

Consolidación

1 Cita tres ejemplos de reacciones químicas que te parezcan rápidas y tres que consideres lentas.

---oo0oo---

Lentas

- ⊛ Reacción del oxígeno con el hidrógeno para formar agua a temperatura ambiente:

$$2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$$
- ⊛ La oxidación del monóxido de carbono por el oxígeno para formar dióxido de Carbono:

$$\text{CO}(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g})$$
- ⊛ La oxidación de los metales al ambiente (el hierro por ejemplo):

$$2\text{Fe}(\text{s}) + 3/2\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$$

Rápidas

- ⊛ Las combustiones con Oxígeno, por ejemplo del butano:

$$\text{C}_4\text{H}_{10}(\text{g}) + 13/2\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 4\text{CO}_2(\text{g}) + 5\text{H}_2\text{O}$$
- ⊛ La reacción del sodio con el agua:

$$\text{Na}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{Na}_2\text{O}(\text{l}) + \text{H}_2(\text{g})$$
- ⊛ Reacciones de neutralización de ácido y base, clorhídrido y sosa por ejemplo:

$$\text{HCl}(\text{aq}) + \text{NaOH}(\text{l}) \rightarrow \text{NaCl}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$$



2 ¿Cómo medirías la velocidad de una reacción?

---oo0oo---

Midiendo la variación (disminución o aumento) de la concentración de alguna de las especies presentes (reactivos o productos) con el tiempo.



3 Cita tres reacciones donde el estado de división de los reactivos influya mucho en la velocidad.

---oo0oo---

- 1) La digestión de los alimentos, el ataque de los jugos digestivos se favorece si se mastica bien la comida.
- 2) Los combustibles finamente pulverizados.
- 3) La formación de carbonato cálcico a partir de la cal común si se ataca con anhídrido carbónico .



4 ¿Puede existir una reacción que no presente energía de activación? ¿Sería muy rápida?

---oo0oo---

No en teoría pues las moléculas necesitan siempre sortear una barrera de potencial (por pequeña que sea) para dar lugar a reacción sino fuese así la reacción sería instantánea (velocidad infinita).



- 5 Cita tres ejemplos de catálisis homogénea y tres de catálisis heterogénea.



Si el catalizador se encuentra en la misma fase que los reactivos, se llama homogénea si está en distinta fase es una catálisis heterogénea.

Homogénea

- Catálisis ácido-base.
- Un proceso desarrollado recientemente sintetiza ácido acético (CH_3COOH) a partir del metanol (CH_3OH) y CO utilizando un complejo de rodio activado por HI, que cataliza la reacción llamada de inserción.
- Otro ejemplo de reacciones catalizadas en fase homogénea involucra sistemas Redox (reducción-oxidación). El proceso llamado Wacker para oxidar etileno a acetaldehído es un buen ejemplo. La reacción se lleva a cabo en una solución acuosa que contiene cloruro de paladio y cloruro cúprico. La especie catalítica es el ión Pd^{2+} .

Heterogénea

- Catálisis con metales para hidrogenaciones, deshidrogenaciones e hidrogenolisis.
- Óxidos de Ni y Zn para oxidaciones de hidrocarburos.
- Ácidos para catálisis de isomerizaciones, polimerizaciones y alquilaciones de compuestos orgánicos.



- 6 Busca tres tipos de enzimas y explica las reacciones que catalizan.



○ **Galactosidasa:** una enzima que hidroliza la melibiosa a galactosa + glucosa. Su déficit ocasiona la **enfermedad de Fabry**.

○ El *cuajo*, que es usado en la elaboración de quesos, es una de las enzimas más antiguas; está formado por la mezcla de dos enzimas, quimosina y pepsina que se obtienen del cuajar de las terneras jóvenes. Estas enzimas rompen la caseína de la leche y producen su coagulación.

○ Otra enzima que también es muy importante es *la lactasa o b-D-galactosidasa*, que es una enzima que hidroliza la lactosa, el azúcar de la leche.

○ **Ureasa:** enzima presente en las plantas y en los microorganismos, que hidroliza la urea a CO_2 y amoníaco



7 ¿Qué es la etapa controladora de la velocidad?

---oo0oo---

En una reacción que ocurre en varios pasos o etapas, la más lenta que determina la velocidad global, es la etapa que se llama etapa controladora o limitante de la velocidad global, ya que esta no puede ser más rápida que la más lenta,



8 ¿Qué es el mecanismo de una reacción?

---oo0oo---

Es el conjunto de pasos o etapas que atraviesan los reactivos hasta dar lugar a los productos, son como los engranajes que hacen que la reacción ocurra de hay su nombre por semejanza con los de la mecánica.



9 ¿Por qué la reacción: $3 A + B \rightarrow \text{Productos}$, es seguramente una reacción de varias etapas?

---oo0oo---

Por que si fuese elemental tendría una molecularidad de 4 lo cual es altmanete improbable ya que es muy poco probable que 4 especies coincidan en un mismo punto del espacio y den lugar a una colisión eficaz.



10 ¿Qué se entiende por molecularidad?

---oo0oo---

La molecularidad es el número de especies químicas que han de coincidir en un punto del espacio al mismo tiempo para su colisión pueda dar lugar a una recombinación y formar los productos de la reacción.



11 ¿Qué es una reacción en cadena? ¿Conoces algún ejemplo?

---oo0oo---

Es una reacción que ocurre en varios pasos o etapas de manera de los productos de cada una de las etapas intervienen como reactivos en la siguiente y así sucesivamente hasta producir la especie final.

Las reacciones en cadena más conocidas son las nucleares y las que ocurren en un motor de combustión interna.



1 2 Cuando una reacción llega al equilibrio, ¿se para? ¿Cómo podrías comprobarlo?

---oo0oo---

Quando el sistema alcanza el equilibrio, las concentraciones de las especies que intervienen permanecen constante, pero ello no quiere decir que la reacción se pare lo que sucede es que se igualan las velocidades de consumo y formación de las sustancias que intervienen, es un sistema dinámico. Podríamos comprobarlo “marcando” alguna de las especies cuya evolución deseamos seguir y ver que depárese y aparece en su lugar otra.



1 3 Para que una reacción alcance el equilibrio, ¿es necesario que se realice en un recipiente cerrado?

---oo0oo---

Muchas de las reacciones químicas transcurren a la presión atmosférica, sólo si las especies que intervienen en el equilibrio son gases (que tienden a expandirse) es necesario realizar el equilibrio en recipiente cerrado.



1 4 ¿Qué factores pueden alterar el valor de K_p ?

---oo0oo---

La constante de equilibrio es función de la temperatura según la ecuación:

$$K = A e^{-\Delta H^\circ/RT}$$

y es, por tanto, la única variable que la afecta.



1 5 ¿Qué tipo de reacciones tienen $K_p = K_c$?

---oo0oo---

Aquellas reacciones entre especies gaseosas en las que no hay variación en el número de moles ($\Delta n = n_{\text{productos}} - n_{\text{reactivos}} = 0$) de los reactivos y los productos según la ecuación ajustada que describe el equilibrio.



1 6 Si en una reacción no intervienen sustancias gaseosas, ¿cuanto vale K_p ?

---oo0oo---

No existe K_p ya que sólo tiene sentido para equilibrios en los cuales alguna de las especies es un gas.



17 ¿Cuál es el valor de ΔG de una reacción que ha llegado al equilibrio? ¿Y antes de llegar a él?

---oo0oo---

En el equilibrio $\Delta G = 0$, antes del equilibrio $\Delta G < 0$ ya que ha de ser espontánea, si tuviese signo contrario no tendría tendencia a suceder y nunca se alcanzaría el equilibrio.



18 Al aumentar la temperatura, ¿aumenta o disminuye la constante de equilibrio de las reacciones?

---oo0oo---

Si la temperatura aumenta la constante aumenta como se deduce de la ecuación $K = A e^{-\Delta H^0/RT}$ ya que al aumentar T disminuye el exponente negativo de la exponencial y por tanto crece K (manteniéndose constante los demás factores).



19 ¿Crees que las reacciones alcanzan habitualmente el equilibrio? Cita ejemplos.

---oo0oo---

Una de las características de la vida es su cambio constante, aunque se alcancen situaciones de equilibrio, este no dura mucha, factores externos modifican las condiciones y hacen que el equilibrio se quiebre, y el sistema tenga que evolucionar hacia un nuevo equilibrio pasajero.



20 En un proceso industrial, ¿es deseable que la reacción de obtención de un producto alcance el equilibrio?

---oo0oo---

En una reacción industrial se pretende obtener la mayor cantidad posible de una de los productos de la reacción, luego no es deseable el equilibrio que mantiene una proporción constante de las especies, hay que forzar al equilibrio a desplazarse en el sentido de la obtención del producto que se desea. El mero hecho de retirar de la reacción la especie que se desea comercializar ya desplaza el equilibrio en el sentido deseado, pero la mayoría de las veces la reacción se realiza en las condiciones adecuadas para que el equilibrio se desplace en el sentido deseado y obtener el máximo rendimiento económicamente posible.



Ejercicios y problemas

21 La reacción: $\text{SO}_3(\text{g}) \rightleftharpoons \text{SO}_2(\text{g}) + 1/2 \text{O}_2(\text{g})$ tiene, a 25 °C, $K_e = 5,5 \cdot 10^{-13}$ y $\Delta H^\circ = 92$ kJ. ¿Cuál es el valor de ΔS° para esta reacción a 298 K?

---oo0oo---

Utilizamos la ecuación: $\ln K = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \Leftrightarrow \Delta S^\circ = R \left(\ln K + \frac{\Delta H^\circ}{RT} \right) = R \ln K + \frac{\Delta H^\circ}{T} =$

$$= 8,3143 \ln 5,5 \cdot 10^{-3} + \frac{92000}{298} = 265,47 \text{ J}$$

22 El equilibrio: $\text{SO}_2(\text{g}) + 1/2 \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{SO}_3(\text{g})$ posee $\Delta H = -100$ kJ. Predice, razonándolo brevemente, en qué sentido se desplazará el equilibrio cuando se perturbe por:

- aumento del volumen del recipiente;
- adición de SO_3 ;
- aumento de la temperatura;
- adición de oxígeno;
- ¿en qué casos variará el valor de la constante de equilibrio?

---oo0oo---

Para los cuatro primeros apartados aplicamos el principio de Le Châtelier:

Cuando una variación de algún factor afecta a un sistema en equilibrio, el equilibrio se desplazará en el sentido que contrarresta la variación.

- Al aumentar el volumen las concentraciones de las sustancias en equilibrio disminuyen, este reacciona intentando contrarrestar esta disminución desplazándose hacia donde se producen mayor número de moles, hacia la izquierda que hay medio mol más.
- Al añadir SO_3 , el equilibrio intenta contrarrestar ese aumento desplazándose en sentido contrario, hacia la izquierda, par hacer desaparecer SO_3 .
- Al aumentar la temperatura el equilibrio se desplaza hacia la izquierda captando calor (es exotérmico) y disminuyendo así la temperatura para llegar a un nuevo equilibrio.
- Al añadir O_2 , el equilibrio intenta contrarrestar ese aumento desplazándose en sentido contrario, hacia la derecha, par hacer desaparecer O_2 y alcanzar un nuevo estado de equilibrio.
- En la constante de equilibrio sólo influye la temperatura luego el caso **c)** será el único que influya sobre la constante de equilibrio, aumentándola.

23 Al calentar el HI se descompone según el equilibrio: $2 \text{HI} (\text{g}) \rightleftharpoons \text{I}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$. Un recipiente cerrado, a 448°C , contiene en equilibrio $0,38 \text{ mol}$ de I_2 , $0,081 \text{ mol}$ de H_2 y $1,24 \text{ mol}$ de HI. En otro recipiente de 2 dm^3 de capacidad se ponen $0,1 \text{ mol}$ de H_2 , $0,1 \text{ mol}$ de I_2 y $0,2 \text{ mol}$ de HI. Se cierra y se calienta hasta alcanzar la temperatura de 448°C . Calcula las concentraciones de los gases en el equilibrio.

