm}.$$

Como es mayor que el valor de la constante de presiones, el numerador debe tender a disminuir, mientras que el denominador debe tender a aumentar; ambas cosas suceden si el equilibrio se desplaza hacia la formación del reactivo, es decir, hacia la izquierda.

b) Si una vez alcanzado el equilibrio se comprime la mezcla, ¿qué le ocurrirá a la cantidad de NO₂? ¿Cómo será la descomposición de N₂O₄, exotérmica o endotérmica, si un aumento de temperatura provoca un aumento de la concentración de NO₂?

Al comprimir la mezcla, aumentamos la presión, por lo que el sistema (ley de Le Chatelier) evolucionará intentando disminuir el efecto de aumento de presión, lo que conseguirá desplazándose hacia la formación del reactivo (hacia la izquierda) al haber menos moles estequiométricos gaseosos en el lado de los reactivos que en el de los productos.

Al desplazarse la reacción hacia la formación de productos (aumento de NO₂), indica que el proceso es endotérmico, puesto que evoluciona intentando eliminar calor (energía térmica) del entorno, que es lo que se produce cuando elevamos la temperatura (ley de Le Chatelier).

25.- A partir de la composición de mezclas gaseosas de I₂ y H₂ a diferentes temperaturas se han obtenido los siguientes valores de K_p para la reacción: H₂(g) + I₂(g) ⇌ 2 HI(g).

T (°C)	340	360	380	400	420	440	460	480
K _p	70,8	66,0	61,9	57,7	53,7	50,5	46,8	43,8

a) Calcula K_c a 400 °C.

Aplicando la fórmula que relaciona K_p y K_c, en la que Δn = 2 - (1 + 1) = 0:

$$K_c = K_p (R T)^{-\Delta n} = 57,7 \cdot (0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 673 \text{ K})^0 = 57,7.$$

b) Justifica por qué esta reacción es exotérmica.

Como la constante disminuye a medida que aumenta la temperatura, podemos afirmar que, cuando sube la temperatura, la reacción se desplaza hacia la formación de reactivos, es decir, hacia la izquierda, por lo que, aplicando la Ley de Le Chatelier, también implica que se absorberá el exceso de calor presente, lo que solo es posible si la reacción es exotérmica.

c) ¿Variará K_p si se altera la concentración de H₂? Razona la respuesta.

K_p no puede variar porque varíe la concentración de H₂, ya que las constantes solo pueden variar por efecto de cambio de temperatura.

26.- En ciertas condiciones, 50 g de etanol reaccionan con 100 g de ácido etanoico, con lo que se forman 52,8 g de acetato de etilo y agua, todos ellos líquidos, mediante una reacción ligeramente endotérmica. Pedimos que, razonadamente:

a) Calcule la constante del equilibrio de esterificación citado.



Calculamos las concentraciones de las sustancias:

$$[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]_{\text{ii}} = \frac{n}{V} = \frac{50 \text{ g} \cdot \frac{1 \text{ mol etanol}}{46 \text{ g etanol}}}{V} \approx \frac{1,09}{V} \text{ M}; [\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{ii}} = \frac{100 \text{ g} \cdot \frac{1 \text{ mol etanoico}}{60 \text{ g etanoico}}}{V} \approx \frac{1,67}{V} \text{ M}$$

$$[\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3]_{\text{eq}} = \frac{52,8 \text{ g} \cdot \frac{1 \text{ mol etanoato de etilo}}{88 \text{ g etanoato de etilo}}}{V} \approx \frac{0,6}{V} \text{ M.}$$

Aplicando la expresión del equilibrio:

Sin unidades	EtOH (ℓ)	+	HAc (ℓ)	⇌	EtAc (ℓ)	+	H ₂ O (ℓ)
Conc. iniciales	1,09 / V		1,67 / V		0		0
Gastado	x		x		0		0
Formado	0		0		x		x
En el equilibrio	1,09 / V - x		1,67 / V - x		x = 0,60 / V		x
En el equilibrio	0,49 / V		1,07 / V		0,60 / V		0,60 / V

La constante se obtiene con los datos de la tabla, aplicando la ley de acción de masas:

$$K_c = \frac{[\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}][\text{CH}_3\text{COOH}]} \approx \frac{\frac{0,60}{V} \cdot \frac{0,60}{V}}{\frac{0,49}{V} \cdot \frac{1,07}{V}} \approx 0,69.$$

b) Indiques si la reacción de obtención del éster se beneficiaría a alta o baja presión y temperatura.

Por transcurrir en medio líquido, el efecto de la variación de presión sobre el sistema sería despreciable. En un sentido absoluto, se favorece, aunque mínimamente, la formación de las sustancias más densas, ya que ocuparían menos.

La formación del éster es la reacción directa, y como es ligeramente endotérmica y un aumento de temperatura favorece los procesos endotérmicos (Le Chatelier), obtendremos más éster si la temperatura aumenta. Además, a temperatura más alta, la reacción tiene lugar más rápidamente.

