

2 Estudio del equilibrio químico

Página 165

- 1** A partir de 150 g de ácido acético queremos obtener 166 g de acetato de etilo. Calcula los gramos de alcohol etílico que tendremos que utilizar, sabiendo que la constante de equilibrio de la reacción de esterificación es igual a 4,00.

Lo primero sería pasar la información de gramos a moles y expresar las fórmulas: CH_3COOH ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$), ácido acético; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$), alcohol etílico; $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$), acetato de etilo; H_2O , agua. Para trabajar con las masas molares es mejor utilizar en orgánica las formulas condensadas.

La reacción de esterificación, en este caso, sigue una estequiometría 1:1.

$$M_m(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2): 12 \cdot 2 + 1 \cdot 4 + 16 \cdot 2 = 60 \text{ g/mol.}$$

$$M_m(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}): 12 \cdot 2 + 1 \cdot 6 + 16 \cdot 1 = 46 \text{ g/mol.}$$

$$M_m(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2): 12 \cdot 4 + 1 \cdot 8 + 16 \cdot 2 = 88 \text{ g/mol.}$$

Partimos de 150 g de ácido acético $\frac{150 \text{ g}}{60 \text{ g/mol}} = 2,5$ moles y obtenemos 166 g de acetato

de etilo, que corresponden a $\frac{166 \text{ g}}{88 \text{ g/mol}} = 1,9$ moles.

En el equilibrio: $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$

Moles iniciales	2,5	A		
Moles equilibrio	2,5 - x	A - x	x	x

Aplicando la constante de equilibrio:

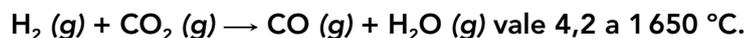
$$K_c = \frac{[\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}]} = \frac{x^2}{(2,5-x) \cdot (A-x)} = 4,00$$

Sabemos que x es 1,9 luego podemos sustituir en la fórmula anterior y tenemos:

$$4,00 = \frac{(1,9)^2}{0,6 \cdot (A-1,9)}; \text{ los volúmenes se simplifican en numerador y denominador.}$$

$$4,00 = \frac{(1,9)^2}{0,6 \cdot (A-1,9)} = \frac{3,61}{0,6 \cdot (A-1,9)} \Rightarrow A = 3,4 \text{ moles que corresponden a } 156,4 \text{ g de alcohol.}$$

- 2** La constante de equilibrio K_c para la reacción:



Para iniciar el equilibrio, se inyectan 0,4 moles de H_2 y 0,4 moles de CO_2 en un recipiente de 2 L de volumen. Calcula la concentración de cada sustancia en el equilibrio.

El equilibrio es: $\text{H}_2(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$

Concentración inicial 0,2 M 0,2 M - -

Concentración en equilibrio 0,2 - x 0,2 - x x x

$$K_c = \frac{[\text{CO}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{H}_2] \cdot [\text{CO}_2]} = \frac{\left(\frac{x}{V}\right)^2}{\left(\frac{0,2-x}{V}\right)^2}$$

Simplificando y reagrupando obtenemos $4,2 \cdot (0,04 - 0,4x + x^2) = x^2$; de donde: $x_1 = 0,39$ y $x_2 = 0,13$.

Solo tiene sentido físico para el problema la solución $x_2 = 0,13$.

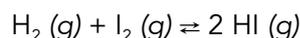
Luego las concentraciones en el equilibrio son:

$$[H_2] = 0,2 - 0,13 = 0,07 \text{ M}$$

$$[CO_2] = 0,2 - 0,13 = 0,07 \text{ M}$$

$$[CO] = [H_2O] = 0,13 \text{ M}$$

- 3** A una temperatura próxima a los 400 °C, se mezclan 0,062 moles de H_2 y 0,042 moles de I_2 . Si al establecerse el equilibrio se forman 0,076 moles de HI, calcula la constante de equilibrio y los moles de HI que se formarían al mezclar a la misma temperatura 0,08 moles de H_2 y 0,06 moles de I_2 .



Moles iniciales	0,062	0,042	–	
-----------------	-------	-------	---	--

Moles equilibrio	0,062 – x	0,042 – x	2 · x	
------------------	-----------	-----------	-------	--

Para calcular la K_c de equilibrio:
$$K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2] \cdot [I_2]} = \frac{\left(\frac{2 \cdot x}{V}\right)^2}{\left(\frac{0,062 - x}{V}\right) \cdot \left(\frac{0,042 - x}{V}\right)}$$

Los volúmenes se pueden simplificar en numerador y denominador.

Como $2 \cdot x = 0,076 \Rightarrow x = 0,038$ moles y al sustituir en la expresión anterior, obtenemos K_c .

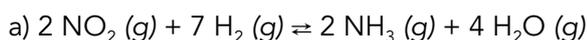
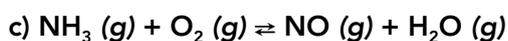
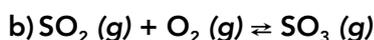
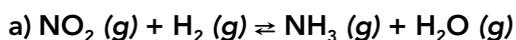
$$K_c = \frac{4 \cdot x^2}{(0,062 - x) \cdot (0,042 - x)} = \frac{4 \cdot 0,038^2}{0,024 \cdot 0,004} = 60,2$$

Para realizar la segunda parte volvemos a expresar la constante de equilibrio:

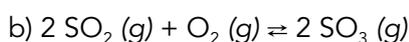
$$K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2] \cdot [I_2]} = \frac{[HI]^2}{\left(\frac{0,08}{V}\right) \cdot \left(\frac{0,06}{V}\right)} = 60,2$$

Simplificando nuevamente los volúmenes: $\frac{n_{HI}^2}{0,08 \cdot 0,06} = 60,2 \Rightarrow n_{HI} = 0,54$ moles.

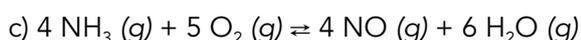
- 4** Escribe la expresión de la constante de equilibrio K_c para las siguientes reacciones (ojo, están sin ajustar):



$$K_c = \frac{[NH_3]^2 \cdot [H_2O]^4}{[NO_2]^2 \cdot [H_2]^7}$$

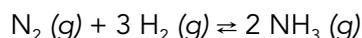


$$K_c = \frac{[SO_3]^2}{[SO_2]^2 \cdot [O_2]}$$



$$K_c = \frac{[NO]^4 \cdot [H_2O]^6}{[NH_3]^4 \cdot [O_2]^5}$$

- 5** En el proceso de formación del amoníaco, realizado a 500 °C en un recipiente de 10 L, se ha encontrado en el equilibrio la presencia de 6 moles de nitrógeno, 4 moles de hidrógeno y 1,12 moles de amoníaco. ¿Cómo será el rendimiento (desplazamiento) de esa reacción a 500 °C?



Moles equilibrio 6 4 1,12

Teniendo en cuenta el volumen (10L), las concentraciones en el equilibrio y la constante K_c :

$$K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2] \cdot [\text{H}_2]^3} = \frac{\left(\frac{1,12 \text{ mol}}{10 \text{ L}}\right)^2}{\left(\frac{6 \text{ mol}}{10 \text{ L}}\right) \cdot \left(\frac{4 \text{ mol}}{10 \text{ L}}\right)^3} = \frac{0,0125}{0,6 \cdot 0,064} = 0,33$$

Luego el equilibrio está desplazado hacia los reactivos.

- 6** El pentacloruro de antimonio se descompone en fase gaseosa en tricloruro y cloro a la temperatura de 448 °C, se tiene una mezcla en el equilibrio en un matraz de 5 litros de 3,84 g de SbCl_5 , 9,14 g de SbCl_3 y 2,84 g de Cl_2 . Calcula K_c para dicha temperatura. **Datos:** masas atómicas: Sb: 122; Cl: 35,5.

Pasamos los datos de gramos a moles considerando las masas molares:

$$M_m (\text{SbCl}_5): 122 + 35,5 \cdot 5 = 299,5 \text{ g/mol}$$

$$M_m (\text{SbCl}_3): 122 + 35,5 \cdot 3 = 228,5 \text{ g/mol}$$

$$M_m (\text{Cl}_2): 35,5 \cdot 2 = 71 \text{ g/mol.}$$

$$\frac{3,84 \text{ g}}{299,5 \text{ g/mol}} = 0,0128 \text{ moles SbCl}_5; \quad \frac{9,14 \text{ g}}{228,5 \text{ g/mol}} = 0,04 \text{ moles SbCl}_3; \quad \frac{2,84 \text{ g}}{71 \text{ g/mol}} = 0,04 \text{ moles Cl}_2.$$

La reacción descrita es: $\text{SbCl}_5 (g) \rightleftharpoons \text{SbCl}_3 (g) + \text{Cl}_2 (g)$

Y sustituimos datos en la expresión de la constante de equilibrio:

$$K_c = \frac{[\text{SbCl}_3] \cdot [\text{Cl}_2]}{[\text{SbCl}_5]} = \frac{\left(\frac{0,04 \text{ mol}}{5 \text{ L}}\right) \cdot \left(\frac{0,04 \text{ mol}}{5 \text{ L}}\right)}{\left(\frac{0,0128 \text{ mol}}{5 \text{ L}}\right)} = 0,025$$

3 Formas de expresión de la constante de equilibrio

Página 166

- 1** La K_p para la descomposición del pentacloruro de fósforo en tricloruro de fósforo y cloro molecular es de 1,05 a 250 °C. Si las presiones parciales del pentacloruro y del tricloruro respectivamente son 0,875 atm y 0,463 atm respectivamente, calcula la presión parcial de equilibrio del cloro a esa temperatura.

La reacción descrita en el enunciado es: $\text{PCl}_5 (g) \rightleftharpoons \text{PCl}_3 (g) + \text{Cl}_2 (g)$

Sustituyendo los datos en la expresión de la contante de equilibrio K_p :

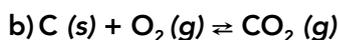
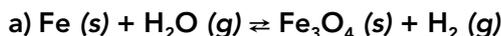
$$K_p = \frac{P_{\text{PCl}_3} \cdot P_{\text{Cl}_2}}{P_{\text{PCl}_5}} = \frac{0,463 \cdot P_{\text{Cl}_2}}{0,875} = 1,05$$

Y despejando:

$$P_{\text{Cl}_2} = \frac{1,05 \text{ atm} \cdot 0,875 \text{ atm}}{0,463 \text{ atm}} = 1,984 \text{ atm.}$$

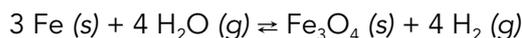
Página 167

2 Expresa las constantes de equilibrio en los siguientes casos:



Nota: El Fe_3O_4 es un óxido múltiple de hierro ($\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) que se encuentra en el mineral magnetita.

a) Hay que tener en cuenta la presencia de equilibrios heterogéneos, por lo tanto han de incorporarse a la constante los sólidos y líquidos puros. Lo primero es ajustar la ecuación:



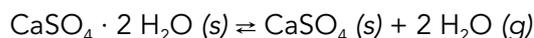
Escribimos la constante del equilibrio, K_c :

$$K_c = \frac{[\text{H}_2]^4}{[\text{H}_2\text{O}]^4}$$

b) En el segundo caso: $\text{C (s)} + \text{O}_2 \text{ (g)} \rightleftharpoons \text{CO}_2 \text{ (g)}$

$$K_c = \frac{[\text{CO}_2]}{[\text{O}_2]}$$

3 El sulfato de calcio anhidro se usa como desecante, siendo una sustancia que elimina el vapor de agua contenido en un volumen de aire cerrado al pasar a sulfato de calcio dihidratado. Para la reacción de desecación, K_p es $1,55 \cdot 10^3$ ¿Cuál es la P_{vapor} del agua contenida en el recipiente en el equilibrio?