---oo0oo---

Utilizamos los datos del primer equilibrio para hallar su constante:

$$K_c = \frac{[\text{I}_2][\text{H}_2]}{[\text{HI}]^2} = \frac{\frac{0,38}{V} \cdot \frac{0,081}{V}}{\left(\frac{1,24}{V}\right)^2} = \frac{0,38 \cdot 0,081}{1,24^2} = 0,02$$

y, ahora la usamos para hallar las concentraciones en la segunda situación de equilibrio:

Aplicamos la ecuación de equilibrio para despejar x:

Hallamos primero el cociente de reacción: $Q = \frac{[\text{I}_2][\text{H}_2]}{[\text{HI}]^2} = \frac{0,1^2}{0,2^2} = 0,25 > K_c$ luego el equilibrio se desplaza hacia la izquierda con lo que tenemos:

	2HI (g)	\rightleftharpoons	H ₂ (g)	I ₂ (g)
Moles iniciales	0,2		0,1	0,1
Moles que reaccionan	-		x	x
Moles que se forman	2x		-	-
Moles en el equilibrio	0,2 + 2x		0,1 - x	0,1 - x

$\frac{1}{K_c} = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{I}_2][\text{H}_2]} \Rightarrow \frac{1}{0,02} = \frac{(0,2 + 2x)^2}{(0,1 - x)^2} = \left(\frac{0,2 + 2x}{0,1 - x}\right)^2 \Leftrightarrow \pm\sqrt{50} = \frac{0,2 + 2x}{0,1 - x}$ cuyas soluciones son $0,056$ y $0,18$, la segunda no es válida ya que se gastaría más de lo que hay luego $x = 0,056$ moles con lo que las concentraciones en el equilibrio quedan:

$$[\text{HI}] = \frac{0,2 + 2x}{V} = \frac{0,2 + 2 \cdot 0,056}{2} = 0,156 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

$$[\text{H}_2] = [\text{I}_2] = \frac{0,1 - x}{V} = \frac{0,1 - 0,056}{2} = 0,022 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$



24 Una reacción química transcurre «totalmente» en un tiempo tan corto que hace imposible, con los medios de que disponemos, seguir su evolución (es decir, la variación de su composición con el tiempo). Propón al menos una solución para que el tiempo de reacción aumente.

---oo0oo---

Para disminuir la velocidad de reacción hay que “congelar la reacción”:

Bajando la temperatura o usando un inhibidor de reacción son los métodos más utilizados.



25 Experimentalmente, se ha hallado que la reacción química: $A \rightarrow \text{Productos}$, es de orden uno respecto al reactivo A. Explica cómo variará la velocidad de reacción si se duplica el volumen.

---oo0oo---

Al aumentar el volumen la concentración de A disminuye a la mitad y como la velocidad de reacción es proporcional a esa concentración (orden 1) se reduce a la mitad.



26 Propón al menos una posible solución para aumentar la velocidad de una reacción química que transcurre en disolución acuosa.

---oo0oo---

Aumentar la temperatura de la disolución, aumentar la concentración de las especies que intervengan en la ecuación de velocidad o usar un catalizador.



27 Una reacción transcurre con una velocidad apreciable. En un instante determinado es necesario tomar una muestra de ella para su posterior análisis. ¿Cómo podremos disminuir la velocidad de la reacción para poder llevar a cabo el análisis?

---oo0oo---

Para disminuir la velocidad de reacción hay que “congelar la reacción”:

Bajando la temperatura o usando un inhibidor de reacción son los métodos más utilizados.



28 En el proceso $2\text{SO}_3(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{SO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$, ¿qué le ocurre a la constante de equilibrio, K_p (aumenta, disminuye, no varía) si, a temperatura constante, aumenta la presión total? ¿Se modifica, en estas condiciones, el estado de equilibrio?

---oo0oo---

Si la temperatura permanece constante, la constante de equilibrio no varía, pero el estado de equilibrio, según el principio de Le Châtelier, intenta contrarrestar el aumento de presión desplazándose hacia la izquierda que es el miembro que tiene menor número de moles, para disminuir el número de moles y la presión.



29 Un modo de estimar el orden de reacción es mediante las unidades de la constante de velocidad. Para la ecuación: $A \rightarrow \text{Productos}$, escribe las correspondientes ecuaciones de velocidad de orden 1 y orden 2 y deduce, para cada caso, las unidades de la constante de velocidad.

---oo0oo---

Orden 1 : $v = k [A] \Rightarrow \|k\| = \frac{\|v\|}{\|[A]\|} = \frac{\frac{\text{mol}}{\text{l}\cdot\text{s}}}{\frac{\text{mol}}{\text{l}}} = \frac{1}{\text{s}} = \text{s}^{-1}$

Orden 2 : $v = k [A]^2 \Rightarrow \|k\| = \frac{\|v\|}{\|[A]^2\|} = \frac{\frac{\text{mol}}{\text{l}\cdot\text{s}}}{\left(\frac{\text{mol}}{\text{l}}\right)^2} = \frac{\text{l}}{\text{mol}\cdot\text{s}} = \text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$



30 ¿Cómo afectaría a la velocidad de una reacción:

- a) el tiempo;
- b) la reducción del volumen del recipiente en una reacción en fase gaseosa;
- c) ¿la presencia de un catalizador?

---oo0oo---

- a) De ninguna manera, el tiempo es la variable de referencia para medir la velocidad de reacción, entra en su definición.
- b) La reducción del volumen aumenta las concentraciones de las especies reaccionantes, favorece los choques y aumenta la velocidad de reacción (a menos que sea de orden cero).
- c) Si el catalizador es positivo aumenta la velocidad de reacción al disminuir el valor de la energía de activación, si es negativo (inhibidor) produce el efecto contrario.



31 A 227°C y 10 atm, el pentacloruro de fósforo se disocia en tricloruro de fósforo y cloro. La mezcla de reacción en equilibrio contiene un 20% en volumen de cloro. Calcula K_p y K_c .

---oo0oo---

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

	$\text{PCl}_5 (\text{g})$	\rightleftharpoons	$\text{PCl}_3 (\text{g})$	$\text{Cl}_2 (\text{g})$
Moles iniciales	n_0		-	-
Moles que reaccionan	$n_0\alpha$		-	-
Moles que se forman	-		$n_0\alpha$	$n_0\alpha$
Moles en el equilibrio	$n_0 (1- \alpha)$		$n_0\alpha$	$n_0\alpha$

$$n_T = n_0\alpha + n_0\alpha + n_0(1-\alpha) = n_0(1+\alpha)$$

Si suponemos el volumen proporcional al número de moles (la presión total permanece constante en el equilibrio) podemos tomar el 20 % de cloro en equilibrio como grado de disociación y entonces $\alpha = 0,2$ y ahora podemos hallar la fracciones molares:

$$\chi_{\text{PCl}_5} = \frac{n_{\text{PCl}_5}}{n_T} = \frac{n_0(1-\alpha)}{n_0(1+\alpha)} = \frac{1-\alpha}{1+\alpha} = \frac{1-0,2}{1+0,2} = 0,6$$

$$\chi_{\text{PCl}_3} = \chi_{\text{Cl}_2} = \frac{n_{\text{PCl}_3}}{n_T} = \frac{n_0\alpha}{n_0(1+\alpha)} = \frac{\alpha}{1+\alpha} = \frac{0,2}{1+0,2} = 0,16 \text{ luego:}$$

$$K_p = \frac{p_{\text{PCl}_3} \cdot p_{\text{Cl}_2}}{p_{\text{PCl}_5}} = \frac{\chi_{\text{PCl}_3} \cdot P \cdot \chi_{\text{Cl}_2} \cdot P}{\chi_{\text{PCl}_5} \cdot P} = \frac{\chi_{\text{PCl}_3} \cdot \chi_{\text{Cl}_2} \cdot P}{\chi_{\text{PCl}_5}} = K_x \cdot P = \frac{0,16 \cdot 0,16}{0,6} \cdot 10 = 0,42 \text{ atm}$$

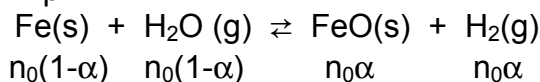
$$K_C = \frac{[\text{PCl}_3][\text{Cl}_2]}{[\text{PCl}_5]} = \frac{\frac{p_{\text{PCl}_3}}{RT} \cdot \frac{p_{\text{Cl}_2}}{RT}}{\frac{p_{\text{PCl}_5}}{RT}} = \frac{p_{\text{PCl}_3} \cdot p_{\text{Cl}_2}}{p_{\text{PCl}_5}} (RT)^{-1} = K_p (RT)^{-1} = 0,42(0,082 \cdot 500)^{-1} = 0,01 \text{ mol/l}$$



32 A 100 °C y 1 atm, el hierro es oxidado por el vapor de agua hasta óxido ferroso, al mismo tiempo que se desprende hidrógeno. Cuando se llega al equilibrio en la reacción, la presión parcial del hidrógeno es de 490 mmHg y la del agua 270 mmHg. Si el grado de disociación del agua a 100 °C y a la presión de 1 atm vale $6,4 \cdot 10^{-1}$, calcula la presión de disociación del óxido ferroso y comenta el resultado.

---oo0oo---

No entiendo los datos ni lo que se pide: ¿ Para qué se nos da el grado de disociación del agua si sabemos su presión parcial en el equilibrio?. ¿La presión de disociación del óxido ferroso no está englobada en K_p ?



$$k_p = \frac{p_{\text{FeO}} \cdot p_{\text{H}_2}}{p_{\text{Fe}} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{p_{\text{FeO}}}{p_{\text{Fe}}} \cdot \frac{p_{\text{H}_2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{p_{\text{FeO}}}{p_{\text{Fe}}} \cdot K_p = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)^2} \Rightarrow p_{\text{FeO}} = \frac{p_{\text{Fe}}}{K_p} \cdot \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)^2} = \frac{1-\alpha}{K_p} \cdot \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)^2} = \frac{\alpha^2}{K_p(1-\alpha)}$$

$$= \frac{(6,4 \cdot 10^{-7})^2}{\frac{490/760}{270/760} (1 - 6,4 \cdot 10^{-7})} = 2,26 \cdot 10^{-13} \text{ atm, prácticamente inapreciable.}$$



33 Se dispone de tres recipientes en cada uno de los cuales tiene lugar una reacción química gaseosa que llega al equilibrio: a) $A + B \rightleftharpoons C$; b) $D \rightleftharpoons E + F$, y c) $G + H \rightleftharpoons L + M$. Hay que elegir un único procedimiento que, en los tres casos, haga aumentar la proporción de los productos. ¿Sería alguno de los siguientes?: aumento de la presión total; disminución de la concentración de reactivos; presencia de un catalizador.

---oo0oo---

No puede ser el aumento de la presión total pues en el equilibrio b) le desplazaría hacia los reactivos (menor número de moles) y en c) no influiría por tener el mismo número de moles.

Si se disminuye la concentración de los reactivos el equilibrio se desplaza en sentido contrario intentando aumentar dicha concentración y el efecto sería contrario al deseado.

El uso de un catalizador haría aumentar la velocidad pero no altera la composición del equilibrio, iríamos más rápidos pero al final tendríamos la misma proporción de productos que sin catalizador.

Un procedimiento sería disminuir la concentración de los productos para forzar a los equilibrios a desplazarse en ese sentido.



34 Una reacción duplica su constante de velocidad cuando pasa de 25 °C a 50 °C. Calcula el valor de su energía de activación.