27.- Considera el equilibrio: $2 \text{NOBr (g)} \rightleftharpoons 2 \text{NO (g)} + \text{Br}_2 \text{(g)}$. Razona cómo variará el número de moles de Br_2 en el recipiente si se efectúan las modificaciones siguientes:

a) Se añade NOBr.

Partiendo del valor de la constante y el cociente de reacción:

$$Q = \frac{[\text{NO}]^2[\text{Br}_2]}{[\text{NOBr}]^2} ; K_c = \frac{[\text{NO}]_{\text{eq}}^2[\text{Br}_2]_{\text{eq}}}{[\text{NOBr}]_{\text{eq}}^2}$$

Como se añade un reactivo, el denominador del cociente de reacción se hace mayor, por lo que el valor de Q con respecto a K_c es menor. Para poder restablecer el equilibrio, el sistema tiene que aumentar el numerador de Q al mismo tiempo que disminuye el valor del denominador, por lo que la reacción se desplaza hacia la formación de productos, hacia la derecha. Se podría haber llegado a la misma conclusión utilizando el principio de Le Chatelier. Por tanto, aumenta la cantidad de Br_2 .

b) Se aumenta el volumen del recipiente.

La concentración de todas las especies disminuye al no cambiar el número de moles pero sí el volumen. Por haber más moles estequiométricos gaseosos en el lado de los productos, el sistema se desplaza en ese sentido para compensar la disminución de las concentraciones. Por tanto, aumenta la cantidad de Br_2 .

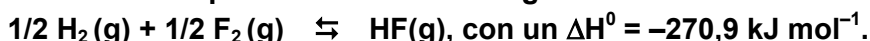
c) Se añade NO.

Sería el efecto contrario al del primer apartado, por lo que la cantidad de Br_2 disminuiría.

d) Se pone un catalizador.

Aumenta la velocidad tanto de la reacción directa como de la inversa sin que varíe el equilibrio. Por tanto, no influye en la cantidad de Br_2 presente en el equilibrio.

28.- En un recipiente cerrado tiene lugar la reacción:



Justifica qué le ocurrirá al equilibrio si se efectúan las modificaciones siguientes:

a) Se añade un mol de F_2 permaneciendo constantes la temperatura y el volumen del recipiente.

Partiendo del valor de la constante y el cociente de reacción:

$$Q = \frac{[\text{HF}]}{[\text{H}_2]^{1/2}[\text{F}_2]^{1/2}} ; K_c = \frac{[\text{HF}]_{\text{eq}}}{[\text{H}_2]_{\text{eq}}^{1/2}[\text{F}_2]_{\text{eq}}^{1/2}}$$

Como se añade una cantidad extra de un reactivo, el denominador del cociente de reacción se hace mayor, por lo que el valor de Q con respecto a K_c es menor. Para poder restablecer el equilibrio, el sistema tiene que aumentar el numerador de Q al mismo tiempo que disminuye el valor del denominador, por lo que la reacción se desplaza hacia la formación de productos (hacia la derecha). Se podría haber llegado a la misma conclusión utilizando el principio de Le Chatelier.

b) Se disminuye el volumen del recipiente.

La concentración de todas las especies aumenta al no cambiar el número de moles pero sí el volumen. Por haber los mismos moles estequiométricos gaseosos en ambos lados del equilibrio, el sistema no evoluciona y permanece en equilibrio.

c) Se introduce un mol de helio sin variar la temperatura ni el volumen del recipiente.

La adición de helio no varía ni la concentración ni la presión de las sustancias que intervienen en el equilibrio, por lo que no se experimenta variación alguna.

d) Se eleva la temperatura, manteniendo la presión constante.

Una primera consideración es que aumenta la velocidad tanto de la reacción directa como de la inversa. Por otro lado, al estar a mayor temperatura, el sistema evoluciona intentando eliminar el exceso de energía térmica presente, por lo que se desplazará siguiendo el proceso endotérmico que es la reacción inversa, ya que la variación de entalpía del equilibrio dado es negativa. Aumenta la concentración de los reactivos. Al cambiar la temperatura, cambia la constante de equilibrio.

29.- Para la reacción: $\text{Sb}_2\text{O}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Sb}_2\text{O}_3(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$, se cumple que $\Delta H > 0$. Explica qué le sucede al equilibrio si:

a) disminuye la presión a temperatura constante;

Si se disminuye la presión a temperatura constante, el sistema evoluciona intentando eliminar ese efecto, lo que consigue desplazándose hacia el lado que tiene mayor número de moles estequiométricos gaseosos, que es la formación de los productos (hacia la derecha).

b) se añade Sb_2O_3 a volumen y temperatura constantes.

Al aumentar la concentración de uno de los productos, la reacción tiende a eliminar el exceso añadido, por lo que la reacción se desplaza hacia la formación de reactivos (hacia la izquierda). No cambia el valor de la constante, sino que el aumento de uno de los factores del numerador conlleva la reducción de los factores del numerador y el aumento de los del denominador, para que se siga cumpliendo el valor de la constante.