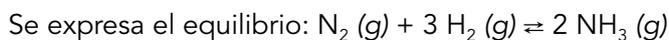


$$K_p = P_{\text{H}_2\text{O}}^2 = 1,55 \cdot 10^3 \Rightarrow P_{\text{H}_2\text{O}} = 39,4 \text{ atm}$$

4 Cociente de reacción y sentido de la reacción

Página 169

1 Para la síntesis de amoníaco a partir de nitrógeno e hidrógeno gas, se sabe que K_c a 375°C es 1,2. Si al inicio las concentraciones son 0,76 M de hidrógeno; 0,60 M de nitrógeno y 0,48 M de amoníaco, ¿hacia dónde se habrá desplazado el equilibrio?

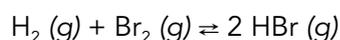


Hay que observar el cociente de la reacción en ese instante:

$$Q = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2] \cdot [\text{H}_2]^3} = \frac{(0,48\text{M})^2}{(0,60\text{M}) \cdot (0,76\text{M})^3} = 0,87$$

Como $Q < K_c$ el equilibrio se desplazará a la derecha para alcanzar el valor de K_c .

2 Considera el equilibrio a 730°C de la formación del bromuro de hidrógeno a partir del hidrógeno y del bromo, todos ellos gases, sabiendo que K_c es $2,18 \cdot 10^6$, y se comienza con 3,20 moles de bromuro de hidrógeno en un recipiente de 12,0 litros. Calcula las concentraciones en el equilibrio de todos los compuestos.



Conc. inicial 0 0 $\frac{3,2 \text{ mol}}{12\text{L}} = 0,27 \text{ M}$

Conc. equilibrio x x $0,27 - 2 \cdot x$

$$K_c = \frac{[\text{HBr}]^2}{[\text{H}_2] \cdot [\text{Br}_2]} = \frac{(0,27 - 2 \cdot x)^2}{x^2} = 2,18 \cdot 10^6$$

Parece razonable suponer que x será muy pequeño frente a 0,27, con lo que el numerador de K_c puede aproximarse a $\frac{(0,27)^2}{x^2} = 2,18 \cdot 10^6 \Rightarrow x = 1,8 \cdot 10^{-4} \text{ M}$.

Efectivamente, la suposición es correcta.

Las concentraciones en el equilibrio son: $[\text{HBr}] = 0,27 \text{ M}$; $[\text{H}_2] = 1,8 \cdot 10^{-4} \text{ M}$; $[\text{Br}_2] = 1,8 \cdot 10^{-4} \text{ M}$.

- 3** La constante de equilibrio K_p para la reacción $\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$ es 1,05 a 250 °C. La reacción se inicia con una mezcla de PCl_5 , PCl_3 y Cl_2 . En ella $P_{\text{PCl}_5} = 0,177 \text{ atm}$, $P_{\text{PCl}_3} = 0,223 \text{ atm}$ y $P_{\text{Cl}_2} = 0,111 \text{ atm}$. Cuando la mezcla llegue al equilibrio. ¿Qué presiones habrán disminuido y cuáles habrán aumentado? Explica tu respuesta.

$$\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$$

$$Q = \frac{[\text{PCl}_3] \cdot [\text{Cl}_2]}{[\text{PCl}_5]} = \frac{0,223 \cdot 0,111}{0,177} = 0,14$$

Para alcanzar el equilibrio con el valor de $K_p = 1,05$, debe aumentar el numerador y disminuir el denominador, luego deben aumentar las concentraciones de tricloruro y cloro y disminuir la de pentacloruro, desplazándose el equilibrio hacia los productos.

- 4** En 100 °C el equilibrio $\text{COCl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$ tiene una constante K_c igual a $2,19 \cdot 10^{-10}$. ¿Están en equilibrio las mezclas siguientes? En caso de no estarlo, indica hacia dónde se produce el desplazamiento.

Concentraciones iniciales (mol/L)			
	[CO]	[Cl ₂]	[COCl ₂]
A	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$2,19 \cdot 10^{-3}$
B	$3,31 \cdot 10^{-6}$	$3,31 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-2}$
C	$4,50 \cdot 10^{-7}$	$5,73 \cdot 10^{-6}$	$8,57 \cdot 10^{-2}$

Tabla 2. Concentraciones iniciales en las experiencias A, B y C.

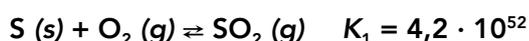
La respuesta se obtendría estudiando el cociente de reacción:

Concentraciones iniciales (mol/L)				Q	Desplazamiento
	[CO]	[Cl ₂]	[COCl ₂]	$\frac{[\text{CO}] \cdot [\text{Cl}_2]}{[\text{COCl}_2]}$	$K_c = 2,19 \cdot 10^{-10}$
A	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$2,19 \cdot 10^{-3}$	$4,57 \cdot 10^{-4}$	hacia los reactivos
B	$3,31 \cdot 10^{-6}$	$3,31 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-2}$	$2,19 \cdot 10^{-10}$	en equilibrio
C	$4,50 \cdot 10^{-7}$	$5,73 \cdot 10^{-6}$	$8,57 \cdot 10^{-2}$	$3,01 \cdot 10^{-11}$	hacia los productos

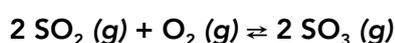
5 Equilibrio en varias etapas

Página 170

- 1** A cierta temperatura se tienen las siguientes reacciones con sus constantes respectivas:



Calcula la constante de equilibrio K_3 para la siguiente reacción a la misma temperatura:



Establecemos las relaciones de las concentraciones en la constante de equilibrio:

$$K_1 = \frac{[\text{SO}_2]}{[\text{O}_2]}; K_2 = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{O}_2]^3}; K_3 = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{O}_2] \cdot [\text{SO}_2]^2}$$

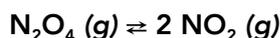
Observamos, al comparar las relaciones, que podemos relacionar las constantes:

$$K_3 = \frac{K_2}{K_1^2} = \frac{\left(\frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{O}_2]^3}\right)}{\left(\frac{[\text{SO}_2]}{[\text{O}_2]}\right)^2} = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2 \cdot [\text{O}_2]}$$

6 Grado de disociación: otra aplicación de la ley de masas

Página 171

1 Para el proceso siguiente, calcula:



a) El valor de α a 30 °C y 5 atm si $K_p = 0,15$ atm.

b) La presión de un depósito que contiene los dos gases en equilibrio estando el N_2O_4 disociado un 50% y sabiendo que K_p a esa temperatura es igual a 0,14 atm.

a) $\text{N}_2\text{O}_4 (g) \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2 (g)$
 Concentración equilibrio $C_0 \cdot (1 - \alpha)$ $2 \cdot C_0 \cdot \alpha$

$$K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n} \quad [1] \quad K_c = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]}$$

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow P = C_0 \cdot R \cdot T; C_0 = \frac{P}{R \cdot T} = \frac{5 \text{ atm}}{(0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 303 \text{ K})} = 0,20 \text{ M}$$

$$K_c = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} = \frac{4 \cdot C_0^2 \cdot \alpha^2}{C_0 \cdot (1 - \alpha)} = \frac{4 \cdot C_0 \cdot \alpha^2}{(1 - \alpha)} = \frac{4 \cdot 0,20 \cdot \alpha^2}{(1 - \alpha)} \quad [2]$$

Suponemos α despreciable frente a 1 y la expresión anterior [2] queda reducida a $K_c = 0,80 \cdot \alpha^2$;

Ahora sustituimos K_c en la expresión de K_p [1] y nos queda:

$$K_p = 0,80 \cdot \alpha^2 \cdot (R \cdot T)^{\Delta n} = 0,80 \cdot \alpha^2 \cdot (0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 303 \text{ K})^1$$

$$K_p = 0,15 = 0,80 \cdot \alpha^2 \cdot 24,8 \Rightarrow \alpha = 0,09, \text{ luego la aproximación anterior era correcta.}$$

b) Sabemos que: $\alpha = 0,5$; $K_p = 0,14$ y $T = 273 + 30 = 303 \text{ K}$.

$$\text{Por otro lado: } K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n} \text{ y } K_c = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} = \frac{4 \cdot C_0^2 \cdot \alpha^2}{C_0 \cdot (1 - \alpha)} = \frac{4 \cdot C_0 \cdot 0,5^2}{0,5} = 2 \cdot C_0$$

Luego:

$$K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n} = 2 \cdot C_0 \cdot (0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 303 \text{ K})^1 = 0,14 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \Rightarrow \\ \Rightarrow C_0 = 2,82 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

Por lo tanto:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow P = C \cdot R \cdot T; P = 2,82 \cdot 10^{-3} \text{ M} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 303 \text{ K} = \\ = 2,82 \cdot 10^{-3} \cdot 24,8 = 0,07 \text{ atm.}$$

2 A 200 °C la descomposición del PCl_5 en PCl_3 y Cl_2 tiene una K_p de 0,3075. Calcula K_c y el grado de disociación que presentan 50 g de PCl_5 en un recipiente de 2 litros.