---oo0oo---

$$k_{323K} = 2 \cdot k_{298K}$$

$$\frac{k_{323K}}{k_{298K}} = \frac{Ae^{-\frac{E_a}{323R}}}{Ae^{-\frac{E_a}{298R}}} \Leftrightarrow 2 = e^{-\frac{E_a}{8,3143} \left(\frac{1}{323} - \frac{1}{298} \right)} \Leftrightarrow \ln 2 = 3,124 \cdot 10^{-5} E_a \Rightarrow E_a = \frac{\ln 2}{3,124 \cdot 10^{-5}} = 22189 \text{ J/mol}$$



35 A partir de los datos siguientes, calcula la constante de velocidad y comprueba que la reacción es de primer orden: $2 \text{ N}_2\text{O}_5 \rightarrow 4 \text{ NO}_2 + \text{ O}_2$:

T (min)	0	67	133	200	267
[N ₂ O ₅] (10 ⁻³ M)	2,6	1,5	0,9	0,5	0,3

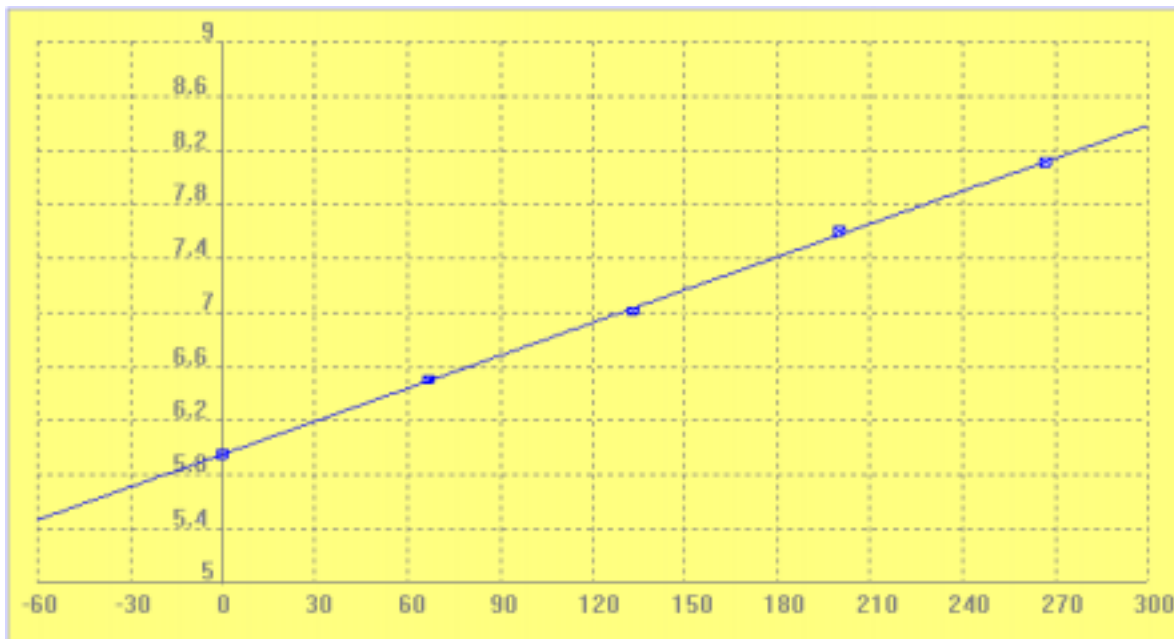
---oo0oo---

Para comprobar que es de primer orden ha de cumplirse:

$$v = -\frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} = k[\text{N}_2\text{O}_5] \Leftrightarrow -\frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{[\text{N}_2\text{O}_5]} = k dt \Leftrightarrow \int -\frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{[\text{N}_2\text{O}_5]} = k \int dt \Leftrightarrow -\ln[\text{N}_2\text{O}_5] = kt,$$

luego representando $-\ln[\text{N}_2\text{O}_5]$ frente al tiempo obtendremos una recta de pendiente la constante de velocidad:

t (min)	0	67	133	200	267
[N ₂ O ₅] (10 ⁻³ M)	2,6	1,5	0,9	0,5	0,3
$-\ln[\text{N}_2\text{O}_5]$	5,95	6,5	7,01	7,6	8,11



La recta de regresión es : $Y = 0.008126x + 5.949983$ y el coeficiente de Correlación : 0.999801(funcional)

La pendiente de esta recta es $k = 0,008126$



36 Una reacción tiene una energía de activación de $9 \cdot 10^4$ J. ¿A qué temperatura su constante de velocidad alcanzará el valor de $10^{-2} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$?

---oo0oo---

Nos falta un dato para poder utilizar la ecuación de Arrhenius: $k = Ae^{-E_a/RT}$, para hallar T necesitamos el valor de A o un valor de k a otra temperatura.



37 A 1000 K, el valor de $\Delta G^\circ/T$ es igual a 24,92 J para la reacción que se desarrolla a 1 atm de presión: $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{CH}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{CO}(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g})$. Calcula el grado de reacción en el equilibrio si se parte de una mezcla equimolar de CO_2 y CH_4 .

---oo0oo---

$$\frac{\Delta G^\circ}{T} = 24,92 \text{ J}; \text{ Como } \Delta G^\circ = -RT \ln K_p \Rightarrow \frac{\Delta G^\circ}{T} = -R \ln K_p \Rightarrow \ln K_p = -\frac{\Delta G^\circ}{RT} \Rightarrow K_p = e^{-\frac{\Delta G^\circ}{RT}} = e^{-\frac{24,92}{8,3143}} = e^{-3} = 0,05$$

	CO ₂ (g)	CH ₄ (g)	⇌	2CO ₂ (g)	2Cl ₂ (g)
Moles iniciales	n ₀	n ₀		-	-
Moles que reaccionan	n ₀ α	n ₀ α		-	-
Moles que se forman	-			2n ₀ α	2n ₀ α
Moles en el equilibrio	n ₀ (1- α)	n ₀ (1- α)		2n ₀ α	2n ₀ α

$$n_T = n_0(1-\alpha) + n_0(1-\alpha) + 2n_0\alpha + 2n_0\alpha = 2n_0 + 2n_0\alpha = 2n_0(1 + \alpha)$$

$$\chi_{CO_2} = \chi_{CH_4} = \frac{n_0(1-\alpha)}{2n_0(1+\alpha)} = \frac{(1-\alpha)}{2(1+\alpha)}$$

$$\chi_{CO} = \chi_{H_2} = \frac{2n_0\alpha}{2n_0(1+\alpha)} = \frac{\alpha}{1+\alpha}$$

$$K_p = \frac{p_{CO}^2 \cdot p_{H_2}^2}{p_{CO_2} \cdot p_{CH_4}} = \frac{(\chi_{CO} \cdot P)^2 \cdot (\chi_{H_2} \cdot P)^2}{\chi_{CO_2} \cdot P \cdot \chi_{CH_4} \cdot P} = \frac{\chi_{CO}^2 \cdot \chi_{H_2}^2}{\chi_{CO_2} \cdot \chi_{CH_4}} P^2 = \frac{\left(\frac{\alpha}{1+\alpha}\right)^4}{\left(\frac{1-\alpha}{2(1+\alpha)}\right)^2} = \frac{\alpha^4}{4(1-\alpha)^2 \cdot (1+\alpha)^2} =$$

$$= \frac{\alpha^4}{4(1-\alpha^2)^2} = 0,05 \Rightarrow \alpha^4 = 4(1-\alpha^2)^2 \cdot 0,05 = 0,2(1-\alpha^2)^2 = 0,2(1-2\alpha^2 + \alpha^4) \text{ que equivale}$$

a la ecuación bicuadrada $4\alpha^4 + 2\alpha^2 - 1 = 0$; cuyas solución válida (la otra es negativa) es : $\alpha^2 = 0,31 \Leftrightarrow \alpha = +\sqrt{0,31} = 0,56$, el grado de disociación es $\alpha = 56 \%$.



38 A partir de los datos siguientes, calcula la constante de velocidad y comprueba que la reacción es de primer orden: $2 HI \rightarrow H_2 + I_2$

t(min)	0	16,67	33,3	50	66,7
[HI](10 ⁻³ M)	200	120	61	41	31

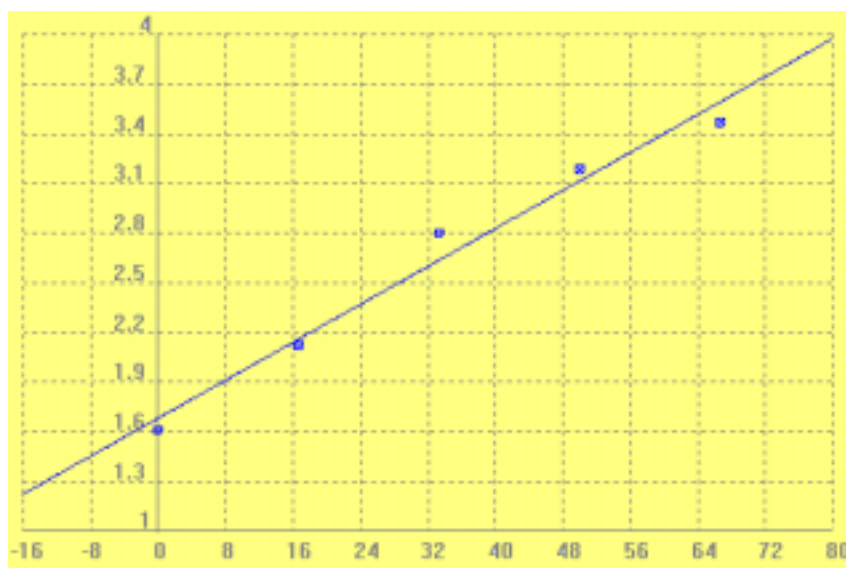
---oo0oo---

Para comprobar que es de primer orden ha de cumplirse:

$$v = -\frac{d[HI]}{dt} = k[HI] \Leftrightarrow -\frac{d[HI]}{[HI]} = k dt \Leftrightarrow \int -\frac{d[HI]}{[HI]} = k \int dt \Leftrightarrow -\ln[HI] = kt ,$$

luego representando $-\ln[HI]$ frente al tiempo obtendremos una recta de pendiente la constante de velocidad:

t(min)	0	16,67	33,3	50	66,7
[HI](10 ⁻³ M)	200	120	61	41	31
$-\ln[HI]$	1,61	2,12	2,8	3,19	3,47



La recta de regresión es $Y = 0,028726x + 1.680462$ y el coeficiente de Correlación 0.988343 (funcional).

La pendiente de esta recta es $k = 0,028726$



39 Una reacción de un reactivo A con un reactivo B muestra los siguientes datos de velocidad cuando se estudia a diferentes concentraciones de A y de B:

[A]	[B]	Velocidad Inicial
0,1M	0,1M	$4 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1} \text{ s}^{-1}$
0,2M	0,1M	$1,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1} \text{ s}^{-1}$
0,5M	0,1M	$1 \cdot 10^{-2} \text{ mol l}^{-1} \text{ s}^{-1}$
0,5M	0,5M	$1 \cdot 10^{-2} \text{ mol l}^{-1} \text{ s}^{-1}$

Halla:

- a) el orden respecto a A, respecto a B y el orden global;
- b) el valor de la constante de velocidad;
- c) su ecuación de velocidad;
- d) la velocidad cuando $[A] = [B] = 0,3 \text{ M}$.



La ecuación de velocidad es de la forma: $v = k[A]^x [B]^y$

- a)
- Como en las dos primeras filas [B] es igual:

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{k[A]_2^x [B]_2^y}{k[A]_1^x [B]_1^y} \Rightarrow \frac{1,6 \cdot 10^{-3}}{4 \cdot 10^{-4}} = \frac{0,2^x}{0,1^x} \Leftrightarrow 4 = 2^2 = 2^x \Leftrightarrow x = 2$$
 luego es de segundo orden respecto a [A].
 - Como en la 3ª y 4ª [A] es la misma:

$$\frac{v_4}{v_3} = \frac{k[A]_4^x [B]_4^y}{k[A]_3^x [B]_3^y} \Rightarrow \frac{1 \cdot 10^{-2}}{1 \cdot 10^{-2}} = \frac{0,5^y}{0,1^y} \Leftrightarrow 1 = 5^0 = 5^y \Leftrightarrow y = 0$$
 luego es de orden cero respecto a [B].
 - El orden total es $x + y = 2 + 0 = 2$ y $v = k[A]^2$.
- b) $v = k[A]^2$; $k = \frac{v}{[A]^2} = \frac{v_1}{[A]_1^2} = \frac{v_2}{[A]_2^2} = \dots = \frac{v_4}{[A]_4^2} = \frac{4 \cdot 10^{-4}}{0,1^2} = 4 \cdot 10^{-2} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$.
- c) $v = 4 \cdot 10^{-2} [A]^2$.
- d) Si $[A] = 0,3 \text{ M} \Rightarrow v = 4 \cdot 10^{-2} (0,3)^2 = 3,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l} \cdot \text{s}$



40 Escribe la ecuación de velocidad de una reacción: $3A + 2B + C \rightarrow \text{Productos}$, para la cual:

[A]	[B]	[C]	Velocidad Inicial
0,4 M	0,1 M	0,2 M	v
0,4 M	0,2 M	0,4 M	8v
0,2 M	0,2 M	0,2 M	V
0,4 M	0,1 M	0,4 M	4v

---oo0oo---

La ecuación de velocidad es de la forma: $v = k[A]^x [B]^y [C]^z$.

