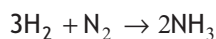


## RESOLUCIÓN DE CUESTIONES

### Cuestión 1

Escribe la expresión de velocidad de reacción en función de la concentración de cada una de las especies que intervienen en el proceso de obtención de amoníaco, según la reacción:



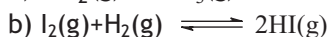
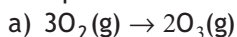
### Solución

$$V = -\frac{1}{3} \frac{d[\text{H}_2]}{dt} = -\frac{d[\text{N}_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{NH}_3]}{dt}$$

El resultado muestra que la velocidad de reacción se puede calcular a distintos intervalos de tiempo a través de la especie más fácil de analizar, ya sea el  $\text{N}_2$ , el  $\text{H}_2$  o el  $\text{NH}_3$ .

### Cuestión 2

Escribe la expresión de velocidad para las siguientes reacciones en términos de desaparición de los reactivos y de la aparición de los productos.



### Solución

a)  $V = -\frac{1}{3} \frac{d[\text{O}_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{O}_3]}{dt}$

b)  $V = -\frac{d[\text{I}_2]}{dt} = -\frac{d[\text{H}_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{HI}]}{dt}$

### Cuestión 3

La energía de activación correspondiente a la reacción:  $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C} + \text{D}$ , es de 28'5 kJ/mol, mientras que para la reacción inversa el valor de dicha energía es de 37'3 kJ/mol.

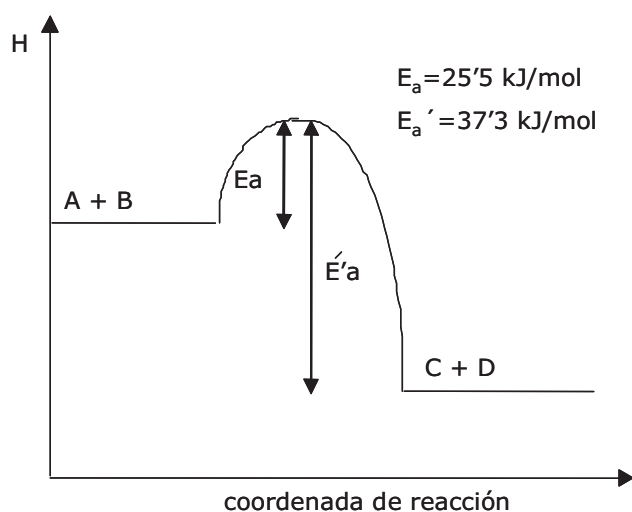
- ¿Qué reacción es más rápida, la directa o la inversa?
- La reacción directa, ¿es exotérmica o endotérmica?
- Dibuja un diagrama entálpico de ambos procesos?

**Solución**

a) La reacción directa es más rápida al ser menor su  $E_a$  y por tanto menor la energía que tienen que absorber los reactivos en su estado fundamental para permitir alcanzar el estado de transición.

b) Exotérmica, porque el paso de reactivos a productos da como resultado una liberación neta de energía, se devuelve más energía al entorno que la energía del estado de transición.

c)

**Cuestión 4**

Dada la siguiente ecuación de velocidad,  $v = k \cdot [A] \cdot [B]^2$  correspondiente a la siguiente reacción química,  $A+B \rightarrow C$ , indique, razonadamente, si cada una de las siguientes proposiciones es verdadera o falsa:

- La constante  $k$  es independiente de la temperatura.
- La reacción es de primer orden respecto de  $A$  y de primer orden con respecto de  $B$  pero de segundo orden para el conjunto de la reacción.
- La velocidad de reacción posee un valor constante mientras dura la reacción química.

**Solución**

- a) *Falso*, la constante de velocidad específica está relacionada con la temperatura a través de la ecuación de Arrhenius,  $k = A \cdot e^{-E_a/RT}$ , por tanto si depende de ella.
- b) *Falso*, según la ecuación de velocidad la reacción es de primer orden respecto de A y de segundo orden respecto de B y de orden 3 para el conjunto de la reacción.
- c) *Falso* puesto que la velocidad depende de la concentración de A y de B.

**Cuestión 5**

Se ha comprobado experimentalmente que la reacción  $2A+B \rightarrow C$  es de primer orden respecto al reactivo A y de primer orden respecto al reactivo B.

- a) Escribe la ecuación de velocidad.  
b) ¿Cuál es el orden total de la reacción?  
c) ¿Qué factores pueden modificar la velocidad de la reacción?

**Solución**

- a)  $v = k \cdot [A] \cdot [B]$ .
- b) El orden total es 2, suma de los exponentes de A y de B en la ecuación de velocidad.
- c) La naturaleza y el estado físico de los reactivos, las concentraciones de los reactivos, la temperatura, la presencia de catalizadores.

**Cuestión 6**

Indique, razonadamente, si cada una de las siguientes proposiciones es verdadera o falsa:

- a) La k de velocidad para una ecuación de primer orden se expresa en unidades de  $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .  
b) Las unidades de la velocidad de una reacción dependen del orden total de la reacción.  
c) En la ecuación de Arrhenius:  $k = A \cdot e^{-E_a/RT}$ ,  $E_a$  no depende de la temperatura.

**Solución**

- a) **Falso**, para una reacción de primer orden la ecuación de velocidad,  $v = k \cdot [A]$ , y puesto que  $v$  tiene unidades de  $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , y la concentración viene expresado en  $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ , la  $K$  debe ser de  $\text{s}^{-1}$ .
- b) **Falso** puesto que las unidades de la velocidad son siempre de concentración por unidad de tiempo.
- c) **Verdadero**, la  $E_a$  es la energía del estado de transición o del complejo activado y no depende de la temperatura.

**Cuestión 7**

Indique cuáles de las siguientes proposiciones son correctas:

- a) La adición de un catalizador rebaja la energía de activación.  
b) La adición de un catalizador modifica la velocidad de reacción directa.  
c) La adición de un catalizador modifica el estado de equilibrio de la reacción.

**Solución**

- a) **Correcta**, un catalizador proporciona un mecanismo diferente, de energía más baja para la formación de los productos.
- b) **Correcta**, los catalizadores, al rebajar la energía de activación, permiten que mayor número de moléculas alcancen el complejo activado, aumentando la velocidad de la reacción.
- c) **Falsa**, los catalizadores modifican las velocidades de reacción pero no alteran el estado de equilibrio de la misma.

**Cuestión 8**

En la reacción  $A+B \rightarrow C+D$  se comprueba experimentalmente que  $v = k \cdot [A][B]$ , en

donde  $k = A \cdot e^{-E_a/RT}$ .

- a) Explica el significado de cada uno de los términos que aparecen en la ecuación de Arrhenius.  
b) En unas determinadas condiciones, la velocidad de la reacción es  $v=0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . Indica, razonadamente, varias formas de acelerar la reacción.

**Solución**

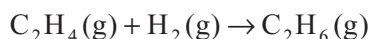
a)  $k$  es la constante específica de velocidad.  $A$  es una constante que tiene las mismas dimensiones que la constante de velocidad y es proporcional a la frecuencia de las colisiones entre las moléculas reaccionantes.  $R$  es la constante universal de los gases, expresada en las mismas unidades de energía que las usadas para  $E_a$ .  $E_a$  es la energía de activación, que es la energía adicional que debe ser absorbida por los reactivos en su estado fundamental para permitirles alcanzar el estado de transición.

b) Aumento de la temperatura. Aumento de la concentración de reactivos, presencia de catalizadores.

## RESOLUCIÓN DE PROBLEMAS

## Problema 1

Para la reacción:



La energía de activación es 181 kJ/mol. A 500°C, la constante de velocidad es  $2'5 \cdot 10^{-2} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .

- a) ¿A qué temperatura la constante de velocidad es el doble del valor a 500°C?  
b) ¿Cuál es la constante de velocidad a 1000°C?

Dato:  $R = 8'31 \cdot 10^{-3} \text{ kJ/K} \cdot \text{mol}$

## Solución:

a) Aplicando la ecuación de Arrhenius para determinar  $k$  a dos temperaturas diferentes:

$$k_1 = A \cdot e^{-E_a/RT_1} \text{ para } T_1 \text{ y } k_2 = A \cdot e^{-E_a/RT_2} \text{ para la temperatura } T_2.$$

Se divide miembro a miembro ambas ecuaciones, y puesto que  $k_2 = 2k_1$ , sustituyendo los datos correspondientes:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{e^{-E_a/RT_1}}{e^{-E_a/RT_2}} = e^{-\frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)} \qquad \frac{k_1}{2 k_1} = \frac{e^{-E_a/RT_1}}{e^{-E_a/RT_2}} = e^{-\frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)}$$

$$\ln 2 = \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right); \qquad 0'6936 = \frac{181 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}}{8'31 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kJ}}{\text{K} \cdot \text{mol}}} \left( \frac{1}{773 \text{ K}} - \frac{1}{T_2} \right)$$

de esta expresión podemos despejar  $T_2$

$$T_2 = 792'5 \text{ K} = 519'5^\circ\text{C}$$

También puede obtenerse hallando en primer lugar  $A$ , factor de frecuencia, sustituyendo los valores correspondientes de  $k_1$ ,  $E_a$  y  $T_1$  en la primera de las ecuaciones.

$$2'5 \cdot 10^{-2} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = A \cdot e^{-\frac{181 \text{ kJ/mol}}{4'81 \cdot 10^{-3} \text{ kJ/K} \cdot \text{mol} \cdot 773 \text{ K}}}$$

En este caso  $A = 4'31 \cdot 10^{10} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .

Sustituyendo los valores de  $A$ ,  $E_a$  y  $k_2$  (doble de  $k_1$ ) en la ecuación de Arrhenius para  $k_2$ :

$$2 \cdot 2'5 \cdot 10^{-2} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = 4'31 \cdot 10^{10} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot e^{-\frac{181 \text{ kJ/mol}}{4'81 \cdot 10^{-3} \text{ kJ/K} \cdot \text{mol} \cdot T_2}}$$

Despejando obtendremos el valor de  $T_2$ .

$$T_2 = 792'5 \text{ K} = 519'5^\circ\text{C}$$

b) La constante de velocidad para la temperatura de  $1000^\circ\text{C}$  se determina a partir de la ecuación de Arrhenius sustituyendo los valores de  $A$  (determinado anteriormente),  $E_a$  y  $T$ , datos del problema. El valor de esta es:  $k = 1600'7 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .

### Problema 2

Para cierta reacción, la constante de velocidad se duplica al elevar la temperatura desde  $15^\circ\text{C}$  hasta  $25^\circ\text{C}$ , Calcular:

a) La energía de activación,  $E_a$ .

b) La constante de velocidad a  $100^\circ\text{C}$  si, a  $25^\circ\text{C}$ ,  $k$  vale  $1'2 \cdot 10^{-2} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .

Dato:  $R = 8'31 \cdot 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

### Solución

a) Al igual que el ejercicio anterior, se aplica la ecuación de Arrhenius para determinar  $k$  a dos temperaturas diferentes:

$$k_1 = A \cdot e^{-E_a/RT_1} \text{ para } T_1 \text{ y } k_2 = A \cdot e^{-E_a/RT_2} \text{ para la temperatura } T_2.$$

Se divide miembro a miembro ambas ecuaciones:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{e^{-E_a/RT_1}}{e^{-E_a/RT_2}} = e^{-\frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)}, \text{ y puesto que } k_2 = 2k_1, \frac{k_1}{2k_1} = \frac{e^{-E_a/RT_1}}{e^{-E_a/RT_2}} = e^{-\frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)}$$

Simplificando, tomando logaritmos y sustituyendo los datos correspondientes a ambas temperaturas  $289\text{K}$  para  $T_1$  y  $298\text{K}$  para  $T_2$ ,

$$\ln 2 = \frac{E_a}{8'31 \cdot 10^{-3} \text{ kJ/mol} \cdot \text{K}} \left( \frac{1}{288\text{K}} - \frac{1}{298\text{K}} \right) \quad \text{Podemos obtener } E_a:$$

$$E_a = 49'43 \text{ kJ/mol.}$$

b) Podemos dividir miembro a miembro las dos constantes de velocidad  $k_1$  y  $k_2$  correspondientes a dicha reacción para las temperaturas de  $25^\circ\text{C}$  y  $100^\circ\text{C}$ . Conocidos los valores de  $E_a$ ,  $k_1$ , y ambas temperaturas, despejamos de dicha relación la constante  $k_2$ .

$$k_2 = 0'664 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}.$$

**Problema 3**

La reacción química  $A+B \rightarrow C$  es de primer orden respecto de A y de B. Con los siguientes datos:

Experimento	$[A_0]$ mol·L <sup>-1</sup>	$[B_0]$ mol·L <sup>-1</sup>	Velocidad inicial de la reacción
1	0'01	0'01	$6 \cdot 10^{-4}$ mol·L <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup>
2	0'02	0'01	$X_1$
3	0'01	$X_2$	$18 \cdot 10^{-4}$ mol·L <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup>

Dígase si son verdaderas o falsas cada uno de las siguientes proposiciones:

- a)  $X_1 = 6 \cdot 10^{-4}$  mol·L<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup>.  
 b)  $X_2 = 0'03$  mol·L<sup>-1</sup>.  
 c) Para el 1<sup>er</sup> experimento  $k = 6 \cdot 10^{-8}$  mol·L<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup>.

**Solución:**

a) Según la ecuación de velocidad correspondiente a una reacción de orden 1 respecto a ambos reactivos, para el experimento 2, será:  $v_o = k \cdot [A]_0 \cdot [B]_0$ .

El valor de la constante de velocidad específica se calcula a partir de los datos del experimento 1:

$$6 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = k \cdot 0'01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0'01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Despejando k:  $k = 6 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .

Sustituyendo los datos del experimento 2 en su ecuación de velocidad,  $[A_0]$  y  $[B_0]$  junto con el dato de k obtenido anteriormente, podemos obtener el valor de la velocidad inicial para estas concentraciones ( $X_1$ ).

$$V_o = 6 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot 0'02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0'01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

$V_o = 1'2 \cdot 10^{-3}$  mol·L<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup>. Luego la proposición indicada para este apartado es Falsa.

b) La velocidad inicial para el experimento 3 será:  $v_o = k \cdot [A]_0 \cdot [B]_0$ . Sustituyendo los datos aportados de  $[A_0]$  y velocidad inicial, junto al dato obtenido anteriormente de k:

$$18 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = 6 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot 0'01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot [B_0].$$

despejamos  $[B_0] = (X_2)$ .

$[B_0] = 0'03$  mol·L<sup>-1</sup>. Luego la proposición indicada para este apartado es Verdadera.

c) El valor de k ya ha sido obtenido para el apartado a.  $k = 6 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . Luego la proposición indicada para este apartado es Falsa.



**Problema 4**

Se ha medido la velocidad en la reacción  $A+2B \rightarrow C$  a  $25^\circ\text{C}$ , para lo que se han diseñado cuatro experimentos, obteniéndose como resultado la siguiente tabla de valores:

Experimento	$[A_0]$ mol·L <sup>-1</sup>	$[B_0]$ mol·L <sup>-1</sup>	$V_0$ (mol·L <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> )
1	0'1	0'1	$5'5 \cdot 10^{-6}$
2	0'2	0'1	$2'2 \cdot 10^{-5}$
3	0'1	0'3	$1'65 \cdot 10^{-5}$
4	0'1	0'6	$3'3 \cdot 10^{-5}$

Determine

- la ley de velocidad para la reacción
- su constante de velocidad.

**Solución:**

a) La ley de velocidad tendrá la forma:

$$v = k \cdot [A]^\alpha \cdot [B]^\beta$$

Se ha de calcular  $\alpha$  y  $\beta$

Dividiendo miembro a miembro la ley de velocidad para los experimentos 1 y 2:

$$\frac{V_{\text{exp}(1)}}{V_{\text{exp}(2)}} = \frac{5'5 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{2'2 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} = \frac{1}{4} = \frac{k \cdot (0'10M)^\alpha \cdot (0'10M)^\beta}{k \cdot (0'20M)^\alpha \cdot (0'10M)^\beta} = \frac{(0'10M)^\alpha}{(0'20M)^\alpha} = \frac{(1)^\alpha}{(2)^\alpha} \Rightarrow \left(\frac{1}{2}\right)^\alpha = \frac{1}{4}$$

De donde se deduce que  $\alpha=2$ , por tanto la reacción es de segundo orden respecto de A.

De forma similar se opera para calcular  $\beta$ , pero en este caso se combinan las ecuaciones de velocidad del experimento 1 y del 3, de esa forma se elimina  $\alpha$  y queda como incógnita  $\beta$  que al despejarla da  $\beta=1$  y que la reacción es de orden 1 respecto de B.

b) Según se ha deducido en el apartado anterior, la ecuación de velocidad será:

$$v = k \cdot [A]^2 \cdot [B]$$

De esta ecuación podemos despejar la constante de velocidad,  $k$ , y sustituir los datos de cualquiera de los cuatro experimentos

$$k = 5'5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

**Problema 5**

La reacción  $A+B \rightarrow AB$  es de primer orden respecto a cada reactivo. Cuando la concentración de A es 0'2 M y la de B es 0'8 M, la velocidad de formación de AB es  $5'6 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  valor de la constante de velocidad.

b) ¿Cuánto valdrá la velocidad de reacción en el momento en que  $[A]=0'1 \text{ moles/L}$  y  $[B]=0'4 \text{ moles/L}$ ?

**Solución:**

a) La ecuación de velocidad es:  $v = k \cdot [A] \cdot [B]$ , por tanto:

$$k = \frac{v}{[A][B]} = \frac{5'6 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{0'2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0'8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} = 3'5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$$

b) En este caso:

$$v = k \cdot [A] \cdot [B] = 3'5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1} \cdot 0'1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0'4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 1'4 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

## Tema 4

### Equilibrio Químico

#### Aspectos Teóricos

##### 4.1 Introducción

En los problemas de cálculos estequiométricos tratados en el tema 1, hemos supuesto que las reacciones químicas se detienen cuando uno o más reactivos se agotan. A estas reacciones que transcurren en un solo sentido se denominan irreversibles. Sin embargo, ocurre con frecuencia que los productos que se obtienen reaccionan entre sí dando lugar de nuevo a los reactivos. A estas reacciones que transcurren en los dos sentidos se denominan reversibles y para representarlas se utiliza una doble flecha en las ecuaciones químicas correspondientes:



Al principio, la velocidad con que tiene lugar la reacción directa es mucho mayor que la de la reacción inversa, debido a la diferencia de concentraciones entre reactivos y productos; pero, a medida que disminuye la cantidad de los reactivos y aumenta la de los productos, las velocidades tienden a hacerse iguales. Cuando esto ocurre, se dice que se ha alcanzado el equilibrio químico. A partir de ese instante, las concentraciones de los reactivos y de los productos permanecen constantes.

El equilibrio químico tiene un carácter dinámico, ya que a nivel microscópico, en un intervalo de tiempo dado, se rompen y se forman el mismo número de moléculas de cualquiera de las especies químicas, no observándose a nivel macroscópico ninguna variación en sus concentraciones.

##### 4.2 Constante de equilibrio

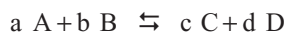
A partir de las leyes de la termodinámica se deduce que en las reacciones en disolución o en fase gaseosa<sup>1</sup>, cuando se alcanza el equilibrio químico, el cociente entre el

---

<sup>1</sup> Suponemos un comportamiento ideal (disoluciones diluidas y gases a baja presión y temperatura suficientemente alta).

producto de las concentraciones molares de los productos y de los reactivos elevados a sus respectivos coeficientes estequiométricos es una cantidad constante que depende solo de la temperatura, denominada constante de equilibrio.

Para una reacción genérica:



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

La constante de equilibrio  $K_c$  no tiene unidades, ya que es una simplificación para sistemas ideales de la constante de equilibrio termodinámica que es adimensional.

### 4.3 Cociente de reacción

La expresión matemática del cociente de reacción es similar a la expresión de la constante de equilibrio pero en ella figuran las concentraciones de las especies químicas que intervienen en la reacción en cualquier instante.

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

En las reacciones reversibles el cociente de reacción nos indica si la reacción está en equilibrio y, si no lo está, el sentido en que evolucionará para alcanzarlo:

- Si  $Q = K_c$ , el sistema está en equilibrio.
- Si  $Q < K_c$ , el sistema evolucionará hacia la derecha; aumentarán las concentraciones de los productos y disminuirán las de los reactivos hasta que  $Q$  se iguale con  $K_c$  y se alcance el equilibrio.
- Si  $Q > K_c$ , el sistema evolucionará hacia la izquierda; aumentarán las concentraciones de los reactivos y disminuirán las de los productos hasta que  $Q$  se haga igual a  $K_c$  y se alcance el equilibrio.

### 4.4 Presiones parciales

Cuando la presión no es muy alta ni la temperatura muy baja, la presión que ejerce una mezcla de gases encerrada en un recipiente depende del número total de moléculas (número de moles) y de la temperatura y no de la naturaleza de los gases que forman la mezcla. Por tanto, una mezcla de gases obedece a la misma ecuación de estado que un gas puro:

$$P_T \cdot V = n_T \cdot R \cdot T$$

donde  $P_T$  es la presión total y  $n_T$  es la suma de los moles de todos los gases que componen la mezcla.