Concentración equilibrio $C_0 \cdot (1 - \alpha)$ $C_0 \cdot \alpha$ $C_0 \cdot \alpha$

$$K_p = K_c (R \cdot T)^{\Delta n} \quad K_c = \frac{[\text{PCl}_3] \cdot [\text{Cl}_2]}{[\text{PCl}_5]}$$

$$M_m (\text{PCl}_5) = 31 + 35,5 \cdot 5 = 208,5 \text{ g/mol}$$

Luego $n \text{ PCl}_5 = \frac{50 \text{ g}}{208,5 \text{ g/mol}} = 0,24 \text{ moles}$. $[\text{PCl}_5] = \frac{0,24 \text{ mol}}{2 \text{ L}} = 0,12 \text{ M}$. $T = 273 + 200 = 473 \text{ K}$.

$$K_c = \frac{[\text{PCl}_3] \cdot [\text{Cl}_2]}{[\text{PCl}_5]} = \frac{C^2 \cdot \alpha^2}{C \cdot (1-\alpha)} = \frac{C \cdot \alpha^2}{(1-\alpha)} = \frac{0,12 \cdot \alpha^2}{(1-\alpha)}$$

Suponemos α muy pequeño, así que $1 - \alpha \approx 1$, por lo que la expresión anterior, queda:

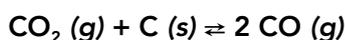
$$K_c = 0,12 \cdot \alpha^2$$

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

$0,3075 = 0,12 \cdot \alpha^2 \cdot (0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 473 \text{ K})^1$; $\Rightarrow \alpha = 0,26$; con lo que la suposición realizada no es correcta.

Así pues, $0,3075 = \frac{0,12 \cdot \alpha^2}{(1-\alpha)} \cdot (0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 473 \text{ K})^1$ y se resuelve la ecuación de segundo grado, de donde $\alpha = 0,23$ y $K_c = 0,12 \cdot \alpha^2 = 0,12 \cdot 0,23^2 = 6,3 \cdot 10^{-3}$

3 A 817 °C la constante $K_p = 10 \text{ atm}$ para la reacción:

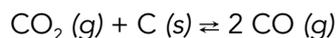


a) ¿Cuál es el análisis de los gases en equilibrio a dicha temperatura pero a una presión de 4 atm?

b) ¿Cuál es P_{CO_2} en el equilibrio?

c) ¿Para qué presión total dará el análisis de los gases el 6% de CO_2 en volumen?

a) y b)



Concentración equilibrio $C \cdot (1 - \alpha)$ $2 \cdot C \cdot \alpha$

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow P = C \cdot R \cdot T; C = \frac{P}{R \cdot T} = \frac{4 \text{ atm}}{(0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 1090 \text{ K})} = 0,045 \text{ M}$$

$$K_c = \frac{[\text{CO}_2]^2}{[\text{CO}_2]} = \frac{4 \cdot C^2 \cdot \alpha^2}{C \cdot (1-\alpha)} = \frac{4 \cdot C \cdot \alpha^2}{(1-\alpha)} = 4 \cdot C \cdot \alpha^2 \text{ (suponiendo } \alpha \ll 1)$$

$$K_c = 4 \cdot 0,045 \text{ M} \cdot \alpha^2 = 0,18 \cdot \alpha^2$$

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

$0,18 \cdot \alpha^2 \cdot (0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 1090 \text{ K})^1 = 10 \text{ atm} \Rightarrow \alpha = 0,79$, con lo que la suposición realizada no es correcta y habría que trabajar con la ecuación de segundo grado completa.

Utilizamos mejor las presiones parciales y la K_p :

(Nota: suponemos $V = 1 \text{ L}$ por eso el número de moles n y la concentración C coinciden).

Moles totales $= n \cdot (1 - \alpha) + 2 \cdot n \cdot \alpha = n \cdot (1 + \alpha)$

$$X_{\text{CO}} = \frac{2 \cdot n \cdot \alpha}{n \cdot (1 + \alpha)} = \frac{2 \cdot \alpha}{(1 + \alpha)}; X_{\text{CO}_2} = \frac{n \cdot (1 - \alpha)}{n \cdot (1 + \alpha)}$$

$$K_p = \frac{P_{\text{CO}}^2}{P_{\text{CO}_2}} = \frac{(P_T \cdot X_{\text{CO}})^2}{P_T \cdot X_{\text{CO}_2}} = P_T \cdot \frac{X_{\text{CO}}^2}{X_{\text{CO}_2}} = P_T \cdot \frac{4 \cdot \alpha^2}{(1 - \alpha) \cdot (1 + \alpha)}$$

$$K_p = 4 \text{ atm} \cdot \frac{4 \cdot \alpha^2}{(1 - \alpha^2)} = 10 \text{ atm} \Rightarrow \alpha = 0,62$$

$$\text{Luego } P_{\text{CO}} = P_T \cdot X_{\text{CO}} = 4 \text{ atm} \cdot \frac{2 \cdot \alpha}{(1 + \alpha)} = \frac{8 \cdot 0,62}{1,62} = 3,06 \text{ atm};$$

$$P_{\text{CO}_2} = P_T \cdot X_{\text{CO}_2} = 4 \text{ atm} \cdot \frac{(1 - \alpha)}{(1 + \alpha)} = \frac{4 \cdot 0,38}{1,62} = 0,94 \text{ atm}.$$

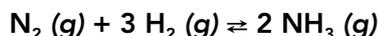
c) Para $\alpha = 0,06$, como $K_p = \frac{P_T \cdot 4 \cdot \alpha^2}{(1 - \alpha^2)}$ sustituyendo datos tenemos:

$$10 \text{ atm} = \frac{P_T \cdot 4 \cdot 0,06^2}{(1 - 0,06^2)} = \frac{P_T \cdot 1,44 \cdot 10^{-2}}{1} \Rightarrow P_T = 694,4 \text{ atm}.$$

7 Factores que afectan al equilibrio: principio de Le Châtelier

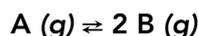
Página 175

- 1 Indica en la reacción de formación del amoníaco, cómo influiría:



- a) Una disminución de la presión.
 b) Una disminución del volumen.
 c) Un aumento de su temperatura si $\Delta H^\circ = -46 \text{ kJ/mol}$.
- a) La perturbación hace que el equilibrio tienda a un aumento de volumen para disminuir el efecto de la bajada de presión. Luego el desplazamiento se produce hacia los reactivos.
 b) El desplazamiento del equilibrio será hacia los productos para disminuir el efecto de la perturbación introducida.
 c) La entalpía indica que la reacción es exotérmica, luego al aumentar la temperatura el equilibrio se desplazaría hacia los reactivos para disminuir dicho incremento.

- 2 Considera la siguiente reacción en equilibrio:



- a) Calcula K_c y K_p para cada temperatura, b) ¿la reacción es exotérmica o endotérmica?, c) si añadimos helio a $V = \text{cte}$, ¿hacia dónde se desplazará el equilibrio?, d) ¿y si se añadiera a $P = \text{cte}$?

Temperatura (K)	[A] M	[B] M
200	0,0125	0,843
300	0,171	0,764
400	0,250	0,724

Tabla 6. Tabla de datos.

a) $K_c = \frac{[\text{B}]^2}{[\text{A}]}$; $K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n}$

• $T = 200 \text{ K}$:

$$K_c = \frac{[0,843 \text{ M}]^2}{[0,0125 \text{ M}]} = 56,9 \text{ M}; K_p = 56,9 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L}^{-1} \cdot (0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 200 \text{ K})^1 = 933,1 \text{ atm}$$

• $T = 300 \text{ K}$:

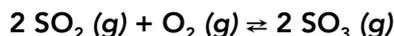
$$K_c = \frac{[0,764 \text{ M}]^2}{[0,171 \text{ M}]} = 3,41 \text{ M}; K_p = 3,41 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L}^{-1} \cdot (0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 300 \text{ K})^1 = 83,9 \text{ atm}$$

• $T = 400 \text{ K}$:

$$K_c = \frac{[0,724 \text{ M}]^2}{[0,250 \text{ M}]} = 2,10 \text{ M}; K_p = 2,10 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L}^{-1} \cdot (0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 400 \text{ K})^1 = 68,9 \text{ atm}$$

- b) Al aumentar la temperatura el equilibrio se desplaza hacia los reactivos, luego la reacción es exotérmica.
 c) Al añadir He a volumen constante provocamos un aumento de presión, luego el equilibrio se desplazará hacia los reactivos (hay menor número de moles) al estar el volumen de la vasija fijo.
 d) Si se añadiera el gas a presión constante no tendría efecto sobre el equilibrio al no existir variación de volumen de la reacción, pues el volumen de la vasija variaría para mantener la presión total constante.

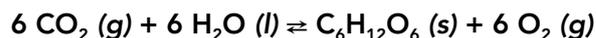
3 En un recipiente de volumen constante, se establece el equilibrio:



donde $\Delta H = -198,2 \text{ kJ/mol}$. Explica razonadamente tres formas de aumentar la cantidad de SO_3 .

No se puede modificar el volumen ni la presión externamente, pero sí se puede aumentar la presión añadiendo alguno de los dos reactivos y bajando la temperatura, al ser la reacción exotérmica.

4 En la reacción representada por:



donde $\Delta H^\circ = 2816 \text{ kJ}$. Indica cómo se afecta la producción de $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ por:

a) Un incremento de la presión de CO_2 .

b) Un aumento en la temperatura.

c) La eliminación de CO_2 .

d) Un incremento en la presión total.

e) La eliminación de parte del O_2 .

f) Añadiendo un catalizador.

a) Aumentando la presión de CO_2 se produce un desplazamiento del equilibrio hacia los productos.

b) Como la reacción es endotérmica, al aumentar la temperatura el equilibrio se desplaza hacia los productos.

c) Si eliminamos CO_2 , el equilibrio se desplazará hacia los reactivos para recuperarlo.

d) Al aumentar la presión total, el equilibrio se desplazará hacia donde ocupe menos volumen, es decir, hacia donde haya menor número de moles de especies gaseosas; en este caso, al ser iguales en ambos miembros, es indiferente.

e) Si eliminamos O_2 , la reacción se desplazará hacia los productos para recuperarlo.

f) Si añadimos un catalizador aumentaremos la velocidad de la reacción favoreciendo que se alcance antes el equilibrio, pero no modificamos este.

8 Equilibrios heterogéneos: formación de precipitados

Página 178

1 La solubilidad del cromato de plomo (II) a 25°C es $4,5 \cdot 10^{-5} \text{ g/L}$. Calcula su producto de solubilidad.