✳ En las filas 1 y 4 son iguales [A] y [B], luego:

$$\frac{v_4}{v_1} = \frac{k[A]_4^x [B]_4^y [C]_4^z}{k[A]_1^x [B]_1^y [C]_1^z} \Rightarrow \frac{4v}{v} = \frac{0,4^z}{0,2^z} \Leftrightarrow 4 = 2^z = 2^z \Leftrightarrow z = 2 \text{ de } 2^\circ \text{ orden respecto de [C].}$$

✳ En las filas 1ª y 2ª [A] permanece constante y además sabemos ya que $z = 2$, luego:

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{k[A]_2^x [B]_2^y [C]_2^z}{k[A]_1^x [B]_1^y [C]_1^z} \Rightarrow \frac{8v}{v} = \frac{0,2^y \cdot 0,4^2}{0,1^y \cdot 0,2^2} \Leftrightarrow 8 = 2^3 = 2^y \cdot 2^2 \Leftrightarrow 2^y = 2 \Leftrightarrow y = 1, \text{ de } 1^\text{er} \text{ orden respecto de [B].}$$

✳ En las filas 2ª y 3ª como [B] es constante y sabemos que $y = 1$ y $z = 2$:

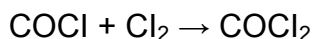
$$\frac{v_3}{v_2} = \frac{k[A]_3^x [B]_3^y [C]_3^z}{k[A]_2^x [B]_2^y [C]_2^z} \Rightarrow \frac{v}{8v} = \frac{0,2^x \cdot 0,2^2}{0,4^x \cdot 0,4^2} \Leftrightarrow \frac{1}{8} = 2^{-3} = 2^{-x} \cdot 2^{-2} \Leftrightarrow 2^3 = 2^x \cdot 2^2 \Leftrightarrow x = 1 \text{ de primer orden respecto de [A].}$$

La ecuación de velocidad es pues $v = k[A][B][C]^2$.

41 La producción de COCl_2 a partir de CO y Cl_2 presenta un mecanismo con las siguientes etapas: 1) $\text{Cl}_2 \rightarrow 2 \text{Cl}$; 2) $\text{Cl} + \text{CO} \rightarrow 2 \text{Cl} + \text{COCl}$; 3) $\text{COCl} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{COCl}_2$. Las etapas 1) y 2) y sus inversas son rápidas. La 3) es lenta: Deduce la ecuación de velocidad de la reacción global.

---oo0oo---

Como la etapa controlante es la lenta la reacción elemental que determina la velocidad de reacción es:



y, la expresión de la ecuación de velocidad será:

$$v = k[\text{COCl}][\text{Cl}_2]$$

Ejercicios de selectividad

42 A cierta temperatura, se produce la reacción: $\text{Xe (g)} + 2 \text{F}_2 \text{(g)} \rightleftharpoons \text{XeF}_4 \text{(g)}$. Se mezclan 0,4 moles de xenón con 0,8 moles de flúor en un recipiente de 2,0 l. En el equilibrio, el 60% del Xe se ha convertido en XeF4. Determina:

- a) el valor de K_c y K_p ;
- b) la presión total en el equilibrio. (Sevilla, 1992.)

---oo0oo---

$V = 2,0 \text{ l}; \alpha = 0,6$

	Xe (g)	2F ₂ (g)	⇌	XeF ₄ (g)
Moles iniciales	0,4	0,8		-
Moles que reaccionan	0,4α	0,8α		-
Moles que se forman	-			0,4α
Moles en el equilibrio	0,4(1- α)	0,8(1- α)		0,4α

$$[\text{Xe}] = \frac{0,4(1-\alpha)}{V} = \frac{0,4(1-0,6)}{2} = 0,08 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

$$[\text{F}_2] = \frac{0,8(1-\alpha)}{V} = \frac{0,8(1-0,6)}{2} = 0,16 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

$$[\text{XeF}_4] = \frac{0,4\alpha}{V} = \frac{0,4 \cdot 0,6}{2} = 0,12 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

luego ya podemos hallar K_C : $K_C = \frac{[\text{XeF}_4]}{[\text{Xe}][\text{F}_2]^2} = \frac{0,12}{0,08 \cdot 0,16^2} = 58,6 \left(\frac{\text{l}}{\text{mol}} \right)^2$

Para calcular la K_p necesitamos la temperatura que no se nos suministra:

$$K_p = K_C (RT)^{\Delta n} \text{ ó } K_p = K_x P^{\Delta n} \text{ (y } P V = n_T RT)$$

e igualmente para hallar la presión total en el equilibrio.



43 Se introducen 0,2 moles de Br₂ (g) en un recipiente de 0,5 litros a 600 °C, siendo el grado de disociación en esas condiciones 0,8. Calcula K_p y K_c del equilibrio: $\text{Br}_2 \text{(g)} \rightleftharpoons 2 \text{Br (g)}$. (Madrid, 1993.)

---oo0oo---

$T = 600 + 273 = 873 \text{ K}; V = 0,5 \text{ l}; \alpha = 0,8.$

	Br ₂ (g)	⇌	2Br (g)
Moles iniciales	0,2		-
Moles que reaccionan	0,2α		-
Moles que se forman	-		2·0,2α
Moles en el equilibrio	0,2(1- α)		0,4α

$$[\text{Br}_2] = \frac{n_{\text{Br}_2}}{V} = \frac{0,2(1-\alpha)}{0,5} = \frac{0,2(1-0,8)}{0,5} = 0,08 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

$$[\text{Br}] = \frac{n_{\text{Br}}}{V} = \frac{0,4\alpha}{0,5} = \frac{0,4 \cdot 0,8}{0,5} = 0,64 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

$$K_C = \frac{[\text{Br}]^2}{[\text{Br}_2]} = \frac{0,64^2}{0,08} = 5,12 \frac{\text{mol}}{\text{l}}; K_p = K_C (RT)^{\Delta n} = 5,12 \cdot (0,082 \cdot 873) = 366,6 \text{ atm.}$$



44 Para la reacción: $\text{H}_2 (\text{g}) + \text{I}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{HI} (\text{g})$, $K_p = 54,4$ a $355 \text{ }^\circ\text{C}$.

a) Calcula qué porcentaje de I_2 se convierte en HI si mezclamos 0,2 moles de I_2 y 0,2 moles de H_2 . El equilibrio se establece a $355 \text{ }^\circ\text{C}$ y la presión total es 0,5 atm;

b) indica cómo influye en la obtención de HI: un aumento del volumen del recipiente; la adición de un gas inerte a volumen constante. (Cataluña, 1993.)

---oo0oo---

$$T = 355 + 273 = 628 \text{ K}; K_p = 54,4; P = 0,5 \text{ atm.}$$

a)

	$\text{H}_2 (\text{g})$	$\text{I}_2 (\text{g})$	\rightleftharpoons	$2\text{HI} (\text{g})$
<i>Moles iniciales</i>	0,2	0,2		-
<i>Moles que reaccionan</i>	$0,2\alpha$	$0,2\alpha$		-
<i>Moles que se forman</i>	-			$2 \cdot 0,2\alpha$
<i>Moles en el equilibrio</i>	$0,2(1-\alpha)$	$0,2(1-\alpha)$		$0,4\alpha$

Nº total de moles = $n_T =$ moles de H_2 + moles de I_2 + moles de HI = $0,2(1-\alpha) + 0,2(1-\alpha) + 0,4\alpha = 0,4$ moles.

Ahora hallamos las fracciones molares:

$$x_{\text{H}_2} = \frac{n_{\text{H}_2}}{n_T} = \frac{0,2(1-\alpha)}{0,4} = \frac{1-\alpha}{2} = x_{\text{I}_2}$$

$$x_{\text{HI}} = \frac{n_{\text{HI}}}{n_T} = \frac{0,4\alpha}{0,4} = \alpha$$

Y ahora: $K_p = \frac{p_{\text{HI}}^2}{p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{I}_2}} = \frac{x_{\text{HI}}^2 \cdot P^2}{x_{\text{H}_2} \cdot P \cdot x_{\text{I}_2} \cdot P} = \frac{x_{\text{HI}}^2}{x_{\text{H}_2} \cdot x_{\text{I}_2}} = K_x = \frac{\alpha^2}{\left(\frac{1-\alpha}{2}\right)^2} = 54,4$ que es una ecuación

de segundo que resolvemos $50,4\alpha^2 - 108,8\alpha + 54,4 = 0$, de las dos soluciones sólo tiene sentido $\alpha = 0,79$ (la otra es mayor que la unidad).

b) Si el volumen aumenta disminuyen la concentraciones, pero como no hay variación en el número de moles ($\Delta n = 0$) el equilibrio no puede restaurarse.

Si añadimos un gas inerte, no influye en el equilibrio pues como su nombre indica no reacciona con ninguno de los componentes del equilibrio.



45 Se añade un mol de gas NOCl a un recipiente de 4 litros a 25 °C. El NOCl se descompone y forma NO y Cl₂ gaseosos. A 25 °C, $K_c = 2,0 \cdot 10^{-10}$ M para $2 \text{ NOCl (g)} \rightleftharpoons 2 \text{ NO (g)} + \text{Cl}_2 \text{ (g)}$. ¿Cuáles son las concentraciones de las especies en equilibrio? (el NOCl se descompone poco dado el valor de K_c). Calcula K_p a la misma temperatura. (Murcia, 1993.)

---oo0oo---

$n_0 = 1$ mol de NOCl; $V = 4$ l, $T = 25 + 273 = 298$ K, $K_c = 2,0 \cdot 10^{-10}$ M.

	2NOCl (g)	\rightleftharpoons	2NO (g)	Cl ₂ (g)
Moles iniciales	$n_0 = 1$		-	-
Moles que reaccionan	2x		-	-
Moles que se forman	-		2x	x
Moles en el equilibrio	1- 2x		2x	x

$$K_c = \frac{[\text{NO}]^2 [\text{Cl}_2]}{[\text{NOCl}]^2} \Rightarrow 2,0 \cdot 10^{-10} = \frac{\left(\frac{2x}{4}\right)^2 \left(\frac{x}{4}\right)}{\left(\frac{1-2x}{4}\right)^2}, \text{ si despreciamos } 2x \text{ frente a } 1 \text{ (el NOCl se}$$

descompone poco) y operamos, nos queda $2,0 \cdot 10^{-10} = x^3 \Leftrightarrow x = \sqrt[3]{2,0 \cdot 10^{-10}} = 5,85 \cdot 10^{-4}$ y ahora ya podemos hallar las concentraciones de las especies presentes en el equilibrio:

$$[\text{NO}] = \frac{2x}{V} = \frac{2 \cdot 5,85 \cdot 10^{-4}}{4} = 2,92 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

$$[\text{Cl}_2] = \frac{x}{V} = \frac{5,85 \cdot 10^{-4}}{4} = 1,46 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

$$[\text{NOCl}] = \frac{1-2x}{V} = \frac{1-2 \cdot 5,85 \cdot 10^{-4}}{4} = 0,25 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

calculamos K_p : $K_p = K_c (RT)^{\Delta n} = 2,0 \cdot 10^{-10} \cdot (0,082 \cdot 298) = 4,9 \cdot 10^{-9} \text{ atm.}$



46 En un depósito de 10 l se introducen 0,61 moles de CO₂ y 0,39 moles de H₂, a 1250 °C. Una vez la reacción H₂(g) + CO₂(g) ⇌ CO(g) + H₂O(g) ha alcanzado el equilibrio, se encuentra que hay 0,35 moles de CO₂. Calcula:

- a) la concentración de las especies en el equilibrio y el valor de la constante de equilibrio a dicha temperatura;
- b) la composición de la mezcla al añadir 0,22 moles de H₂, manteniendo constante la temperatura. (UNED, 1993.)

---oo0oo---

V = 10 l

Nº moles iniciales de CO₂ = 0,61.

Nº moles iniciales de H₂ = 0,39.