Como cada uno de los gases se expande hasta ocupar toda la capacidad del recipiente, podemos definir la presión parcial de cada componente como la presión ejercida por éste si estuviera sólo en el mismo:

$$P_i \cdot V = n_i \cdot R \cdot T$$

siendo  $P_i$  y  $n_i$  la presión parcial y el número de moles del componente "i", respectivamente.

La presión total de la mezcla gaseosa es igual a la suma de las presiones parciales de todos sus componentes:

$$P_T = \sum P_i$$

La presión parcial de un componente de la mezcla se puede calcular también multiplicando su fracción molar " $x_i$ " por la presión total " $P_T$ ":

$$P_i = x_i \cdot P_T$$

La fracción molar de un componente " $x_i$ " indica los moles de éste por cada mol de la mezcla y se halla dividiendo los moles del componente entre los moles totales:

$$x_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$$

La suma de las fracciones molares de todos los componentes de una mezcla es igual a 1:

$$\sum x_i = 1$$

#### 4.5 Constante de equilibrio $K_p$

En las reacciones en fase gaseosa se suele expresar la constante de equilibrio en función de las presiones parciales de los componentes, al ser estas directamente proporcionales a sus concentración molares. Se representa por  $K_p$  y es adimensional por la misma razón que lo es  $K_C$ :

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

La relación entre  $K_C$  y  $K_P$  se obtiene sustituyendo en la expresión anterior las presiones parciales de cada componente en función de su concentración molar

$$(P_i = \frac{n_i \cdot R \cdot T}{V}):$$

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

siendo  $\Delta n = c + d - a - b$ ; es decir, la diferencia entre la suma de los coeficientes estequiométricos de los productos y de los reactivos en estado gaseoso.

#### 4.6 Grado de disociación

En muchos equilibrios químicos, una especie química se disocia en otras más sencillas; en ellos se suele utilizar el concepto de grado de disociación, que está relacionado con la constante de equilibrio, la concentración inicial de la especie y la estequiometría de la reacción, e indica la extensión en que tiene lugar el proceso directo. El grado de disociación es la fracción de mol que se ha disociado o reaccionado cuando se alcanza el equilibrio. Se designa con la letra " $\alpha$ " y se calcula dividiendo los moles (o moles/L) que han reaccionado " $x$ " entre los moles (o moles/L) iniciales " $n$ " (o " $c$ "). Su valor está comprendido entre 0 (cuando no hay reacción) y 1 (cuando la reacción es completa).

$$\alpha = \frac{x}{n} \quad (x \text{ y } n, \text{ en moles}) \quad ; \quad \alpha = \frac{x}{c} \quad (x \text{ y } c, \text{ en moles/L})$$

A veces se suele expresar en porcentaje:  $\alpha \% = \frac{x}{n} \cdot 100 = \frac{x}{c} \cdot 100$

#### 4.7 Equilibrios heterogéneos

Hasta ahora hemos estudiado reacciones reversibles en las que los reactivos y los productos se encuentran en estado gaseoso. A estos equilibrios los denominamos homogéneos, porque todas las especies químicas están en la misma fase. En cambio, en los equilibrios heterogéneos participan especies químicas que se encuentran en más de una fase.

Cuando en una reacción intervienen sólidos o líquidos puros, sus concentraciones no se incluyen en la expresión de la constante de equilibrio<sup>2</sup>.

<sup>2</sup>En la expresión de la constante de equilibrio deberían figurar las actividades de las especies químicas que en condiciones ideales pueden ser sustituidas por las concentraciones molares o las presiones parciales. Para sólidos y líquidos puros  $a=1$  y no se incluye por tanto en  $K_c$  y  $K_p$ .

#### **4.8 Principio de Le Chatelier**

*Un sistema en equilibrio responde a cualquier acción exterior que lo altere, alcanzando un nuevo estado de equilibrio que contrarreste dicha perturbación.*

*Las acciones que pueden alterar el equilibrio son: los cambios en la concentración de alguna de las especies químicas, los cambios en la presión y los cambios en la temperatura.*

*El principio de Le Chatelier nos permite predecir cuál será el sentido del desplazamiento del equilibrio de un modo cualitativo. Decimos que el equilibrio se desplaza hacia la derecha o hacia los productos cuando, para alcanzar el nuevo estado de equilibrio, los reactivos reaccionan dando lugar a una cantidad mayor de los productos. Se desplazará hacia la izquierda o hacia los reactivos cuando los productos reaccionen para originar más cantidad de reactivos.*

*El estudio cuantitativo del desplazamiento del equilibrio debido a cambios en la concentración o en la presión se puede realizar comparando la constante de equilibrio con el cociente de reacción.<sup>3</sup>*

##### **Cambios en la concentración**

*La variación de la concentración de un componente del sistema por adición o eliminación del mismo es seguida de un desplazamiento del equilibrio en el sentido que contrarreste dicha variación. Es decir, en el sentido que se consume el componente, si su concentración aumenta, o en el que se obtenga, si su concentración disminuye.*

##### **Cambios en la presión**

*Los cambios de presión sólo afectan a los gases, ya que los líquidos y los sólidos son prácticamente incompresibles.*

*La presión del sistema en equilibrio se puede modificar de varias formas:*

*1º- Añadiendo o eliminando un componente gaseoso; con lo cual se produce un cambio en la concentración del componente, que hemos estudiado en el apartado anterior.*

*2º- Modificando la presión por un cambio de volumen. De la ecuación de los gases ideales se deduce que la presión de un sistema gaseoso es inversamente proporcional al volumen y directamente proporcional a los moles del mismo.*

---

<sup>3</sup> El estudio cuantitativo del desplazamiento del equilibrio debido a un cambio de temperatura se hace aplicando las leyes de la termodinámica (ecuación de Van 't Hoff).

Un aumento de la presión producido por una disminución del volumen del sistema provoca que el equilibrio se desplace en el sentido que se contrarreste ese aumento de presión; es decir, en el sentido en que disminuyen los moles (moléculas) de las sustancias gaseosas (a menos moles, menor presión). Una disminución de la presión (producida por un aumento del volumen del sistema) provoca que el equilibrio se desplace en el sentido en el que aumentan los moles (moléculas) de las sustancias gaseosas, para así contrarrestar la perturbación producida (a más moles, mayor presión). Si en el proceso no hay variación en los moles (moléculas), el equilibrio no se ve afectado por los cambios de presión por variación de volumen.

3º- Añadiendo un gas inerte al sistema a volumen constante. La presión total aumenta sin modificar las presiones parciales, que dependen de los moles de cada componente y del volumen total, no afectando al equilibrio.

### **Cambios en la temperatura**

Al aumentar la temperatura, el equilibrio se desplaza en el sentido en el que se absorba calor para contrarrestar dicho aumento; es decir, hacia la izquierda en las reacciones exotérmicas y hacia la derecha en las endotérmicas. Si disminuye la temperatura, el equilibrio se desplaza en el sentido en que se desprenda calor; es decir, hacia la derecha en las reacciones exotérmicas y hacia la izquierda en las endotérmicas.

### **Adición de un catalizador**

La adición de un catalizador produce la misma variación en la velocidad del proceso directo y del inverso, y no afecta, por tanto, a las concentraciones en el equilibrio, aunque sí modifica el tiempo que tarda en alcanzarse el estado de equilibrio.

## **4.9 Equilibrios de precipitación**

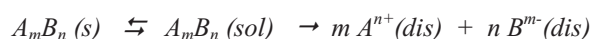
Un caso particular de equilibrio heterogéneo se presenta cuando, en el transcurso de una reacción en disolución acuosa, se forma un compuesto iónico poco soluble, por lo que aparece una fase sólida, denominada **precipitado**, que estará en equilibrio con una disolución muy diluida de los iones constitutivos del sólido.

Este tipo de reacción se produce cuando, en el seno de una disolución acuosa, se adiciona un reactivo químico (usualmente una especie química de naturaleza iónica) que interacciona con otra especie química disuelta de carga opuesta a la del reactivo añadido, formándose un compuesto neutro insoluble, el cual es perceptible de forma visible.



Cuando el sólido está en equilibrio con sus iones constitutivos en disolución a una temperatura determinada, se dice que esa disolución está **saturada**, y a la concentración de soluto disuelto se denomina **solubilidad** de esa especie química, a esa temperatura.

La existencia de un compuesto insoluble en disolución da lugar, inmediatamente, al establecimiento de un equilibrio entre el compuesto en estado sólido y la parte del mismo que se disuelve, estando completamente disociado el compuesto disuelto, tal como se indica en la siguiente expresión:



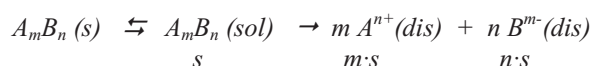
En este caso particular, a la constante de equilibrio se le denomina **producto de solubilidad**,  $K_s$ , y, tal como se ha indicado, las especies sólidas no aparecen en la expresión de la constante.

$$K_s = [A^{n+}]^m [B^{m-}]^n$$

En lo que sigue, se usará el valor de  $K_s$  a partir de las concentraciones molares de las especies disueltas.

#### 4.9.1 Expresión de solubilidad

Si se dispone de una disolución saturada de la sustancia  $A_m B_n$ , se tiene el equilibrio dado por:



en la que si la concentración de compuesto disuelto es  $s$ , las concentraciones de sus iones vienen dadas por  $m \cdot s$  y  $n \cdot s$  para  $A^{n+} (dis)$  y  $B^{m-} (dis)$ , respectivamente. Sustituyendo estos valores en la expresión de  $K_s$ :

$$K_s = (m \cdot s)^m \cdot (n \cdot s)^n = m^m \cdot n^n \cdot s^{m+n}$$

y despejando, llegamos al valor del parámetro de la solubilidad en función de  $K_s$

$$s = (K_s / m^m \cdot n^n)^{1/(m+n)}$$

En la siguiente tabla se incluyen algunos ejemplos típicos:

SUSTANCIA	$K_s$	$s$
$AgCl$	$[Ag^+] \cdot [Cl^-] = s \cdot s$	$K_s^{1/2}$
$BaSO_4$	$[Ba^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] = s \cdot s$	$K_s^{1/2}$
$AlPO_4$	$[Al^{3+}] \cdot [PO_4^{3-}] = s \cdot s$	$K_s^{1/2}$
$Ag_2S$	$[Ag^+]^2 \cdot [S^{2-}] = (2 \cdot s)^2 \cdot s$	$(K_s/4)^{1/3}$
$Tl_2CrO_4$	$[Tl^+]^2 \cdot [CrO_4^{2-}]^2 = (2 \cdot s)^2 \cdot s$	$(K_s/4)^{1/3}$
$PbCl_2$	$[Pb^{2+}] \cdot [Cl^-]^2 = s \cdot (2 \cdot s)^2$	$(K_s/4)^{1/3}$
$CaF_2$	$[Ca^{2+}] \cdot [F^-]^2 = s \cdot (2 \cdot s)^2$	$(K_s/4)^{1/3}$
$As_2S_3$	$[As^{3+}]^2 \cdot [S^{2-}]^3 = (2 \cdot s)^2 \cdot (3 \cdot s)^3$	$(K_s/108)^{1/5}$
$NH_4MgPO_4$	$[NH_4^+] \cdot [Mg^{2+}] \cdot [PO_4^{3-}] = s \cdot s \cdot s$	$K_s^{1/3}$

#### 4.9.2. Efecto de ion común

Es la influencia que ejerce la disolución de un ion sobre una disolución saturada de un compuesto insoluble, uno de cuyos iones debe ser el mismo, cuando se la adiciona a la disolución saturada. El efecto producido es el de la disminución de la solubilidad, es decir, el desplazamiento del equilibrio hacia la izquierda, o sea, hacia la formación de más compuesto insoluble, tal como se puede deducir de la aplicación del principio de Le Chatelier.

Supongamos que disponemos de una disolución saturada del compuesto insoluble, veamos como varía la solubilidad cuando a la suspensión se le añade una disolución de  $A^{n+}$  o del ion  $B^{m-}$ , es decir uno de los iones que forma la fase sólida.

Estimemos que adicionamos  $B^{m-}$  hasta una concentración  $x$  M, entonces el sistema ya no está en equilibrio, con lo que

$$[A^{n+}] = m \cdot s \quad \text{y} \quad [B^{m-}] = n \cdot s + x$$

y el sistema se habrá desplazado hacia la formación de más cantidad de compuesto insoluble y, en consecuencia, la solubilidad disminuye.

En el caso de que  $n \cdot s$  sea inferior al 5% de  $x$ , puede despreciarse  $n \cdot s$  frente a  $x$ , con lo que las concentraciones de los iones serán:

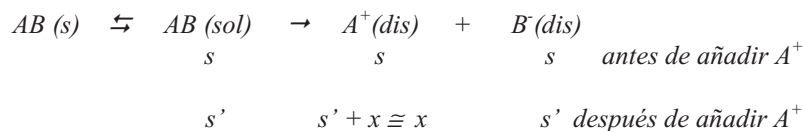
$$[A^{n+}] = m \cdot s \quad \text{y} \quad [B^{m-}] \cong x \quad \text{y sustituyendo}$$

$$K_s = (m \cdot s)^m \cdot x^n = m^m \cdot s^m \cdot x^n \quad \text{y de aquí} \quad s = (K_s / m^m \cdot x^n)^{1/m}$$

Si hubiéramos añadido  $A^{n+}$  hasta una concentración  $x$  M y también ocurre que  $0,05 \cdot x > m \cdot s$ , entonces:  $s = (K_s / n^n \cdot x^m)^{1/n}$

**Ejemplo 1.** Supongamos  $A_mB_n$  con  $m = n = 1$ :  $AgCl \downarrow$ ,  $PbS \downarrow$ ,  $BaCrO_4 \downarrow$ ,  $CaCO_3 \downarrow$ , etc.

Se añade  $A^+$  hasta una concentración  $x$  M a una disolución saturada de  $AB \downarrow$ . Podemos escribir:



Por tanto,  $K_s = s' \cdot x$  y de aquí  $s' = K_s/x$

Después se efectúa la siguiente comprobación:

Si  $0.05 \cdot x > s'$  La simplificación es correcta

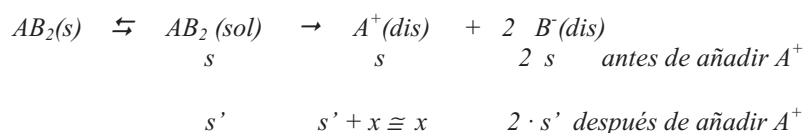
Si  $0.05 \cdot x \leq s'$  La simplificación es incorrecta. En este caso, se resuelve la ec. de 2º grado que resulta:

$K_s = (s' + x) \cdot s'$  y de aquí  $s'^2 + x \cdot s' - K_s = 0$ , siendo la raíz positiva la solución correcta

Si se adicionara  $B^-$  la sistemática de resolución es análoga, tal como lo puede comprobar el alumno.

**Ejemplo 2.** Supongamos  $A_mB_n$  con  $m = 1$  y  $n = 2$ :  $PbCl_2 \downarrow$ ,  $CaF_2 \downarrow$ , etc.

Se añade la especie  $A^{2+}$  hasta una concentración  $x$  M a una disolución saturada de  $AB_2 \downarrow$ . Podemos escribir:



Por tanto,  $K_s = x \cdot (2 \cdot s')^2$  y de aquí  $s' = (K_s/4 \cdot x)^{1/2}$

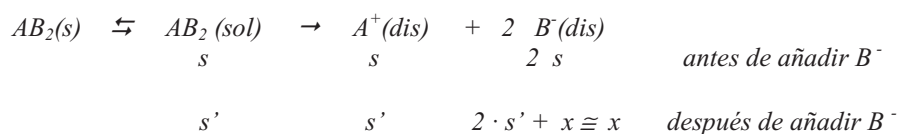
Después se efectúa la siguiente comprobación:

Si  $0.05 \cdot x > s'$  La simplificación es correcta

Si  $0.05 \cdot x \leq s'$  La simplificación es incorrecta. En este caso, se obtiene una ec. de 3º grado que puede resolverse:

$K_s = (s' + x) \cdot (2 \cdot s')^2$  y de aquí  $4 \cdot s'^3 + 4 \cdot x \cdot s'^2 - K_s = 0$ .

Se adiciona  $B^-$  hasta una concentración  $x$  M a una disolución saturada de  $AB_2 \downarrow$ . Podemos escribir:



Por tanto,  $K_s = s' \cdot x^2$  y de aquí  $s' = K_s / x^2$

Después se efectúa la siguiente comprobación:

Si  $0,05 \cdot x > 2 \cdot s'$  La simplificación es correcta

Si  $0,05 \cdot x \leq 2 \cdot s'$  La simplificación es incorrecta. En este caso, se obtiene una ecuación de tercer grado que resulta:

$$K_s = s' (2 \cdot s' + x)^2$$

**Ejemplo 3.** Supongamos  $A_m B_n$  con  $m = 2$  y  $n = 1$ :  $Ag_2CrO_4 \downarrow$ ,  $Hg_2S \downarrow$ ,  $Cu_2[Fe(CN)_6] \downarrow$ , etc.

El efecto de ion común de  $A^{n+}$  o de  $B^{m-}$  sobre una disolución saturada de  $A_2B$  se resuelve de modo similar al ejemplo 2. Dejamos como ejercicio para el alumno la resolución de este ejemplo.

#### 4.9.3 Formación de precipitados

Cuando se mezclan dos disoluciones con iones que pueden dar lugar a un compuesto insoluble, se formará o no éste, dependiendo de las concentraciones actuales de los iones que forman la sustancia insoluble.

**Ejemplo 4.** Supongamos que disponemos de dos disoluciones, una de  $Pb^{2+}$  cuya concentración es  $x$  M y otra de  $S^{2-}$  cuya concentración es  $y$  M. Si estimamos, para facilitar los cálculos, que se mezclan volúmenes iguales de ambas disoluciones y que los volúmenes son aditivos, tendremos que las concentraciones de los iones en la disolución resultante son:

$[Pb^{2+}] = x / 2$  M y  $[S^{2-}] = y / 2$  debido a la dilución que experimenta cada disolución cuando se mezclan.

Puesto que  $K_s = [Pb^{2+}] \cdot [S^{2-}]$  debemos comprobar el producto iónico actual de los iones mezclados, es decir

$(x / 2) \cdot (y / 2) > K_s$ . Se forma un precipitado

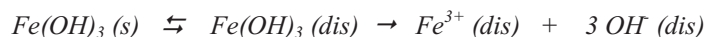
$(x / 2) \cdot (y / 2) = K_s$ . Se forma una disolución saturada

$(x/2) \cdot (y/2) < K_s$ . No se forma un precipitado

#### 4.9.4 Disolución de precipitados

La solubilidad de un compuesto insoluble puede aumentar por medio de la ejecución de diversos tipos de reacciones en las disoluciones saturadas de los compuestos insolubles. Entre ellas, podemos citar las reacciones ácido-base, precipitación, complejación y redox. De ellas, vamos a examinar muy brevemente y de forma cualitativa la disolución de compuestos insolubles por medio de una reacción ácido – base.

**Ejemplo 5.** Sea un compuesto insoluble tal como el  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , cuya ecuación de equilibrio con el hidróxido sólido en disolución acuosa es:

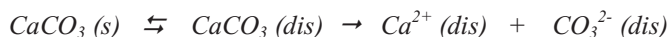


Si se añade un ácido ( $\text{H}^+$ ) este reaccionará con la base presente, según

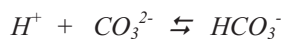


con lo que el equilibrio se desplaza a la derecha para restablecer la concentración de iones  $\text{OH}^-$  del medio, disolviéndose más precipitado.

**Ejemplo 6.** Sea un compuesto insoluble tal como el  $\text{CaCO}_3$ , cuya ecuación de equilibrio con el carbonato sólido en disolución acuosa es:



En medio ácido, los protones reaccionarán con la base presente, según



con lo que tiende a disolverse más carbonato de calcio para restablecer la concentración de carbonato del medio.

#### 4.9.5 Orden de precipitación

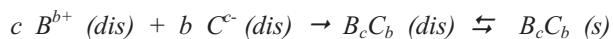
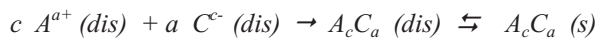
Cuando se dispone de una disolución que contiene dos iones con cargas de igual signo y se adiciona una disolución de otro ion cuya carga sea de signo contrario a la de los iones existentes en la disolución y que formen sales insolubles, es de interés, en muchos casos, conocer cuál de los iones inicialmente presentes en la disolución empieza a precipitar primero.