Explica qué le sucede a la constante de equilibrio si:

c) se añade un catalizador a presión y temperatura constantes;

La presencia de un catalizador no influye nunca en el estado de equilibrio, ya que lo único que varía es la velocidad a la que transcurren tanto la reacción directa como la inversa. Por lo tanto, no varía el valor de las constantes de concentraciones y de presiones.

d) aumenta la temperatura.

Al aumentar la temperatura en un sistema, este tiende a eliminar ese exceso de energía térmica favoreciendo el proceso endotérmico. La reacción, tal y como está planteada, es un proceso endotérmico ($\Delta H > 0$). Por lo tanto, el equilibrio se desplaza hacia la formación de productos (hacia la derecha), por lo que la constante aumenta. La misma conclusión se puede obtener aplicando el principio de Le Chatelier.

30.- Dado el equilibrio: $\text{C}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$, justifica si son verdaderas o falsas las siguientes afirmaciones:

a) La expresión de la constante de equilibrio K_p es:

$$K_p = \frac{p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}}$$

Falsa. La presión parcial del carbono no debe aparecer, puesto que es un sólido.

$$K_p = \frac{p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}}$$

b) Al añadir más carbono, el equilibrio se desplaza hacia la derecha.

Falsa. El añadir carbono no modifica el equilibrio, puesto que no aparece en la expresión de la constante. La concentración de un sólido no varía (es su densidad).

c) En esta reacción, el agua actúa como oxidante.

Verdadera. El agua aporta el oxígeno necesario para que el carbono (número de oxidación 0) pase a ser monóxido de carbono (donde el C tiene número de oxidación +2).

d) El equilibrio se desplaza hacia la izquierda cuando aumenta la presión total del sistema.

Verdadera. Al haber más moles estequiométricos gaseosos en los productos, el equilibrio varía para intentar disminuir el exceso de presión, lo que desplaza el equilibrio hacia la formación de reactivos (ley de Le Chatelier).

31.- Dado el equilibrio: $C(s) + CO_2(g) \rightleftharpoons 2 CO(g)$; $\Delta H^0 = 119,8 \text{ kJ}$, contesta razonadamente cómo modificar dicho equilibrio:

a) Disminuyendo la cantidad de carbón.

Disminuir la cantidad de carbón no influye en el equilibrio ya que, al ser una sustancia sólida, su densidad (concentración) es constante, por lo que no aparece explícitamente en la expresión de la constante y no hay forma de modificar, de esa manera, el estado de equilibrio.

b) Aumentando la cantidad de dióxido de carbono.

Al añadir un reactivo su concentración aumenta, por lo que el denominador del cociente de reacción sería mayor y haría que este fuese menor que la constante de equilibrio. Para restablecer el equilibrio se tendría que aumentar el numerador (la concentración del producto), mientras que habría que disminuir el denominador (la concentración del reactivo gaseoso), lo que solo se puede conseguir si el equilibrio se desplaza hacia la formación del producto (hacia la derecha). También se podría contestar aplicando Le Chatelier.

c) Disminuyendo la temperatura.

La disminución de temperatura favorece (Le Chatelier) que la reacción se desplace en el sentido exotérmico, que es hacia los reactivos (hacia la izquierda).

d) Aumentando la presión.

Como el número de moles estequiométricos gaseosos de los productos es superior al de los reactivos, un aumento de la presión haría que la reacción tendiese a eliminar dicho aumento (Le Chatelier), por lo que el equilibrio se desplazaría hacia la formación de los reactivos (hacia la izquierda).

32.- El dióxido de nitrógeno es uno de los gases que contribuyen a la formación de la lluvia ácida, obteniéndose a partir del proceso: $2 NO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2 NO_2(g)$; $\Delta H < 0$. Explica, razonadamente, tres formas distintas de actuar sobre dicho equilibrio que reduzcan la formación del dióxido de nitrógeno.

El equilibrio se puede modificar, desplazándolo hacia la izquierda:

- Añadiendo mayor cantidad o aumentando la concentración del producto (NO_2). No es muy útil este procedimiento, ya que precisamente queremos disminuir su presencia.
- Eliminando cantidades significativas de algún reactivo (NO o/y O_2).
- Aumentando la temperatura, ya que favorecemos el proceso endotérmico.
- Disminuyendo la presión, ya que el sistema evoluciona hacia el lado donde más moles estequiométricos gaseosos hay.
- Aumentando si es posible el volumen del recipiente, por lo mismo del anterior.

33.- Dada la reacción endotérmica para la obtención de hidrógeno: $CH_4(g) \rightleftharpoons C(s) + 2 H_2(g)$:

a) Escribe la expresión de la constante de equilibrio K_p .

Teniendo en cuenta que el carbono es sólido y no ejerce presión, la constante es:

$$K_p = \frac{P_{H_2}^2}{P_{CH_4}}$$

b) Justifica cómo afecta un aumento de presión al valor de K_p .

La constante de presiones es constante y solo depende de la temperatura, por lo que un aumento de presión hará que el equilibrio se desplace hacia la formación de reactivos, pero manteniendo el valor de la constante.

c) Justifica cómo afecta una disminución de volumen a la cantidad de H_2 obtenida.