T = 1250 + 273 = 1523 K

Nº moles en el equilibrio de CO₂ = 0,35.

a)

	H ₂ (g)	CO ₂ (g)	⇌	CO (g)	H ₂ O(g)
<i>Moles iniciales</i>	0,39	0,61		-	-
<i>Moles que reaccionan</i>	x	x		-	-
<i>Moles que se forman</i>	-	-		x	x
<i>Moles en el equilibrio</i>	0,39 - x	0,61-x		x	x

A partir de los moles de CO₂ en equilibrio hallamos x y después las concentraciones del resto de las especies en el equilibrio para hallar K_c:

Nº de moles de CO₂ en el equilibrio = 0,35 = 0,61 - x ⇔ x = 0,61 - 0,35 = 0,26 moles

$$[H_2] = \frac{0,39 - x}{V} = \frac{0,39 - 0,26}{10} = 0,013 \text{ M}$$

$$[CO_2] = \frac{0,35}{10} = 0,035 \text{ M}$$

$$[CO] = [H_2O] = \frac{x}{V} = \frac{0,26}{10} = 0,026 \text{ M}$$

$$K_c = \frac{[CO][H_2O]}{[H_2][CO_2]} = \frac{0,026^2}{0,013 \cdot 0,035} = 1,49$$

b) Al añadir 0,22 moles de H₂ el equilibrio reacciona desplazándose hacia la derecha para contrarrestar este aumento:

	H ₂ (g)	CO ₂ (g)	⇌	CO (g)	H ₂ O(g)
<i>Moles iniciales</i>	0,13 + 0,22	0,35		0,26	0,26
<i>Moles que reaccionan</i>	x	x		-	-
<i>Moles que se forman</i>	-	-		x	x
<i>Moles en el equilibrio</i>	0,35 - x	0,35-x		0,26 + x	0,26 + x

$$K_c = \frac{[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{H}_2][\text{CO}_2]} = \frac{\frac{0,26+x}{V} \cdot \frac{0,26+x}{V}}{\frac{0,35-x}{V} \cdot \frac{0,35-x}{V}} = \frac{(0,26+x)^2}{(0,35-x)^2} = 1,49 \Leftrightarrow \frac{0,26+x}{0,35-x} = \pm\sqrt{1,49} \text{ cuyas soluciones}$$

son $x = 0,075$ y $x = 3,12$ de las que es válida la primera (con la 2ª se desaparecerían más moles de los que hay), luego las concentraciones en el nuevo equilibrio son:

$$[\text{H}_2] = [\text{CO}_2] = \frac{0,35-x}{V} = \frac{0,35-0,075}{10} = 0,0275 \text{ M.}$$

$$[\text{H}_2\text{O}] = [\text{CO}] = \frac{0,26+x}{V} = \frac{0,26+0,075}{10} = 0,0335 \text{ M.}$$



47 Para la reacción: $2 \text{ICl} (\text{s}) \rightleftharpoons \text{I}_2(\text{s}) + \text{Cl}_2(\text{g})$, la constante K_p vale 0,24, a 25 °C cuando la presión se expresa en atmósferas. En un recipiente de dos litros donde se ha hecho el vacío, se introducen 2 moles de $\text{ICl} (\text{s})$.

- a) ¿Cuál será la concentración del $\text{Cl}_2 (\text{g})$ al alcanzar el equilibrio?;
 - b) ¿cuántos gramos de $\text{ICl} (\text{s})$ quedarán en el equilibrio?
- Datos: $m_{\text{I}} = 126,9$; $m_{\text{Cl}} = 35,5$. (Valencia, 1993.)

---oo0oo---

$$K_p = 0,25$$

$$T = (25 + 273) = 298 \text{ K}$$

$$V = 2 \text{ l}$$

Moles iniciales de $\text{ICl} = 2$.

a)

	2ICl (g)	↔	I ₂ (g)	Cl ₂ (g)
Moles iniciales	2		-	-
Moles que reaccionan	2x		-	-
Moles que se forman	-		x	x
Moles en el equilibrio	-		-	x

ya que la única sustancia gaseosa es el Cl_2 .

$$K_p = p_{\text{Cl}_2} = \frac{n_{\text{Cl}_2}}{V} RT = \frac{x}{2} \cdot 0,082 \cdot 298 = 0,25 \Leftrightarrow x = 0,02 \text{ moles de } \text{Cl}_2(\text{g}), \text{ luego la concentración es:}$$

$$[\text{Cl}_2] = \frac{x}{V} = \frac{0,02}{2} = 0,01 \text{ M.}$$

b) $n_{\text{ICl}} = 2 - 2x = 2 - 2 \cdot 0,02 = 1,96$ moles y como:

$$n = \frac{m}{\text{PM}} \Rightarrow m = n \cdot \text{PM} = 1,96 \text{ moles} \cdot 162,4 \frac{\text{gr}}{\text{mol}} = 318,3 \text{ gr de ICl.}$$



48 Justifica la influencia de la temperatura sobre la velocidad de reacción. (Madrid, 1994.)

---oo0oo---

Un aumento de la temperatura produce un aumento general de la energía cinética de las moléculas, lo cual indica un mayor número de choques entre ellas. Pero el efecto más importante es el fuerte incremento de la proporción de moléculas con energías elevadas. Un pequeño aumento de temperatura produce un gran incremento del número de moléculas que tienen la energía de activación necesaria para reaccionar.

De modo aproximado, se puede afirmar que cada vez que se aumenta 10 grados la temperatura, la velocidad de reacción se duplica.

La temperatura es, pues, un factor muy importante. Muchas reacciones que a temperatura ambiente no llegan ni a producirse, se desarrollan con violencia al calentarlas. Por ejemplo, a temperatura ambiente se pueden mantener mezclados hidrógeno y oxígeno. Ahora bien, basta acercar una llama a la mezcla para que se produzca una violenta explosión.

Para muchas reacciones, aunque no para todas, la dependencia de la constante de velocidad, respecto de la temperatura, viene dada por la ecuación de Arrhenius:

$$k = A e^{-E_a / RT}$$

Esta misma ecuación permite calcular la energía de activación, E_a , en función de la constante de velocidad y de la temperatura. Tomando logaritmos en la ecuación de Arrhenius:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

Esta ecuación corresponde a una expresión lineal (del tipo $y = a x + b$). Si se representan gráficamente los valores de $\ln k$ frente a $1/T$, se obtiene una recta cuya pendiente es $-E_a/R$. Esto permite hallar E_a .

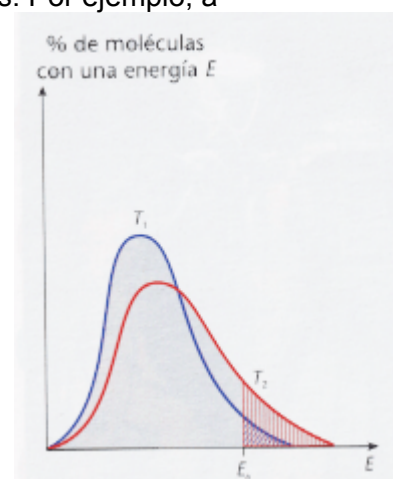
- Las reacciones con E_a pequeñas tienen velocidades que aumentan solo ligeramente con la temperatura.
- Las reacciones con E_a elevadas tienen velocidades que dependen fuertemente de la temperatura.

Si se conoce la constante de velocidad, k , a una determinada temperatura, T , la ecuación de Arrhenius permite conocer la constante de velocidad, k' , a una temperatura distinta, T' . En efecto, a T y a T' será:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

$$\ln k' = \ln A - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T'}$$

Si se resta una de otra y se reordena, resulta la expresión: $\ln \frac{k'}{k} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T'} \right)$



A diferentes temperaturas, la energía media de las moléculas es distinta. Pero también es distinto el modo en que se reparte la energía. A temperaturas altas, el porcentaje de moléculas con energía elevada es mayor que a bajas temperaturas, de modo que es más importante el porcentaje de moléculas que supera la energía de activación. Las superficies rayadas en rojo y en azul representan los porcentajes de moléculas con una energía superior a la de activación.



49 En un recipiente vacío, el $\text{NH}_4\text{HS (s)}$ se descompone según: $\text{NH}_4\text{HS (s)} \rightleftharpoons \text{NH}_3 \text{ (g)} + \text{H}_2\text{S (g)}$. La presión total es de 0,659 atm. Si se añade NH_3 para llevar la presión total del equilibrio a 1,250 atm, ¿cuál será la nueva presión parcial de H_2S ? Considera la temperatura constante. (Murcia, 1993.)

---oo0oo---

La nueva presión parcial de NH_3 será la diferencia entre las presiones totales = $1,250 - 0,659 = 0,591$ atm.

Para hacer este ejercicio aplicando los conceptos de equilibrio nos falta un dato, K_p o n_0 , etc.



50 En un recipiente cerrado se efectúa la reacción exotérmica: $\text{A (g)} + 2 \text{ B (g)} \rightleftharpoons 2 \text{ C (g)}$ en equilibrio a la presión y temperatura normales. ¿Cómo afectará la K_p de equilibrio:

- a) si se eleva la temperatura;
 - b) si se añade otro mol de la sustancia A;
 - c) si se añade un catalizador?
- (La Rioja, 1993.)

---oo0oo---

- a) La constante de equilibrio, sea K_p o K_c , aumenta con al temperatura (ver ejercicio 48).
- b) La constante de equilibrio no se modifica si no cambia la temperatura.
- c) Los catalizadores tampoco modifican la constante de equilibrio, aumenta la velocidad con la reacción ocurre pero no la constante de equilibrio, modifica la cinética pero no la termoquímica.



51 Define el concepto de velocidad de reacción. ¿Cuáles son las unidades de la velocidad de reacción? ¿De qué factores depende? (Madrid, 1994.)

---oo0oo---

$$\text{Velocidad de reacción} = \frac{\text{Variación de concentración}}{\text{tiempo}} = \frac{\text{mol / l}}{\text{s}} = \frac{\text{mol}}{\text{l}\cdot\text{s}}$$

○ **Naturaleza de la reacción. Energía de activación**

Una reacción, básicamente, es un proceso de ruptura y formación de enlaces. Por tanto, su velocidad depende de la facilidad con que se rompa unos y se formen otros. En general:

- Las sustancias covalentes producen reacciones relativamente lentas temperatura ambiente (se deben romper enlaces covalentes).
- Las sustancias iónicas en disolución (donde los enlaces ya están «rotos») suelen reaccionar rápidamente a temperatura ambiente.

Para la energía de reacción ver ejercicio 48.

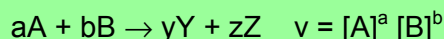
○ Concentración de los reactivos

La velocidad de una reacción química también depende de la concentración de los reactivos. Experimentalmente puede comprobarse que la velocidad se incrementa cuando lo hacen algunas de las concentraciones de las especies reaccionantes.

En la mayoría de las reacciones, la velocidad depende de la concentración de los reactivos. No obstante, hay casos en los que la velocidad de reacción también depende de la concentración de especies que no aparecen en la ecuación estequiométrica de la reacción. La razón es que el mecanismo por el que transcurren estas reacciones, es decir, la forma como los reactivos se transforman en productos, es complejo. Por lo tanto, la investigación de la velocidad de reacción proporciona información de utilidad para conocer el mecanismo de la reacción.

El número de choques entre moléculas, átomos o iones reaccionantes es proporcional a la concentración de cada uno de los reactivos. Esto se recoge en la ley de acción de masas que los noruegos Cato Guiberg (1836-1902) y Peter Waage (1833-1900) enunciaron en 1867.

Según la ley de acción de masas, la velocidad de una reacción es, directamente proporcional a las concentraciones de los reactivos elevadas a los coeficientes estequiométricos:



Tal y como se ha indicado, la ley de acción de masas solo es estrictamente cierta en reacciones elementales, pero puede no cumplirse en reacciones que puedan desglosarse en diferentes etapas elementales. En cualquier caso (excepto en reacciones degeneradas), la velocidad de reacción siempre será proporcional a la concentración de los reactivos.

○ Estado físico y grado de división de los reactivos

El estado físico de los reactivos condiciona la velocidad de la reacción. Muchas reacciones se llevan a cabo preferentemente en estado gaseoso o en disolución ya que las moléculas tienen mayor libertad de movimiento y pueden ponerse más fácilmente en contacto unas con otras. En general, las reacciones químicas en disolución en las que participan iones, por ejemplo, las reacciones de precipitación y las reacciones de neutralización entre ácidos y bases, son mucho más rápidas que las reacciones en las que deben romperse enlaces químicos covalentes. En una reacción heterogénea, la velocidad de reacción depende de la superficie de contacto entre ambas fases y es mayor cuanto mayor es el estado de división.

La ley de acción de masas es aplicable a reacciones homogéneas donde todas las sustancias reaccionantes están en la misma fase: gaseosa o en disolución.

En las reacciones heterogéneas, la reacción se desenvuelve solo en la superficie de contacto entre un sólido y un líquido o un gas. En consecuencia, la velocidad de reacción crece considerablemente si aumenta dicha superficie. Así, las sustancias sólidas o líquidas pulverizadas reaccionan mucho más rápidamente.

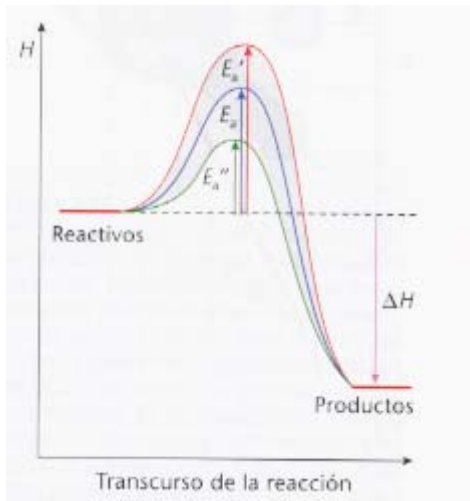
○ Temperatura

Ejercicio nº 48.