Sea un volumen  $V$  de una disolución que contiene los iones  $\text{A}^{a+}$  y  $\text{B}^{b+}$ , a concentraciones  $2 \cdot x$  y  $2 \cdot y$   $M$  de cada uno, respectivamente. Se le adiciona poco a poco

un volumen  $V$ , de una disolución de otro ion,  $C^c$ , cuya concentración es  $2 \cdot z$ , después de mezcladas bien las dos disoluciones las concentraciones de los iones serán:

$[A^{a+}] = x$ ,  $[B^{b+}] = y$ ,  $[C^c] = z$  debido a la dilución que se ha producido

y las reacciones que pueden ocurrir son:



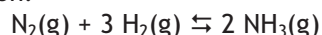
La condición que debe probarse para averiguar que ion precipita primero es: Aquel que necesita menos concentración de  $C^c$  para alcanzar el producto de solubilidad y por tanto basta con comparar

$$[C^c]_1 = \{K_s(A_c C_a) / x^c\}^{1/a} \quad y \quad [C^c]_2 = \{K_s(B_c C_b) / y^c\}^{1/b}$$

## RESOLUCIÓN DE CUESTIONES

### Cuestión 1

En un matraz vacío, se introducen igual número de moles de  $H_2$  y  $N_2$  que reaccionan según la ecuación:



Justifique si, una vez alcanzado el equilibrio, las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas:

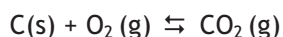
- Hay doble número de moles de amoníaco de los que había inicialmente de  $N_2$ .
- La presión parcial de nitrógeno será mayor que la presión parcial de hidrógeno.
- La presión total será igual a la presión de amoníaco elevada al cuadrado.

### Solución

- Falsa.* Cada mol de nitrógeno que reaccione lo hace con tres moles de hidrógeno para originar dos moles de amoníaco. Los moles de amoníaco en el equilibrio son el doble de los moles de nitrógeno que han reaccionado y no el doble de la cantidad inicial.
- Verdadera.* Inicialmente, hay los mismos moles de  $H_2$  y de  $N_2$ , pero, como la cantidad de  $H_2$  que reacciona es tres veces mayor que la de  $N_2$ , en el equilibrio habrá más moléculas (moles) de  $N_2$  que de  $H_2$  y su presión parcial será mayor.
- Falsa.* La presión total será la suma de las presiones parciales de los tres componentes del sistema.

### Cuestión 2

En el equilibrio:



- Escriba las expresiones de  $K_c$  y  $K_p$
- Establezca la relación entre ambas.

### Solución

$$a) \quad K_c = \frac{[CO_2]_{eq}}{[O_2]_{eq}} \quad ; \quad K_p = \frac{P_{CO_2(eq)}}{P_{O_2(eq)}}$$

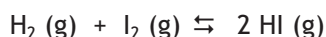
b) Para este equilibrio  $\Delta n = 1 - 1 = 0$ , ya que es la diferencia entre los coeficientes de los productos y los reactivos en estado gaseoso.

Cuando no hay variación en los moles totales de las especies gaseosas,  $K_p$  es igual a  $K_c$ :

$$K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n} = K_c \cdot (R \cdot T)^0 = K_c$$

### Cuestión 3

A partir de la composición de mezclas gaseosas de  $I_2$  y  $H_2$  a diferentes temperaturas, se han obtenido los siguientes valores de  $K_p$  para la reacción:



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

- Calcule  $K_c$  a 400°C.
- Justifique por qué esta reacción es exotérmica.
- ¿Variará  $K_p$  si se altera la concentración de  $H_2$ ? Razone la respuesta.

### Solución

a) La tabla de datos indica que a 400°C  $K_p$  es igual a 57'7. Como en la reacción no hay aumento en los moles (moléculas) totales ( $\Delta n = 2 - 1 - 1 = 0$ ),  $K_c$  coincide con  $K_p$ :

$$K_c = K_p \cdot (R \cdot T)^{-\Delta n} = K_p \cdot (R \cdot T)^0 = K_p = 57'7$$

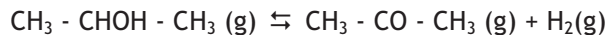
b) A medida que aumenta la temperatura, disminuye  $K_p$  y se favorece, por tanto, la formación de reactivos. Según el principio de Le Chatelier, si el proceso directo se ve desfavorecido por un aumento de temperatura, la reacción es exotérmica.

c) No.  $K_p$  depende sólo de la temperatura. Las concentraciones (presiones parciales) de las distintas especies en el equilibrio variarán pero no  $K_p$ .



**Cuestión 4**

A la temperatura de 650 K, la deshidrogenación del 2-propanol para producir propanona, según la reacción:



es una reacción endotérmica. Indique, razonadamente, si la constante de equilibrio de esta reacción:

- a) Aumenta al elevar la temperatura.
- b) Aumenta cuando se utiliza un catalizador.
- c) Aumenta al elevar la presión total, manteniendo constante la temperatura.

**Solución**

a) *Si.* Al elevar la temperatura se favorece la reacción endotérmica, ya que se opone a dicho aumento absorbiendo calor. El equilibrio se desplaza hacia la derecha, es decir, cuando se alcance el nuevo estado de equilibrio, se habrán formado más moles (moléculas) de los productos a expensas de los reactivos, con lo que la constante de equilibrio aumenta.

b) *No.* El uso del catalizador modifica la velocidad de la reacción, pero no modifica ni las concentraciones de las especies químicas en el equilibrio ni la constante de equilibrio que depende sólo de la temperatura.

c) *No.* Al elevar la presión, el equilibrio se desplaza hacia la izquierda, ya que se producen menos moles, lo que se opone al aumento de la presión, pero la constante de equilibrio no varía porque sólo depende de la temperatura.

**Cuestión 5**

Para la reacción:



El valor de  $K_p$  a la temperatura de 900 K es 1,5 y a 1100 K es 10. Conteste razonadamente si para conseguir un mayor consumo de  $\text{SnO}_2$  deberán emplearse:

- a) Temperaturas elevadas.
- b) Altas presiones.
- c) Un catalizador.

**Solución**

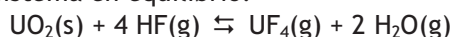
a) *Si.* Al aumentar la temperatura, aumenta la constante de equilibrio, por lo que se favorece el proceso directo y, por tanto, el consumo de  $\text{SnO}_2$ .

b) **No.** Durante el proceso no se produce una variación de los moles en estado gaseoso ( $\Delta n = 2 - 2 = 0$ ), por lo que la variación de la presión no afecta a la composición del equilibrio.

c) **No.** Un catalizador hace que el equilibrio se alcance antes, pero no modifica la composición del mismo.

### Cuestión 6

Suponga el siguiente sistema en equilibrio:



Explique hacia dónde se desplaza el equilibrio cuando:

- Se adiciona  $\text{UO}_2(\text{s})$  al sistema.
- Se elimina  $\text{HF}(\text{g})$
- Se aumenta la capacidad del recipiente de reacción.

### Solución

Vamos a comparar la constante de equilibrio con el cociente de reacción para resolver esta cuestión.

La reacción está inicialmente en estado de equilibrio químico, por lo que el cociente de reacción tiene que ser igual a la constante de equilibrio:

$$Q = \frac{[\text{UF}_4] \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2}{[\text{HF}]^4} = K_c$$

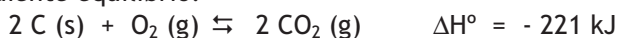
a) La reacción sigue en equilibrio, ya que el  $\text{UO}_2$  se encuentra en estado sólido y su cantidad no afecta al equilibrio.

b) Si se elimina  $\text{HF}$ , disminuye su concentración y el denominador de la expresión del cociente de reacción, por lo que  $Q > K_c$ . Para alcanzar de nuevo el equilibrio  $Q$  tiene que disminuir hasta hacerse igual a  $K_c$ . Los productos reaccionarán entre sí disminuyendo su concentración al mismo tiempo que aumenta la cantidad de los reactivos. Decimos que el equilibrio se desplaza hacia la formación de los reactivos o hacia la izquierda.

c) Al aumentar la capacidad del recipiente, disminuye la presión y el equilibrio se desplazará hacia la izquierda, donde hay mayor número de moles para compensar la disminución de la presión.

**Cuestión 7**

Se establece el siguiente equilibrio:



Razone si la concentración de  $\text{O}_2$  aumenta, disminuye o permanece invariable:

- Al añadir C (s)
- Al aumentar el volumen del recipiente.
- Al elevar la temperatura.

**Solución**

a) **Permanece invariable** porque el C(s) está en estado sólido y, mientras que no se retire totalmente del sistema, su cantidad no afecta a la composición en el equilibrio.

b) **Disminuye**. Si aumenta el volumen del sistema disminuye la presión. El sistema evoluciona para alcanzar un nuevo estado de equilibrio contrarrestando dicha disminución, es decir, desplazándose hacia la derecha (aumenta la cantidad de  $\text{CO}_2$  y disminuye la cantidad C(s) y de  $\text{O}_2$ (g)), porque así aumentan los moles (moléculas) de las especies gaseosas.

c) **Aumenta**. Al elevar la temperatura, el equilibrio se desplaza en el sentido en que la reacción es endotérmica (hacia la izquierda), con lo que aumenta la concentración de  $\text{O}_2$ .

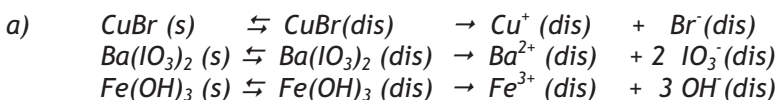
**Cuestión 8**

Para los compuestos poco solubles CuBr,  $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$  y  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ :

- Escriba la ecuación de equilibrio de solubilidad en agua.
- La expresión del producto de solubilidad.
- El valor de la solubilidad en función del producto de solubilidad.

**Solución**

Son compuestos muy poco solubles en agua, por lo que sólo se disuelve una pequeña fracción de cada uno, disociándose totalmente en sus iones, hasta que la disolución se satura. Se establece entonces un equilibrio entre los iones en la disolución y el sólido sin disolver en el fondo del recipiente.



$$\begin{aligned}
 b) \quad K_s &= [\text{Cu}^+] \cdot [\text{Br}^-] = s \cdot s \\
 K_s &= [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{IO}_3^-]^2 = s(2s)^2 \\
 K_s &= [\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{OH}^-]^3 = s(3s)^3
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 c) \quad s &= K_s^{1/2} \\
 s &= (K_s / 4)^{1/3} \\
 s &= (K_s / 27)^{1/4}
 \end{aligned}$$

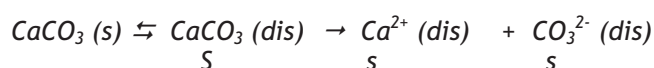
### Cuestión 9

Cómo se modificará la solubilidad del carbonato de calcio (sólido blanco insoluble,  $\text{CaCO}_3$ ) si a una disolución saturada de esta sal se le adiciona:

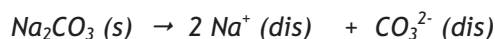
- Carbonato de sodio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ).
- $\text{CaCO}_3$ .
- Cloruro de calcio.

### Solución

*El carbonato de calcio es un sólido iónico muy poco soluble en agua que estará en equilibrio con los iones procedentes de una pequeña fracción de la sal que se ha disuelto:*



- Disminuyendo.** El carbonato de sodio es soluble en agua y, al añadirlo a la disolución, este se disuelve y se disocia completamente en sus iones, según:



*Lo que hace que la concentración de iones carbonato en la disolución aumente, provocando que el equilibrio de solubilidad del carbonato de calcio se desplace hacia la izquierda, de acuerdo con el Principio de Le Chatelier, y, en consecuencia, disminuyendo la solubilidad.*

- Permanece inalterable.** Puesto que el carbonato de calcio es un sólido insoluble que se adiciona a una disolución saturada de sus iones, no afecta a la solubilidad del carbonato de calcio.
- Disminuyendo.** El efecto del cloruro de calcio es análogo al que realiza el carbonato de sodio, siendo en este caso el ion calcio el que provoca el efecto de ion común y desplaza el equilibrio hacia la izquierda.

**Cuestión 10**

Determine si se produce un precipitado (aparición de una fase sólida en el seno de una disolución) cuando se mezclan dos volúmenes iguales de disoluciones 0'0002 M de un catión (ion cargado positivamente) y un anión (ion cargado negativamente) de las siguientes especies:

- a)  $\text{Ag}^+$  y  $\text{Cl}^-$ .
- b)  $\text{Pb}^{2+}$  y  $\text{I}^-$ .
- c)  $\text{Bi}^{3+}$  y  $\text{S}^{2-}$ .

Datos:  $K_s(\text{AgCl}) = 2'8 \cdot 10^{-10}$ ;  $K_s(\text{PbI}_2) = 1,4 \cdot 10^{-8}$ ;  $K_s(\text{Bi}_2\text{S}_3) = 1'5 \cdot 10^{-72}$

**Solución**

*Debe probarse si el producto iónico actual de los iones es mayor, menor o igual al valor de su  $K_s$ . Debe tenerse en cuenta que la concentración de cada ion disminuye a la mitad por causa de la dilución.*

- a) **Precipita el cloruro de plata.**

$$[\text{Ag}^+]_{\text{actual}} \cdot [\text{Cl}^-]_{\text{actual}} = 0'0001 \cdot 0'0001 = 10^{-8} > K_s(\text{AgCl}) = 2'8 \cdot 10^{-10}$$

- b) **No precipita el ioduro de plomo.**

$$[\text{Pb}^{2+}]_{\text{actual}} \cdot [\text{I}^-]_{\text{actual}}^2 = 0'0001 \cdot 0'0001^2 = 10^{-12} < K_s(\text{PbI}_2) = 1'4 \cdot 10^{-8}$$

- c) **Precipita el sulfuro de bismuto.**

$$[\text{Bi}^{3+}]_{\text{actual}}^2 \cdot [\text{S}^{2-}]_{\text{actual}}^3 = 0'0001^2 \cdot 0'0001^3 = 10^{-20} > K_s(\text{Bi}_2\text{S}_3) = 1'54 \cdot 10^{-72}$$

**Cuestión 11**

Indique si son ciertas o falsas las siguientes aseveraciones:

- a) El valor de la constante del producto de solubilidad alcanza su máximo valor después de varios minutos.
- b) Una disolución saturada de un compuesto insoluble,  $\text{A}_m\text{B}_n$ , tiene una concentración de sal disuelta que es  $m + n$  veces la solubilidad.
- c) El valor de la constante del producto de solubilidad depende de la temperatura.

**Solución**

- a) **Falso.** El valor de  $K_s$  sólo depende de la temperatura.

- b) *Falso. La solubilidad se define como la concentración de una disolución saturada.*
- c) *Cierto.  $K_s$  es una constante de equilibrio y sólo depende de la temperatura.*

### Cuestión 12

Indique si son ciertas o falsas las siguientes afirmaciones:

- a) Si a una disolución saturada de una sal insoluble se le añade uno de los iones que la forma, disminuye la solubilidad.
- b) Dos especies iónicas de cargas opuestas forman un precipitado (compuesto insoluble) cuando el producto de sus concentraciones actuales es igual al producto de solubilidad.
- c) Para desplazar un equilibrio de solubilidad hacia la formación de más cantidad de sólido insoluble, se extrae de la disolución una porción del precipitado.

### Solución

- a) *Verdadero, por el efecto del ion común.*
- b) *Falso, pues para que precipite es necesario que supere el producto de solubilidad.*
- c) *Falso, porque la cantidad de sólido en equilibrio con la disolución no afecta a la cantidad disuelta.*

### Cuestión 13

Indique si son ciertas o falsas las siguientes afirmaciones:

- a) El desplazamiento de un equilibrio de solubilidad de un compuesto insoluble hacia la solubilización del precipitado puede hacerse retirando uno de los iones que forman la sal insoluble.
- b) Si a un equilibrio de solubilidad de un sólido insoluble se le añade más sólido insoluble, el equilibrio no se desplaza hacia ningún lado.
- c) La molaridad de una disolución saturada de una sal insoluble es su solubilidad.

### Solución

- a) *Verdadero.*
- b) *Verdadero.*
- c) *Verdadero.*

## RESOLUCIÓN DE PROBLEMAS

Vamos a seguir los pasos que se indican a continuación:

1º- Escribimos la ecuación química ajustada.

2º- Indicamos:

- Los moles o las concentraciones molares iniciales de todas las especies químicas que intervienen.
- La variación que se produce en las cantidades iniciales hasta alcanzar el equilibrio teniendo en cuenta la estequiometría de la reacción.
- Los moles o las concentraciones molares en el equilibrio.

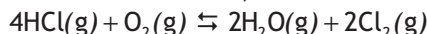
Utilizamos incógnitas para designar las cantidades desconocidas: moles iniciales "n"; variación "x"; etc.

3º- Sustituimos los moles o las concentraciones molares en el equilibrio en las expresiones matemáticas que los relacionan con los datos dados en el enunciado del problema (expresión de la constante de equilibrio, ecuación de los gases ideales, expresión de la fracción molar de un componente, etc.)

4º- Resolvemos las ecuaciones correspondientes.

### Problema 1

En un recipiente de 4 litros, a una cierta temperatura, se introducen las cantidades de HCl, O<sub>2</sub> y Cl<sub>2</sub> indicadas en la tabla, estableciéndose el siguiente equilibrio:



	HCl	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	Cl <sub>2</sub>
moles iniciales	0'16	0'08	0	0'02
moles en equilibrio	0'06			

Calcule:

- a) Los datos necesarios para completar la tabla.
- b) El valor de K<sub>c</sub> a esa temperatura.

### Solución

a) Hay que recordar que los coeficientes estequiométricos de una ecuación química indican la relación entre los moles de los reactivos que reaccionan y los moles de los productos que se forman.

En la reacción anterior, por cada 4 moles de HCl que reaccionan lo hace 1 mol de O<sub>2</sub>, y se obtienen 2 moles de H<sub>2</sub>O y 2 moles de Cl<sub>2</sub>.

Si inicialmente tenemos 0'16 moles de HCl y en el equilibrio quedan 0,06 moles, habrán reaccionado  $0'16 - 0'06 = 0,1$  mol de HCl. A partir de este dato,

hallamos los moles que reaccionan y que se forman de las otras especies químicas que intervienen en la reacción:

$$\text{moles } O_2 \text{ que reaccionan} = 0'1 \text{ mol HCl} \cdot \frac{1 \text{ mol } O_2}{4 \text{ mol HCl}} = 0,025 \text{ mol } O_2$$

$$\text{moles } H_2O \text{ que se forman} = 0'1 \text{ mol HCl} \cdot \frac{2 \text{ mol } H_2O}{4 \text{ mol HCl}} = 0'05 \text{ mol } H_2O$$

$$\text{moles } Cl_2 \text{ que se forman} = 0'1 \text{ mol HCl} \cdot \frac{2 \text{ mol } Cl_2}{4 \text{ mol HCl}} = 0'05 \text{ mol } Cl_2$$

Los moles en el equilibrio se hallan restando a las cantidades iniciales de reactivos las cantidades que han reaccionado, y sumando a las cantidades iniciales de los productos las cantidades que se han formado:

$$n_{O_2}(\text{eq}) = 0'08 \text{ mol} - 0,025 \text{ mol} = 0,06 \text{ mol } O_2$$

$$n_{Cl_2}(\text{eq}) = 0'02 \text{ mol} + 0,05 \text{ mol} = 0,07 \text{ mol } Cl_2$$

$$n_{H_2O}(\text{eq}) = 0 \text{ mol} + 0'05 \text{ mol} = 0'05 \text{ mol } H_2O$$

b) Sustituimos las concentraciones molares de las especies químicas en la expresión matemática de la constante de equilibrio:

$$K_c = \frac{[H_2O]_{\text{eq}}^2 \cdot [Cl_2]_{\text{eq}}}{[HCl]_{\text{eq}}^4 \cdot [O_2]_{\text{eq}}} = \frac{\left(\frac{0'05 \text{ mol}}{4 \text{ L}}\right)^2 \cdot \left(\frac{0'07 \text{ mol}}{4 \text{ L}}\right)}{\left(\frac{0'06 \text{ mol}}{4 \text{ L}}\right)^4 \cdot \left(\frac{0'06 \text{ mol}}{4 \text{ L}}\right)} = 63$$

## Problema 2

El  $N_2O_4$  se disocia en  $NO_2$ , según la ecuación:



Si en un recipiente de 4 litros en el que se ha hecho el vacío se introducen 0'20 moles de  $N_2O_4$  y 0'20 moles de  $NO_2$  y se calienta a 50°C:

- Calcule el cociente de reacción en el instante inicial.
- Pronostique el sentido en el que ocurrirá la reacción para alcanzar el equilibrio.

Dato.  $K_c = 0'029$  a 50°C.



**Solución:**

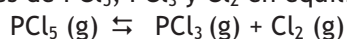
a) Sustituimos las concentraciones iniciales en la expresión del cociente de reacción:

$$Q = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} = \frac{\left(\frac{0'20 \text{ mol}}{4 \text{ L}}\right)^2}{\frac{0'20 \text{ mol}}{4 \text{ L}}} = 0'05$$

b) El sistema no está en equilibrio porque el cociente de reacción no es igual a la constante de equilibrio. Como  $Q > K_c$ , el cociente de reacción tiene que disminuir a medida que transcurre la reacción hasta hacerse igual a  $K_c$  cuando se alcance el equilibrio. Para que  $Q$  disminuya, tiene que aumentar la concentración de  $\text{N}_2\text{O}_4$  que figura en el denominador y disminuir la concentración de  $\text{NO}_2$  que figura en el numerador. Por tanto, la reacción tendrá lugar hacia la izquierda.

**Problema 3**

A 523 K las concentraciones de  $\text{PCl}_5$ ,  $\text{PCl}_3$  y  $\text{Cl}_2$  en equilibrio para la reacción:



son 0,809 M, 0,190 M y 0,190 M, respectivamente. Calcule a esa temperatura:

- Las presiones parciales de las tres especies en el equilibrio.
- La constante  $K_p$  de la reacción.