Como una disminución de volumen conlleva un aumento de la presión, el efecto será el mismo del apartado anterior, por lo que disminuirá la concentración (y por tanto la cantidad) de hidrógeno obtenido.

d) Justifica cómo afecta un aumento de temperatura a la cantidad de H₂ obtenida.

Un aumento de temperatura provoca una mayor presencia de energía térmica y la reacción tiende a transcurrir hacia el lado que absorbe dicho exceso, por lo que evoluciona hacia la formación de productos, que es el proceso endotérmico (hacia la derecha). Por tanto, aumenta la cantidad de hidrógeno.

34.- Cuando se calienta una mezcla gaseosa de 18,0 g de hidrógeno molecular con 1 522,8 g de yodo molecular a 550 °C se forman en el equilibrio (mediante una reacción ligeramente exotérmica) 1 279 g de yoduro de hidrógeno gaseoso.

a) Calcula la composición de equilibrio si a igual temperatura se mezclasen 5,0 moles de yodo y 5,0 moles de hidrógeno.

La reacción es: $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{HI}(\text{g})$. Con estos datos debemos obtener la constante de equilibrio, para lo que calculamos la concentración de las sustancias implicadas:

$$n_{\text{H}_2} = 18,0 \text{ g} \cdot \frac{1 \text{ mol H}_2}{2,0 \text{ g}} = 9,0 \text{ mol H}_2 ; n_{\text{I}_2} = 1 522,8 \text{ g} \cdot \frac{1 \text{ mol I}_2}{253,8 \text{ g}} = 6,0 \text{ mol I}_2$$

$$n_{\text{eq HI}} = 1 279 \text{ g} \cdot \frac{1 \text{ mol I}_2}{127,9 \text{ g}} = 10,0 \text{ mol HI.}$$

El equilibrio se representa como:

(Sin unidades)	H ₂ (g)	+	I ₂ (g)	⇌	2 HI(g)
Conc. iniciales	9,0 / V		6,0 / V		0
Gastado	x / V		x / V		0
Formado	0		0		2 x / V
En el equilibrio	(9,0 - x) / V		(6,0 - x) / V		2 x / V = 10,0 / V

Hallamos el valor de x con los valores de la tabla:

$$2x = 10,0 \Rightarrow x = 5,0. \text{ Sustituyendo:}$$

(Sin unidades)	H ₂ (g)	+	I ₂ (g)	⇌	2 HI(g)
En el equilibrio	4,0 / V		1,0 / V		10,0 / V

Calculamos la constante, haciendo uso de la ley de acción de masas:

$$K_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} = \frac{\left(\frac{10,0}{V}\right)^2}{\left(\frac{4,0}{V}\right) \cdot \left(\frac{1,0}{V}\right)} = \frac{100,00}{4,0 \cdot 1,0} = 25,00.$$

Aplicando el valor de la constante obtenida a los datos del apartado:

(Sin unidades)	H ₂ (g)	+	I ₂ (g)	⇌	2 HI(g)
Conc. iniciales	5,0 / V		5,0 / V		0
Gastado	x' / V		x' / V		0
Formado	0		0		2 x' / V
En el equilibrio	(5,0 - x') / V		(5,0 - x') / V		2 x' / V

Aplicando la ley de acción de masas:

$$K_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} = \frac{\left(\frac{2x'}{V}\right)^2}{\left(\frac{5,0-x'}{V}\right) \cdot \left(\frac{5,0-x'}{V}\right)} = 25,00 ; \sqrt{K_c} = \frac{2x'}{5,0-x'} ; \frac{2x'}{5,0-x'} = 5,0$$

$$x' = \frac{25}{7,0} \approx 3,6 \text{ mol.}$$

Las cantidades en el equilibrio son: $n_{\text{H}_2} = n_{\text{I}_2} = (5,0 - 3,6) \approx 1,4 \text{ mol}$; $n_{\text{HI}} = 2 \cdot 3,6 \approx 7,2 \text{ mol}$.

b) Explica razonadamente cómo actúan la temperatura, la presión y la presencia de un catalizador sobre el posible desplazamiento del equilibrio.

Como la reacción directa es ligeramente exotérmica y un aumento de temperatura favorece el proceso endotérmico (Le Chatelier), la reacción se desplazará hacia la formación de los reactivos. Una disminución de la temperatura favorece la formación de los productos.

Una variación de la presión no influirá en el proceso, ya que hay el número de moles estequiométricos gaseosos de los reactivos es el mismo que el de los productos. Asimismo, la presencia de un catalizador hará que ambos procesos (directo e inverso) transcurran más rápidamente, pero sin variar el equilibrio.

Equilibrios heterogéneos. Solubilidad

35.- Escribe la expresión de la solubilidad, en función de la constante del producto de solubilidad, K_{ps} , para las siguientes sales:

a) Cromato de bario.

El equilibrio que tiene lugar es: $\text{BaCrO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+}(\text{ac}) + \text{CrO}_4^{2-}(\text{ac})$.

$$K_{ps} = [\text{Ba}^{2+}][\text{CrO}_4^{2-}] = s \cdot s = s^2 \Rightarrow s = \sqrt{K_{ps}}$$

b) Sulfuro de bismuto(3+).