○ Catalizadores

Desde hace tiempo se sabe que la velocidad de ciertas reacciones es susceptible de ser alterada mediante la adición de pequeñas cantidades de algunas sustancias conocidas como catalizadores.

En general, se puede afirmar que los catalizadores son sustancias que:



Los catalizadores cambian la energía de activación de una reacción, E_a , y, en consecuencia, su velocidad. Los catalizadores negativos aumentan la energía de activación, E_a' . Los positivos la reducen, E_a'' . Los primeros reducen la velocidad de reacción, los segundos, la aumentan

- Alteran la velocidad de una reacción.
- Actúan en muy pequeñas cantidades.
- No experimentan cambios químicos permanentes, de modo que pueden recuperarse al final de la reacción.
- Alteran el mecanismo de la reacción cambiando el tipo de complejo activado y la energía de activación necesaria para llegar a él.

Según su efecto, pueden catalogarse como:

- Positivos. Aumentan la velocidad de la reacción, reduciendo la energía de activación o aumentando la eficacia de los choques entre moléculas.
- Negativos. Disminuyen la velocidad de la reacción. Actúan aumentando la energía de activación o disminuyendo la eficacia de los choques entre moléculas.

Generalmente, se reserva el nombre de catalizadores para los positivos y se denomina inhibidores a los negativos.



52 A 200 °C y a 1 atm de presión, el pentacloruro de fósforo se disocia un 48,5 % en cloro y tricloruro de fósforo. Calcula el grado de disociación a 200 °C a una presión de 10 atm. Justifica el resultado obtenido. (En las condiciones de trabajo, todos los compuestos están en fase gas.) (Alicante, 1994.)

---oo0oo---

	PCl ₅ (g)	⇌	PCl ₃ (g)	Cl ₂ (g)
Moles iniciales	n_0		-	-
Moles que reaccionan	$n_0\alpha$		-	-
Moles que se forman	-		$n_0\alpha$	$n_0\alpha$
Moles en el equilibrio	$n_0 - n_0\alpha = n_0(1-\alpha)$		$n_0\alpha$	$n_0\alpha$

Siendo α = grado de disociación o fracción de moles disociados = 0,485 a 200°C y P = 1 atm.

Moles totales en el equilibrio = n° moles de de PCl₅ + n° moles de de PCl₃ + n° moles de de Cl₂ = $n_0(1-\alpha) + n_0\alpha + n_0\alpha = n_0 + n_0\alpha = n_0(1+\alpha)$.

Luego las fracciones molares de los componentes gaseosos en el equilibrio son:

$$\left\{ \begin{aligned} x_{\text{PCl}_5} &= \frac{n_{\text{PCl}_5}}{n_T} = \frac{n_0(1-\alpha)}{n_0(1+\alpha)} = \frac{1-\alpha}{1+\alpha} = \frac{1-0,485}{1+0,485} = 0,3468 \\ x_{\text{PCl}_3} &= \frac{n_{\text{PCl}_3}}{n_T} = \frac{n_0\alpha}{n_0(1+\alpha)} = \frac{\alpha}{1+\alpha} = \frac{0,485}{1+0,485} = 0,3266 \text{ y, como sabemos la presión total } P_0 \\ x_{\text{Cl}_2} &= \frac{n_{\text{Cl}_2}}{n_T} = \frac{n_0\alpha}{n_0(1+\alpha)} = \frac{\alpha}{1+\alpha} = \frac{0,485}{1+0,485} = 0,3266 \end{aligned} \right.$$

= 1 atm, podemos hallar la constante de equilibrio, K_p , a esa temperatura y presión:

$$K_p = \frac{p_{\text{PCl}_3} \cdot p_{\text{Cl}_2}}{p_{\text{PCl}_5}} = \frac{(x_{\text{PCl}_3} \cdot P_0) \cdot (x_{\text{Cl}_2} \cdot P_0)}{x_{\text{PCl}_5} \cdot P_0} = \frac{x_{\text{PCl}_3} \cdot x_{\text{Cl}_2}}{x_{\text{PCl}_5}} \cdot P_0 = K_x \cdot P_0 = \frac{(0,3266)^2}{0,3468} \cdot 1 = 0,3076 \text{ atm}$$

Conocida K_p podemos hallar el grado de disociación a una presión total de $P = 10 \text{ atm}$:

$$K_p = \frac{p_{\text{PCl}_3} \cdot p_{\text{Cl}_2}}{p_{\text{PCl}_5}} = \frac{(x_{\text{PCl}_3} \cdot P) \cdot (x_{\text{Cl}_2} \cdot P)}{x_{\text{PCl}_5} \cdot P} = \frac{x_{\text{PCl}_3} \cdot x_{\text{Cl}_2}}{x_{\text{PCl}_5}} \cdot P = \frac{\frac{n_0 \alpha}{n_0(1+\alpha)} \cdot \frac{n_0 \alpha}{n_0(1+\alpha)}}{\frac{n_0(1-\alpha)}{n_0(1+\alpha)}} \cdot 10 = \frac{\alpha \cdot \alpha}{(1+\alpha)(1+\alpha)} \cdot \frac{1+\alpha}{1-\alpha} = 0,3076$$

que, simplificando y dividiendo, queda:

$$\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)(1+\alpha)} \cdot 10 = \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2} \cdot 10 = 0,3076 \Leftrightarrow 10\alpha^2 = 0,3076 - 0,3076\alpha^2 \Leftrightarrow 10,3076\alpha^2 = 0,3076 \Leftrightarrow \alpha = \sqrt{\frac{0,3076}{10,3076}} = 0,173$$

luego ahora se disocia en un 17,3 %.

Sabemos por la ley de Le Chatelier que al aumentar la presión el equilibrio reacciona desplazándose hacia donde hay menor número de moles, hacia la izquierda en este caso, para contrarrestar ese aumento disminuyendo los moles totales en el equilibrio, luego el grado de disociación (fracción de moléculas que se disocian) ha de disminuir para contrarrestar el aumento de presión.



53 El N_2O_4 a $30 \text{ }^\circ\text{C}$ está en equilibrio con NO_2 según: $\text{N}_2\text{O}_4 (\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2 (\text{g})$. Una concentración inicial de $0,01 \text{ mol/l}$ de N_2O_4 está, en el equilibrio, disociada un 33,5%. Calcula el valor de K_c y K_p . Dato: $R = 0,082 \text{ atm l K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. (Almería, 1994.)

---oo0oo---

	$\text{N}_2\text{O}_4 (\text{g})$	\rightleftharpoons	$2\text{NO}_2 (\text{g})$
concentración inicial	0,01		-
concentración de los moles que reaccionan	$0,01\alpha$		-
concentración de los moles que se forman	-		$2 \cdot 0,01\alpha$
concentración de los moles en el equilibrio	$0,01(1-\alpha)$		$0,02\alpha$

Como $\alpha = 0,335$, podemos hallar primero K_c :

$$K_c = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} = \frac{(0,02\alpha)^2}{0,01(1-\alpha)} = \frac{0,04 \cdot \alpha^2}{1-\alpha} = \frac{0,04 \cdot (0,335)^2}{1-0,335} = 0,00675 \frac{\text{mol}}{\text{l}}, \text{ y ahora:}$$

$$K_p = K_c (\text{RT})^{\Delta n} = 0,00675 \cdot (0,082 \cdot (30 + 273))^{2-1} = 0,168 \text{ atm.}$$



54 Indica los factores que afectan al equilibrio de una reacción y aplícalo al equilibrio de la síntesis del amoníaco. (Balears, 1994.)

---oo0oo---

Principio de Le Chatelier

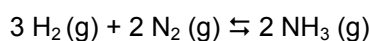
Si se realiza en las condiciones adecuadas, una reacción química avanza en uno u otro sentido hasta llegar a un equilibrio, y, como ya se ha dicho, en este punto las concentraciones de reactivos y productos permanecen inalteradas. Sin embargo, diversos factores pueden afectar a estas concentraciones y, si ocurre esto, la reacción evoluciona hasta llegar a un nuevo equilibrio. Jacobus Henricus Van't Hoff (1852-1911) estudió la influencia de la temperatura sobre el equilibrio y Henry Le Chatelier (1850-1936) estudió los efectos de las variaciones de presión y de concentración. El mismo Le Châtelier recogió las observaciones realizadas en una ley o principio que lleva su nombre (aunque también fue enunciada de modo independiente por el alemán Ferdinand Braun). Esta ley del desplazamiento del equilibrio, afirma que:

Cuando una variación de algún factor afecta a un sistema en equilibrio, el equilibrio se desplaza en el sentido que contrarresta la variación.

○ Efecto de las variaciones de presión

Sólo tienen efecto cuando intervienen gases en la reacción.

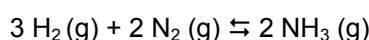
- El aumento de presión desplaza la reacción en el sentido en el que disminuya el número de moles de sustancias gaseosas. (Cuanto menor sea el número de moléculas gaseosas presentes, mejor se contrarresta el aumento de presión.)
- El descenso de presión desplaza el equilibrio en el sentido en el que aumente el número de moles de sustancias gaseosas. (Cuanto mayor sea el número de moléculas gaseosas presentes, mejor se contrarresta la disminución de presión.)



La reacción de producción de amoníaco por reacción directa entre el hidrógeno, H_2 y el nitrógeno, N_2 , muestra que por cada cinco moles gaseosos de reactivos (tres de H_2 y dos de N_2) se producen sólo dos moles gaseosos de productos. Por esta razón, una disminución de presión desplazará el equilibrio hacia la izquierda, mientras que un aumento de presión lo desplazará hacia la derecha (este efecto es precisamente empleado en la fabricación de amoníaco según este método).

○ Efecto de las variaciones de concentración

- El aumento de concentración de una sustancia participante en la reacción desplaza el equilibrio en el sentido que propicia la desaparición de dicha sustancia.
- La disminución de concentración de una sustancia desplaza el equilibrio en el sentido de formación de la sustancia.



Para que se produzca más amoníaco hay que aumentar las concentraciones de los reactivos H_2 y N_2

○ Efecto de las variaciones de temperatura

- El aumento de temperatura desplaza el equilibrio en el sentido en el que la reacción absorbe calor.
- El descenso de temperatura desplaza el equilibrio en el sentido en el que la reacción desprende calor.

El equilibrio del amoníaco es exotérmico, luego un aumento de la temperatura desplaza el equilibrio hacia

los reactivos y disminuye el rendimiento, se usan catalizadores que permiten trabajar a temperaturas bajas, que contrarrestan la disminución de la velocidad de la reacción (que siempre aumenta con la temperatura).



55 En un matraz cerrado de 5 l de capacidad y a 1 atm, se calienta dióxido de nitrógeno a 327 °C, disociándose según: $2 \text{NO}_2 \rightleftharpoons 2 \text{NO} + \text{O}_2$. Una vez alcanzado el equilibrio, se enfría el matraz (con lo que se paraliza la reacción) y se encuentra que contiene 3,45 g de NO_2 , 0,60 g de NO y 0,30 g de O_2 . Calcula las constantes de equilibrio K_p y K_c de la reacción de disociación del NO_2 a dicha temperatura. Datos: $R = 0,082 \text{ atm l K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$; $m_N = 14$; $m_O = 16$. (Cádiz, 1994.)

---oo0oo---

Volumen de la reacción = $V = 5 \text{ l}$.
 Presión total = $P = 1 \text{ atm}$.
 Temperatura = $T = 327^\circ \text{C} + 273 = 600 \text{ K}$.
 Masa de NO_2 en el equilibrio = $m_{\text{NO}_2} = 3,45 \text{ g}$.
 Masa de NO en el equilibrio = $m_{\text{NO}} = 0,60 \text{ g}$.
 Masa de O_2 en el equilibrio = $m_{\text{O}_2} = 0,30 \text{ g}$.