Debemos expresar la concentración en moles/L para utilizar la expresión de K_{ps} :

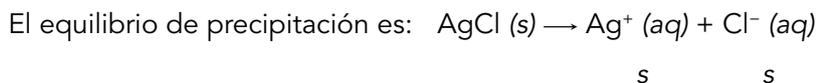
$$K_{ps} = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{CrO}_4^{2-}] = s^2$$

$$M_m (\text{PbCrO}_4) = 207 + 52 + 16 \cdot 4 = 323 \text{ g/mol.}$$

$$s = 4,5 \cdot 10^{-5} \text{ g/L} \cdot \frac{1}{323} \text{ mol/g} = 1,4 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L.}$$

$$K_{ps} = s^2 = (1,4 \cdot 10^{-7})^2 = 1,96 \cdot 10^{-14}$$

- 2** El producto de solubilidad del cloruro de plata es $1,7 \cdot 10^{-10}$ a 25°C . Calcula si se formará o no precipitado al añadir 250 mL de una disolución 1 M de NaCl a 1 L de disolución de AgNO_3 0,02 M.



$$K_{ps} = 1,7 \cdot 10^{-10} = s^2. \text{ Despejando la solubilidad: } s = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L.}$$

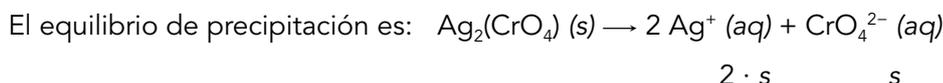
Al añadir 250 mL de una disolución 1 M de NaCl, añadimos (por ser una sal totalmente disociada) 0,25 moles de Cl^- .

Por otro lado, 1 L de disolución de AgNO_3 0,02 M suponen 0,02 moles de ion Ag^+ (al estar también totalmente disociada la sal).

$$K_{ps} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = \left(\frac{0,02 \text{ mol}}{1,25 \text{ L}}\right) \cdot \left(\frac{0,25 \text{ mol}}{1,25 \text{ L}}\right) = 0,016 \cdot 0,2 = 3,2 \cdot 10^{-3}$$

Es un valor superior al producto de solubilidad del AgCl a 25°C , con lo que se producirá precipitación del cloruro de plata.

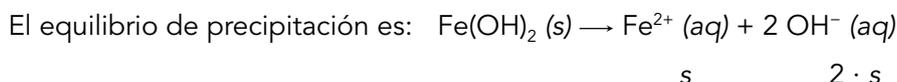
- 3** El producto de solubilidad a 25°C del cromato de plata es $1,9 \cdot 10^{-12}$. Calcula la solubilidad y expresa el equilibrio de disociación.



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

$$\text{Luego } K_{ps} = 1,9 \cdot 10^{-12} = 4 \cdot s^3, \text{ de donde } s = 7,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

- 4** La solubilidad del hidróxido de hierro (II) es $7,9 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ a 25°C . Calcula su producto de solubilidad y expresa el equilibrio de disociación.



$$K_{ps} = [\text{Fe}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 = s \cdot (2 \cdot s)^2 = 4 \cdot s^3$$

Sustituyendo los valores de la solubilidad:

$$K_{ps} = 4 \cdot (7,9 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})^3 = 4 \cdot (4,9 \cdot 10^{-16}) = 2,0 \cdot 10^{-15}$$

10 Precipitación fraccionada

Página 181

- 1** Dada una disolución que tiene un $\text{pH} = 9$, ¿cuántos gramos de Fe^{3+} pueden estar disueltos en 100 mL de dicha disolución sin que llegue a precipitar Fe(OH)_3 ?
Datos: $K_{ps}(\text{Fe(OH)}_3) = 1,1 \cdot 10^{-36}$.

Si el $\text{pH} = 9 \Rightarrow -\log[\text{H}^+] = 9$, luego $[\text{H}^+] = 10^{-9} \text{ M}$.

Como está en una disolución acuosa $[\text{OH}^-] \cdot [\text{H}^+] = 10^{-14}$, luego $[\text{OH}^-] = 10^{-5} \text{ M}$.

Del producto de solubilidad del Fe(OH)_3 despejamos $[\text{Fe}^{3+}]$:

$$K_{ps} = [\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{OH}^-]^3; 1,1 \cdot 10^{-36} = [\text{Fe}^{3+}] \cdot (10^{-5} \text{ M})^3$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = \frac{1,1 \cdot 10^{-36}}{10^{-15}} = 1,1 \cdot 10^{-21} \text{ M.}$$

Como el volumen es 0,1 L tenemos $1,1 \cdot 10^{-22}$ moles de Fe^{3+} .

Multiplicando por la masa atómica del Fe (56 g/mol) obtenemos el número de gramos: $1,1 \cdot 10^{-22} \text{ mol} \cdot 56 \text{ g/mol} = 6,16 \cdot 10^{-21} \text{ g Fe}^{3+}$ sin que se alcance el producto de solubilidad.

- 2** El producto de solubilidad del CaF_2 es de $1,7 \cdot 10^{-10}$ y el del CaCO_3 es de $4,7 \cdot 10^{-9}$. Una solución contiene F^- y CO_3^{2-} a una concentración de $5,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Se añade lentamente CaCl_2 sólido, ¿cuál precipitará primero el CaF_2 o el CaCO_3 ?

Las expresiones de los productos de solubilidad del CaF_2 y CaCO_3 son:

$$K_{ps} = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{F}^-]^2 = 1,7 \cdot 10^{-10}$$

$$K'_{ps} = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}] = 4,7 \cdot 10^{-9}$$

Además sabemos que $[\text{F}^-] = [\text{CO}_3^{2-}] = 5,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Para saber cuál precipitará primero sustituimos estos datos en la expresión del producto de solubilidad de cada uno:

$$K_{ps} = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{F}^-]^2 \Rightarrow 1,7 \cdot 10^{-10} = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [5,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}]^2. \text{ De donde despejamos}$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = \frac{1,7 \cdot 10^{-10}}{2,5 \cdot 10^{-9}} = 0,068 \text{ M.}$$

$$K'_{ps} = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}] \Rightarrow 4,7 \cdot 10^{-9} = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [5,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}]. \text{ De donde despejamos}$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = \frac{1,7 \cdot 10^{-10}}{5,0 \cdot 10^{-5}} = 3,4 \cdot 10^{-6} \text{ M.}$$

Comparando ambos valores precipitará primero el carbonato al ser un valor menor.

- 3** Se dispone de una mezcla de cloruros de potasio y de sodio cuya composición se desea conocer. Para ello se pesan 1,180 g de mezcla y se precipitan con nitrato de plata, obteniéndose 2,450 g de AgCl . ¿Cuál es el porcentaje de los cloruros de sodio y potasio de la mezcla?

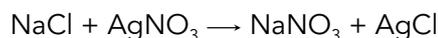
Como datos tenemos: 1,180 g mezcla = x KCl + y NaCl, y 2,450 g AgCl , resultado de la precipitación.

Masas molares: $M_m \text{AgCl} = 108 + 35,5 = 143,5 \text{ g/mol}$; $M_m \text{KCl} = 39 + 35,5 = 74,5 \text{ g/mol}$; $M_m \text{NaCl} = 23 + 35,5 = 58,5 \text{ g/mol}$.

Las reacciones serían:



x



1,180 - x

En 2,450 g de AgCl hay $\frac{2,450 \text{ g}}{143,5 \text{ g/mol}} = 0,0171$ moles de AgCl .

Luego el nº moles totales de $\text{AgCl} = \text{moles de KCl} + \text{moles de NaCl}$. Sustituyendo datos:

$$\frac{2,450 \text{ g}}{143,5 \text{ g/mol}} = \frac{x \text{ g}}{58,5 \text{ g/mol}} + \frac{(1,18 - x) \text{ g}}{74,5 \text{ g/mol}}$$

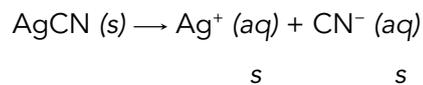
De donde:

$$x = \frac{5,4}{16} = 0,34 \text{ g KCl y } (1,180 - 0,34) = 0,84 \text{ g NaCl.}$$

Calculando el %: $\frac{0,34 \text{ g}}{1,180 \text{ g}} \cdot 100 = 28,8\% \text{ KCl y } \frac{0,84 \text{ g}}{1,180 \text{ g}} \cdot 100 = 71,2\% \text{ NaCl.}$

- 4** Halla la concentración máxima del ion Ag^+ que puede existir en una solución 0,01 M de cianuro de sodio, siendo $K_{ps}(\text{AgCN}) = 1,3 \cdot 10^{-16}$

El equilibrio de precipitación es:



$$K_{ps} = 1,3 \cdot 10^{-16} = s^2$$

Despejando la solubilidad, $s = \sqrt{1,3 \cdot 10^{-16}} = 1,14 \cdot 10^{-8} \text{ mol/L}$.

Si tenemos 0,01 M de cianuro de sodio, como está completamente disociado tendríamos $[\text{CN}^-] = 10^{-2} \text{ M}$, luego:

$$1,3 \cdot 10^{-16} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{CN}^-] = [\text{Ag}^+] \cdot 10^{-2}$$

Ahora despejamos la concentración de plata: $[\text{Ag}^+] = 1,3 \cdot 10^{-14} \text{ M}$.

Por encima de esta concentración precipitará la sal.

Actividades experimentales

Página 188

Variación del equilibrio con la temperatura: Equilibrio de descomposición del N_2O_4

1 Explica la diferencia de color entre matraces A y B. ¿A qué es debida?

La reacción es: $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2 NO_2(g)$; $\Delta H^\circ = +58,0 \text{ kJ/mol}$ (endotérmica).

(amarillo) (rojo)

Como la reacción directa es endotérmica, en el agua helada el color se aclara (N_2O_4), mientras que en agua caliente se oscurece (NO_2).

2 ¿Por qué al introducir ambos matraces en un recipiente a 25°C vuelve a cambiar su color?

Recuperan situaciones intermedias donde están ambos N_2O_4 y NO_2 en equilibrio.

Página 189

Variación del equilibrio con la concentración: Equilibrio formado por los iones $CrO_4^{2-}/Cr_2O_7^{2-}$

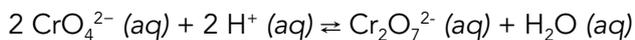
1 ¿Qué puede deducirse del equilibrio cromato-dicromato y de la adición de iones H^+ ?

La adición de iones de hidrógeno desplaza el equilibrio hacia el dicromato.

2 ¿Qué puede deducirse del equilibrio cromato-dicromato y de la adición de iones OH^- ?

La adición de iones hidróxido desplaza el equilibrio hacia el cromato.

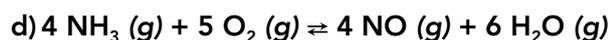
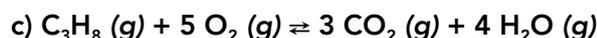
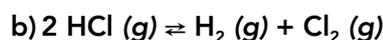
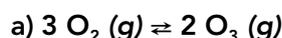
3 Escribe y ajusta la reacción.