**Solución**

a) Calculamos la presión parcial de cada componente sustituyendo su concentración molar en la ecuación de los gases ideales:

$$P_{\text{PCl}_5} = \frac{n_{\text{PCl}_5} \cdot R \cdot T}{V} = c_{\text{PCl}_5} \cdot R \cdot T = 0'809 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 0'082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 523\text{K} = 34'7 \text{ atm}$$

$$P_{\text{PCl}_3} = \frac{n_{\text{PCl}_3} \cdot R \cdot T}{V} = c_{\text{PCl}_3} \cdot R \cdot T = 0'190 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 0'082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 523\text{K} = 8'15 \text{ atm}$$

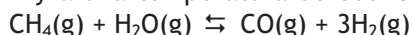
$$P_{\text{Cl}_2} = \frac{n_{\text{Cl}_2} \cdot R \cdot T}{V} = c_{\text{Cl}_2} \cdot R \cdot T = 0'190 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 0'082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 523\text{K} = 8'15 \text{ atm}$$

b) Escribimos la expresión de  $K_p$  y sustituimos:

$$K_p = \frac{P_{\text{PCl}_3} \cdot P_{\text{Cl}_2}}{P_{\text{PCl}_5}} = \frac{8'15 \text{ atm} \cdot 8'15 \text{ atm}}{34'7 \text{ atm}} = 1'91$$

#### Problema 4

En un recipiente de 1 L y a una temperatura de 800°C, se alcanza el siguiente equilibrio:



Calcule:

a) Los datos que faltan en la tabla.

	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	CO	H <sub>2</sub>
moles iniciales	2'00	0'50		0'73
variación en los moles hasta el equilibrio		-0'40		
moles en el equilibrio			0'40	

b) La constante de equilibrio  $K_p$ .

Dato.  $R = 0'082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

#### Solución

a) Por cada mol de agua que reacciona, lo hace un mol de metano y se forman un mol de monóxido de carbono y tres moles de hidrógeno. Como reaccionan 0'4 moles de agua, lo harán con 0'4 moles de metano y se formarán 0'4 moles de CO y 1'2 moles de hidrógeno:

$$\begin{aligned} \text{variación moles CH}_4 &= -0'40 \text{ mol} \\ \text{variación moles CO} &= +0'40 \text{ mol} \\ \text{variación moles H}_2 &= +3 \cdot 0'40 = 1'20 \text{ mol} \end{aligned}$$

Inicialmente no hay nada de CO, ya que los 0,4 moles de CO en el equilibrio son los que se forman durante la reacción:

$$\text{moles iniciales CO} = 0 \text{ mol}$$

Los moles de cada especie en el equilibrio se obtienen a partir de los moles iniciales y la variación que se produce en estos hasta alcanzar el equilibrio:

$$n_{\text{CH}_4}(\text{eq}) = 2'00 \text{ mol} - 0'40 \text{ mol} = 1'60 \text{ mol CH}_4$$

$$n_{\text{H}_2\text{O}}(\text{eq}) = 0'50 \text{ mol} - 0'40 \text{ mol} = 0'10 \text{ mol H}_2\text{O}$$

$$n_{\text{H}_2}(\text{eq}) = 0'73 \text{ mol} + 1'20 \text{ mol} = 1'93 \text{ mol H}_2$$

b)  $K_p$  se puede calcular sustituyendo en su expresión matemática las presiones parciales en el equilibrio; o bien, a partir de la relación entre  $K_p$  y  $K_c$ .

1º procedimiento:

Calculamos las presiones parciales en el equilibrio:

$$P_{\text{CO}} = \frac{n_{\text{CO}} \cdot R \cdot T}{V} = \frac{0'40 \text{ mol} \cdot 0'082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 1073 \text{ K}}{1 \text{ L}} = 35 \text{ atm}$$

$$P_{\text{H}_2} = \frac{n_{\text{H}_2} \cdot R \cdot T}{V} = \frac{1'93 \text{ mol} \cdot 0'082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 1073 \text{ K}}{1 \text{ L}} = 170 \text{ atm}$$

$$P_{\text{CH}_4} = \frac{n_{\text{CH}_4} \cdot R \cdot T}{V} = \frac{1'60 \text{ mol} \cdot 0'082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 1073 \text{ K}}{1 \text{ L}} = 140 \text{ atm}$$

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}} \cdot R \cdot T}{V} = \frac{0'10 \text{ mol} \cdot 0'082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 1073 \text{ K}}{1 \text{ L}} = 8'8 \text{ atm}$$

Sustituimos en la expresión matemática de  $K_p$ :

$$K_p = \frac{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2}^3}{P_{\text{CH}_4} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{35 \text{ atm} \cdot (170 \text{ atm})^3}{140 \text{ atm} \cdot 8'8 \text{ atm}} = 1'4 \cdot 10^5$$

2º procedimiento:

Calculamos  $K_c$ :

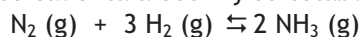
$$K_c = \frac{[\text{CO}] \cdot [\text{H}_2]^3}{[\text{CH}_4] \cdot [\text{H}_2\text{O}]} = \frac{\left(\frac{0'40 \text{ mol}}{1 \text{ L}}\right) \cdot \left(\frac{1'93 \text{ mol}}{1 \text{ L}}\right)^3}{\left(\frac{1'60 \text{ mol}}{1 \text{ L}}\right) \cdot \left(\frac{0'10 \text{ mol}}{1 \text{ L}}\right)} = 18$$

Hallamos  $K_p$  teniendo en cuenta que  $\Delta n = 3 + 1 - 1 - 1 = 2$ :

$$K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta n} = 18 \cdot (0'082 \cdot 1073)^2 = 1'4 \cdot 10^5$$

**Problema 5**

En un matraz de un litro de capacidad se introducen 0'387 moles de nitrógeno y 0'642 moles de hidrógeno, se calienta a 800 K y se establece el equilibrio:



Encontrándose que se han formado 0,060 moles de amoníaco. Calcule:

a) La composición de la mezcla gaseosa en equilibrio.

b)  $K_c$  y  $K_p$  a la citada temperatura.

Dato.  $R = 0'082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

**Solución**

a) De la estequiometría de la reacción se deduce que por cada mol de  $\text{N}_2$  que reacciona, lo hacen tres moles de  $\text{H}_2$  para formar dos moles de  $\text{NH}_3$ . Como se han formado 0'060 moles de  $\text{NH}_3$ , habrán reaccionado:

$$\text{moles } \text{N}_2 \text{ que reaccionan} = 0'060 \text{ mol } \text{NH}_3 \cdot \frac{1 \text{ mol } \text{N}_2}{2 \text{ mol } \text{NH}_3} = 0'030 \text{ mol } \text{N}_2$$

$$\text{moles } \text{H}_2 \text{ que reaccionan} = 0'060 \text{ mol } \text{NH}_3 \cdot \frac{3 \text{ mol } \text{H}_2}{2 \text{ mol } \text{NH}_3} = 0'090 \text{ mol } \text{H}_2$$

Los moles en el equilibrio de  $\text{N}_2$  e  $\text{H}_2$  se obtiene restando a los moles iniciales los que han reaccionado:

$$n_{\text{N}_2}(\text{eq}) = 0'387 \text{ mol} - 0'030 \text{ mol} = 0'36 \text{ mol } \text{N}_2$$

$$n_{\text{H}_2}(\text{eq}) = 0'642 \text{ mol} - 0'090 \text{ mol} = 0'55 \text{ mol } \text{H}_2$$

b) Sustituyendo en la expresión de  $K_c$ :

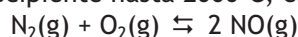
$$K_c = \frac{[\text{NH}_3]_{\text{eq}}^2}{[\text{N}_2]_{\text{eq}} \cdot [\text{H}_2]_{\text{eq}}^3} = \frac{\left(\frac{0'06 \text{ mol}}{1 \text{ L}}\right)^2}{\left(\frac{0'36 \text{ mol}}{1 \text{ L}}\right) \cdot \left(\frac{0'55 \text{ mol}}{1 \text{ L}}\right)^3} = 0'060$$

Para calcular  $K_p$  utilizamos la expresión que la relaciona con  $K_c$ , teniendo en cuenta que  $\Delta n = 2 - 1 - 3 = -2$ :

$$K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta n} = 0'060 \cdot (0'082 \cdot 800)^{-2} = 1'39 \cdot 10^{-5}$$

**Problema 6**

En un recipiente de 5 litros se introducen 1'84 moles de nitrógeno y 1'02 moles de oxígeno. Se calienta el recipiente hasta 2000°C, estableciéndose el equilibrio:



En estas condiciones, reacciona el 3% del nitrógeno existente. Calcule:

a) El valor de  $K_c$  a dicha temperatura.

b) La presión total en el recipiente, una vez alcanzado el equilibrio.

Dato.  $R = 0'082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

**Solución**

a) Hallamos los moles  $\text{N}_2$  y de  $\text{O}_2$  que reaccionan, y los moles de  $\text{NO}$  que se forman:

$$\text{moles de } \text{N}_2 \text{ que reaccionan} = 1'84 \text{ mol} \cdot \frac{3}{100} = 0'055 \text{ mol } \text{N}_2$$

$$\text{moles de } \text{O}_2 \text{ que reaccionan} = 0'055 \text{ mol } \text{N}_2 \cdot \frac{1 \text{ mol } \text{O}_2}{1 \text{ mol } \text{N}_2} = 0'055 \text{ mol } \text{O}_2$$

$$\text{moles de } \text{NO} \text{ que se forman} = 0'055 \text{ mol } \text{N}_2 \cdot \frac{2 \text{ mol } \text{NO}}{1 \text{ mol } \text{N}_2} = 0'110 \text{ mol } \text{NO}$$

Los moles en el equilibrio se calculan a partir de los moles iniciales y de la variación producida en los mismos:

$$n_{\text{N}_2}(\text{eq}) = 1'84 \text{ mol} - 0'055 \text{ mol} = 1'79 \text{ mol } \text{N}_2$$

$$n_{\text{O}_2}(\text{eq}) = 1'02 \text{ mol} - 0'055 \text{ mol} = 0'965 \text{ mol } \text{O}_2$$

$$n_{\text{NO}}(\text{eq}) = 0 + 0'110 \text{ mol} = 0'110 \text{ mol } \text{NO}$$

Sustituimos en la expresión de  $K_c$ :

$$K_c = \frac{[\text{NO}]_{\text{eq}}^2}{[\text{N}_2]_{\text{eq}} \cdot [\text{O}_2]_{\text{eq}}} = \frac{\left(\frac{0'11 \text{ mol}}{5 \text{ L}}\right)^2}{\left(\frac{1'79 \text{ mol}}{5 \text{ L}}\right) \cdot \left(\frac{0'965 \text{ mol}}{5 \text{ L}}\right)} = 0'070$$

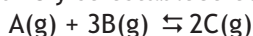
b) Calculamos la presión total sustituyendo en la ecuación de los gases ideales los moles totales en el equilibrio:

$$\text{moles totales} = n_T = 1'79 + 0'097 + 0'110 = 2'00 \text{ mol}$$

$$P_T = \frac{n_T \cdot R \cdot T}{V} = \frac{2'00 \text{ mol} \cdot 0'082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot (2000 + 273) \text{ K}}{5 \text{ L}} = 74'6 \text{ atm}$$

### Problema 7

En un recipiente de 10 litros se introducen 2 moles de compuesto A y 1 mol del compuesto B. Se calienta a 300 °C y se establece el siguiente equilibrio:



Sabiendo que cuando se alcanza el equilibrio el número de moles de B es igual al de C. Calcule:

- Las concentraciones de cada componente en el equilibrio.
- El valor de las constantes de equilibrio  $K_C$  y  $K_P$  a esa temperatura.

**Dato.**  $R = 0'082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

### Solución

a) *Escribimos la ecuación química ajustada e indicamos los moles iniciales, su variación hasta alcanzar el equilibrio (determinada por los coeficientes estequiométricos) y los moles en el equilibrio para cada una de las especies químicas que intervienen.*

*Como cada mol de A reacciona con 3 moles de B para formar 2 moles de C, si suponemos que reaccionan "x" moles de A, lo harán con "3x" moles de B para formar "2x" moles de C:*

	A(g)	+	3B(g)	⇌	2C(g)
moles iniciales	2		1		0
variación	-x		-3x		+2x
moles equilibrio	2-x		1-3x		2x

*El enunciado indica que, en el equilibrio, los moles de B son iguales a los de C, por tanto:*

$$\text{moles B} = \text{moles C} \quad ; \quad 1 - 3x = 2x \quad \Rightarrow \quad x = \frac{1}{5} = 0'2$$

*Sustituimos para hallar las concentraciones de cada componente en el equilibrio:*

$$[\text{C}]_{\text{eq}} = [\text{B}]_{\text{eq}} = \frac{2x \text{ mol}}{10 \text{ L}} = \frac{2 \cdot 0'2 \text{ mol}}{10 \text{ L}} = 0'04 \text{ M}$$

$$[A]_{\text{eq}} = \frac{(2-x) \text{ mol}}{10 \text{ L}} = \frac{(2-0'2) \text{ mol}}{10 \text{ L}} = 0'18 \text{ M}$$

b) Escribimos la expresión de la constante de equilibrio  $K_c$  y sustituimos:

$$K_c = \frac{[C]_{\text{eq}}^2}{[A]_{\text{eq}} \cdot [B]_{\text{eq}}^3} = \frac{(0'04 \text{ M})^2}{(0'18 \text{ M}) \cdot (0'04 \text{ M})^3} = 1'4 \cdot 10^2$$

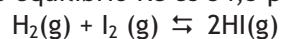
Calculamos  $K_p$  a partir de  $K_c$  teniendo en cuenta que  $\Delta n = 2 - 1 - 3 = -2$ :

$$K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta n} = 1'4 \cdot 10^2 \cdot (0'082 \cdot 573)^{-2} = 0'063$$

### Problema 8

Se introduce una mezcla de 0'50 moles de  $\text{H}_2$  y 0'50 moles de  $\text{I}_2$  en un recipiente de 1 litro y se calienta a la temperatura de 430 °C. Calcule:

a) Las concentraciones de  $\text{H}_2$ ,  $\text{I}_2$  y  $\text{HI}$  en el equilibrio, sabiendo que, a esa temperatura, la constante de equilibrio  $K_c$  es 54,3 para la reacción:



b) El valor de la constante  $K_p$  a la misma temperatura.

Dato.  $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

### Solución

a) Escribimos la ecuación química ajustada e indicamos los moles iniciales, su variación hasta alcanzar el equilibrio y los moles en el equilibrio:

	$\text{H}_2(\text{g})$	+	$\text{I}_2(\text{g})$	$\rightleftharpoons$	$2\text{HI}(\text{g})$
moles iniciales	0'50		0'50		0
variación	-x		-x		+2x
moles equilibrio	0'50-x		0'50-x		2x

Sustituimos en la expresión de la constante de equilibrio:

$$K_c = \frac{[\text{HI}]_{\text{eq}}^2}{[\text{H}_2]_{\text{eq}} \cdot [\text{I}_2]_{\text{eq}}} = \frac{\left(\frac{2x \text{ mol}}{1 \text{ L}}\right)^2}{\frac{(0'50-x) \text{ mol}}{1 \text{ L}} \cdot \frac{(0'50-x) \text{ mol}}{1 \text{ L}}} = \frac{(2x)^2}{(0'50-x)^2} = 54'3$$

de donde:

$$\frac{2x}{0.50 - x} = \sqrt{54.3} \Rightarrow x = 0.39 \text{ moles}$$

Las concentraciones en el equilibrio son:

$$[H_2]_{eq} = [I_2]_{eq} = \frac{(0.50 - 0.39) \text{ mol}}{1 \text{ L}} = 0.11 \text{ M}$$

$$[HI]_{eq} = \frac{2 \cdot 0.39 \text{ mol}}{1 \text{ L}} = 0.78 \text{ M}$$

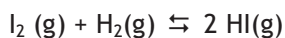
b) El valor de  $K_p$  se calcula a partir de la expresión que lo relaciona con  $K_c$ , teniendo en cuenta que  $\Delta n = 2 - 1 - 1 = 0$ :

$$K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta n} = 54.3 \cdot (0.082 \cdot 703)^0 = 54.3$$

Cuando en una reacción no se produce una variación en los moles (moléculas) totales de las especies en fase gaseosa,  $K_p$  y  $K_c$  son iguales.

### Problema 9

En una vasija que tiene una capacidad de 3 litros se hace el vacío y se introducen 0,5 gramos de  $H_2$  y 30 gramos de  $I_2$ . Se eleva la temperatura a  $500^\circ\text{C}$ , estableciéndose el siguiente equilibrio:



para el que  $K_c$  vale 50. Calcule:

a) Moles de HI que se han formado.

b) Moles de  $I_2$  presentes en el equilibrio.

Datos. Masas atómicas: H = 1; I = 127.

### Solución

a) Hallamos los moles iniciales de  $H_2$  y de  $I_2$ :

$$n_{H_2} = 0.5 \text{ g } H_2 \cdot \frac{1 \text{ mol } H_2}{2 \text{ g } H_2} = 0.25 \text{ mol } H_2$$

$$n_{I_2} = 30 \text{ g } I_2 \cdot \frac{1 \text{ mol } I_2}{254 \text{ g } I_2} = 0.12 \text{ mol } I_2$$



Expresamos los moles en el equilibrio de cada especie química, en función de los moles iniciales y de su variación hasta alcanzar el equilibrio:

	$H_2(g)$	+	$I_2(g)$	$\rightleftharpoons$	$2HI(g)$
moles iniciales	0'25		0'12		0
variación	-x		-x		+2x
moles equilibrio	0'25-x		0'12-x		2x

Sustituimos las concentraciones molares en la expresión de la constante de equilibrio y resolvemos la ecuación de 2º grado correspondiente:

$$K_c = \frac{[HI]_{eq}^2}{[H_2]_{eq} \cdot [I_2]_{eq}} = \frac{(2x/V)^2}{(0'25-x)/V \cdot (0'12-x)/V} = \frac{(2x)^2}{(0'25-x) \cdot (0'12-x)} = 50$$

Las soluciones de la ecuación son  $x_1=0'11$  y  $x_2=0'29$ .

La segunda solución no tiene sentido, pues no pueden reaccionar más moles de las que hay inicialmente.

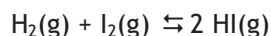
Sustituimos:

$$\text{moles HI formados} = 2 \cdot x = 2 \cdot 0'11 = 0'22 \text{ mol HI}$$

$$\text{b) moles de } I_2 \text{ equilibrio} = 0'12 - x = 0'12 - 0'11 = 0'01 \text{ mol } I_2$$

### Problema 10

En un recipiente de 10 L se hacen reaccionar, a 450°C, 0'75 moles de  $H_2$  y 0'75 moles de  $I_2$ , según la ecuación:



Sabiendo que a esa temperatura  $K_c = 50$ , calcule en el equilibrio:

- El número de moles de  $H_2$ ,  $I_2$  y de HI.
- La presión total en el recipiente y el valor de  $K_p$ .

Dato.  $R = 0'082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

### Solución

- Indicamos los moles en el equilibrio en función de los moles iniciales y su variación hasta el equilibrio:

	$H_2(g)$	+	$I_2(g)$	$\rightleftharpoons$	$2HI(g)$
moles iniciales	0'75		0'75		0
variación	-x		-x		+2x
moles equilibrio	0'75-x		0'75-x		2x

Sustituimos en la expresión de la constante de equilibrio:

$$K_c = \frac{[HI]_{eq}^2}{[H_2]_{eq} \cdot [I_2]_{eq}} = \frac{\left(\frac{2x \text{ mol}}{10 \text{ L}}\right)^2}{\frac{(0'75-x) \text{ mol}}{10 \text{ L}} \cdot \frac{(0'75-x) \text{ mol}}{10 \text{ L}}} = \frac{(2x)^2}{(0'75-x)^2} = 50$$

de donde:  $\frac{2x}{0'75-x} = \sqrt{50} \Rightarrow x = 0'58 \text{ mol}$

Los moles en el equilibrio son:

$$\text{moles } H_2 = \text{moles } I_2 = 0'75 - 0'58 = 0'17 \text{ mol}$$

$$\text{moles } HI = 2 \cdot 0'58 = 1'16 \text{ mol}$$

b) la presión total en el recipiente se calcula aplicando la ecuación de los gases ideales al total de moles en el equilibrio:

$$n_T = 0'17 + 0'17 + 1'16 = 1'5 \text{ moles}$$

$$P_T = \frac{n_T \cdot R \cdot T}{V} = \frac{1'5 \text{ mol} \cdot 0'082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot (450 + 273) \text{ K}}{10 \text{ L}} = 8'9 \text{ atm}$$

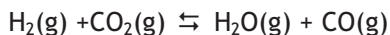
la constante  $K_p$  se calcula a partir de:

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

como  $\Delta n = 2 - 1 - 1 = 0$ ,  $K_p$  y  $K_c$  son iguales:  $K_p = 50$

### Problema 11

En un recipiente de 1L, a 2000 K, se introducen  $6'1 \cdot 10^{-3}$  moles de  $CO_2$  y una cierta cantidad de  $H_2$ , produciéndose la reacción:



Si cuando se alcanza el equilibrio, la presión total es de 6 atm, calcule:

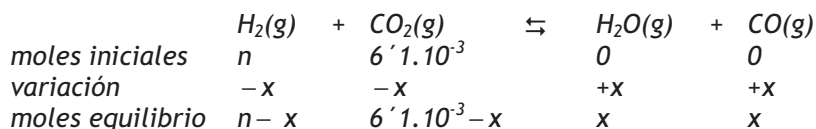
a) Los moles iniciales de  $H_2$ .

b) Los moles en el equilibrio de todas las especies químicas presentes.