Primero calculamos los moles de cada componente en el equilibrio y después su concentración molar:

$$\left\{ \begin{array}{l} n_{\text{NO}_2} = \frac{m_{\text{NO}_2}}{M_{\text{NO}_2}} = \frac{3,45 \text{ g}}{(14 + 2 \cdot 16) \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0,075 \text{ moles de NO}_2 \\ n_{\text{NO}} = \frac{m_{\text{NO}}}{M_{\text{NO}}} = \frac{0,6 \text{ g}}{(14 + 16) \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0,02 \text{ moles de NO} \\ n_{\text{O}_2} = \frac{m_{\text{O}_2}}{M_{\text{O}_2}} = \frac{0,03 \text{ g}}{2 \cdot 16 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0,0094 \text{ moles de O}_2 \end{array} \right. \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} [\text{NO}_2] = \frac{n_{\text{NO}_2}}{V} = \frac{0,075 \text{ moles}}{5 \text{ l}} = 0,015 \frac{\text{mol}}{\text{l}} \\ [\text{NO}] = \frac{n_{\text{NO}}}{V} = \frac{0,02 \text{ moles}}{5 \text{ l}} = 0,004 \frac{\text{mol}}{\text{l}} \\ [\text{O}_2] = \frac{n_{\text{O}_2}}{V} = \frac{0,0094 \text{ moles}}{5 \text{ l}} = 0,00188 \frac{\text{mol}}{\text{l}} \end{array} \right.$$

Ahora podemos hallar: $K_C = \frac{[\text{NO}]^2 [\text{O}_2]}{[\text{NO}_2]^2} = \frac{0,004^2 \cdot 0,00188}{0,015^2} = 0,000134 \text{ Mol/l}$

Y, por último $K_p = K_C \cdot (RT)^{\Delta n} = 0,000134 \cdot (0,082 \cdot 600)^{3-2} = 0,0066 \text{ atm}$.



56 Dado el equilibrio: $2 \text{CO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2 \text{CO}_2$; $\Delta H^\circ = -135 \text{ kcal}$, indica cómo influye sobre él :

- a) un aumento de temperatura;
 - b) una disminución de la presión;
 - c) un aumento de $[\text{O}_2]$.
- (Cádiz, 1994.)

---oo0oo---

- a) Como la reacción es exotérmica (incremento de entalpía negativo), si la temperatura aumenta el equilibrio reacciona a ese aumento (según la ley de Le Chatelier) desplazándose hacia la izquierda (hacia los reactivos), captando calor para contrarrestar el aumento.
- b) Si disminuimos la presión, el equilibrio reacciona a esa variación intentando oponerse a la disminución (según la ley de Le Chatelier) aumentando el número de moles, desplazándose hacia la izquierda que hay mayor nº de moles.
- c) Si aumentamos la concentración de O₂, el equilibrio reacciona intentando mantenerse, es decir disminuyendo el número de moles con lo que se desplaza hacia la derecha.



57 En un matraz de 250 cm³, a 27 °C, se introducen 213 mg de fosgeno. En el equilibrio, la presión es de 230 mmHg. Calcula:

- a) el grado de disociación del fosgeno;
 b) la presión parcial de cada componente de la mezcla;
 c) el valor de K_p y K_c.

Datos: COCl₂ (g) ⇌ CO (g) + Cl₂ (g); M_C = 12; m_O = 16; m_{Cl} = 35,5. (Cantabria, 1994.)

---oo0oo---

Volumen = V = 250 cm³ = 0,250 l.

Temperatura = T = 27°C + 273 = 300 K.

Masa inicial de fosgeno = m₀(COCl₂) = 213 mg = 0,213 g.

Presión total = P = 230 mmHg = 230 mmHg · $\frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mmHg}}$ = 0,3026 atm .

Los moles iniciales de fosgeno son : $n_0 = \frac{m_0(\text{COCl}_2)}{M_{\text{COCl}_2}} = \frac{0,213 \text{ g}}{(12 + 16 + 2 \cdot 35,5) \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0,00215 \text{ moles}$

La ecuación del equilibrio:

	COCl ₂ (g)	⇌	CO (g)	Cl ₂ (g)
<i>Moles iniciales</i>	n ₀		-	-
<i>Moles que reaccionan</i>	n ₀ α		-	-
<i>Moles que se forman</i>	-		n ₀ α	n ₀ α
<i>Moles en el equilibrio</i>	n ₀ - n ₀ α = n ₀ (1-α)		n ₀ α	n ₀ α

a) Número total de moles en el equilibrio = n_T = n₀(1 - α) + n₀α + n₀α = n₀ - n₀α + n₀α + n₀α = n₀ + n₀α = n₀(1 + α).

Si aplicamos la ley de los gases perfectos a es número total de moles:

$$PV = n_T RT \Leftrightarrow n_T = \frac{PV}{RT} \Leftrightarrow n_0(1 + \alpha) = \frac{PV}{RT} \Leftrightarrow 1 + \alpha = \frac{PV}{n_0 RT} \Leftrightarrow \alpha = \frac{PV}{n_0 RT} - 1 = \frac{0,3026 \cdot 0,250}{0,00215 \cdot 0,082 \cdot 300} - 1 = 0,43$$

, luego el grado de disociación del fosgeno es del 43 %.

b) Para hallar las presiones parciales usamos la ley de Dalton:

$$\begin{cases} p_{\text{COCl}_2} = x_{\text{COCl}_2} \cdot P = \frac{n_{\text{COCl}_2}}{n_T} \cdot P = \frac{n_0(1-\alpha)}{n_0(1+\alpha)} \cdot P = \frac{1-\alpha}{1+\alpha} \cdot P = \frac{1-0,43}{1+0,43} \cdot 0,3026 = 0,121 \text{ atm} \\ p_{\text{CO}} = p_{\text{Cl}_2} = x_{\text{CO}} \cdot P = \frac{n_{\text{CO}}}{n_T} \cdot P = \frac{n_0\alpha}{n_0(1+\alpha)} \cdot P = \frac{\alpha}{1+\alpha} \cdot P = \frac{0,43}{1+0,43} \cdot 0,3026 = 0,091 \text{ atm} \end{cases}$$

Comprobamos que la suma de las presiones parciales es la presión total (aproximadamente, por los redondeos):

$$p_{\text{COCl}_2} + p_{\text{CO}} + p_{\text{Cl}_2} = 0,121 + 0,091 + 0,091 = 0,303 \text{ atm} \approx P$$

$$c) K_p = \frac{p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{Cl}_2}}{p_{\text{COCl}_2}} = \frac{0,091^2}{0,121} = 0,0684 \text{ atm.}$$

$$K_C = K_p (RT)^{-\Delta n} = 0,0684 \cdot (0,082 \cdot 300)^{-(2-1)} = 2,78 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l.}$$



58 En un cilindro metálico cerrado de volumen V se produce el siguiente proceso químico en equilibrio: $2A(g) + B(s) \rightleftharpoons 2C(s) + 2D(g)$, $\Delta H^\circ < 0$. ¿Cómo se desplazará el equilibrio si:

- a) se duplica la presión;
 - b) se reduce a la mitad la concentración de B y C;
 - c) crece la temperatura?
- (Cantabria, 1994.)

---oo0oo---

a) Como no hay variación en el número de moles de sustancias gaseosas que intervienen en el equilibrio (2 de A y 2 de D) las variaciones de presión no afectan al equilibrio.

b) Como B y C son sustancias en estado sólido, sus variaciones de concentración tampoco afectan al punto de equilibrio en el que sólo intervienen los gases.

c) Como la reacción es exotérmica (incremento de entalpía negativo), si la temperatura aumenta el equilibrio reacciona a ese aumento (según la ley de Le Chatelier) desplazándose hacia la izquierda (hacia los reactivos), captando calor para contrarrestar el aumento.



59 La constante de velocidad de una reacción se expresa según: $k = A e^{-E_a/RT}$ Indica y razona:

- a) unidades y significado de cada término;
 - b) ¿qué término se modifica por un catalizador?
- La reacción transcurre mediante etapas elementales cuyas energías de activación son: $E_{a1} = 93$; $E_{a2} = 148$; $E_{a3} = 73$;
- c) ¿cuál será la etapa más lenta?
 - d) ¿qué influencia ejercerá la temperatura?
- (Cantabria, 1994.)

---oo0oo---

a) A es una constante denominada **factor de frecuencia**, que está directamente relacionada con el número de choques entre las partículas reaccionantes, como constante tendrá la unidades de k.

R es la constante de los gases ideales, unidades las de $\frac{PV}{nT}$, T es la temperatura absoluta grados Kelvin). Supuesto $n = 1$, el producto RT tiene unidades de energía (Julios en el SI).

E_a es la energía de activación, que tendrá unidades de energía.

b) Un catalizador modifica la energía de activación necesaria para que de lugar a reacción, si es positivo la disminuye y al contrario si es negativo (ver recuadro del apartado de catalizadores del ejercicio nº 51).

c) La más lenta será la que tenga mayor energía de activación, es decir la segunda $E_a = 148$.

d) Un aumento de temperatura siempre aumenta la velocidad de la reacción ya que la constante de velocidad k aumenta con T .



60 Para: $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$, la K_p a $270^\circ C$ vale 2. Calcula la presión de los gases en el equilibrio que se alcanza cuando se han hecho reaccionar 0,1 moles de PCl_3 con 0,2 moles de Cl_2 en un tanque de 20 l a $27^\circ C$. (Castellón, 1994.)

---oo0oo---

$$T = 27^\circ C + 273 = 300 K$$

$$K_p = 2 \text{ atm.}$$

$$V = 20 \text{ l.}$$

$$\text{Moles iniciales de } PCl_3 = n_0(PCl_3) = 0,1 \text{ moles.}$$

$$\text{Moles iniciales de } Cl_2 = n_0(Cl_2) = 0,2 \text{ moles.}$$

$$K_C = K_p (RT)^{-\Delta n} = 2 \cdot (0,082 \cdot 300)^{-(2-1)} = 0,0813 \text{ mol/l}$$

	$PCl_5(g)$	\rightleftharpoons	$PCl_3(g)$	$Cl_2(g)$
Moles iniciales	-		0,1	0,2
Moles que reaccionan	-		x	x
Moles que se forman	x		-	-
Moles en el equilibrio	x		0,1-x	0,2-x

Si consideramos el equilibrio(en sentido izquierda/derecha):

$$K_C = \frac{[PCl_3][Cl_2]}{[PCl_5]} = \frac{\frac{n_{PCl_3}}{V} \cdot \frac{n_{Cl_2}}{V}}{\frac{n_{PCl_5}}{V}} = \frac{n_{PCl_3} \cdot n_{Cl_2} \cdot 1}{n_{PCl_5} \cdot V} \Leftrightarrow 0,0813 = \frac{(0,1-x)(0,2-x) \cdot 1}{x \cdot 20}$$

que, operando, da una ecuación de segundo grado en x , $x^2 - 1,93x + 0,02 = 0$, que resuelta da $x = 1,92$ moles y $x = 0,01$ moles, de las soluciones solo es valida la segunda (la primera significaría que reaccionan más moles de PCl_3 de los que hay), luego las presiones parciales son:

$$\begin{cases} p_{\text{PCl}_5} = \frac{n_{\text{PCl}_5} \cdot RT}{V} = \frac{x}{V} RT = \frac{0,01}{20} \cdot 0,082 \cdot 300 = 0,0123 \text{ atm} \\ p_{\text{PCl}_3} = \frac{n_{\text{PCl}_3} \cdot RT}{V} = \frac{0,1-x}{V} RT = \frac{0,1-0,01}{20} \cdot 0,082 \cdot 300 = 0,111 \text{ atm} \\ p_{\text{Cl}_2} = \frac{n_{\text{Cl}_2} \cdot RT}{V} = \frac{0,2-x}{V} RT = \frac{0,2-0,01}{20} \cdot 0,082 \cdot 300 = 0,234 \text{ atm} \end{cases}$$



61 Un recipiente de 306 ml contiene a 35 °C una mezcla en equilibrio de 0,384 g de NO₂ y 1,653 g de N₂O₄. Determina:

a) la presión en el recipiente y la densidad de la mezcla;

b) el valor de K_p y K_c para: N₂O₄ (g) ⇌ 2 NO₂ (g).

Datos: m_N = 14; m_O = 16; R = 0,082 atm l K⁻¹ mol⁻¹. (Castilla-La Mancha, 1994.)

---oo0oo---

V = 306 ml = 0,306 l.

T = 35°C + 273 = 308 K.

Masa en equilibrio de NO₂ = m_{NO₂} = 0,384 g.

Masa en equilibrio de N₂O₄ = m_{N₂O₄} = 1,653 g.

a) Hallamos primero el número de moles de las especies presentes en el equilibrio:

$$\begin{cases} n_{\text{NO}_2} = \frac{m_{\text{NO}_2}}{M_{\text{NO}_2}} = \frac{0,384 \text{ g}}{(14 + 2 \cdot 16) \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0,00835 \text{ moles} \\ n_{\text{N}_2\text{O}_4} = \frac{m_{\text{N}_2\text{O}_4}}{M_{\text{N}_2\text{O}_4}} = \frac{1,653 \text{ g}}{(2 \cdot 14 + 4 \cdot 16) \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0,018 \text{ moles} \end{cases}$$

luego el número total de moles presentes en el

equilibrio son n_T = 0,00835 + 0,018 = 0,02535 moles.