Páginas 190 y 191

Constante de equilibrio

1 Escribe la expresión de las constantes de equilibrio K_p y K_c para cada una de las siguientes reacciones reversibles:



a) $K_c = \frac{[\text{O}_3]^2}{[\text{O}_2]^3}; K_p = \frac{P_{\text{O}_3}^2}{P_{\text{O}_2}^3}$

c) $K_c = \frac{[\text{CO}_2]^3 \cdot [\text{H}_2\text{O}]^4}{[\text{C}_3\text{H}_8] \cdot [\text{O}_2]^5}; K_p = \frac{P_{\text{CO}_2}^3 \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}^4}{P_{\text{C}_3\text{H}_8} \cdot P_{\text{O}_2}^5}$

b) $K_c = \frac{[\text{H}_2] \cdot [\text{Cl}_2]}{[\text{HCl}]^2}; K_p = \frac{P_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{Cl}_2}}{P_{\text{HCl}}^2}$

d) $K_c = \frac{[\text{NO}]^4 \cdot [\text{H}_2\text{O}]^6}{[\text{NH}_3]^4 \cdot [\text{O}_2]^5}; K_p = \frac{P_{\text{NO}}^4 \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}^6}{P_{\text{NH}_3}^4 \cdot P_{\text{O}_2}^5}$

2 El equilibrio $\text{PCl}_5 (\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3 (\text{g}) + \text{Cl}_2 (\text{g})$ tiene un valor de K_p igual a 2 cuando la temperatura es 270 °C. Se mezclan en un recipiente cerrado de 20 L 0,1 moles de PCl_3 y 0,2 moles de Cl_2 , y se espera hasta alcanzar el equilibrio a esa temperatura. Calcula la presión que, en ese momento, ejerce la mezcla de gases.

De los datos del enunciado calculamos las concentraciones:

$$[\text{PCl}_3] = \frac{0,1 \text{ mol}}{20 \text{ L}} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}; [\text{Cl}_2] = \frac{0,2 \text{ mol}}{20 \text{ L}} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ M}.$$

Para calcular la presión tendremos que obtener el número total de moles en el equilibrio.



moles iniciales	–	0,1	0,2	
moles equilibrio	x	0,1 – x	0,2 – x	

Los moles en el equilibrio serían $x + 0,1 - x + 0,2 - x = 0,3 - x$.

Calculamos las presiones parciales y sustituimos en K_p :

$$P_{\text{PCl}_3} = \left(\frac{n_{\text{PCl}_3}}{n_{\text{total}}} \right) \cdot P_{\text{total}}; \quad P_{\text{Cl}_2} = \left(\frac{n_{\text{Cl}_2}}{n_{\text{total}}} \right) \cdot P_{\text{total}}; \quad P_{\text{PCl}_5} = \left(\frac{n_{\text{PCl}_5}}{n_{\text{total}}} \right) \cdot P_{\text{total}}$$

$$K_p = \frac{P_{\text{PCl}_3} \cdot P_{\text{Cl}_2}}{P_{\text{PCl}_5}} = \frac{\left\{ \left(\frac{n_{\text{PCl}_3}}{n_{\text{total}}} \right) \cdot P_{\text{total}} \right\} \cdot \left\{ \left(\frac{n_{\text{Cl}_2}}{n_{\text{total}}} \right) \cdot P_{\text{total}} \right\}}{\left\{ \left(\frac{n_{\text{PCl}_5}}{n_{\text{total}}} \right) \cdot P_{\text{total}} \right\}}$$

De donde simplificando, ordenando, y sustituyendo, obtenemos:

$$K_p = \left\{ \frac{(0,1 - x) \cdot (0,2 - x)}{n_{\text{total}}} \right\} \cdot \frac{P_{\text{total}}}{x}$$

$$2 = \left\{ \frac{(0,1 - x) \cdot (0,2 - x)}{(0,3 - x) \cdot x} \right\} \cdot P_{\text{total}}$$

Para calcular P_{total} , vamos a la ecuación general de los gases (suponemos x despreciable frente a 0,3):

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow P_{\text{total}} = \frac{(0,3 - x) \cdot 0,082 \cdot 473}{20} = (0,3 - x) \cdot 1,94 \approx 0,58 \text{ atm}.$$

Hacemos la misma aproximación frente a 0,1 y 0,2, y comprobamos:

$$2 = \left\{ \frac{(0,1 \cdot 0,2)}{(0,3 \cdot x)} \right\} \cdot 0,58; \text{ de donde despejamos } x \Rightarrow \left\{ \frac{(0,1 \cdot 0,2)}{(0,3 \cdot 2)} \right\} \cdot 0,58 = 0,012 \text{ moles}.$$

Lo que nos permite aceptar las aproximaciones y recalcular la P_{total} con mayor precisión.

Moles totales = 0,29; $n_{\text{PCl}_3} = 0,09$; $n_{\text{Cl}_2} = 0,19$; $n_{\text{PCl}_5} = 0,012$; $P_{\text{total}} = 0,56 \text{ atm}$.

Resultado, este último, que daremos por definitivo.

- 3** Se colocan $3,00 \cdot 10^{-2}$ moles de gas fosgeno puro (COCl_2) en un recipiente de 1,50 L; este se calienta a 800 K y se encuentra que la presión de CO en equilibrio es de 0,4977 atm. Calcula la constante de equilibrio K_p de la reacción: $\text{COCl}_2 (g) \rightleftharpoons \text{CO} (g) + \text{Cl}_2 (g)$



$$\text{moles iniciales} \quad 3,00 \cdot 10^{-2} \quad - \quad -$$

$$\text{moles equilibrio} \quad 3,00 \cdot 10^{-2} - x \quad x \quad x$$

$$\text{Moles totales: } 3 \cdot 10^{-2} - x + x + x = 0,03 + x$$

$$P_{\text{CO}} = \left\{ \frac{x}{(0,03 + x)} \right\} \cdot P_{\text{total}} = 0,4977$$

$$P_{\text{total}} = \left(\frac{n}{V} \right) \cdot R \cdot T$$

$$P_{\text{total}} = \frac{(0,03 + x) \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 800 \text{ K}}{1,50 \text{ L}} \Rightarrow P_{\text{total}} = (0,03 + x) \cdot 43,7$$

Sustituyendo en la ecuación de la presión parcial de CO:

$$0,4977 = \left\{ \frac{x}{(0,03 + x)} \right\} \cdot (0,03 + x) \cdot 43,7 \Rightarrow x = \frac{0,4977}{43,7} = 0,0114 \text{ moles.}$$

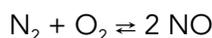
$$K_c = \frac{[\text{CO}] \cdot [\text{Cl}_2]}{[\text{COCl}_2]}$$

$$K_c = \frac{\left(\frac{0,0114 \text{ mol}}{1,5 \text{ L}} \right)^2}{\frac{(0,03 - 0,0114) \text{ mol}}{1,5 \text{ L}}} = 0,462$$

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

$$K_p = 0,462 \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 800 \text{ K} = 30,3.$$

- 4** Considera la reacción de formación del monóxido de nitrógeno a partir de nitrógeno y oxígeno, sabiendo que sus presiones parciales de N_2 , O_2 y NO en el equilibrio son 0,15 atm, 0,33 atm y 0,050 atm respectivamente a 2200 °C. ¿Cuál es el valor de K_p ?



$$P_{\text{total}} = 0,15 \text{ atm} + 0,33 \text{ atm} + 0,050 \text{ atm} = 0,53 \text{ atm.}$$

$$K_p = \frac{P_{\text{NO}}^2}{P_{\text{N}_2} \cdot P_{\text{O}_2}} = \frac{(0,050 \text{ atm})^2}{0,15 \text{ atm} \cdot 0,33 \text{ atm}} = 0,051$$

Cociente de reacción

- 5** El valor de K_c es 0,56, a 300 °C para el sistema $\text{PCl}_5 (g) \rightleftharpoons \text{PCl}_3 (g) + \text{Cl}_2 (g)$. En un recipiente de 5,0 L se encuentra una mezcla formada por 0,45 moles de Cl_2 , 0,90 moles de PCl_3 y 0,12 moles de PCl_5 . a) ¿Está el sistema en equilibrio? b) Si no lo está, ¿en qué dirección se establecerá este?

Para saber si está en equilibrio o no, se sustituyen los valores en la expresión del cociente de reacción y se compara con la constante de equilibrio:

$$Q = \frac{[\text{PCl}_3] \cdot [\text{Cl}_2]}{[\text{PCl}_5]} = \frac{0,9 \text{ mol}/5 \text{ L} \cdot 0,45 \text{ mol}/5 \text{ L}}{0,012 \text{ mol}/5 \text{ L}} = 0,675$$

Luego no está en equilibrio si se compara con $K_c = 0,56$. Al ser mayor $Q > K_c$ el desplazamiento se hará hacia reactivos para recuperar el equilibrio.

- 6** La preparación comercial del metanol, CH_3OH se hace a temperaturas elevadas mediante la reacción: $\text{CO (g)} + 2 \text{H}_2 \text{(g)} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH (g)}$

A una cierta temperatura, el valor de K_c es 7,3. ¿En qué dirección evolucionará el sistema para alcanzar el equilibrio, cuando se comienza con una mezcla de:

- a) 0,80 M de CO y 1,5 M de H_2 ? b) 0,90 moles de CH_3OH , 0,45 moles de CO y 0,45 moles de H_2 , en un recipiente de 3,0 L?



Concentración equilibrio 0,80 - x 1,5 - 2 · x x

$$K_c = \frac{[\text{CH}_3\text{OH}]}{[\text{CO}] \cdot [\text{H}_2]^2} = 7,3$$

$$Q = \left\{ \frac{x}{(0,80 - x) \cdot (1,5 - 2 \cdot x)^2} \right\}, \text{ si suponemos } x \text{ muy grande, el máximo sería } 0,75 \text{ que es el}$$

mayor valor para el cual aún tenemos hidrógeno como reactivo ($1,5 - 2 \cdot x = 0 \Rightarrow x = 0,75$).

Así, $Q = \frac{0,75}{0,05} = 15$. Luego el equilibrio evolucionará hacia la producción de metanol, al no partirse de ninguna cantidad de este. En cualquier caso 7,3 es un valor alto, donde el denominador parte de 1,8, ($0,8 \text{ M} \cdot (1,5 \text{ M})^2$) que irá disminuyendo al aumentar x.



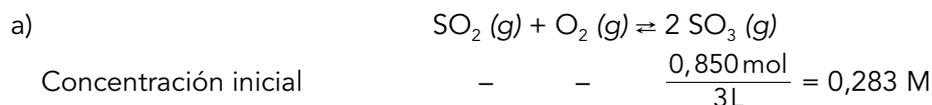
Moles iniciales 0,45 0,45 0,9

$$K_c = \frac{[\text{CH}_3\text{OH}]}{[\text{CO}] \cdot [\text{H}_2]^2} = 7,3$$

$$Q = \frac{\left(\frac{0,9}{V}\right)}{\left(\frac{0,45}{V}\right) \cdot \left(\frac{0,45}{V}\right)^2} = \frac{0,9}{(0,45)^3} \cdot V^2 = 9,88 \cdot 9 = 88,9$$

Como es un valor mucho más alto que la constante de equilibrio, para recuperar el equilibrio, el sistema evolucionará hacia los reactivos.