El equilibrio que tiene lugar es: $\text{Bi}_2\text{S}_3(\text{s}) \rightleftharpoons 2 \text{Bi}^{3+}(\text{ac}) + 3 \text{S}^{2-}(\text{ac})$.

$$K_{ps} = [\text{Bi}^{3+}]^2 [\text{S}^{2-}]^3 = (2s)^2 (3s)^3 = 108 s^5 \Rightarrow s = \sqrt[5]{\frac{K_{ps}}{108}}$$

c) Hidróxido de cinc.

El equilibrio que tiene lugar es: $\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+}(\text{ac}) + 2 \text{OH}^{-}(\text{ac})$.

$$K_{ps} = [\text{Zn}^{2+}][\text{OH}^{-}]^2 = s(2s)^2 = 4s^3 \Rightarrow s = \sqrt[3]{\frac{K_{ps}}{4}}$$

36.- Para preparar 500 mL de disolución saturada de AgBrO_3 se usaron 900 mg de esta sal. Halla la K_{ps} del bromato de plata.

Calculamos la solubilidad molar del bromato de plata, AgBrO_3 :

$$s = \frac{900 \text{ mg de } \text{AgBrO}_3 \cdot \frac{1 \text{ g}}{1000 \text{ mg}}}{500 \text{ mL} \cdot \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}}} \cdot \frac{1 \text{ mol de } \text{AgBrO}_3}{235,8 \text{ g de } \text{AgBrO}_3} \approx 7,63 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

El equilibrio que tiene lugar es:

	$\text{AgBrO}_3(\text{s}) \downarrow$	\rightleftharpoons	$\text{Ag}^+(\text{ac})$	+	$\text{BrO}_3^-(\text{ac})$
Conc. iniciales			0		0
Formado			s		s
En el equilibrio			s		s

Aplicando la expresión del producto de solubilidad:

$$K_{ps} = [\text{Ag}^+][\text{BrO}_3^-] = s \cdot s = s^2 \approx (7,63 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1})^2 \approx 5,82 \cdot 10^{-5} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2}$$

37.- La concentración del ion Ag^+ en una disolución saturada de $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ es de $2,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. Calcula el producto de solubilidad del $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

El equilibrio que tiene lugar es:

	$\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{s}) \downarrow$	\rightleftharpoons	$2 \text{Ag}^+(\text{ac})$	+	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}(\text{ac})$
Conc. iniciales			0		0
Formado			2s		s
En el equilibrio			$2s = 2,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$		$s = 1,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$

$$2s = 2,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}; s = 1,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

Aplicando la expresión del producto de solubilidad:

$$K_{ps} = [\text{Ag}^+]^2 [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = (2s)^2 s = 4s^3 = 4 \cdot (1,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1})^3 \approx 5,3 \cdot 10^{-12} \text{ mol}^3 \text{ L}^{-3}$$

38.- La solubilidad del PbI_2 en agua a $25\text{ }^\circ\text{C}$ es $0,70\text{ g L}^{-1}$. Determina:

a) La constante del producto de solubilidad.

Calculamos la solubilidad molar del PbI_2 :

$$s = 0,70\text{ g L}^{-1} \cdot \frac{1\text{ mol de PbI}_2}{461\text{ g de PbI}_2} \approx 1,52 \cdot 10^{-3}\text{ mol L}^{-1}.$$

El equilibrio que tiene lugar es:

	$PbI_2(s) \downarrow$	\rightleftharpoons	$Pb^{2+}(ac)$	+	$2 I^{-}(ac)$
Conc. iniciales			0		0
Formado			s		2s
En el equilibrio			s		2s

Aplicando la expresión del producto de solubilidad:

$$K_{ps} = [Pb^{2+}][I^{-}]^2 = s(2s)^2 = 4s^3 \approx 4 \cdot (1,52 \cdot 10^{-3}\text{ mol L}^{-1})^3 \approx 1,4 \cdot 10^{-8}\text{ mol}^3\text{L}^{-3}.$$

b) Si precipitará PbI_2 cuando se añadan $2,0\text{ g}$ de yoduro de sodio a 100 mL de una disolución $0,012\text{ M}$ de nitrato de plomo(2+).

Datos: tanto el yoduro de sodio como el nitrato de plomo(2+) son sales solubles.

Calculamos las concentraciones iniciales, suponiendo que la adición del yoduro de sodio sólido no varía el volumen total:

$$c' = \frac{2,0\text{ g de NaI}}{100\text{ mL} \cdot \frac{1\text{ L}}{1000\text{ mL}}} \cdot \frac{1\text{ mol de NaI}}{150,0\text{ g de NaI}} \approx 0,13\text{ mol L}^{-1}.$$

La concentración de yoduro sería: $c' = 2 \cdot 1,52 \cdot 10^{-3} + 0,13 \approx 0,13\text{ M}$.