Aplicando la ley de los gases perfectos podemos despejar la presión total:

$$P_T V = n_T RT \Leftrightarrow P_T = \frac{n_T RT}{V} = \frac{0,02535}{0,306} \cdot 0,082 \cdot 308 = 21,55 \text{ atm.}$$

La densidad la hallamos directamente por la fórmula:

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{m_{\text{NO}_2} + m_{\text{N}_2\text{O}_4}}{V} = \frac{0,384 + 1,653}{0,306} = 6,66 \frac{\text{g}}{\text{l}}$$

b) La ecuación del equilibrio es: N₂O₄ (g) ⇌ 2NO₂(g)

$$K_C = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} = \frac{\left(\frac{0,00835}{V}\right)^2}{\frac{0,018}{V}} = \frac{0,00835^2}{0,018} \cdot \frac{1}{0,306} = 0,01235 \text{ mol/l}$$

Y, por último K_p = K_c · (RT)^{Δn} = 0,01235 · (0,082 · 308)²⁻¹ = 0,312 atm.



62 Define velocidad de reacción y los factores que influyen en ella. ¿Qué es la energía de activación? (Córdoba, 1994.)

---oo0oo---

La primera parte es el ejercicio nº 51.

La energía de activación es la mínima energía necesaria para que los choques entre sustancias den lugar a reacción.



63 ¿Qué peso de H₂ debe añadirse a 2 moles de I₂ para que reaccione el 80 % del yodo para dar HI a 448 °C? Dato: K_c = 50. (Córdoba, 1994.)

---oo0oo---

Moles iniciales de yodo = 2 moles.
 Grado de disociación = 80 %, α = 0,80.
 K_c = 50
 T = 448°C + 273 = 721 K.

	H ₂ (g)	I ₂ (g)	↔	2HI(g)
Moles iniciales	n	2		-
Moles que reaccionan	2α	2α		-
Moles que se forman	-	-		2·(2α)
Moles en el equilibrio	n - 2α	2 - 2α		4α

$$K_C = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} = \frac{\left(\frac{n_{HI}}{V}\right)^2}{\frac{n_{H_2}}{V} \cdot \frac{n_{I_2}}{V}} = \frac{n_{HI}^2}{n_{H_2} \cdot n_{I_2}} \xrightarrow{\text{sustituyendo}} 50 = \frac{(4\alpha)^2}{(n - 2\alpha)(2 - 2\alpha)} = \frac{(4 \cdot 0,8)^2}{(n - 2 \cdot 0,8)(2 - 1,6)}, \quad \text{si}$$

despejamos n = 2,112 moles de H₂ que se corresponde con una masa:

$$m_{H_2} = n_{H_2} \cdot M_{H_2} = 2,112 \text{ moles} \cdot 2 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 4,224 \text{ g de H}_2.$$



64 En un recipiente de 5 l se introduce 1 mol de SO₂ y 1 mol de O₂ , a 727 °C, con lo que tiene lugar: 2 SO₂ (g) + O₂ (g) ⇌ 2 SO₃ (g). En el equilibrio, se encuentra que hay 0,150 moles de SO₂ . Calcula:

- a) los gramos de SO₃ formados;
- b) K_c;
- c) K_p.

Datos: m_s = 32; m_O = 16. (Jaén, 1994.)

---oo0oo---

V = 5 l.
 Moles iniciales de SO₂ = moles iniciales de O₂ = 1 mol.

$$T = 727^{\circ}\text{C} + 273 = 1\ 000\ \text{K}.$$

Moles de SO_2 en el equilibrio = 0,150 moles

	$2\text{SO}_2(\text{g})$	$\text{O}_2(\text{g})$	\rightleftharpoons	$2\text{SO}_3(\text{g})$
Moles iniciales	1	1		-
Moles que reaccionan	2x	x		-
Moles que se forman	-	-		2x
Moles en el equilibrio	$1 - 2x$	$1 - x$		2x

a) Los moles de SO_2 en equilibrio son $1 - 2x = 0,150$; luego $x = \frac{1 - 0,150}{2} = 0,425$ moles y, por tanto, los moles de SO_3 en el equilibrio son $2x = 2 \cdot 0,425 = 0,850$ moles.

La masa de SO_3 en el equilibrio es $= n \cdot M = 0,850 \text{ moles} \cdot 80 \text{ g/mol} = 68 \text{ g de } \text{SO}_3$.

$$\text{b) } K_C = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2 \cdot [\text{O}_2]} = \frac{\left(\frac{0,850}{5}\right)^2}{\left(\frac{1 - 0,850}{5}\right)^2 \cdot \left(\frac{1 - 0,425}{5}\right)} = 279,23 \frac{\text{l}}{\text{mol}}$$

$$\text{c) } K_p = K_C \cdot (RT)^{\Delta n} = 279,23 \cdot (0,082 \cdot 1\ 000)^{2-3} = 3,41 \text{ atm}^{-1}.$$



65 A 817°C , el dióxido de carbono (g) reacciona con carbono (s) en exceso, mediante un proceso exotérmico, formando monóxido de carbono en equilibrio. En estas condiciones existe un 80% en volumen de monóxido de carbono y una presión total en el recipiente de 3,125 atm.

a) Calcula K_p ;

b) explica tres procedimientos para que el equilibrio se desplace hacia la formación de monóxido de carbono. (Extremadura, 1994.)

---oo0oo---

$$T = 817^{\circ}\text{C} + 273 = 1\ 090\ \text{K}.$$

$$V_{\text{CO}} = 0,8 V_T.$$

$$P = 3,125 \text{ atm}.$$

$$\text{a) } x_{\text{CO}} = \frac{n_{\text{CO}}}{n_T} = \frac{V_{\text{CO}}}{V_T} = 0,8 \Rightarrow x_{\text{CO}_2} = 1 - x_{\text{CO}} = 1 - 0,8 = 0,2$$

La ecuación del equilibrio es $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{C}(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(\text{g})$

$$\text{Luego } K_p = \frac{p_{\text{CO}}^2}{p_{\text{CO}_2} \cdot p_{\text{CO}_2}} = \frac{(x_{\text{CO}} \cdot P)^2}{x_{\text{CO}_2} \cdot P} = \frac{x_{\text{CO}}^2}{x_{\text{CO}_2}} \cdot P = \frac{0,8^2}{0,2} \cdot 3,125 = 10 \text{ atm}.$$

b) Para que el equilibrio se desplace hacia la derecha podemos hacer:

- 1) Aumentar la concentración de los reactivos (CO_2), el equilibrio reacciona intentado disminuirla haciendo reaccionar CO_2 con C para dar más CO (ley de Le Chatelier).
- 2) Disminuir la presión total, que hace desplazarse al equilibrio hacia donde hay mayor número de moles gaseosos por disminuir la presión.

3) Disminuir [CO] que fuerza al equilibrio a contrarrestar dicha disminución produciendo más CO y desplazándose hacia la derecha.



66 A 1000 °C, $K_p = 1,65$ para la reacción $\text{CO}_2 (\text{g}) + \text{C} (\text{s}) \rightleftharpoons 2 \text{CO} (\text{g})$. Si en el equilibrio, a esa temperatura, la presión total es de 5 atm, calcula el tanto por ciento de dióxido de carbono que ha reaccionado. (Granada, 1994.)



$T = 1000^\circ\text{C} + 273 = 1273 \text{ K}$.

$K_p = 1,65$

$P = 5 \text{ atm}$

	CO ₂ (g)	C(s)	↔	2CO(g)
Moles iniciales	n ₀			-
Moles que reaccionan	n ₀ α			-
Moles que se forman	-			2n ₀ α
Moles en el equilibrio	n ₀ (1 - α)			2n ₀ α

Número total de moles en el equilibrio = $n_T = n_{\text{CO}_2} + n_{\text{CO}} = n_0(1 - \alpha) + 2n_0\alpha = n_0(1 + \alpha)$

Fracciones molares: $\begin{cases} x_{\text{CO}_2} = \frac{n_{\text{CO}_2}}{n_T} = \frac{n_0(1-\alpha)}{n_0(1+\alpha)} = \frac{1-\alpha}{1+\alpha} \\ x_{\text{CO}} = \frac{n_{\text{CO}}}{n_T} = \frac{2n_0\alpha}{n_0(1+\alpha)} = \frac{2\alpha}{1+\alpha} \end{cases}$ que sustituimos en la K_p :

$$K_p = 1,65 = \frac{p_{\text{CO}}^2}{p_{\text{CO}_2}} = \frac{(x_{\text{CO}} \cdot P)^2}{x_{\text{CO}_2} \cdot P} = \frac{x_{\text{CO}}^2}{x_{\text{CO}_2}} \cdot P = \frac{\left(\frac{2\alpha}{1+\alpha}\right)^2}{\frac{1-\alpha}{1+\alpha}} \cdot 5 = \frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2} \cdot 5 \Leftrightarrow 1,65 - 1,65\alpha^2 = 20\alpha^2 \Leftrightarrow 21,65\alpha^2 = 1,65$$

ecuación de 2º grado que resolvemos: $\alpha = \sqrt{\frac{1,65}{21,65}} = 0,28$ un 28 % de CO₂ ha reaccionado.



67 En un recipiente de 310 cm³ hay una mezcla en equilibrio a 35 °C que contiene 0,385 g de NO₂ y 1,660 g de N₂O₄.

- a) Calcula a 35 °C, K_p y K_c de la reacción de disociación del N₂O₄ ;
- b) a 150 °C, $K_c = 3,20$, ¿cuál debe ser el volumen del recipiente para que estén en equilibrio un mol de N₂O₄ y dos moles de NO₂ ?;
- c) ¿cómo respondería el sistema a un aumento de presión? ¿Podrías explicar el efecto de un aumento de temperatura sobre el equilibrio? ¿Podrías deducir si la reacción es exotérmica o endotérmica?

Datos: $m_N = 14$; $m_O = 16$. (Las Palmas, 1994.)



$$V = 310 \text{ cm}^3 = 0,310 \text{ l.}$$

$$T = 35^\circ + 273 = 308 \text{ K.}$$

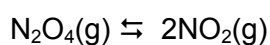
$$\text{Masa de NO}_2 \text{ en el equilibrio} = m_{\text{NO}_2} = 0,385 \text{ g}$$

$$\text{Masa de N}_2\text{O}_4 \text{ en el equilibrio} = m_{\text{N}_2\text{O}_4} = 1,660 \text{ g}$$

a) Calculamos los moles de cada sustancia en el equilibrio:

$$\begin{cases} n_{\text{NO}_2} = \frac{m_{\text{NO}_2}}{M_{\text{NO}_2}} = \frac{0,385}{14 + 32} = 0,00837 \text{ moles} \\ n_{\text{N}_2\text{O}_4} = \frac{m_{\text{N}_2\text{O}_4}}{M_{\text{N}_2\text{O}_4}} = \frac{1,660}{2 \cdot 14 + 4 \cdot 16} = 0,018 \text{ moles} \end{cases}$$

y ahora las constantes de equilibrio:



$$K_C = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} = \frac{\left(\frac{0,00837}{0,310}\right)^2}{\frac{0,018}{0,310}} = 0,0126 \frac{\text{mol}}{\text{l}} ; K_p = K_C (\text{RT})^{\Delta n} = 0,0126(0,082 \cdot 308)^{2-1} = 0,317 \text{ atm}$$

b) $T = 150^\circ\text{C} + 273 = 423 \text{ K.}$

$$K_C = 3,20$$

$$\text{Moles de N}_2\text{O}_4 \text{ en el equilibrio} = n_{\text{N}_2\text{O}_4} = 1$$

$$\text{Moles de NO}_2 \text{ en el equilibrio} = n_{\text{NO}_2} = 2$$

$$K_C = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} \Rightarrow 3,20 = \frac{\left(\frac{1}{V}\right)^2}{\frac{2}{V}} = \frac{1}{2V} \Leftrightarrow V = \frac{3,20}{2} = 1,60 \text{ l.}$$

c) Si aumentamos la presión la reacción se desplaza hacia donde hay menor número de moles, la izquierda para, según Le Chatelier, contrarrestar el aumento.

Si la T aumenta la velocidad con que tiende al equilibrio (aumenta la constante de velocidad) pero nada podemos decir (con estos datos) sobre su influencia en el equilibrio pues no sabemos si es endotérmica o exotérmica.

Con los datos del ejercicio nada podemos decir sobre la termoquímica, podríamos buscar datos sobre los enlaces formados y los rotos y calcular su variación entálpica, pero para eso buscamos directamente dicha variación, el caso es que con los datos del ejercicio no podemos saber si es endotérmica o exotérmica.