- 7** A una cierta temperatura, el valor de K_c es 16 para la reacción: $2 \text{SO}_2 \text{(g)} + \text{O}_2 \text{(g)} \rightleftharpoons 2 \text{SO}_3 \text{(g)}$. Predice en qué dirección se desplazará el sistema para alcanzar el equilibrio, si comenzamos con: a) 0,850 moles de SO_3 en un recipiente de 3,0 L; b) una mezcla gaseosa de 0,24 moles de SO_2 , 0,40 moles de O_2 y 0,60 moles de SO_3 en un recipiente de 4,0 L.



$$K_c = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2] \cdot [\text{O}_2]} = \frac{(0,283 \text{ M})^2}{[\text{SO}_2] \cdot [\text{O}_2]} = \frac{0,08}{[\text{SO}_2] \cdot [\text{O}_2]} = 16$$

El sistema se tiene que desplazar hacia los reactivos.



Concentración inicial $\frac{0,24 \text{ mol}}{4 \text{ L}}$ $\frac{0,40 \text{ mol}}{4 \text{ L}}$ $\frac{0,60 \text{ mol}}{4 \text{ L}}$

$$K_c = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2] \cdot [\text{O}_2]} = 16$$

$$Q = \frac{\left(\frac{0,60}{4} \text{ M}\right)^2}{\left(\frac{0,24}{4}\right) \cdot \left(\frac{0,40}{4}\right)} = \frac{(0,15 \text{ M})^2}{(0,06 \text{ M}) \cdot (0,1 \text{ M})} = 3,75$$

Para aumentar el valor de la ecuación el equilibrio tiene que desplazarse hacia los productos.

Ley de acción de masas

- 8** A 298 K, la K_p del equilibrio $2 \text{NO}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4 (\text{g})$ es igual a 6,7. Razona en qué sentido evolucionará una mezcla de los dos gases cuya presión parcial sea la misma e igual a 1 atm. Calcula la presión parcial de los dos gases cuando se alcance el equilibrio.

$$2 \text{NO}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4 (\text{g})$$

Presión no equilibrio (atm)	1	1
Presión equilibrio	$1 - 2 \cdot x$	$1 + x$

$$K_p = \frac{P_{\text{N}_2\text{O}_4}}{P_{\text{NO}_2}^2} = 6,7$$

Y el valor de $Q = \frac{1}{1^2} = 1$. Luego el equilibrio tiene que desplazarse hacia los productos para aumentar el numerador. Así tenemos:

$$6,7 = \frac{(1+x)}{(1-2 \cdot x)^2} \text{ y se resuelve la ecuación de segundo grado que aparece:}$$

$$26,8 \cdot x^2 - 27,8 \cdot x + 5,7 = 0 \Rightarrow x_1 = 0,76 \text{ y } x_2 = 0,28$$

El primer valor carece de significado físico para este problema, siendo el segundo el adecuado. Por tanto: $P_{\text{N}_2\text{O}_4} = 1,28 \text{ atm}$ y $P_{\text{NO}_2} = 0,44 \text{ atm}$.

- 9** Considera la reacción en fase gaseosa $2 \text{CO} (\text{g}) + \text{O}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{CO}_2 (\text{g})$. Pronostica el desplazamiento en la posición de equilibrio cuando se agrega gas helio a la mezcla de equilibrio: a) a presión constante y b) a volumen constante.

a) Si se agrega gas He a presión constante se modifica el volumen desplazándose hacia donde menor sea este, es decir, hacia los productos.

b) Si lo añadimos a volumen constante la relación molar y la volumétrica no cambiarán.

- 10** Considera la reacción $\text{CaCO}_3 (\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaO} (\text{s}) + \text{CO}_2 (\text{g})$. ¿Qué pasaría en el equilibrio si: a) se aumentara el volumen; b) se agregara CaO; c) se quitara una pequeña cantidad de CaCO_3 ; d) se extrajera parte del CO_2 ; e) se aumentara la presión?

Hay que tener presente que es un equilibrio heterogéneo donde $K_c = [\text{CO}_2]$

a) Si se aumenta el volumen, el equilibrio se desplaza hacia los productos.

b) Si se agrega un producto, la reacción se desplaza hacia los reactivos.

c) Si se quita un reactivo, la reacción se desplaza hacia los reactivos.

d) Si se elimina un producto, el equilibrio se desplaza hacia los productos.

e) Si se aumenta la presión, la reacción se desplaza hacia donde se reduzca el volumen, es decir, hacia los reactivos.

- 11** A 100 °C el tetraóxido de dinitrógeno, incoloro, se descompone en dióxido de nitrógeno, gas de color pardo, según $\text{N}_2\text{O}_4 (\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2 (\text{g})$; $\Delta H = 57 \text{ kJ}$. Al elevar la temperatura, ¿la mezcla se hará más clara o, por el contrario, más oscura?

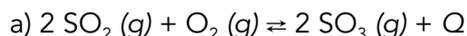
La reacción tiene $\Delta H = +57 \text{ kJ}$ luego $H_p > H_r \Rightarrow H_p = H_r + Q$; es endotérmica. Al elevar la T aumentamos el calor, luego la reacción se desplaza hacia los productos, es decir, hacia el NO_2 , de coloración parda.

- 12** Consideramos el siguiente equilibrio gaseoso: $2 \text{CO} (\text{g}) + \text{O}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{CO}_2 (\text{g})$, siendo $\Delta H < 0$, indica razonadamente cómo influye sobre el equilibrio: a) una disminución de la temperatura; b) un aumento en la presión; c) una disminución de la concentración de O_2 .

a) $\Delta H < 0$ luego $H_r > H_p \Rightarrow H_r = H_p + Q$; la reacción es exotérmica. Al elevar la T aumentamos el calor, luego la reacción se desplaza hacia los reactivos.

- b) Al aumentar la presión se desplazará hacia donde el volumen sea menor, es decir, hacia los reactivos.
c) Una disminución de la concentración de oxígeno se desplazará hacia su producción, por lo tanto, hacia los reactivos.

13 Para el equilibrio $2 \text{SO}_2 (\text{g}) + \text{O}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{SO}_3 (\text{g}) + \text{calor}$: a) escribir K_c y K_p ; b) ¿qué influencia ejercerá en el desplazamiento del equilibrio el aumento de las concentraciones de SO_2 o de SO_3 ?; c) ¿y un aumento de la temperatura?; d) si se actúa con catalizadores, ¿en qué cambia el equilibrio?



$$K_c = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2 \cdot [\text{O}_2]}; K_p = \frac{P_{\text{SO}_3}^2}{P_{\text{SO}_2}^2 \cdot P_{\text{O}_2}}$$

- b) Si aumentamos la concentración de SO_2 el equilibrio se desplaza hacia los productos; y si aumentamos la concentración de SO_3 , lo hará hacia los reactivos.
c) Si aumenta la temperatura, el equilibrio se desplazará hacia los reactivos.
d) Si actuamos con catalizadores disminuimos la energía de activación de las dos reacciones directa e inversa, con lo que el equilibrio no se desplaza.

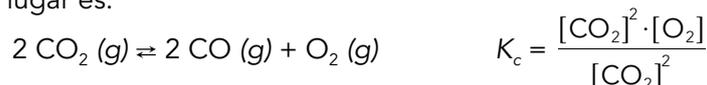
14 El estudio del efecto de temperatura sobre la reacción de disociación de $\text{CO}_2 (\text{g})$ para dar $\text{CO} (\text{g})$ y $\text{O}_2 (\text{g})$ arroja unos valores de K_c recogidos en la tabla siguiente:

Temperatura (K)	Valor de K_c
1 500	0,048
2 000	2,05
2 500	17,6
3 000	54,8

Tabla 7. Relación T y K_c para la disociación del $\text{CO}_2 (\text{g})$.

A la vista de la tabla, ¿podrías deducir si la reacción directa es exotérmica o endotérmica?

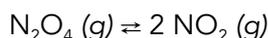
La reacción que tiene lugar es:



Observando la tabla se ve que al subir la temperatura aumenta notablemente la K_c , es decir, los productos; la reacción se estará desplazando hacia la derecha. En ese mismo sentido se absorbe el calor, luego Q está en los reactivos y la reacción será endotérmica.

Grado de disociación

15 A 27°C y 1 atm de presión, el N_2O_4 está disociado en un 20% en NO_2 . Calcula: a) el valor de K_p ; b) el tanto por ciento de disociación a 27°C y a una presión de 0,1 atm.



Moles en equilibrio $n_0 \cdot (1 - \alpha) \quad 2 \cdot n_0 \cdot \alpha$

$$K_p = \frac{P_{\text{NO}_2}^2}{P_{\text{N}_2\text{O}_4}}$$

$$N.^\circ \text{ moles totales} = n_0 \cdot (1 - \alpha) + 2 \cdot n_0 \cdot \alpha = n_0 \cdot (1 + \alpha)$$

a) Si está disociado al 20% $\Rightarrow \alpha = 0,2$

Calculamos la presión parcial de cada gas: $P_{\text{parcial}} = X_{\text{gas}} \cdot P_{\text{total}}$

$$P_{\text{NO}_2} = \frac{n_{\text{NO}_2}}{n_{\text{totales}}} \cdot P_t \quad P_{\text{N}_2\text{O}_4} = \frac{n_{\text{N}_2\text{O}_4}}{n_{\text{totales}}} \cdot P_t$$

Las fracciones molares serían:

$$\frac{n_{\text{NO}_2}}{n_{\text{totales}}} = \frac{2 \cdot p'_0 \cdot 0,2}{p'_0 \cdot (1 + 0,2)} = \frac{0,4}{1,2} = 0,33 \quad \frac{n_{\text{N}_2\text{O}_4}}{n_{\text{totales}}} = \frac{p'_0(1-0,2)}{p'_0(1+0,2)} = \frac{0,8}{1,2} = 0,67$$

$$K_p = \frac{P_{\text{NO}_2}^2}{P_{\text{N}_2\text{O}_4}} = \frac{0,33^2 \cdot P_t^2}{0,67 \cdot P_t} = \left(\frac{0,11}{0,67}\right) \cdot P_t = 0,16 \cdot 1 = 0,16$$

b) Suponemos que K_p no varía sustancialmente al no variar la temperatura solo depende del grado de disociación α y de la presión total.²

$$K_p = \frac{\left\{ \frac{2 \cdot p'_0 \cdot \alpha}{p'_0 \cdot (1 + \alpha)} \right\}^2}{\left\{ \frac{p'_0 \cdot (1 - \alpha)}{p'_0 \cdot (1 + \alpha)} \right\}} \cdot P_t = \frac{4 \cdot \alpha^2}{(1 - \alpha^2)} \cdot P_t$$

$K_p = 0,16$ tal y como hemos calculado en el apartado anterior:

$$0,16 = \frac{\alpha^2}{(1 - \alpha^2)} \cdot 0,1 \Rightarrow \alpha = 0,78, \text{ que corresponde al } 78\%$$

16 El pentacloruro de fósforo se disocia según la ecuación $\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$ a la temperatura de 250°C y 1 atm . La densidad del pentacloruro de fósforo sin disociar es $2,695 \text{ g/L}$. Determina el grado de disociación del PCl_5 , las presiones parciales y la K_p a dicha temperatura.