Datos.  $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $K_c = 4,4$ .

### Solución

a) Planteamos el problema indicando con la incógnita "n" los moles iniciales de  $H_2$  y con la incógnita "x" la variación en el número de moles hasta alcanzar el equilibrio:



Para hallar los moles iniciales de  $H_2$ , sustituimos en la ecuación de los gases ideales la presión total y los moles totales en el equilibrio:

$$n_T = n - x + 6 \cdot 10^{-3} - x + x + x = n + 6 \cdot 10^{-3}$$

$$6 \text{ atm} \cdot 1 \text{ L} = (n + 6 \cdot 10^{-3}) \text{ moles} \cdot 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 2000 \text{ K}$$

Resolvemos la ecuación y obtenemos:

$$n = 0,030 \text{ mol de } H_2$$

b) Para calcular los moles en el equilibrio necesitamos hallar el valor de "x". Como conocemos el valor de  $K_c$ , utilizaremos la expresión:

$$K_c = \frac{[H_2O]_{eq} \cdot [CO]_{eq}}{[H_2]_{eq} \cdot [CO_2]_{eq}} = \frac{\frac{x \text{ mol}}{1 \text{ L}} \cdot \frac{x \text{ mol}}{1 \text{ L}}}{\frac{(0,030 - x) \text{ mol}}{1 \text{ L}} \cdot \frac{(6 \cdot 10^{-3} - x) \text{ mol}}{1 \text{ L}}} = 4,4$$

Se resuelve la ecuación de 2º grado y se obtiene que  $x = 5,7 \cdot 10^{-3}$  (la otra solución no tiene sentido).

Los moles en el equilibrio son:

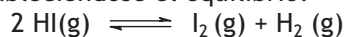
$$n_{H_2}(eq) = 0,030 \text{ mol} - 5,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = 0,024 \text{ mol } H_2$$

$$n_{\text{CO}_2}(\text{eq}) = 6'1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} - 5'7 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = 4'0 \cdot 10^{-4} \text{ mol CO}_2$$

$$n_{\text{CO}}(\text{eq}) = n_{\text{H}_2\text{O}}(\text{eq}) = 5'7 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

**Problema 12**

En un matraz de un litro, a 440°C, se introducen 0,03 moles de yoduro de hidrógeno y se cierra, estableciéndose el equilibrio:



En estas condiciones, la fracción molar del HI en la mezcla es 0,80. Calcule:

a) Las concentraciones de cada gas y  $K_c$

b) La presión parcial de cada gas y  $K_p$

**Datos.** Masas atómicas: H = 1; I = 127.

**Solución**

a) *Escribimos la ecuación química e indicamos los moles en el equilibrio en función de los moles de HI que reaccionan:*

	$2 \text{ HI(g)}$	$\rightleftharpoons$	$\text{ I}_2(\text{g})$	$+$	$\text{ H}_2(\text{g})$
moles iniciales	0'03		0		0
variación	-x		$+\frac{x}{2}$		$+\frac{x}{2}$
moles equilibrio	$0'03 - x$		$0'5x$		$0'5x$

$$\text{moles totales en el equilibrio} = 0'03 - x + 0'5x + 0'5x = 0'03 \text{ mol}$$

*Sustituimos en la expresión de la fracción molar de HI y despejamos "x":*

$$x_{\text{HI}} = \frac{n_{\text{HI}}}{n_{\text{HI}} + n_{\text{H}_2} + n_{\text{I}_2}} \quad ; \quad 0'80 = \frac{0'03 - x}{0'03} \quad \Rightarrow \quad x = 6 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

*Hallamos la concentración de cada componente en el equilibrio:*

$$[\text{HI}]_{\text{eq}} = \frac{(0'03 - 6 \cdot 10^{-3}) \text{ mol}}{1 \text{ L}} = 0'024 \text{ M} \quad ; \quad [\text{H}_2]_{\text{eq}} = [\text{I}_2]_{\text{eq}} = \frac{0'5 \cdot 6 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{1 \text{ L}} = 3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

*Calculamos  $K_c$ :*

$$K_c = \frac{[H_2]_{eq} \cdot [I_2]_{eq}}{[HI]_{eq}^2} = \frac{3 \cdot 10^{-3} M \cdot 3 \cdot 10^{-3} M}{(0'024 M)^2} = 0'016$$

b) Podemos hallar las presiones parciales aplicando la ecuación de los gases ideales a cada componente o a partir de la expresión  $p_i = x_i \cdot P_T$ , hallando previamente la presión total:

$$P_T = \frac{n_T \cdot R \cdot T}{V} = \frac{0'03 \text{ mol} \cdot 0'082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot (440 + 273) \text{ K}}{1 \text{ L}} = 1'75 \text{ atm}$$

Como los moles de  $H_2$  y de  $I_2$  en el equilibrio son iguales, también lo serán sus fracciones molares y sus presiones parciales:

$$x_{HI} + x_{H_2} + x_{I_2} = 1 \quad ; \quad 0'80 + 2 \cdot x_{H_2} = 1 \quad \Rightarrow \quad x_{H_2} = x_{I_2} = 0'10$$

Sustituimos:

$$P_{HI} = x_{HI} \cdot P_T = 0'80 \cdot 1'75 = 1'40 \text{ atm} \quad ; \quad P_{H_2} = P_{I_2} = x_{H_2} \cdot P_T = 0'1 \cdot 1'75 = 0'18 \text{ atm}$$

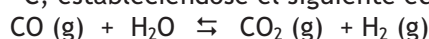
Hallamos  $K_p$  sustituyendo en la expresión:

$$K_p = \frac{P_{I_2} \cdot P_{H_2}}{P_{HI}^2} = \frac{0'18 \text{ atm} \cdot 0'18 \text{ atm}}{(1'40 \text{ atm})^2} = 0'017$$

También:  $K_p = K_c(RT)^{\Delta n}$ ; como  $\Delta n = 0$ ;  $K_p = K_c = 0'017$

### Problema 13

Se añade un número igual de moles de CO y  $H_2O$  a un recipiente cerrado de 5 L que se encuentra a  $327^\circ \text{C}$ , estableciéndose el siguiente equilibrio:



Una vez alcanzado éste, se encuentra que la concentración de  $\text{CO}_2$  es  $4'6 \text{ M}$  y el valor de  $K_c$  es 302.

a) ¿Cuáles son las concentraciones de CO,  $H_2$  y  $H_2O$  en el equilibrio?

b) Calcule la presión total del sistema en el equilibrio.

Dato.  $R = 0'082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

## Solución

a) Como los moles iniciales de CO y H<sub>2</sub>O son iguales, los designamos con la misma incógnita "n":

	CO(g)	+	H <sub>2</sub> O(g)	⇌	CO <sub>2</sub> (g)	+	H <sub>2</sub> (g)
moles iniciales	n		n		0		0
Variación	-x		-x		+x		+x
moles equilibrio	n - x		n - x		x		x

A partir del valor de la concentración en equilibrio de CO<sub>2</sub>, calculamos "x":

$$[\text{CO}_2]_{\text{eq.}} = \frac{x \text{ mol CO}_2}{5 \text{ L}} = 4'6 \text{ M} \Rightarrow x = 23$$

Sustituimos los datos conocidos en la expresión de la constante de equilibrio y hallamos "n":

$$K_c = \frac{[\text{CO}_2]_{\text{eq.}} \cdot [\text{H}_2]_{\text{eq.}}}{[\text{CO}]_{\text{eq.}} \cdot [\text{H}_2\text{O}]_{\text{eq.}}} = \frac{\left(\frac{23 \text{ mol}}{5 \text{ L}}\right) \cdot \left(\frac{23 \text{ mol}}{5 \text{ L}}\right)}{\frac{(n-23) \text{ mol}}{5 \text{ L}} \cdot \frac{(n-23) \text{ mol}}{5 \text{ L}}} = 302$$

de donde:

$$\frac{23}{n-23} = \sqrt{302} \Rightarrow n = 24'3$$

Las concentraciones en el equilibrio son:

$$[\text{CO}_2]_{\text{eq.}} = [\text{H}_2]_{\text{eq.}} = \frac{23 \text{ mol}}{5 \text{ L}} = 4'6 \text{ M}$$

$$[\text{CO}]_{\text{eq.}} = [\text{H}_2\text{O}]_{\text{eq.}} = \frac{(24'3 - 23) \text{ mol}}{5 \text{ L}} = 0'26 \text{ M}$$

b) La presión total del sistema en el equilibrio la obtenemos sustituyendo los moles totales en la ecuación de los gases ideales:

$$n_T = n - x + n - x + x + x = 2n = 2 \times 24'3 = 48'6 \text{ moles}$$

$$P_T = \frac{n_T \cdot R \cdot T}{V} = \frac{48'6 \text{ moles} \cdot 0'082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot (327 + 273) \text{ K}}{5 \text{ L}} = 4'8 \cdot 10^2 \text{ atm}$$

**Problema 14**

Para el siguiente equilibrio:



el valor de la constante  $K_c$ , a  $360^\circ\text{C}$ , es  $0'58$ . En un recipiente de 25 litros se introducen  $2'0$  moles de  $\text{PCl}_3$ ,  $1'5$  moles de  $\text{Cl}_2$  y  $0'15$  moles de  $\text{PCl}_5$  y se calienta hasta  $360^\circ\text{C}$ . Calcule:

a) Las concentraciones de todas las especies en el equilibrio.

b) Las presiones parciales de cada una de las especies en equilibrio.

Dato.  $R = 0'082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

**Solución**

a) *Sustituimos las concentraciones molares en la expresión del cociente de reacción para ver si el sistema está en equilibrio:*

$$Q = \frac{[\text{PCl}_3][\text{Cl}_2]}{[\text{PCl}_5]} = \frac{\frac{2'0 \text{ mol}}{25 \text{ L}} \cdot \frac{1'5 \text{ mol}}{25 \text{ L}}}{\frac{0'15 \text{ mol}}{25 \text{ L}}} = 0'80$$

*El sistema no está en equilibrio pues  $Q > K_c$ . La reacción tiene lugar hacia la izquierda, aumentando así la concentración de  $\text{PCl}_5$  y disminuyendo las concentraciones de  $\text{PCl}_3$  y  $\text{Cl}_2$ , hasta que el cociente de reacción se haga igual a  $K_c$  cuando se alcance el equilibrio:*

	$\text{PCl}_5(\text{g})$	$\rightleftharpoons$	$\text{PCl}_3(\text{g})$	$+$	$\text{Cl}_2(\text{g})$
moles iniciales	0'15		2'0		1'5
variación	+x		-x		-x
moles equilibrio	0'15+x		2'0-x		1'5-x

*Sustituimos en la expresión de  $K_c$ :*

$$K_c = \frac{[\text{PCl}_3]_{\text{eq}} [\text{Cl}_2]_{\text{eq}}}{[\text{PCl}_5]_{\text{eq}}} = \frac{\frac{(2'0-x) \text{ mol}}{25 \text{ L}} \cdot \frac{(1'5-x) \text{ mol}}{25 \text{ L}}}{\frac{(0'15+x) \text{ mol}}{25 \text{ L}}} = 0'58$$

*Simplificamos y obtenemos:*

$$x^2 - 18x + 0'825 = 0$$

La única solución con sentido es:

$$x=0'046$$

Las concentraciones en el equilibrio son:

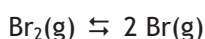
$$\begin{aligned} [\text{PCl}_5]_{\text{eq}} &= \frac{(0'15 + 0'046) \text{ mol}}{25 \text{ L}} = \frac{0'196 \text{ mol}}{25 \text{ L}} = 7'8 \cdot 10^{-3} \text{ M} \\ [\text{PCl}_3]_{\text{eq}} &= \frac{(2'0 - 0'046) \text{ mol}}{25 \text{ L}} = \frac{1'95 \text{ mol}}{25 \text{ L}} = 0'078 \text{ M} \\ [\text{Cl}_2]_{\text{eq}} &= \frac{(1'5 - 0'046) \text{ mol}}{25 \text{ L}} = \frac{1'45 \text{ mol}}{25 \text{ L}} = 0'058 \text{ M} \end{aligned}$$

b) Podemos calcular la presión parcial de cada componente aplicando la ecuación de los gases ideales ( $P_i \cdot V = n_i \cdot R \cdot T$ ):

$$\begin{aligned} P_{\text{PCl}_5} &= \frac{n_{\text{PCl}_5} \cdot R \cdot T}{V} = \frac{0'196 \text{ mol} \cdot 0'082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot (360+273) \text{ K}}{25 \text{ L}} = 0'41 \text{ atm} \\ P_{\text{PCl}_3} &= \frac{n_{\text{PCl}_3} \cdot R \cdot T}{V} = \frac{1'95 \text{ moles} \cdot 0'082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot (360+273) \text{ K}}{25 \text{ L}} = 4'1 \text{ atm} \\ P_{\text{Cl}_2} &= \frac{n_{\text{Cl}_2} \cdot R \cdot T}{V} = \frac{1'45 \text{ mol} \cdot 0'082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot (360+273) \text{ K}}{25 \text{ L}} = 3'0 \text{ atm} \end{aligned}$$

### Problema 15

A 1200°C, el valor de la constante Kc es  $1'04 \cdot 10^{-3}$  para el equilibrio:



Si la concentración inicial de bromo molecular es 1 M, calcule:

- El tanto por ciento de Br<sub>2</sub> que se encuentra disociado.
- La concentración de bromo atómico en el equilibrio.

### Solución

a) Sustituimos las concentraciones de las especies en el equilibrio en la expresión de Kc. Resolvemos la ecuación de 2º grado para hallar la variación en la concentración inicial "x":



	$\text{Br}_2(\text{g})$	$\rightleftharpoons$	$2 \text{Br}(\text{g})$
conc. iniciales	1		0
variación	-x		2x
conc. equilibrio	1-x		2x

$$K_c = \frac{[\text{Br}]_{\text{eq}}^2}{[\text{Br}_2]_{\text{eq}}} = \frac{(2x)^2}{1-x} = 1'04 \cdot 10^{-3} \Rightarrow x_1 = 0'016 \text{ y } x_2 = -0'016$$

El segundo resultado no tiene sentido al ser negativo.

El tanto por ciento de disociación será:

$$\alpha \% = \frac{x}{c} \cdot 100 = \frac{0'016 \text{ M}}{1 \text{ M}} \cdot 100 = 1'6\%$$

b)  $[\text{Br}]_{\text{eq}} = 2 \cdot x = 2 \cdot 0'016 \text{ M} = 0'032 \text{ M}$

### Problema 16

En un recipiente de 5 litros se introducen 0,28 moles de  $\text{N}_2\text{O}_4$  a  $50^\circ\text{C}$ . A esa temperatura, el  $\text{N}_2\text{O}_4$  se disocia según:



Al llegar al equilibrio, la presión total es de 2 atm. Calcule:

a) El grado de disociación del  $\text{N}_2\text{O}_4$  a esa temperatura.

b) El valor de  $K_p$  a  $50^\circ\text{C}$ .

Dato.  $R = 0'082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

### Solución

a) Para calcular el grado de disociación, necesitamos conocer los moles de  $\text{N}_2\text{O}_4$  que han reaccionado cuando se alcanza el equilibrio:

	$\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$	$\rightleftharpoons$	$2 \text{NO}_2(\text{g})$
moles iniciales	0'28		0
variación	-x		2x
moles equilibrio	0'28-x		2x

moles totales equilibrio = moles  $N_2O_4$  + moles  $NO_2 = 0'28 - x + 2x = 0'28 + x$

Sustituimos en  $P_T \cdot V = n_T \cdot R \cdot T$  y resolvemos:

$$2 \text{ atm} \cdot 5 \text{ L} = (0'28 + x) \text{ mol} \cdot 0'082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot (50 + 273) \text{ K}$$

de donde:  $x = 0'098$

El grado de disociación es igual a:

$$\alpha = \frac{x}{n} = \frac{0'098 \text{ mol}}{0'28 \text{ mol}} = 0'35$$

b) Podemos calcular  $K_p$  a partir de las presiones parciales o a partir de  $K_c$  teniendo en cuenta que  $\Delta n = 2 - 1 = 1$ :

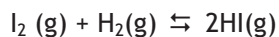
$$K_c = \frac{[NO_2]_{\text{eq}}^2}{[N_2O_4]_{\text{eq}}} = \frac{\left(\frac{2 \cdot 0'098 \text{ mol}}{5 \text{ L}}\right)^2}{\frac{(0'28 - 0'098) \text{ mol}}{5 \text{ L}}} = 0'042$$

sustituimos en la expresión que relaciona  $K_p$  con  $K_c$ :

$$K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n} = 0'042 \cdot (0'082 \cdot 323)^1 = 1'11$$

### Problema 17

Para el equilibrio,

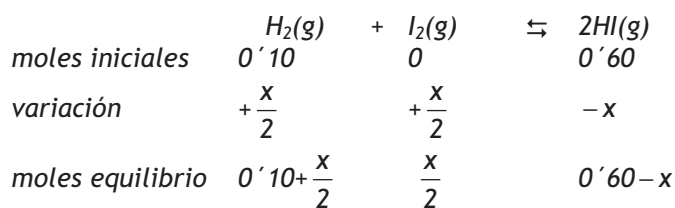


la constante de equilibrio  $K_c$  es 54'8 a 425°C. Calcule:

- Las concentraciones de todas las especies en el equilibrio si se calientan, a la citada temperatura, 0'60 moles de HI y 0'10 moles de  $H_2$  en un recipiente de un litro de capacidad.
- El porcentaje de disociación del HI.

### Solución

a) Como inicialmente no hay  $I_2$ , la reacción tiene que tener lugar hacia la izquierda. Si reaccionan "x" moles de HI, se obtienen "0'5x" moles de  $H_2$  y de  $I_2$ :



Sustituimos en la expresión de  $K_c$ :

$$K_c = \frac{[HI]_{eq}^2}{[H_2]_{eq} \cdot [I_2]_{eq}} = \frac{\left(\frac{0'60 - x}{1}\right)^2}{\left(\frac{0'10 + 0'5 \cdot x}{1}\right) \cdot \left(\frac{0'5 \cdot x}{1}\right)} = 54'8$$

Resolvemos la ecuación de 2º grado y se obtiene una única solución con sentido:

$$x = 0'074$$

Las concentraciones en el equilibrio son:

$$[H_2]_{eq} = \frac{(0'10 + 0'5 \cdot 0'074) \text{ mol}}{1 \text{ L}} = 0'14 \text{ M}$$

$$[I_2]_{eq} = \frac{0'5 \cdot 0'074 \text{ mol}}{1 \text{ L}} = 0'037 \text{ M}$$

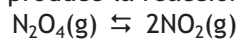
$$[HI]_{eq} = \frac{(0'60 - 0'074) \text{ mol}}{1 \text{ L}} = 0'53 \text{ M}$$

b) El porcentaje de disociación es:

$$\alpha \% = \frac{x}{n} \cdot 100 = \frac{0'074 \text{ mol}}{0'60 \text{ mol}} \cdot 100 = 12\%$$

### Problema 18

En un recipiente de 2 litros que se encuentra a 25 °C, se introducen 0'50 gramos de  $N_2O_4$  en estado gaseoso y se produce la reacción:



Calcule:

a) La presión parcial ejercida por el  $N_2O_4$  en el equilibrio.

b) El grado de disociación del mismo.

Datos.  $K_p = 0'114$  ; Masas atómicas: N = 14; O = 16.

### Solución

a) Para calcular la presión parcial, necesitamos conocer los moles de  $N_2O_4$  en el equilibrio. Hallamos los moles iniciales de  $N_2O_4$  y expresamos los moles en el equilibrio en función de los moles que reaccionan "x":

$$\text{moles } N_2O_4 \text{ inic.} = 0'50 \text{ g } N_2O_4 \cdot \frac{1 \text{ mol } N_2O_4}{92 \text{ g } N_2O_4} = 5'4 \cdot 10^{-4} \text{ mol } N_2O_4$$

	$N_2O_4(g)$	$\rightleftharpoons$	$2NO_2(g)$
moles iniciales	$5'4 \cdot 10^{-4}$		$0$
variación	$-x$		$2x$
moles equilibrio	$5'4 \cdot 10^{-4} - x$		$2x$

Obtenemos el valor de  $K_c$  a partir de  $K_p$ , teniendo en cuenta que  $\Delta n = 2 - 1 = 1$ :

$$K_c = K_p \cdot (R \cdot T)^{-\Delta n} = 0'114 \cdot (0'082 \cdot 298)^{-1} = 4'7 \cdot 10^{-3}$$

$$K_c = \frac{[NO_2]_{eq}^2}{[N_2O_4]_{eq}} = \frac{\left(\frac{2 \cdot x}{2}\right)^2}{\frac{5'4 \cdot 10^{-4} - x}{2}} = 4'7 \cdot 10^{-3}$$

de donde:

$$x = 4'5 \cdot 10^{-4}$$

la segunda solución no tiene sentido por ser negativa.