Las concentraciones iniciales:

	$PbI_2(s) \downarrow$	\rightleftharpoons	$Pb^{2+}(ac)$	+	$2 I^{-}(ac)$
Conc. iniciales			$0,012\text{ M}$		$c' \approx 0,13\text{ M}$

Si el resultado del cociente la reacción de solubilidad, Q, fuera mayor que K_{ps} , el equilibrio evolucionaría formando precipitado hasta alcanzar el producto de solubilidad. Si fuera menor, podría disolverse precipitado (aunque en este caso no hay, por lo que no ocurriría nada). Si fueran iguales, la solución estaría saturada y no evolucionaría.

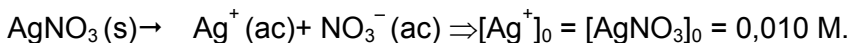
$$Q = [Pb^{2+}][I^{-}]^2 \approx 0,012\text{ M} \cdot (0,13\text{ M})^2 \approx 2,1 \cdot 10^{-4}\text{ mol}^3\text{L}^{-3} > K_{ps}.$$

Por lo tanto, se producirá precipitación.

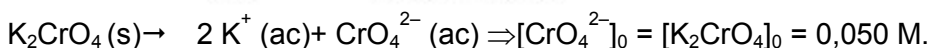
39.- Se agregan 20 mL de una disolución $0,010\text{ M}$ de $AgNO_3$ a 80 mL de otra disolución $0,050\text{ M}$ de K_2CrO_4 . Sabiendo que $K_{ps}(Ag_2CrO_4) = 3,9 \cdot 10^{-12}$, ¿se formará precipitado? Razona la respuesta.

Al añadir disoluciones de distintos iones tenemos que calcular las concentraciones que tienen los iones que pueden formar un precipitado, en nuestro caso el ion cromato (CrO_4^{2-}) y el ion plata.

Suponiendo los volúmenes aditivos:



$$[Ag^{+}]_{mezcla} = \frac{[Ag^{+}]_0 V_{Ag}}{V_{total}} = \frac{0,010\text{ mol L}^{-1} \cdot 20\text{ mL}}{20\text{ mL} + 80\text{ mL}} = 2,0 \cdot 10^{-3}\text{ mol L}^{-1}.$$



$$[CrO_4^{2-}]_{mezcla} = \frac{[CrO_4^{2-}]_0 V_{CrO_4}}{V_{total}} = \frac{0,050\text{ mol L}^{-1} \cdot 80\text{ mL}}{20\text{ mL} + 80\text{ mL}} \approx 0,040\text{ mol L}^{-1}.$$

Aplicando los datos de concentraciones al equilibrio:

	$Ag_2CrO_4(s) \downarrow$	\rightleftharpoons	$2 Ag^{+}(ac)$	+	$CrO_4^{2-}(ac)$
Conc. iniciales			$2,0 \cdot 10^{-3}\text{ M}$		$4,0 \cdot 10^{-2}\text{ M}$

Aplicando la expresión del producto de solubilidad, si el resultado del cociente de reacción fuera mayor, el equilibrio evolucionaría formando precipitado hasta alcanzar el producto de solubilidad. Si

fuera menor, podría disolverse precipitado (aunque en este caso no hay por lo que no ocurriría nada). Si fueran iguales, la solución estaría saturada y no evolucionaría.

$$Q = [\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}] = (2,0 \cdot 10^{-3} \text{ M})^2 \cdot 4,0 \cdot 10^{-2} \text{ M} = 1,6 \cdot 10^{-7} \text{ mol}^3 \text{L}^{-3} > K_s.$$

Por lo tanto, se producirá precipitación.

40.- Los productos de solubilidad del AgCl y Ag₂CrO₄ son 1,6 · 10⁻¹⁰ y 1,9 · 10⁻¹², respectivamente. ¿Cuál de los dos es más soluble?

Calculamos la solubilidad de ambos precipitados:

	AgCl (s)↓	⇌	Ag ⁺ (ac)	+	Cl ⁻ (ac)
Conc. iniciales			0		0
Formado			s		s
En el equilibrio			s		s

Aplicando la expresión del producto de solubilidad:

$$K_{ps} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = s \cdot s = s^2 \Rightarrow s = \sqrt{K_{ps}} = \sqrt{1,6 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2 \text{L}^{-2}} \approx 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ M}.$$

	Ag ₂ CrO ₄ (s)↓	⇌	2 Ag ⁺ (ac)	+	CrO ₄ ²⁻ (ac)
Conc. iniciales			0		0
Formado			2 s		s
En el equilibrio			2 s		s

Aplicando la expresión del producto de solubilidad:

$$K_{ps} = [\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}] = (2s)^2 \cdot s = 4s^3 \Rightarrow s = \sqrt[3]{\frac{K_{ps}}{4}} = \sqrt[3]{\frac{1,9 \cdot 10^{-12} \text{ mol}^3 \text{L}^{-3}}{4}} \approx 7,8 \cdot 10^{-5} \text{ M}.$$

Es más soluble el cromato de plata, Ag₂CrO₄.