Concentración en equilibrio $C_0 \cdot (1 - \alpha)$ $C_0 \cdot \alpha$ $C_0 \cdot \alpha$

De la ecuación de los gases ideales deducimos la expresión:

$$P = d \cdot \left(\frac{R \cdot T}{M_m}\right) \text{ y sabemos que: } M_m(\text{PCl}_5) = 31 + 35,5 \cdot 5 = 31 + 177,5 = 208,5 \text{ g/mol.}$$

La densidad nos permite hallar la concentración inicial de PCl_5 :

$$C_0 = d \cdot \left(\frac{1}{M_m}\right) = 2,695 \text{ g/L} \cdot \left(\frac{1}{208,5 \text{ g/mol}}\right) = 0,013 \text{ M, que al sustituir en } K_c \text{ nos queda:}$$

$$K_c = \frac{[\text{PCl}_3] \cdot [\text{Cl}_2]}{[\text{PCl}_5]} = \frac{C_0 \cdot \alpha^2}{(1 - \alpha)} = \frac{0,013 \cdot \alpha^2}{(1 - \alpha)}$$

Por otro lado, considerando $V = 1 \text{ L}$, la concentración y el nº moles coinciden, por tanto:

$$K_p = \frac{\left\{ \frac{p'_0 \cdot \alpha}{p'_0 \cdot (1 + \alpha)} \right\}^2}{\left\{ \frac{p'_0 \cdot (1 - \alpha)}{p'_0 \cdot (1 + \alpha)} \right\}} \cdot P_t = \frac{\alpha^2}{(1 - \alpha^2)} \cdot P_t = \frac{\alpha^2}{(1 - \alpha^2)} \cdot 1$$

Como conocemos la relación entre K_p y K_c , igualamos las dos relaciones:

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

$$K_p = \frac{\alpha^2}{(1 - \alpha^2)} = 0,013 \cdot \frac{\alpha^2}{(1 - \alpha)} \cdot (0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 523 \text{ K})^1 = 0,557 \cdot \frac{\alpha^2}{(1 - \alpha)}$$

De donde, simplificando, se puede obtener:

$$\frac{\alpha^2}{(1 - \alpha^2)} = 0,557 \cdot \frac{\alpha^2}{(1 - \alpha)}; \frac{\alpha^2}{(1 + \alpha) \cdot (1 - \alpha)} = 0,557 \cdot \frac{\alpha^2}{(1 - \alpha)}$$

$$1 = 0,557 \cdot (1 + \alpha) \Rightarrow \alpha = \frac{0,443}{0,557} = 0,795$$

$$P_{\text{PCl}_3} = \frac{\alpha}{(1 + \alpha)} \cdot P_t = \frac{0,8}{1,8} \cdot 1 \text{ atm} = 0,44 \text{ atm.}$$

$$P_{\text{Cl}_2} = \frac{\alpha}{(1 + \alpha)} \cdot P_t = \frac{0,8}{1,8} \cdot 1 \text{ atm} = 0,44 \text{ atm.}$$

$$P_{\text{PCl}_5} = \frac{(1 - \alpha)}{(1 + \alpha)} \cdot P_t = \frac{0,2}{1,8} \cdot 1 \text{ atm} = 0,11 \text{ atm.}$$

$$K_p = \frac{P_{\text{PCl}_3} \cdot P_{\text{Cl}_2}}{P_{\text{PCl}_5}} = \frac{0,44^2}{0,11} = 1,76$$

- 17** A 200 °C y presión 1 atm el PCl_5 se disocia en un 48,5%. Calcula el grado de disociación a la misma temperatura pero a una presión de 10 atm.



Moles en el equilibrio $n_0 \cdot (1 - \alpha)$ $n_0 \cdot \alpha$ $n_0 \cdot \alpha$

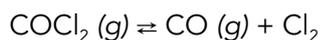
Análogamente al ejercicio anterior, calculamos los moles totales y expresamos las presiones parciales en función de la fracción molar por la presión total K_p será:

$$K_p = \frac{[P_{\text{PCl}_3}] \cdot [P_{\text{Cl}_2}]}{[P_{\text{PCl}_5}]} = \frac{\left\{ \frac{n_0 \cdot \alpha}{n_0 \cdot (1 + \alpha)} \right\}^2}{\frac{n_0 \cdot (1 - \alpha)}{n_0 \cdot (1 + \alpha)}} \cdot P_t = \frac{\alpha^2}{(1 - \alpha)^2} \cdot P_t = \left\{ \frac{0,485^2}{(1 - 0,485^2)} \right\} \cdot 1 = 0,307$$

Suponemos que K_p permanece constante al mantenerse la temperatura, así pues:

$$0,307 = \frac{\alpha^2}{(1 - \alpha^2)} \cdot 10 \Rightarrow \alpha = 0,1734; \text{ es decir, un } 17,3\%$$

- 18** El COCl_2 gaseoso se disocia a 1000 K según $\text{COCl}_2 (g) \rightleftharpoons \text{CO} (g) + \text{Cl}_2 (g)$. Calcula el valor de K_p cuando la presión del sistema en equilibrio es 1 atm y el grado de disociación es del 49%.



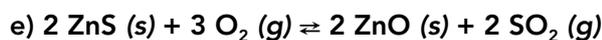
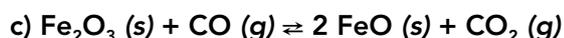
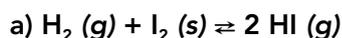
Moles en equilibrio $n_0 \cdot (1 - \alpha)$ $n_0 \cdot \alpha$ $n_0 \cdot \alpha$

Nuevamente utilizamos la expresión de K_p deducida en los ejercicios anteriores:

$$K_p = \frac{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{Cl}_2}}{P_{\text{COCl}_2}} \Rightarrow K_p = \frac{\alpha^2}{(1 - \alpha^2)} \cdot P_t = \left\{ \frac{0,49^2}{(1 - 0,49^2)} \right\} \cdot 1 \text{ atm} = 0,32$$

Equilibrios heterogéneos

- 19** Escribe la expresión de las constantes de equilibrio K_p y K_c para cada una de las siguientes reacciones reversibles:



a) $K_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2]}$ $K_p = \frac{P_{\text{HI}}^2}{P_{\text{H}_2}}$

b) $K_c = [\text{CO}_2] \cdot [\text{H}_2\text{O}]$ $K_p = P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}$

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

d) $K_c = [\text{NH}_3]$ $K_p = P_{\text{NH}_3}$

e) $K_c = \frac{[\text{SO}_2]^2}{[\text{O}_2]^3}$ $K_p = \frac{P_{\text{SO}_2}^2}{P_{\text{O}_2}^3}$

f) $K_c = [\text{SO}_2]^2 \cdot [\text{O}_2]$ $K_p = P_{\text{SO}_2}^2 \cdot P_{\text{O}_2}$

- 20** En un recipiente de 0,2 L en el que se ha hecho el vacío, se introducen 0,001 g de H_2 y 3,2 g de H_2S . Se calienta el sistema a 380 K, con lo que se establece el equilibrio: $H_2S(g) \rightleftharpoons H_2(g) + S(s)$; $K_c = 7,0 \cdot 10^{-2}$. Calcula la presión total en el equilibrio.

$$H_2S(g) \rightleftharpoons H_2(g) + S(s); \quad K_c = \frac{[H_2]}{[H_2S]} = 7,0 \cdot 10^{-2}$$

Moles iniciales	$\frac{3,2g}{34g/mol}$	$\frac{0,001g}{2g/mol}$	-
Moles equilibrio	$0,094 - x$	$5 \cdot 10^{-4} + x$	-

Concentraciones en el equilibrio: $[H_2S]_{eq} = \frac{(0,094 - x)mol}{0,2L}$ y $[H_2]_{eq} = \frac{(5 \cdot 10^{-4} + x)mol}{0,2L}$

Sustituimos en la expresión de K_c :

$$K_c = \frac{[H_2]_{eq}}{[H_2S]_{eq}} = \frac{(5 \cdot 10^{-4} + x)mol/0,2L}{(0,094 - x)mol/0,2L} = 7,0 \cdot 10^{-2} \Rightarrow x = 5,68 \cdot 10^{-3}$$

Por tanto:

$$[H_2S]_{eq} = \frac{(0,094 - 5,68 \cdot 10^{-3})mol}{0,2L} = 0,44 \text{ M}$$

$$[H_2]_{eq} = \frac{(0,5 \cdot 10^{-3} + 5,68 \cdot 10^{-3})mol}{0,2L} = 0,031 \text{ M}$$

Ahora aplicamos la ecuación de los gases ideales para cada gas:

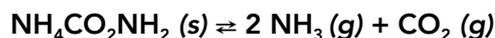
$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow P = \frac{n}{V} \cdot R \cdot T$$

$$P_{H_2} = 0,031 \text{ mol/L} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 380 \text{ K} = 0,97 \text{ atm}$$

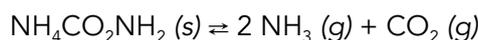
$$P_{H_2S} = 0,44 \text{ mol/L} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 380 \text{ K} = 13,7 \text{ atm}$$

Y la presión total: $P_T = P_{H_2} + P_{H_2S} = 14,67 \text{ atm}$.

- 21** El carbamato de amonio $NH_4CO_2NH_2$ se descompone según la reacción:



Al inicio de la reacción solo hay sólido; posteriormente, se encuentra que, a 40 °C, la presión total del gas es 0,363 atm. Calcula la constante de equilibrio K_p .