Sustituimos en la ecuación de los gases ideales para calcular la presión parcial de  $N_2O_4$  en el equilibrio:

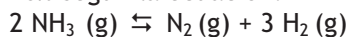
$$P_{N_2O_4} = \frac{n_{N_2O_4} \cdot R \cdot T}{V} = \frac{(5'4 \cdot 10^{-4} - 4'5 \cdot 10^{-4}) \cdot 0'082 \cdot 298}{2} = 1'1 \cdot 10^{-3} \text{ atm}$$

b) El grado de disociación es:

$$\alpha = \frac{x}{n} = \frac{4'5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}}{5'4 \cdot 10^{-4} \text{ mol}} = 0'84$$

**Problema 19**

A la temperatura de 400 °C y 710 mm de mercurio de presión, el amoníaco se encuentra disociado en un 40% según la ecuación:



Calcule:

- a) La presión parcial de cada uno de los gases que constituyen la mezcla en equilibrio  
 b) El valor de las constantes  $K_p$  y  $K_c$  a esa temperatura.

Dato.  $R = 0'082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

**Solución**

a) Hacemos el planteamiento del equilibrio, teniendo en cuenta que se disocia el 40% de los moles iniciales de  $\text{NH}_3$  (0'4n):

	$2 \text{NH}_3(\text{g})$	$\rightleftharpoons$	$\text{N}_2(\text{g})$	$+$	$3\text{H}_2(\text{g})$
moles iniciales	n		0		0
variación	-0'40n		+0'20n		+0'60n
moles equilibrio	0'60n		0'20n		0'60n

$$\text{moles totales equilibrio} = n_T = 0'60n + 0'20n + 0'60n = 1'40n$$

Expresamos la presión total en atmósferas:

$$P_T = \frac{710 \text{ mm Hg}}{\frac{760 \text{ mm Hg}}{1 \text{ atm}}} = 0'93 \text{ atm}$$

Las presiones parciales en el equilibrio son:

$$P_{\text{NH}_3} = x_{\text{NH}_3} \cdot P_T = \frac{0'60n}{1'40n} \cdot 0'93 \text{ atm} = 0'40 \text{ atm}$$

$$P_{\text{N}_2} = x_{\text{N}_2} \cdot P_T = \frac{0'20n}{1'40n} \cdot 0'93 \text{ atm} = 0'13 \text{ atm}$$

$$P_{\text{H}_2} = x_{\text{H}_2} \cdot P_T = \frac{0'60n}{1'40n} \cdot 0'93 \text{ atm} = 0'40 \text{ atm}$$

b) Sustituimos en la expresión de  $K_p$ :

$$K_p = \frac{P_{N_2} \cdot P_{H_2}^3}{P_{NH_3}^2} = \frac{0'13 \text{ atm} \cdot (0'40 \text{ atm})^3}{(0'40 \text{ atm})^2} = 0'052$$

Hallamos  $K_c$ , teniendo en cuenta que  $\Delta n = 3 + 1 - 2 = 2$ :

$$K_c = K_p \cdot (RT)^{-\Delta n} = 0'052 \cdot (0'082 \cdot 673)^{-2} = 1'7 \cdot 10^{-5}$$

### Problema 20

Al calentar  $PCl_5(g)$  a  $250 \text{ }^\circ\text{C}$ , en un reactor de 1 litro de capacidad, se descompone según:



Si una vez alcanzado el equilibrio, el grado de disociación es 0,8 y la presión total es 1 atm, calcule:

- El número de moles de  $PCl_5$  iniciales.
- La constante  $K_p$  a esa temperatura.

Dato:  $R = 0'082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

### Solución

a) Indicamos los moles en el equilibrio en función de los moles iniciales y del grado de disociación:

$$\alpha = \frac{x}{n} \quad \Rightarrow \quad x = \alpha \cdot n = 0'8 \cdot n$$

	$PCl_5(g)$	$\rightleftharpoons$	$PCl_3(g)$	+	$Cl_2(g)$
moles iniciales	$n$		0		0
variación	$-0'8n$		$+0'8n$		$+0'8n$
moles equilibrio	$0'2n$		$0'8n$		$0'8n$

$$\text{moles totales en el equilibrio} = 0'2n + 0'8n + 0'8n = 1'8n$$

Relacionamos los moles totales en el equilibrio con la presión y despejamos los moles iniciales de  $PCl_5$  "n":

$$P_T \cdot V = n_T \cdot R \cdot T \quad ; \quad 1 \cdot 1 = 1'8 \cdot n \cdot 0'082 \cdot (250 + 273) \quad \Rightarrow \quad n = 0'013 \text{ mol } PCl_5$$

b) Para calcular  $K_p$ , tenemos que hallar antes las presiones parciales a partir de cualquiera de las siguientes expresiones:

$$P_i \cdot V = n_i \cdot R \cdot T \quad ; \quad P_i = x_i \cdot P_T$$

Las presiones parciales en el equilibrio son:

$$P_{Cl_2} = P_{PCl_3} = \frac{n_{Cl_2} \cdot R \cdot T}{V} = \frac{0'8 \cdot 0'013 \text{ mol} \cdot 0'082 \text{ atm} \cdot L \cdot K^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 523K}{1 L} = 0'45 \text{ atm}$$

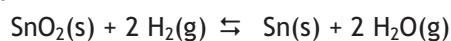
$$P_{PCl_5} = \frac{n_{PCl_5} \cdot R \cdot T}{V} = \frac{0'2 \cdot 0'013 \text{ mol} \cdot 0'082 \text{ atm} \cdot L \cdot K^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 523K}{1 L} = 0'11 \text{ atm}$$

$K_p$  a 250°C será igual a:

$$K_p = \frac{P_{PCl_3} \cdot P_{Cl_2}}{P_{PCl_5}} = \frac{0'45 \text{ atm} \cdot 0'45 \text{ atm}}{0'11 \text{ atm}} = 1'84$$

### Problema 21

Para la reacción en equilibrio:



a 750°C, la presión total del sistema es 32,0 mm de Hg y la presión parcial del agua 23,7 mm de Hg. Calcule:

- El valor de la constante  $K_p$  para dicha reacción, a 750°C.
- Los moles de vapor de agua y de hidrógeno presentes en el equilibrio, sabiendo que el volumen del reactor es de dos litros.

Dato.  $R = 0'082 \text{ atm} \cdot L \cdot K^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

### Solución

- La presión total es la suma de las presiones parciales de las sustancias en estado gaseoso:

$$P_T = P_{H_2} + P_{H_2O} \quad ; \quad 32'0 \text{ mm Hg} = P_{H_2} + 23'7 \text{ mm Hg} \quad \Rightarrow \quad P_{H_2} = 8'3 \text{ mm Hg}$$

Sustituimos las presiones parciales expresadas en atmósferas en la expresión de  $K_p$ :

$$K_p = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}^2}{P_{\text{H}_2}^2} = \frac{\left(\frac{23'7}{760}\right)^2}{\left(\frac{8'3}{760}\right)^2} = 8'2$$

b) Obtenemos los moles de vapor de agua y de hidrógeno sustituyendo sus presiones parciales en la ecuación de los gases ideales:

$$P_{\text{H}_2} \cdot V = n_{\text{H}_2} \cdot R \cdot T \quad ; \quad \frac{8'3}{760} \cdot 2 = n_{\text{H}_2} \cdot 0'082 \cdot (750 + 273) \quad \Rightarrow \quad n_{\text{H}_2} = 2'6 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$P_{\text{H}_2\text{O}} \cdot V = n_{\text{H}_2\text{O}} \cdot R \cdot T \quad ; \quad \frac{23'7}{760} \cdot 2 = n_{\text{H}_2\text{O}} \cdot 0'082 \cdot (750 + 273) \quad \Rightarrow \quad n_{\text{H}_2\text{O}} = 7'4 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

### Problema 22

El cloruro de amonio se descompone según la reacción:



En un recipiente de 5 litros, en el que previamente se ha hecho el vacío, se introducen 2,5 g de cloruro de amonio y se calientan a 300°C hasta que se alcanza el equilibrio. El valor de  $K_p$  a dicha temperatura es  $1,2 \cdot 10^{-3}$ .

Calcule:

a) La presión total de la mezcla en equilibrio.

b) La masa de cloruro de amonio sólido que queda en el recipiente.

Datos.  $R = 0'082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Masas atómicas: H = 1; N = 14; Cl = 35,5

### Solución

a) Por cada mol que reaccione de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  se obtiene un mol de  $\text{NH}_3$  y un mol de  $\text{HCl}$ . Por tanto, en el equilibrio habrá los mismos moles de  $\text{NH}_3$  y  $\text{HCl}$ , y sus presiones parciales serán iguales:

$$P_{\text{NH}_3}(\text{eq}) = P_{\text{HCl}}(\text{eq})$$

Sustituimos en la expresión de  $K_p$  y resolvemos:

$$K_p = P_{\text{NH}_3} \cdot P_{\text{HCl}} = P_{\text{NH}_3}^2 \quad ; \quad 1'2 \cdot 10^{-3} = P_{\text{NH}_3}^2 \quad \Rightarrow \quad P_{\text{NH}_3} = P_{\text{HCl}} = 0'035 \text{ atm}$$

La presión total de la mezcla es igual a la suma de las presiones parciales de los componentes en estado gaseoso:



$$P_T = P_{\text{NH}_3} + P_{\text{HCl}} = 0'035 \text{ atm} + 0'035 \text{ atm} = 0'070 \text{ atm}$$

b) Los moles de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  que reaccionan coinciden con los moles que se forman de  $\text{NH}_3$  y de  $\text{HCl}$ . Hallamos los moles formados de  $\text{NH}_3$  a partir de la ecuación de los gases ideales y calculamos la masa de cloruro de amonio que queda en el recipiente, restando a la masa inicial la que ha reaccionado:

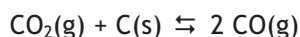
$$P_{\text{NH}_3} \cdot V = n_{\text{NH}_3} \cdot R \cdot T \quad ; \quad 0'035 \cdot 5 = n_{\text{NH}_3} \cdot 0'082 \cdot (300 + 273) \Rightarrow n_{\text{NH}_3} = 0'0037 \text{ mol}$$

moles de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  que reaccionan = moles de  $\text{NH}_3$  que se forman =  $0'0037 \text{ mol}$

$$\text{masa } \text{NH}_4\text{Cl} \text{ sin reaccionar} = 2'5 \text{ g} - 0'0037 \text{ mol } \text{NH}_4\text{Cl} \cdot \frac{53'5 \text{ g}}{1 \text{ mol } \text{NH}_4\text{Cl}} = 2'3 \text{ g}$$

### Problema 23

Para la reacción:



$K_p = 10$ , a la temperatura de  $815 \text{ }^\circ\text{C}$ . Calcule, en el equilibrio:

a) Las presiones parciales de  $\text{CO}_2$  y  $\text{CO}$  a esa temperatura, cuando la presión total en el reactor es de  $2 \text{ atm}$ .

b) El número de moles de  $\text{CO}_2$  y de  $\text{CO}$ , si el volumen del reactor es de  $3 \text{ litros}$ .

Dato.  $R = 0'082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

### Solución

a) Las presiones parciales de  $\text{CO}_2$  y  $\text{CO}$  en el equilibrio están relacionadas a través de la constante de equilibrio  $K_p$  y de la presión total:

$$P_T = P_{\text{CO}_2} + P_{\text{CO}} \quad ; \quad 2 \text{ atm} = P_{\text{CO}_2} + P_{\text{CO}}$$

$$K_p = \frac{P_{\text{CO}(\text{g})}^2}{P_{\text{CO}_2(\text{g})}} \quad ; \quad 10 = \frac{P_{\text{CO}}^2}{P_{\text{CO}_2}}$$

Resolvemos el sistema de ecuaciones y obtenemos una única solución con sentido:

$$P_{\text{CO}_2} = 0'3 \text{ atm} \quad \text{y} \quad P_{\text{CO}} = 1'7 \text{ atm}$$

b) Hallamos los moles de  $\text{CO}_2$  y  $\text{CO}$  utilizando la ecuación de los gases ideales:

$$P_{\text{CO}_2} \cdot V = n_{\text{CO}_2} \cdot R \cdot T \quad ; \quad 0'3 \cdot 3 = n_{\text{CO}_2} \cdot 0'082 \cdot (815 + 273) \Rightarrow n_{\text{CO}_2} = 0'010 \text{ mol}$$

$$P_{\text{CO}} \cdot V = n_{\text{CO}} \cdot R \cdot T \quad ; \quad 1'7 \cdot 3 = n_{\text{CO}} \cdot 0'082 \cdot (815 + 273) \Rightarrow n_{\text{CO}} = 0'057 \text{ mol}$$

### Problema 24

Una muestra de 6'53 g de  $\text{NH}_4\text{HS}$  se introduce en un recipiente de 4 L de capacidad, en el que previamente se ha hecho el vacío, y se descompone a  $27^\circ\text{C}$  según la ecuación:



Una vez establecido el equilibrio la presión total en el interior del recipiente es 0'735 atm. Calcule:

a) Las constantes de equilibrio  $K_p$  y  $K_c$ .

b) El porcentaje de hidrogenosulfuro de amonio que se ha descompuesto.

Datos.  $R = 0'082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Masas atómicas:  $\text{H} = 1$ ,  $\text{N} = 14$ ;  $\text{S} = 32$ .

### Solución

a) Para hallar  $K_p$  necesitamos conocer las presiones parciales de los componentes en estado gaseoso. La estequiometría de la reacción indica que se obtienen los mismos moles de  $\text{NH}_3$  y de  $\text{H}_2\text{S}$ ; por tanto, sus presiones parciales serán iguales:

$$P_T = P_{\text{NH}_3} + P_{\text{H}_2\text{S}} \quad ; \quad 0'753 \text{ atm} = 2 \cdot P_{\text{NH}_3} \quad \Rightarrow \quad P_{\text{NH}_3} = P_{\text{H}_2\text{S}} = 0'377 \text{ atm}$$

Sustituimos en la expresión de  $K_p$ :

$$K_p = P_{\text{NH}_3} \cdot P_{\text{H}_2\text{S}} = 0'377 \cdot 0'377 = 0'142$$

Calculamos  $K_c$  teniendo en cuenta que  $\Delta n = 1 + 1 - 0 = 2$ :

$$K_c = K_p \cdot (R \cdot T)^{-\Delta n} = 0'142 \cdot (0'082 \cdot 300)^{-2} = 2'3 \cdot 10^{-4}$$

b) Para calcular el porcentaje de  $\text{NH}_4\text{HS}$  que se ha descompuesto, necesitamos conocer los moles iniciales  $\text{NH}_4\text{HS}$  y los que han reaccionado:

$$\text{moles iniciales } \text{NH}_4\text{HS} = 6'53 \text{ g} \cdot \frac{1 \text{ mol } \text{NH}_4\text{HS}}{51 \text{ g}} = 0'128 \text{ mol}$$

Los moles de  $\text{NH}_4\text{HS}$  que reaccionan "x" coinciden con los moles que se forman de  $\text{NH}_3$  y de  $\text{H}_2\text{S}$ :

$$P_{\text{NH}_3} \cdot V = n_{\text{NH}_3} \cdot R \cdot T \quad ; \quad 0'377 \cdot 4 = n_{\text{NH}_3} \cdot 0'082 \cdot 300 \quad \Rightarrow \quad n_{\text{NH}_3} = 0'061 \text{ mol NH}_3$$

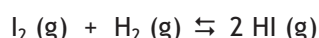
el porcentaje de  $\text{NH}_4\text{HS}$  que se ha descompuesto será:

$$\alpha \% = \frac{x}{n} \cdot 100 = \frac{0'061}{0'128} \cdot 100 = 47'7\%$$

### Problema 25

A  $360^\circ \text{C}$  se determina la composición de una mezcla gaseosa que se encuentra en equilibrio en el interior de un matraz de dos litros de capacidad, encontrándose 0,10 moles de  $\text{H}_2$ , 0,12 moles de  $\text{I}_2$  y 0,08 moles de HI. Calcule:

a)  $K_c$  y  $K_p$  para la reacción:



b) La cantidad de hidrógeno que se ha de introducir en el matraz para duplicar el número de moles de HI, manteniéndose constante la temperatura.

Datos.  $R = 0'082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

### Solución

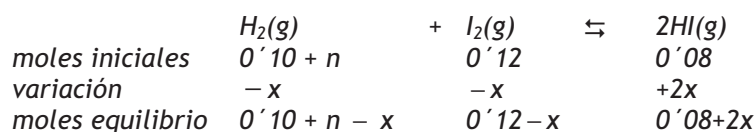
a) Sustituimos en la expresión de  $K_c$  el valor de las concentraciones en el equilibrio:

$$K_c = \frac{[\text{HI}]_{\text{eq}}^2}{[\text{H}_2]_{\text{eq}} \cdot [\text{I}_2]_{\text{eq}}} = \frac{\left(\frac{0'08 \text{ mol}}{2 \text{ L}}\right)^2}{\left(\frac{0'10 \text{ mol}}{2 \text{ L}}\right) \cdot \left(\frac{0'12 \text{ mol}}{2 \text{ L}}\right)} = 0'53$$

como  $\Delta n = 2 - 1 - 1 = 0$ ,  $K_p$  será igual a  $K_c$ :  $K_p = 0'53$

b) Si añadimos  $\text{H}_2$ , la reacción deja de estar en equilibrio y tiene que evolucionar para alcanzarlo de nuevo. Al aumentar la concentración de  $\text{H}_2$  aumenta el denominador del cociente de reacción por lo que se hace menor que la constante de equilibrio  $K_c$  ( $Q < K_c$ ). Como la temperatura permanece constante, el valor de  $K_c$  no varía, por tanto, el cociente de reacción debe ir aumentado a medida que evoluciona el sistema hasta que se hace igual a  $K_c$ , cuando se alcanza de nuevo el equilibrio. Para que  $Q$  aumente, debe disminuir la concentración de los reactivos (denominador) y aumentar la concentración de los productos (numerador). La reacción evoluciona hacia la derecha.

Si llamamos "n" a los moles de  $\text{H}_2$  que añadimos, los moles iniciales, la variación que se produce y los moles cuando se alcance de nuevo el equilibrio serán:



Según el enunciado del problema, en el nuevo equilibrio la cantidad de HI se tiene que duplicar:

$$\text{moles HI equilibrio} = 2 \cdot \text{moles iniciales HI}$$

de donde:

$$0'08 + 2 \cdot x = 2 \cdot 0'08 \quad ; \quad x = 0'04$$

Para hallar "n" sustituimos en la expresión de  $K_c$  los datos conocidos y resolvemos:

$$K_c = \frac{[HI]_{\text{eq}}^2}{[H_2]_{\text{eq}} \cdot [I_2]_{\text{eq}}} = \frac{\left(\frac{0'08 + 2 \cdot 0'04}{2}\right)^2}{\left(\frac{0'10 + n - 0'04}{2}\right) \cdot \left(\frac{0'12 - 0'04}{2}\right)} = 0'53$$

La cantidad de  $H_2$  que hay que añadir es:

$$n = 0'54 \text{ mol } H_2$$

El resultado se debe dar en moles, que es la unidad de cantidad de sustancia.

### Problema 26

En un recipiente se introduce una cierta cantidad de  $SbCl_5$  y se calienta a  $182^\circ\text{C}$ , alcanzando la presión de una atmósfera y estableciéndose el equilibrio:



Sabiendo que en las condiciones anteriores el  $SbCl_5$ , se disocia en un 29'2%. Calcule:

- Las constantes de equilibrio  $K_p$ .
- La presión total necesaria para que, a esa temperatura, el  $SbCl_5$  se disocie un 60%.