41.- En un tubo de ensayo se vierten 5,0 mL de disolución acuosa de cloruro de bario (BaCl₂) y, a continuación, gotas de disolución acuosa de carbonato de sodio (Na₂CO₃) hasta la formación de un precipitado claramente visible.

a) Escribe la fórmula química del compuesto que precipita.

b) Una vez formado el precipitado, se añade gota a gota una disolución acuosa de ácido clorhídrico (HCl). Indica y explica el cambio que se observa en el tubo de ensayo.

Al añadir disoluciones de distintos iones, tenemos que conocer qué iones pueden formar un precipitado. Como sabemos que el cloruro y el ion sodio forman el cloruro de sodio (sal común), que es soluble, y quede cloruro de bario y carbonato de sodio tenemos las disoluciones (por lo que también son solubles), deducimos que el precipitado lo formarán el ion carbonato (CO₃²⁻) y el ion bario (Ba²⁺):
Ba²⁺ (ac) + CO₃²⁻ (ac) ⇌ BaCO₃ (s)↓.

Al añadir gota a gota HCl, se empieza a disolver el precipitado, ya que la presencia de los iones H₃O⁺ aportados por el HCl intervienen en el equilibrio: 2 H⁺ + CO₃²⁻ ⇌ H₂O + CO₂, dado que el ácido carbónico (H₂CO₃) es un ácido débil que se disocia desprendiendo CO₂. Al desplazar el equilibrio ácido hacia la formación de productos, disminuye en la disolución la concentración de iones carbonato (CO₃²⁻), por lo que se desplaza el equilibrio de precipitación hacia la disolución del carbonato de bario presente. También se desprenden burbujas de CO₂ (g).

Generales

42.- En un recipiente de 5,00 L se introduce 1,00 mol de SO₂, 1,00 mol de O₂ y se calienta a 727 °C, con lo que se alcanza el equilibrio: 2 SO₂(g) + O₂(g) ⇌ 2 SO₃(g). En estas condiciones, los moles de SO₂ son 0,150. Calcula:

a) La constante K_c para dicho equilibrio.

Calculamos las concentraciones iniciales dadas y la del equilibrio del SO₃:

$$[\text{SO}_2]_i = \frac{n}{V} = \frac{1,00 \text{ mol de SO}_2}{5,00 \text{ L}} = 0,200 \text{ M}; [\text{O}_2]_i = \frac{n}{V} = \frac{1,00 \text{ mol de O}_2}{5,00 \text{ L}} = 0,200 \text{ M};$$

$$[\text{SO}_2]_{\text{eq}} = \frac{n'}{V} = \frac{0,150 \text{ mol de SO}_2}{5,00 \text{ L}} = 0,030 \text{ M}$$

Aplicando la expresión del equilibrio:

(n.º moles de SO₂ gastados o que se consumen: 1 - 0,150 = 0,85)

	2 SO ₂ (g)	+	O ₂ (g)	⇌	2 SO ₃ (g)
Conc. iniciales	0,200 M		0,200 M		0
Gastado	2 x		x		0
Formado	0		0		2 x
En el equilibrio	0,200 - 2 x = 0,030 M		0,200 - x		2 x
x = 0,085 M	0,030 M		0,115 M		0,170 M

$$0,200 - 2x = 0,030; 0,200 - 0,030 = 2x; x = 0,085.$$

La expresión de la constante de concentraciones será, aplicando los valores obtenidos:

$$K_c = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2[\text{O}_2]} = \frac{(0,170 \text{ mol L}^{-1})^2}{(0,030 \text{ mol L}^{-1})^2 \cdot (0,115 \text{ mol L}^{-1})} \approx 2,8 \cdot 10^2 \text{ L mol}^{-1}.$$

b) La presión parcial y las fracciones molares de cada componente en equilibrio.

Las presiones parciales se pueden calcular aplicando la ley de los gases ideales:

$$p_{\text{SO}_2} V = n_{\text{SO}_2} R T; p_{\text{SO}_2} = \frac{n_{\text{SO}_2} R T}{V} = [\text{SO}_2] R T = 0,030 \text{ M} \cdot 0,082 \frac{\text{atm L}}{\text{mol K}} \cdot 1000 \text{ K} \approx 2,46 \text{ atm}$$

$$p_{\text{O}_2} = [\text{O}_2] R T = 0,115 \text{ M} \cdot 0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{K}^{-1} \cdot 1000 \text{ K} \approx 9,43 \text{ atm}$$

$$p_{\text{SO}_3} = [\text{SO}_3] R T = 0,170 \text{ M} \cdot 0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{K}^{-1} \cdot 1000 \text{ K} \approx 13,94 \text{ atm}.$$

La concentración total (necesaria para calcular las fracciones molares) es:

$$c_T = 0,030 \text{ M} + 0,115 \text{ M} + 0,170 \text{ M} = 0,315 \text{ M}.$$

Las fracciones molares serán:

$$\chi_{\text{SO}_2} = \frac{n_{\text{SO}_2}}{n_T} = \frac{c_{\text{SO}_2}}{c_T} \approx \frac{0,030 \text{ M}}{0,315 \text{ M}} \approx 0,095; \chi_{\text{O}_2} = \frac{n_{\text{O}_2}}{n_T} = \frac{c_{\text{O}_2}}{c_T} \approx \frac{0,115 \text{ M}}{0,315 \text{ M}} \approx 0,37$$

$$\chi_{\text{SO}_3} = \frac{n_{\text{SO}_3}}{n_T} = \frac{c_{\text{SO}_3}}{c_T} \approx \frac{0,170 \text{ M}}{0,315 \text{ M}} \approx 0,54.$$

c) Justifica cómo conseguir aumentar el rendimiento en SO₃ modificando dos magnitudes distintas.