Moles en el equilibrio $2 \cdot n_0 \cdot \alpha$ $n_0 \cdot \alpha$

Moles totales: $n_{total} = 2 \cdot n_0 \cdot \alpha + n_0 \cdot \alpha = 3 \cdot n_0 \cdot \alpha$

Y la constante en función de las presiones será:

$$K_p = P_{NH_3}^2 \cdot P_{CO_2}$$

La $P_{total} = P_{NH_3} + P_{CO_2} = 0,363 \text{ atm}$, siendo las presiones parciales:

$$P_{NH_3} = \left(\frac{n_{NH_3}}{n_{total}} \right) \cdot P_{total}$$

$$P_{CO_2} = \left(\frac{n_{CO_2}}{n_{total}} \right) \cdot P_{total}$$

Calculamos los moles, y las presiones parciales quedarán:

$$n_{NH_3} = 2 \cdot n_0 \cdot \alpha; \quad n_{CO_2} = n_0 \cdot \alpha; \quad n_{total} = 3 \cdot n_0 \cdot \alpha$$

$$P_{NH_3} = \frac{2 \cdot n_0 \cdot \alpha}{3 \cdot n_0 \cdot \alpha} \cdot P_{total} = \frac{2}{3} \cdot P_{total}$$

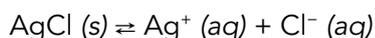
$$P_{CO_2} = \frac{1}{3} \cdot P_{total}$$

$$K_p = P_{NH_3}^2 \cdot P_{CO_2} = \left(\frac{2}{3} \cdot P_{total} \right)^2 \cdot \left(\frac{1}{3} \cdot P_{total} \right) = \frac{4}{27} \cdot P_{total}^3 = \frac{4}{27} \cdot (0,363 \text{ atm})^3 = 7,1 \cdot 10^{-3}$$

Equilibrios de solubilidad

- 22** Calcula la solubilidad en g/L del cloruro de plata en agua, sabiendo que su producto de solubilidad es $1,72 \cdot 10^{-10}$ a 25 °C. Al añadir 0,58 g/L de cloruro de sodio, ¿cuál será su nueva solubilidad?

El equilibrio de solubilidad del AgCl (s) será:



$$M_m (\text{AgCl}) = 197 + 35,5 = 232,5 \text{ g/mol}$$

$$K_{ps} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = s^2 \Rightarrow 1,72 \cdot 10^{-10} = s^2 \Rightarrow s = 1,31 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$\text{Expresado en g/L: } s = 1,31 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L} \cdot 232,5 \text{ g/mol} = 3,1 \cdot 10^{-3} \text{ g/L}$$

La cantidad de cloruro variará al añadir NaCl cuya masa molar es:

$$M_m (\text{NaCl}) = 23 + 35,5 = 58,5 \text{ g/mol:}$$

$$K_{ps} = s' \cdot [\text{Cl}^-]$$

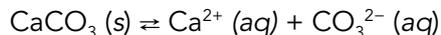
$$[\text{Cl}^-] = 0,58 \text{ g/L} \cdot \left(\frac{1}{58,5 \text{ g/mol}} \right) = 9,92 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

Por el efecto del ion común la solubilidad s' será inferior y despreciable frente a 10^{-2} M.

$$K_{ps} = s' \cdot [\text{Cl}^-]; 1,72 \cdot 10^{-10} = s' \cdot 9,92 \cdot 10^{-3}, \text{ de donde } s' = 1,73 \cdot 10^{-8} \text{ mol/L.}$$

- 23** Sabiendo que el producto de solubilidad, a 25 °C, del CaCO_3 es $4,8 \cdot 10^{-9}$, determina su solubilidad, expresada en mg/L, en: a) agua pura; b) una disolución 0,05 M de CaCl_2 .

El equilibrio planteado es:



$$M_m (\text{CaCO}_3) = 40 + 12 + 16 \cdot 3 = 100 \text{ g/mol}$$

$$\text{a) } K_{ps} = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]; 4,8 \cdot 10^{-9} = s^2 \Rightarrow s = 6,93 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L.}$$

Para pasarlo a mg/L multiplicamos por su masa molar y por el correspondiente factor de conversión, quedará: $s = 6,93 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L} \cdot 100 \text{ g/mol} \cdot 10^3 \text{ mg/g} = 6,93 \text{ mg/L.}$

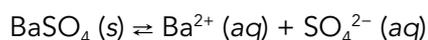
b) Si tenemos una disolución 0,05 M de CaCl_2 , al ser una sal completamente disociada la $[\text{Ca}^{2+}] = 0,05 \text{ M}$, un valor muy superior a la de la solubilidad, que además será reducida por el efecto del ion común.

$$K_{ps} = s' \cdot [\text{Ca}^{2+}]; 4,8 \cdot 10^{-9} = s' \cdot 0,05 \Rightarrow s' = 9,6 \cdot 10^{-8} \text{ M.}$$

Para expresarlo en mg/L multiplicamos por su masa molar y por el factor de conversión, resultando: $s' = 9,6 \cdot 10^{-8} \text{ mol/L} \cdot 100 \text{ g/mol} \cdot 10^3 \text{ mg/g} = 9,6 \cdot 10^{-3} \text{ mg/L.}$

Como era de esperar, la solubilidad se ha reducido mucho.

- 24** Determina si precipitará BaSO_4 al mezclar volúmenes iguales de una disolución de Na_2SO_4 10^{-4} M con otra de Ba^{2+} 10^{-3} M. Sabiendo que su $K_s = 1,1 \cdot 10^{-10}$ a 25 °C.



$$K_{ps} = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}]; 1,1 \cdot 10^{-10} = s^2 \Rightarrow s = 1,05 \cdot 10^{-5} \text{ M.}$$

Si añadimos volúmenes iguales, la concentración de ambos se reducirá a la mitad, por tanto:

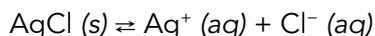
$$[\text{SO}_4^{2-}] = 5 \cdot 10^{-5} \text{ M y } [\text{Ba}^{2+}] = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M.}$$

$$\text{Ahora analizamos su producto: } [\text{Ba}^{2+}]' \cdot [\text{SO}_4^{2-}]' = (5 \cdot 10^{-5} + s') \cdot (5 \cdot 10^{-4} + s')$$

Suponiendo despreciable s' , obtenemos $2,5 \cdot 10^{-8} \text{ M}$, un valor más alto que K_{ps} ($1,1 \cdot 10^{-10}$) luego la reacción estará desplazada hacia los reactivos y no precipitará el BaSO_4 .

25 Una disolución saturada de AgCl está en equilibrio con su precipitado. Indica qué ocurre si: a) se agregan 3 g de NaCl; b) se agregan 15 cm³ de agua; c) se evaporan 20 cm³ de agua. Dato: $K_{ps}(\text{AgCl}) = 1,72 \cdot 10^{-10}$ a 25 °C.

La reacción de solubilización del AgCl viene determinada por la ecuación:



$$M_m(\text{AgCl}) = 197 + 35,5 = 232,5 \text{ g/mol} \quad M_m(\text{NaCl}) = 23 + 35,5 = 58,5 \text{ g/mol}$$

Y la solubilidad, s del AgCl, es:

$$K_{ps} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = s^2; 1,72 \cdot 10^{-10} = s^2 \Rightarrow s = 1,31 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L.}$$

a) Agregar 3 g de NaCl sería agregar $\frac{3 \text{ g}}{58,5 \text{ g/mol}} = 0,051$ moles de NaCl, que corresponden a una cantidad similar de iones Cl⁻.

Se modificaría la solubilidad del precipitado por efecto del ion común.

$$K_{ps} = s' \cdot [\text{Cl}^-]; 1,72 \cdot 10^{-10} = s' \cdot 0,051 \Rightarrow s' = 3,35 \cdot 10^{-9} \text{ M (hemos considerado despreciables los Cl}^- \text{ del primer equilibrio } 1,31 \cdot 10^{-5} \text{ frente a } 5,1 \cdot 10^{-2} \text{).}$$

b) Si modificamos el volumen del disolvente modificamos las cantidades en gramos disueltas del precipitado, pero no las concentraciones.

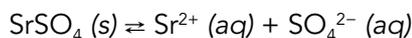
c) Si evaporamos agua, disminuimos las cantidades en gramos disueltas del precipitado, pero no las concentraciones.

26 Una disolución contiene 0,001 moles · L⁻¹ de Sr²⁺ y 2 · 10⁻⁵ moles · L⁻¹ de Ca²⁺. Si los productos de solubilidad de SrSO₄ y CaSO₄ son, respectivamente, 3,2 · 10⁻⁷ y 2,4 · 10⁻⁵, determina:

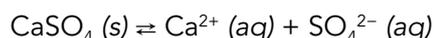
a) ¿Qué catión precipitará antes cuando se añada Na₂SO₄ 0,1 M?

b) ¿Qué concentración quedará del primero cuando empiece a precipitar el segundo?

a) Escribimos los dos equilibrios:



$$K_{ps}(\text{SrSO}_4) = [\text{Sr}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = 3,2 \cdot 10^{-7}$$



$$K'_{ps}(\text{CaSO}_4) = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = 2,4 \cdot 10^{-5}$$

[Sr²⁺] = 10⁻³ moles/L y [Ca²⁺] = 2 · 10⁻⁵ moles/L; al añadir Na₂SO₄ 0,1 M estamos añadiendo [SO₄²⁻] = 10⁻¹ M por estar completamente disociada esta sal:

$$[\text{Sr}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = 10^{-3} \text{ moles/L} \cdot 10^{-1} \text{ moles/L} = 10^{-4} \text{ moles/L} > K_{ps} (3,2 \cdot 10^{-7})$$

$$[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = 2 \cdot 10^{-5} \text{ moles/L} \cdot 10^{-1} \text{ moles/L} = 2 \cdot 10^{-6} \text{ moles/L} < K'_{ps} (2,4 \cdot 10^{-5})$$

Por tanto, se alcanza el producto de solubilidad en el sulfato de estroncio, pero no en el de calcio. Luego precipita primero el sulfato de estroncio.

b) Para que empiece a precipitar el SrSO₄ necesitamos de iones sulfato, SO₄²⁻:

$$[\text{SO}_4^{2-}] = \frac{K_{ps}}{[\text{Sr}^{2+}]} = \frac{3,2 \cdot 10^{-7}}{10^{-3}} = 3,2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

Para que lo haga el CaSO₄, la concentración mínima de SO₄²⁻ debe ser:

$$[\text{SO}_4^{2-}] = \frac{K_{ps}}{[\text{Ca}^{2+}]} = \frac{2,4 \cdot 10^{-5}}{2 \cdot 10^{-5}} = 1,2 \text{ M}$$

Como no debe precipitar ya el SrSO₄, cuando empiece a hacerlo el CaSO₄ la concentración de Sr²⁺ debe ser:

$$[\text{Sr}^{2+}] < \frac{K_{ps}}{1,2 \text{ M}} = \frac{3,2 \cdot 10^{-7}}{1,2 \text{ M}} = 2,67 \cdot 10^{-7} \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}$$

Luego la precipitación del SrSO₄ es prácticamente completa (cuantitativa) cuando empieza a precipitar CaSO₄.