Datos.  $R = 0'082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

### Solución

a) Indicamos los moles en el equilibrio en función de los moles iniciales y del porcentaje de disociación:

$$\alpha \% = \frac{x}{n} \cdot 100 \Rightarrow x = \alpha \% \cdot \frac{n}{100} = 0'292n$$

	$SbCl_5(g)$	$\rightleftharpoons$	$SbCl_3(g)$	$+$	$Cl_2(g)$
moles iniciales	$n$		$0$		$0$
variación	$-0'292n$		$+0'292n$		$+0'292n$
moles equilibrio	$0'708n$		$0'292n$		$0'292n$

$$\text{moles totales en el equilibrio} = 0'708n + 0'292n + 0'292n = 1'292n$$

Hallamos las fracciones molares de cada componente para poder calcular sus presiones parciales y sustituirlas en la expresión de  $K_p$ :

$$x_{SbCl_5} = \frac{n_{SbCl_5}}{n_T} = \frac{0'708n}{1'292n} = 0'548 \quad ; \quad x_{SbCl_3} = x_{Cl_2} = \frac{n_{SbCl_3}}{n_T} = \frac{0'292n}{1'292n} = 0'226$$

$$K_p = \frac{P_{SbCl_3(eq)} \cdot P_{Cl_2(eq)}}{P_{SbCl_5(eq)}} = \frac{x_{SbCl_3} \cdot P_T \cdot x_{Cl_2} \cdot P_T}{x_{SbCl_5} \cdot P_T} = \frac{0'226 \cdot 1 \cdot 0'226 \cdot 1}{0'548 \cdot 1} = 0'093$$

b) Planteamos el equilibrio teniendo en cuenta que ahora el porcentaje de disociación es del 60%:

	$SbCl_5(g)$	$\rightleftharpoons$	$SbCl_3(g)$	$+$	$Cl_2(g)$
moles iniciales	$n$		$0$		$0$
Variación	$-0'60n$		$+0'60n$		$+0'60n$
moles equilibrio	$0'40n$		$0'60n$		$0'60n$

$$\text{moles totales en el equilibrio} = 0'40n + 0'60n + 0'60n = 1'60n$$

Sustituimos en la expresión de  $K_p$  las fracciones molares de cada componente y calculamos la  $P_T$ :

$$x_{SbCl_5} = \frac{n_{SbCl_5}}{n_T} = \frac{0'40n}{1'60n} = 0'25 \quad ; \quad x_{SbCl_3} = x_{Cl_2} = \frac{n_{SbCl_3}}{n_T} = \frac{0'60n}{1'60n} = 0'38$$

$$K_p = \frac{P_{SbCl_3(eq)} \cdot P_{Cl_2(eq)}}{P_{SbCl_5(eq)}} = \frac{x_{SbCl_3} \cdot P_T \cdot x_{Cl_2} \cdot P_T}{x_{SbCl_5} \cdot P_T} = \frac{0'38 \cdot P_T \cdot 0'38 \cdot P_T}{0'25 \cdot P_T} = 0'093$$

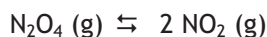
de donde:

$$P_T = 0'16 \text{ atm}$$

La presión ha disminuido al aumentar el grado de disociación, pues el equilibrio se desplaza en el sentido en el que se obtienen más moléculas, es decir, hacia la derecha.

### Problema 27

A 50°C y presión de 1 atm, el  $N_2O_4$  se disocia en un 40% en  $NO_2$ , según la reacción:



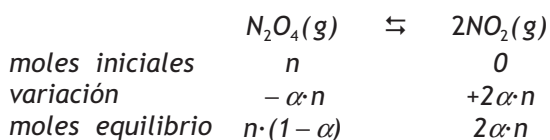
Calcule:

- Las constantes de equilibrio  $K_p$  y  $K_c$ .
- El grado de disociación del  $N_2O_4$  a la misma temperatura pero a una presión de 10 atm.

Datos.  $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

### Solución

- Expresamos los moles en el equilibrio en función de los moles iniciales y del grado de disociación:



$$\text{moles totales en el equilibrio: } n_T = n(1 - \alpha) + 2\alpha \cdot n = n(1 + \alpha)$$

Sustituimos en la expresión de  $K_p$  las fracciones molares de los componentes en función del grado de disociación:

$$x_{N_2O_4} = \frac{n_{N_2O_4}}{n_T} = \frac{n \cdot (1 - \alpha)}{n \cdot (1 + \alpha)} = \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha} \quad ; \quad x_{NO_2} = \frac{n_{NO_2}}{n_T} = \frac{2\alpha n}{n \cdot (1 + \alpha)} = \frac{2\alpha}{1 + \alpha}$$

$$K_p = \frac{P_{NO_2(\text{eq})}^2}{P_{N_2O_4(\text{eq})}} = \frac{\left(\frac{2\alpha}{1 + \alpha} \cdot P_T\right)^2}{\frac{1 - \alpha}{1 + \alpha} \cdot P_T} = \frac{\left(\frac{2\alpha}{1 + \alpha}\right)^2 \cdot P_T}{\frac{1 - \alpha}{1 + \alpha}} = \frac{4\alpha^2}{1 - \alpha^2} \cdot P_T$$

Sustituimos  $\alpha$  y  $P_T$  por sus valores:

$$K_p = \frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2} \cdot P_T = \frac{4 \cdot 0'4^2}{1-0'4^2} \cdot 1 = 0'76$$

Hallamos  $K_c$  teniendo en cuenta que  $\Delta n = 2 - 1 = 1$ :

$$K_c = K_p \cdot (R \cdot T)^{-\Delta n} = 0'76 \cdot (0'082 \cdot 323)^{-1} = 2'9 \cdot 10^{-2}$$

b) En la expresión de  $K_p$  sustituimos el nuevo valor de la presión y despejamos " $\alpha$ ":

$$\frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2} \cdot P_T = 0'76 \quad ; \quad \frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2} \cdot 10 = 0'76 \quad \Rightarrow \quad \alpha = 0'14$$

el grado de disociación es 0'14 (porcentaje de disociación = 14%).

La presión ha aumentado y, para contrarrestar dicho aumento, el equilibrio se desplaza en el sentido en el que se obtienen menos moléculas, es decir, hacia la izquierda; por tanto, se disocia una cantidad menor.

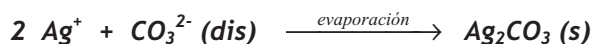
### Problema 28

Calcule la solubilidad molar a 25° C del  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  (sólido insoluble), sabiendo que, a esa temperatura, 100 mL de una disolución saturada del mismo produce por evaporación un residuo de 5'46 g.

Datos. Masas atómicas: C = 12; O = 16; Ag = 108.

#### Solución

El equilibrio de solubilidad es el siguiente:



La masa obtenida, 5'46 g, es el  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  sólido, el cual se encontraba disuelto en 100 mL de disolución.

Por tanto, la solubilidad es:

$s = 5'46 \text{ g} / 100 \text{ mL} = 5'46 \text{ g} / 0'1 \text{ L} = 54'6 \text{ g} / \text{L} = (54'6 / 276) \text{ mol} / \text{L} = 0'198 \text{ M}$ ,  
en la que la masa molecular del  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  es:  $P_M = 2 \cdot 108 + 12 + 16 \cdot 3 = 276 \text{ g} / \text{mol}$

**Problema 29**

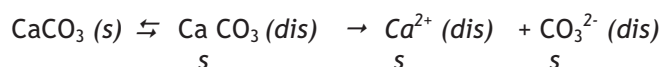
Se desea preparar 1 L de disolución saturada de  $\text{CaCO}_3$  (sólido cristalino blanco insoluble) a una temperatura determinada. Calcule:

- La solubilidad de la sal.
- La cantidad mínima necesaria de carbonato de calcio para preparar la disolución saturada.

Datos.  $K_s(\text{CaCO}_3) = 4'8 \cdot 10^{-9}$ . Masas atómicas: C = 12; O = 16; Ca = 40.

**Solución**

a) La ecuación del equilibrio de solubilidad en agua es



Del valor del producto de solubilidad en función de la solubilidad tenemos

$$K_s = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}] = s \cdot s = s^2 \text{ y de aquí } s = K_s^{1/2} = (4'8 \cdot 10^{-9})^{1/2} = 6'93 \cdot 10^{-5} \text{ M.}$$

b) Para preparar un litro de disolución saturada de  $\text{CaCO}_3$  se necesitan  $6'93 \cdot 10^{-5}$  moles del compuesto que multiplicados por su masa molecular tendremos el resultado en gramos:  $6'93 \cdot 10^{-5} \cdot 100 = 6'93 \cdot 10^{-3} \text{ g} = 6'93 \text{ mg}$  de  $\text{CaCO}_3$  de compuesto, donde 100 es la masa molecular:

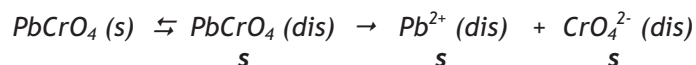
$$M_M = 40 + 12 + 3 \cdot 16 = 100.$$

**Problema 30**

El cromato de plomo (sólido amarillento insoluble,  $\text{PbCrO}_4$ ) tiene una solubilidad en agua de  $5'3 \cdot 10^{-7} \text{ mol / L}$ , a  $25^\circ \text{ C}$ . Calcule el producto de solubilidad del compuesto a esa temperatura.

**Solución**

Se escribe la ecuación del equilibrio de solubilidad del cromato de plomo. Los coeficientes estequiométricos de la misma indican que si se disuelven  $s \text{ mol/L}$  de la sal, se obtiene una disolución saturada de concentración  $s \text{ mol/L}$  de cada uno de los iones:





De la expresión del producto de solubilidad tenemos:

$$K_s = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{CrO}_4^{2-}] = s \cdot s = s^2 = (5'3 \cdot 10^{-7})^2 = 2'81 \cdot 10^{-13}$$

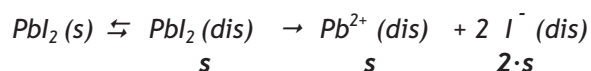
### Problema 31

Se sabe que las solubilidades en agua a 25° C del  $\text{PbI}_2$  (sólido amarillo insoluble) y  $\text{Ag}_3\text{AsO}_4$  (sólido blanco insoluble) son respectivamente  $1'84 \cdot 10^{-3}$  y  $1'39 \cdot 10^{-6}$  M. Calcule:

- c) El producto de solubilidad del ioduro de plomo a esa temperatura.  
d) El producto de solubilidad del arseniato de plata a esa temperatura.

### Solución

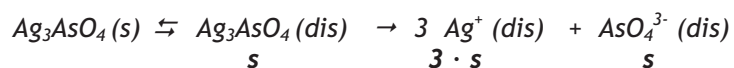
a) La ecuación del equilibrio de solubilidad en agua es



Del valor del producto de solubilidad en función de la solubilidad se puede calcular  $K_s$

$$K_s = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{I}^{-}]^2 = s \cdot (2 \cdot s)^2 = 4 \cdot s^3 = 4 \cdot (1'84 \cdot 10^{-3})^3 = 2'49 \cdot 10^{-8}$$

b) La ecuación del equilibrio de solubilidad en agua es



El producto de solubilidad en función de la solubilidad

$$K_s = [\text{Ag}^{+}]^3 \cdot [\text{AsO}_4^{3-}] = (3 \cdot s)^3 \cdot s = 27 \cdot s^4 = 27 \cdot (1'39 \cdot 10^{-6})^4 = 1'01 \cdot 10^{-22}$$

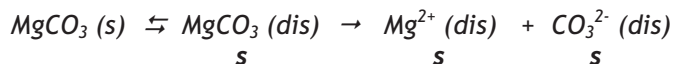
### Problema 32

Calcule el producto de solubilidad del  $\text{MgCO}_3$ , sabiendo que en 200 mL de una disolución saturada a 25° C se han disuelto 3'2 mg de sal.

Datos. Masas atómicas: C = 12; O = 16; Mg = 24'3.

**Solución**

Se escribe la ecuación del equilibrio de solubilidad del cromato de plomo. Los coeficientes estequiométricos de la misma indican que si se disuelven  $s$  mol/L de la sal, se obtiene una disolución saturada de concentración  $s$  mol/L de cada uno de los iones:



De la expresión del producto de solubilidad y del valor de la solubilidad en mol/l, tenemos:

$$s = 3'2 \text{ mg MgCO}_3 / 200 \text{ mL} = 3'2 \cdot 10^{-3} \text{ g MgCO}_3 / 0'200 \text{ L} = 0'016 \text{ g/L};$$

$$0'016 / 84'3 = 1'9 \cdot 10^{-4} \text{ M} \quad (M_M \text{ MgCO}_3 = 84'3)$$

$$K_s = [\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}] = s \cdot s = s^2 = (1'90 \cdot 10^{-4})^2 = 3'61 \cdot 10^{-8}$$

**Problema 33**

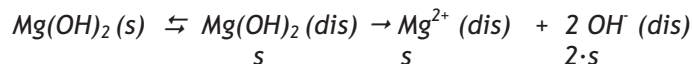
La solubilidad del hidróxido de magnesio,  $\text{Mg(OH)}_2$ , en agua es de 9'6 mg / L a 25°C. Calcule:

- El producto de solubilidad de este hidróxido insoluble a esa temperatura.
- La solubilidad a 25° C, en una disolución 0'1 M de  $\text{Mg(NO}_3)_2$ .

**Datos.** Masas atómicas: H = 1; O = 16; Mg = 24'3.

**Solución**

El hidróxido presenta en disolución acuosa el siguiente equilibrio:



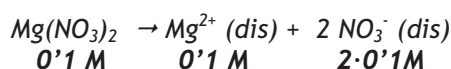
- $K_s (\text{Mg(OH)}_2) = [\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 = s \cdot (2 \cdot s)^2 = 4 \cdot s^3$ . El valor de  $s$  en unidades molares se obtiene de las siguientes relaciones:

$$s = 9'6 \text{ mg de Mg(OH)}_2 / \text{L} = (9'6 / 1000 \cdot 82'6) \text{ mol /L} = 1'16 \cdot 10^{-4} \text{ M y}$$

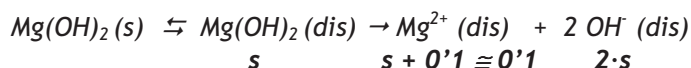
sustituyendo en la expresión anterior llegamos a

$$K_s (\text{Mg(OH)}_2) = 4 \cdot s^3 = 4 \cdot (1'16 \cdot 10^{-4})^3 = 6'24 \cdot 10^{-12}$$

- El  $\text{Mg(NO}_3)_2$  en disolución acuosa está totalmente disociado, según



Por consiguiente, en presencia del ion común  $\text{Mg}^{2+}$  la solubilidad del compuesto insoluble  $\text{Mg(OH)}_2$  disminuye, tal como se deduce del equilibrio de solubilidad:



Por tanto, de la expresión  $K_s (\text{Mg(OH)}_2) = [\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 = 0'1 \cdot (2 \cdot s)^2$  tenemos el valor de  $s$

$$s = (K_s / 4 \cdot 0'1)^{1/2} = (6'24 \cdot 10^{-12} / 4 \cdot 0'1)^{1/2} = (1'56 \cdot 10^{-11})^{1/2} = 3'95 \cdot 10^{-6} \text{ M.}$$

### Problema 34

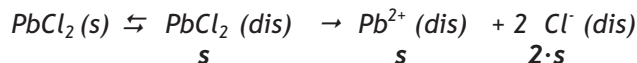
Calcule la concentración de iones  $\text{Pb}^{2+}$  en las siguientes condiciones:

- En una disolución saturada de cloruro de plomo en agua
- En una disolución saturada de cloruro de plomo en presencia de cloruro a una concentración de  $0'02 \text{ M}$ .

Dato:  $K_s(\text{PbCl}_2) = 1'6 \cdot 10^{-5}$

#### Solución

a) La ecuación del equilibrio de solubilidad en agua es

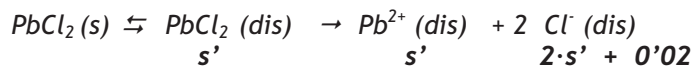


Del valor del producto de solubilidad en función de la solubilidad tenemos

$$K_s = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{Cl}^-]^2 = s \cdot (2 \cdot s)^2 = 4 \cdot s^3;$$

$$s = (K_s / 4)^{1/3} = (1'6 \cdot 10^{-5} / 4)^{1/3} = 0'016 \text{ M.}$$

b) La ecuación del equilibrio de solubilidad en presencia de cloruro es



$K_s = s' \cdot (2s' + 0'02)^2$ ; en este caso, dado que el valor de  $s$  es semejante a  $0'02$ , no se puede despreciar  $2s'$  frente a  $0'02$ . Al desarrollar la expresión da una ecuación de tercer grado, la que una vez resuelta da como valor de  $s' = 0'010 \text{ M}$ .

**Problema 35**

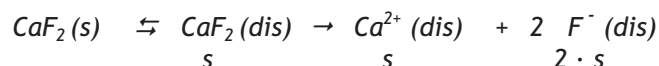
La solubilidad del  $\text{CaF}_2$  es de  $86 \text{ mg / L}$  a  $25^\circ \text{C}$ . Calcule:

- La concentración de  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{F}^-$  en una disolución saturada de dicha sal.
- El producto de solubilidad de la sal a esa temperatura.

**Datos.** Masas atómicas:  $\text{F} = 19$ ;  $\text{Ca} = 40$ .

**Solución**

La ecuación del equilibrio de solubilidad es



Por otro lado, la solubilidad expresada en  $\text{mol / L}$  es

$$s = 86 \text{ mg CaF}_2 / \text{L} = (86 \cdot 10^{-3} / 78) \text{ mol / L} = 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ M},$$

donde 78 es la masa molecular del  $\text{CaF}_2$

- $[\text{Ca}^{2+}] = s = 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  y  $[\text{F}^-] = 2 \cdot s = 2 \cdot 1,1 \cdot 10^{-3} = 2,2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$
- $K_s(\text{CaF}_2) = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{F}^-]^2 = s \cdot (2 \cdot s)^2 = 4 \cdot s^3 = 4 \cdot (1,1 \cdot 10^{-3})^3 = 5,32 \cdot 10^{-9}$

**Problema 36**

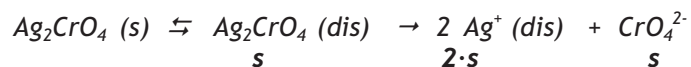
El producto de solubilidad del cromato de plata (sólido amarillo-rojizo insoluble,  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ ), a una temperatura dada es  $1,1 \cdot 10^{-12}$ . Calcule:

- La molaridad de una disolución saturada de dicha sal a esa temperatura.
- La solubilidad del cromato de plata en  $\text{mg/L}$ .

**Datos.** Masas atómicas:  $\text{O} = 16$ ;  $\text{Cr} = 52$ ;  $\text{Ag} = 108$ .

**Solución**

El equilibrio de solubilidad del  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  viene dado por la expresión:



- La molaridad de la disolución saturada es la solubilidad del sólido insoluble. Por tanto, del producto de solubilidad en función de la solubilidad llegamos a

$$K_s = [\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{CrO}_4^{2-}] = (2 \cdot s)^2 \cdot s = 4 s^3;$$

$$s = (K_s / 4)^{1/3} = (1'1 \cdot 10^{-12} / 4)^{1/3} = 6'5 \cdot 10^{-5} \text{ M.}$$

b) La masa molecular del  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  es  $M_M = 108 \cdot 2 + 52 + 16 \cdot 4 = 332 \text{ g / mol}$ ;  
 puesto que  $s = 6'5 \cdot 10^{-5} \text{ M} = 6'5 \cdot 10^{-5} \text{ mol / L} = (6'5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot 332 \text{ g/mol}) / \text{L} =$   
 $0'0216 \text{ g / L} = 21'6 \text{ mg / L.}$

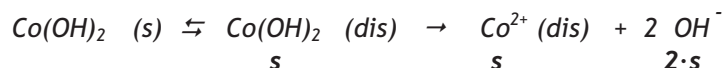
### Problema 37

Se disuelve  $\text{Co(OH)}_2$  en agua hasta obtener una disolución saturada a una temperatura dada. Se conoce que la concentración de iones  $\text{OH}^-$  es  $3 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ . Calcule:

- La concentración de iones  $\text{Co}^{2+}$  de esta disolución.
- El valor de la constante del producto de solubilidad del compuesto poco soluble a esa temperatura.

#### Solución

El equilibrio de solubilidad del  $\text{Co(OH)}_2$  viene dado por la expresión:



- La concentración de iones  $\text{Co}^{2+}$  resulta ser la mitad de la concentración de iones  $\text{OH}^-$ , puesto que,  $[\text{OH}^-] = 2 \cdot s = 2 \cdot [\text{Co}^{2+}] = 3 \cdot 10^{-5}$ , con lo que  $[\text{Co}^{2+}] = [\text{OH}^-] / 2 = 3 \cdot 10^{-5} / 2 = 1'5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ .
- El producto de solubilidad es  $K_s = [\text{Co}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 = s \cdot (2 \cdot s)^2 = 4 \cdot s^3 =$   
 $4 \cdot (1'5 \cdot 10^{-5})^3 = 1'35 \cdot 10^{-14}$ .

### Problema 38

Conociendo que el producto de solubilidad del  $\text{Fe(OH)}_3$  a  $25^\circ \text{ C}$  es de  $6'3 \cdot 10^{-36}$ , calcule la solubilidad molar en agua de dicho compuesto a esa temperatura.

#### Solución

El equilibrio de solubilidad del  $\text{Fe(OH)}_3$  viene dado por la expresión:



de la expresión de la constante del producto de solubilidad en función de la solubilidad podremos calcular la solubilidad molar:

$$K_s = [\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{OH}^-]^3 = s \cdot (3 \cdot s)^3 = 27 \cdot s^4 ;$$

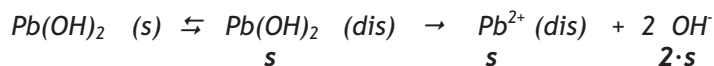
$$s = (K_s / 27)^{1/4} = (6'3 \cdot 10^{-36} / 27)^{1/4} = 6'95 \cdot 10^{-10} \text{ M}$$

### Problema 39

Sabiendo que el producto de solubilidad del  $\text{Pb(OH)}_2$  a una temperatura dada es de  $4 \cdot 10^{-15}$ . Calcule la concentración de catión ( $\text{Pb}^{2+}$ ) disuelto.