Como el número de moles estequiométricos del producto (gaseoso), 2, es menor que el de los reactivos, 3, un aumento de presión hará que el sistema intente compensarlo evolucionando hacia la formación de SO₃. Por lo tanto, habrá que aumentar la presión (principio de Le Chatelier).

Dado que las oxidaciones son exotérmicas, el disminuir la temperatura favorece el proceso exotérmico y, por tanto, la formación de SO₃.

La adición de más reactivo (cualquiera de los dos) o la eliminación del producto también la favorecería.

43.- A partir de la reacción: 4 NH₃(g) + 5 O₂(g) ⇌ 4 NO(g) + 6 H₂O(g),

a) escribe las expresiones de las constantes K_c y K_p de la reacción;

Las constantes son:

$$K_c = \frac{[\text{NO}]^4 [\text{H}_2\text{O}]^6}{[\text{NH}_3]^4 [\text{O}_2]^5}; K_p = \frac{p_{\text{NO}}^4 p_{\text{H}_2\text{O}}^6}{p_{\text{NH}_3}^4 p_{\text{O}_2}^5}.$$

b) establece la relación entre los valores de K_c y K_p en esta reacción;

Aplicando $p = c R T$, y transformando una en otra obtenemos la relación que es:

$$K_p = \frac{p_{\text{NO}}^4 p_{\text{H}_2\text{O}}^6}{p_{\text{NH}_3}^4 p_{\text{O}_2}^5} = \frac{([\text{NO}] R T)^4 ([\text{H}_2\text{O}] R T)^6}{([\text{NH}_3] R T)^4 ([\text{O}_2] R T)^5} = \frac{[\text{NO}]^4 [\text{H}_2\text{O}]^6}{[\text{NH}_3]^4 [\text{O}_2]^5} (R T)^{\Delta n} = K_c (R T)^{\Delta n} = K_c R T.$$

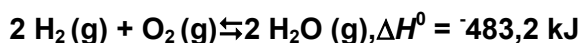
c) razona cómo influiría en el equilibrio un aumento de la presión;

Al aumentar la presión, el sistema tiende a eliminar el exceso de presión, por lo que se desplazará hacia el lado de la reacción que contenga menos moles estequiométricos gaseosos, que es el lado de los reactivos, por lo que la reacción se desplaza hacia la izquierda.

d) si se aumentase la concentración de O₂, explica en qué sentido se desplaza el equilibrio. ¿Se modificaría la constante de equilibrio?

Al aumentar la concentración de oxígeno, el sistema tiende a eliminar el exceso, por lo que se desplazará hacia el lado de la reacción que no forma oxígeno, que es el lado de los productos, por lo que la reacción se desplaza hacia la derecha. En ninguno de los dos apartados últimos se modifica el valor de la constante, ya que solo depende de la temperatura. Lo que se modifican son los valores de las concentraciones y las presiones, ya que sigue cumpliéndose la expresión de las constantes.

44.- Responde las preguntas siguientes, dada la reacción de formación de agua según la ecuación:



a) ¿El valor de la constante de equilibrio K_p coincidirá con el de K_c ? ¿Por qué?

Aplicando la relación entre K_p y K_c , y dado que el incremento de moles estequiométricos de la reacción es -1 , no coincidirán, salvo a la temperatura que hace que el factor multiplicador valga 1.

$$\frac{K_c}{K_p} = (RT)^{-\Delta n} \Rightarrow (RT)^1 = 1 \Rightarrow T = \frac{1}{R} = \frac{1}{0,082 \text{ atm L mol}^{-1}\text{K}^{-1}} \simeq 12,2 \text{ K} \simeq -261 \text{ }^\circ\text{C}.$$

Como el enunciado expone que todas las sustancias que intervienen son gases, resulta obvio que no tiene lugar a $-261 \text{ }^\circ\text{C}$, por lo que no serán iguales K_c y K_p .

b) Al aumentar la temperatura, ¿se producirá más agua? ¿Por qué?

El aumento de temperatura favorece (Le Chatelier) que la reacción se desplace en el sentido endotérmico, que es hacia los reactivos. Por lo tanto, no se producirá más agua.

c) Al aumentar la presión (debido a una variación en el volumen), ¿se producirá más agua? ¿Por qué?

Como el número de moles estequiométricos gaseosos del producto es menor que el de los reactivos, un aumento de la presión haría que la reacción tendiese a eliminar dicho aumento (Le Chatelier), por lo que el equilibrio se desplazaría hacia la formación del producto (hacia la derecha). Por tanto, sí se formará más agua.