#### Solución

El equilibrio de solubilidad del  $\text{Pb(OH)}_2$  viene dado por la expresión:



La concentración de iones  $\text{Pb}^{2+}$  resulta ser igual a la solubilidad del compuesto insoluble y puede por tanto evaluarse a partir de la constante del producto de solubilidad en función de la solubilidad:

$$K_s = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 = s (2 \cdot s)^2 = 4 \cdot s^3 ;$$

$$s = (K_s / 4)^{1/3} = (4 \cdot 10^{-15} / 4)^{1/3} = 10^{-5} \text{ M.}$$

### Problema 40

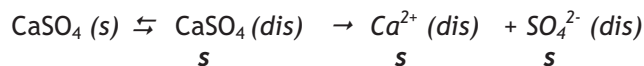
Calcule la solubilidad del  $\text{CaSO}_4$ :

- En agua pura.
- En una disolución 0'50 M de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Dato:  $K_s (\text{CaSO}_4) = 9'1 \cdot 10^{-6}$ .

#### Solución

a) La ecuación del equilibrio de solubilidad en agua es

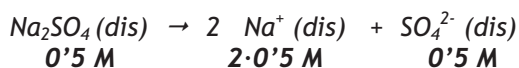


El valor del producto de solubilidad es

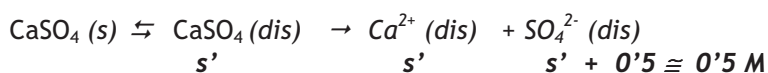
$$K_s = [Ca^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] = s \cdot s = s^2;$$

$$s = K_s^{1/2} = (9 \cdot 10^{-6})^{1/2} = 3 \cdot 10^{-3} \text{ M.}$$

b) El  $Na_2SO_4$  está disuelto y totalmente disociado en agua, por lo que



La ecuación del equilibrio de solubilidad en presencia de sulfato es



El producto de solubilidad es

$$K_s = [Ca^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] = s \cdot 0'5; \quad s' = 9 \cdot 10^{-6} / 0'5 = 1'8 \cdot 10^{-5} \text{ M.}$$

Como era de esperar la solubilidad ha disminuido.

### Problema 41

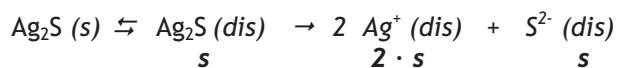
Calcule la solubilidad del  $Ag_2S$  en los siguientes casos:

- a) En agua pura.
- b) En una disolución 0'1 M de  $AgNO_3$ .

Dato:  $K_s (Ag_2S) = 8 \cdot 10^{-51}$ .

Solución

a) La ecuación del equilibrio de solubilidad en agua es

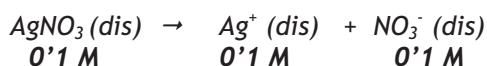


Del valor del producto de solubilidad en función de la solubilidad tenemos

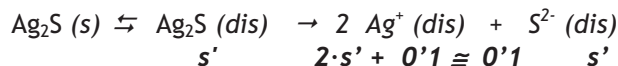
$$K_s = [Ag^+]^2 \cdot [S^{2-}] = (2 \cdot s)^2 \cdot s = 4 \cdot s^3;$$

$$s = (K_s / 4)^{1/3} = (8 \cdot 10^{-51} / 4)^{1/3} = 1'26 \cdot 10^{-17} \text{ M.}$$

b) El  $AgNO_3$  está disuelto y totalmente disociado en agua, por lo que



La ecuación del equilibrio de solubilidad en presencia de nitrato de plata es



$$K_s = [\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{S}^{2-}] = 0'1^2 \cdot s' ; \quad s' = K_s / 0'01 = 8 \cdot 10^{-51} / 0'01 = 8 \cdot 10^{-49} \text{ M. Como era de esperar la solubilidad ha disminuido.}$$

### Problema 42

Calcule la solubilidad del  $\text{PbI}_2$  en los siguientes casos:

- En agua pura.
- En una disolución 0'5 M de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ .
- En una disolución 0'1 M de KI.

Dato:  $K_s(\text{PbI}_2) = 1'4 \cdot 10^{-8}$

### Solución

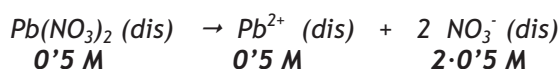
a) El equilibrio de solubilidad del  $\text{PbI}_2$  en agua viene dado por la expresión:



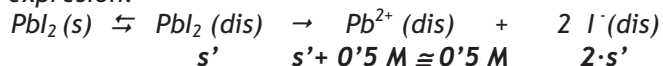
La solubilidad del compuesto insoluble puede estimarse a partir de la constante del producto de solubilidad en función de la solubilidad:

$$K_s = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{I}^-]^2 = s (2 \cdot s)^2 = 4 \cdot s^3 \text{ y } s = (K_s/4)^{1/3} = (1'4 \cdot 10^{-8} / 4)^{1/3} = 1'52 \cdot 10^{-3} \text{ M.}$$

b) En disolución acuosa el  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  está totalmente disociado, según:



El equilibrio de solubilidad del  $\text{PbI}_2$  en presencia de nitrato de plomo viene dado por la expresión:



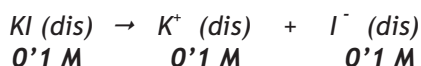


$$K_s = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{I}^-]^2 = 0'5 \cdot (2 \cdot s')^2 = 2 \cdot s'^2;$$

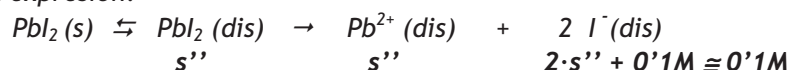
$$s' = (K_s / 2)^{1/2} = (1'4 \cdot 10^{-8} / 2)^{1/2} = 8'37 \cdot 10^{-5} \text{ M.}$$

Cómo se desprende de la comparación con la solubilidad en agua, ha disminuido la solubilidad por efecto de ion común.

c) Una disolución de KI está totalmente disociada en agua, según:



El equilibrio de solubilidad del  $\text{PbI}_2$  en presencia de yoduro de potasio viene dado por la expresión:



$$K_s = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{I}^-]^2 = s'' \cdot 0'1^2 = s'' \cdot 0'01;$$

$$s'' = K_s / 0'01 = 1'4 \cdot 10^{-8} / 0'01 = 1'4 \cdot 10^{-6} \text{ M.}$$

Como se desprende de la comparación con la solubilidad en agua, ha disminuido grandemente la solubilidad por efecto de ion común.

### Problema 43

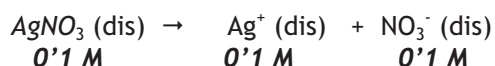
Calcule la solubilidad del  $\text{Ag}_3\text{AsO}_4$  en los siguientes casos:

- a) En una disolución 0'1 M de  $\text{AgNO}_3$ .  
 b) En una disolución 0'1 M de  $\text{Na}_3\text{AsO}_4$ .

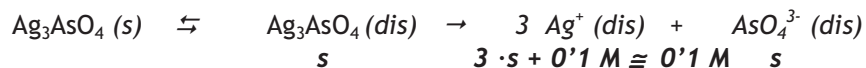
Dato:  $K_s (\text{Ag}_3\text{AsO}_4) = 10^{-22}$ .

#### Solución

a) El  $\text{AgNO}_3$  está disuelto y totalmente disociado en agua, por lo que



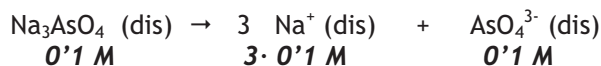
La ecuación del equilibrio de solubilidad en presencia de nitrato es



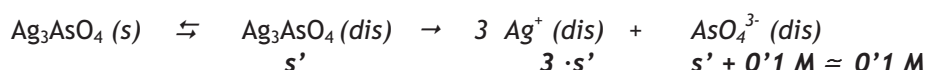
El valor del producto de solubilidad:

$$K_s = [\text{Ag}^+]^3 \cdot [\text{AsO}_4^{3-}] = 0'1^3 \cdot s; \quad s = 10^{-22}/0'001 = 10^{-19} \text{ M.}$$

b) El  $\text{Na}_3\text{AsO}_4$  está disuelto y totalmente dissociado en agua, por lo que



La ecuación del equilibrio de solubilidad en presencia del arseniato de sodio es



El valor del producto de solubilidad es:

$$K_s = [\text{Ag}^+]^3 \cdot [\text{AsO}_4^{3-}] = (3 \cdot s')^3 \cdot 0'1; \quad s' = (10^{-22}/0'1 \cdot 27)^{1/3} = 3'3 \cdot 10^{-8} \text{ M.}$$

#### Problema 44

Se mezclan 100 mL de disolución 1M de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  con 100 mL de disolución 0'1 M de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ .

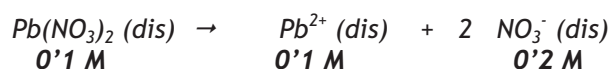
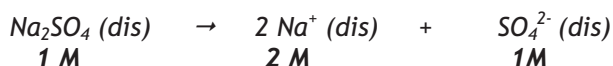
a) Razone si se forma o no un precipitado de  $\text{PbSO}_4$ .

b) Calcule la cantidad de compuesto insoluble ( $\text{PbSO}_4$ ) que se forma.

Dato:  $K_s (\text{PbSO}_4) = 1'58 \cdot 10^{-8}$ .

#### Solución

a) Las disoluciones de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  están completamente dissociadas en disolución acuosa, por tanto, podemos escribir:

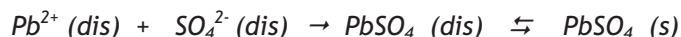


No obstante cuando las disoluciones se mezclan las concentraciones disminuyen debido a la dilución que se produce ya que el volumen aumenta (volumen final 200 mL):

$$[\text{Na}^+] = 0'1 \text{ L} \cdot 2 \text{ M} / 0'2 \text{ L} = 1 \text{ M}; \quad [\text{NO}_3^-] = 0'1 \text{ L} \cdot 0'2 \text{ M} / 0'2 \text{ L} = 0'1 \text{ M};$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = 0'1 \text{ L} \cdot 1 \text{ M} / 0'2 \text{ L} = 0'5 \text{ M}; \quad [\text{Pb}^{2+}] = 0'1 \text{ L} \cdot 0'1 \text{ M} / 0'2 \text{ L} = 0'05 \text{ M}$$

El equilibrio de solubilidad que se puede producir será

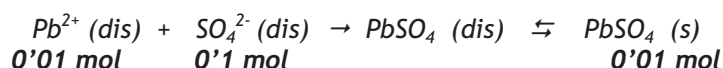


Los iones  $\text{Pb}^{2+}$  y  $\text{SO}_4^{2-}$  pueden formar sulfato de plomo, que es un compuesto muy poco soluble (sólido blanco), si el producto de sus concentraciones actuales elevadas a sus coeficientes estequiométricos es mayor que el producto de solubilidad de este compuesto:

$$\begin{array}{ll} K_s < [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] & \text{Precipita} \\ K_s > [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] & \text{No precipita. Existe una disolución insaturada} \\ K_s = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] & \text{No precipita. Se forma una disolución saturada} \end{array}$$

Por tanto, como  $[\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = 0'05 \cdot 0'5 = 0'025 > K_s = 1'58 \cdot 10^{-8}$ , el sulfato de plomo precipitará.

b) La cantidad de  $\text{Pb}^{2+}$  es  $0'05 \text{ M} \cdot 0'2 \text{ L} = 0'01$  moles y la de  $\text{SO}_4^{2-}$  es  $0'5 \cdot 0'2 = 0'1$  moles y puesto que el equilibrio es



La cantidad de compuesto insoluble formado es de 0'01 moles. (Se desprecia la cantidad que queda disuelta)

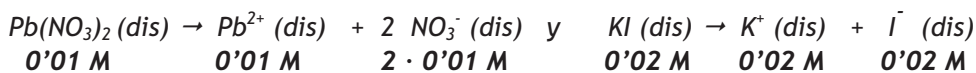
### Problema 45

Indique si se formará un precipitado de  $\text{PbI}_2$  (fase sólida amarilla) cuando a 100 mL de una disolución 0'01 M de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  se le añaden 50 mL de una disolución de KI 0'02 M.

Dato:  $K_s (\text{PbI}_2) = 7'1 \cdot 10^{-9}$ .

#### Solución

El  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  y el KI son sales solubles en agua por lo que estarán totalmente disociadas en sus iones:



Los iones  $Pb^{2+}$  y  $I^-$  pueden formar yoduro de plomo, que es un compuesto muy poco soluble (sólido amarillo), si el producto de sus concentraciones actuales elevadas a sus coeficientes estequiométricos es mayor que el producto de solubilidad de este compuesto:

$$\begin{array}{ll} K_s < [Pb^{2+}] \cdot [I^-]^2 & \text{Precipita} \\ K_s > [Pb^{2+}] \cdot [I^-]^2 & \text{No precipita. Existe una disolución insaturada} \\ K_s = [Pb^{2+}] \cdot [I^-]^2 & \text{No precipita. Se forma una disolución saturada} \end{array}$$

Calculemos la concentración de los iones cuando se han mezclado las dos disoluciones, ya que al mezclar ambas disoluciones (volumen final de 150 mL) se produce en cada una un efecto de dilución y por tanto de variación de la concentración de la misma.

$$[Pb^{2+}] = 0'1 \text{ L} \cdot 0'01 \text{ M} / 0'15 \text{ L} = 6'7 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$[I^-] = 0'05 \text{ L} \cdot 0'02 \text{ M} / 0'15 \text{ L} = 6'7 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

de aquí que el producto iónico actual de los iones sea:

$$[Pb^{2+}] \cdot [I^-]^2 = (6'7 \cdot 10^{-3}) \cdot (6'7 \cdot 10^{-3})^2 = 3 \cdot 10^{-7};$$

$$3 \cdot 10^{-7} > K_s = 7'1 \cdot 10^{-9}.$$

Con lo cual se formará un precipitado de yoduro de plomo.

### Problema 46

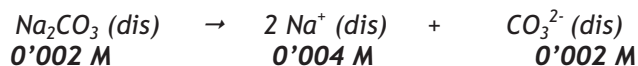
Se mezclan 10 mL de disolución  $10^{-3}$  M de  $Ca^{2+}$  con 10 mL de disolución  $2 \cdot 10^{-3}$  M de  $Na_2CO_3$ .

- a) Justifique si se forma o no precipitado.  
 b) En caso de que se forme precipitado, calcule la cantidad de sólido formado ( $CaCO_3$ ).

Dato:  $K_s (CaCO_3) = 4 \cdot 10^{-9}$ .

### Solución

- a) La disolución de  $Na_2CO_3$  está completamente disociada en disolución acuosa, por tanto, podemos escribir:

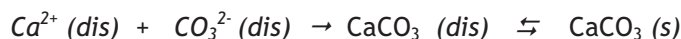


Cuando las disoluciones se mezclan las concentraciones disminuyen debido a la dilución que se produce ya que el volumen aumenta (volumen final 20 mL):

$$[Ca^{2+}] = 0'01 \text{ L} \cdot 0'001 \text{ M} / 0'02 \text{ L} = 0'0005 \text{ M}$$

$$[CO_3^{2-}] = 0'01 \text{ L} \cdot 0'002 \text{ M} / 0'02 \text{ L} = 0'001 \text{ M}$$

El equilibrio de solubilidad que se puede producir será



Los iones  $Ca^{2+}$  y  $CO_3^{2-}$  pueden formar carbonato de calcio, que es un compuesto muy poco soluble (sólido blanco), si el producto de sus concentraciones actuales elevadas a sus coeficientes estequiométricos es mayor que el producto de solubilidad de este compuesto:

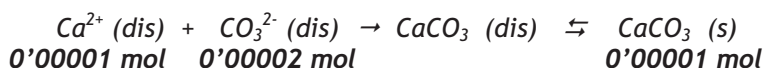
$$K_s < [Ca^{2+}] \cdot [CO_3^{2-}] \quad \text{Precipita}$$

$$K_s > [Ca^{2+}] \cdot [CO_3^{2-}] \quad \text{No precipita. Existe una disolución insaturada}$$

$$K_s = [Ca^{2+}] \cdot [CO_3^{2-}] \quad \text{No precipita. Se forma una disolución saturada}$$

Por tanto, como  $[Ca^{2+}] \cdot [CO_3^{2-}] = 0'0005 \cdot 0'001 = 5 \cdot 10^{-7}$ ;  
 $5 \cdot 10^{-7} > K_s = 4 \cdot 10^{-9}$ , el carbonato de calcio precipitará.

b) La cantidad de  $Ca^{2+}$  es  $0'0005 \text{ M} \cdot 0'02 \text{ L} = 10^{-5}$  moles y la de  $CO_3^{2-}$  es  $0'001 \cdot 0'02 = 2 \cdot 10^{-5}$  moles y puesto que el equilibrio es



La cantidad de compuesto insoluble formado es de  $10^{-5}$  moles. (Se desprecia la cantidad que queda disuelta)

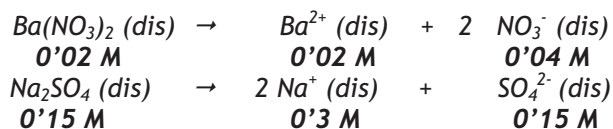
### Problema 47

Se mezclan 100 mL de disolución 0'02 M de  $Ba(NO_3)_2$  con 50 mL de disolución 0'15 M de  $Na_2SO_4$ . Calcule la concentración de las especies disueltas.

Dato:  $K_s (BaSO_4) = 1'1 \cdot 10^{-10}$ .

#### Solución

a) Las disoluciones de  $Ba(NO_3)_2$  y  $Na_2SO_4$  están completamente disociadas en disolución acuosa, por tanto, podemos escribir:

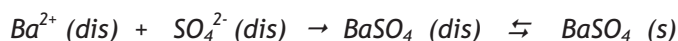


También, tenemos que tener en cuenta la dilución (volumen final 150 mL):

$$\begin{aligned}
 [\text{Ba}^{2+}] &= 0'1 \text{ L} \cdot 0'02 \text{ M} / 0'15 \text{ L} = 0'013 \text{ M} \\
 [\text{NO}_3^-] &= 0'1 \text{ L} \cdot 0'04 \text{ M} / 0'15 \text{ L} = 0'027 \text{ M} \\
 [\text{Na}^+] &= 0'05 \text{ L} \cdot 0'3 \text{ M} / 0'15 \text{ L} = 0'1 \text{ M} \\
 [\text{SO}_4^{2-}] &= 0'05 \text{ L} \cdot 0'15 \text{ M} / 0'15 \text{ L} = 0'05 \text{ M}
 \end{aligned}$$

Ahora bien, las especies disueltas  $\text{Ba}^{2+}$  y  $\text{SO}_4^{2-}$  pueden dar lugar a un precipitado (sólido microcristalino blanco), por tanto sus concentraciones en disolución acuosa están determinadas por la solubilidad del sulfato de bario.

El equilibrio de solubilidad que se puede producir será

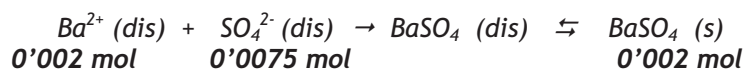


Los iones  $\text{Ba}^{2+}$  y  $\text{SO}_4^{2-}$  pueden formar sulfato de bario, que es un compuesto muy poco soluble, si el producto de sus concentraciones actuales elevadas a sus coeficientes estequiométricos es mayor que el producto de solubilidad de este compuesto:

$$\begin{array}{ll}
 K_s < [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] & \text{Precipita} \\
 K_s > [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] & \text{No precipita. Existe una disolución insaturada} \\
 K_s = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] & \text{No precipita. Se forma una disolución saturada}
 \end{array}$$

Por tanto, como  $[\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = 0'05 \cdot 0'013 = 6'5 \cdot 10^{-4}$ ;  
 $6'5 \cdot 10^{-4} > K_s = 1'1 \cdot 10^{-10}$ , el sulfato de bario precipitará.

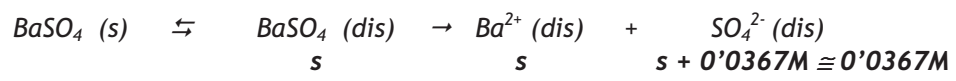
La cantidad de  $\text{Ba}^{2+}$  presente es  $0'013 \text{ M} \cdot 0'15 \text{ L} = 0'002$  moles y la de  $\text{SO}_4^{2-}$  es  $0'05 \cdot 0'15 = 0'0075$  moles y puesto que el equilibrio es



La cantidad de compuesto insoluble formado es de 0'002 moles. Por tanto en disolución quedará únicamente la concentración de bario (II) dada por la solubilidad en presencia de un exceso de ion sulfato, que es de  $0'0075 - 0'002 = 0'0055$  moles. De aquí se puede calcular la concentración de sulfato

$$[\text{SO}_4^{2-}] = 0'0055 \text{ mol} / 0'15 \text{ L} = 0'0367 \text{ M}$$

Del equilibrio de solubilidad llegamos a



De  $K_s = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = [\text{Ba}^{2+}] \cdot 0'0367$  y de aquí  $[\text{Ba}^{2+}] = K_s / 0'0367 = 3 \cdot 10^{-8} \text{ M}$ .