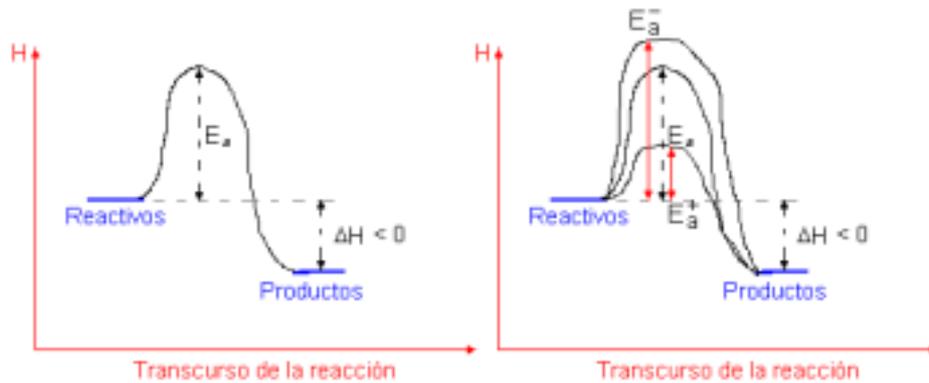


68

- a) Dibuja un diagrama energético para la evolución de una reacción exotérmica. Muestra en él las energías de activación del proceso directo y del inverso. Muestra también cómo influiría la presencia de un catalizador y cómo calcular el cambio energético neto en la reacción.
- b) Para la reacción hipotética:  $A + B \rightleftharpoons C + D$ , en condiciones también hipotéticas, la energía de activación es 32 kJ/mol. Para la reacción inversa, la energía de activación es 58 kJ/mol. Razona si es exotérmica o endotérmica. (Murcia, 1994.)

a)



Si el catalizador es positivo (aumenta la velocidad de reacción) la  $E_a$  disminuye y al contrario si es negativo.

En el dibujo puede apreciarse como la variación entálpica (negativa en el proceso directo) es la diferencia de energía entre los reactivos y los productos.

- b) Como la energía de activación es mayor en el proceso inverso, los productos están a un nivel energético inferior que los reactivos y el proceso es exotérmico.



69 A temperaturas elevadas, se produce la reacción:  $C(s) + CO_2(g) \rightleftharpoons 2CO(g)$ .

- a) En el equilibrio a 1000 K, la presión total del sistema es 4,70 atm. Si  $K_p = 1,72$  atm, ¿cuáles serían las presiones parciales de CO y  $CO_2$  ?
- b) Si partimos de 1 mol de C y 1 mol de  $CO_2$  en un recipiente de 1 l a 1000 K, ¿cuánto valdrán las presiones parciales en el equilibrio?
- c) ¿Y si, en las condiciones del apartado anterior, partimos de 0,1 mol de C y 1 mol de  $CO_2$  ? (Murcia, 1994.)

---oo0oo---

$T = 1000K$ .  
 $P = 4,7$  atm.  
 $K_p = 1,72$  atm.

- a) Como la presión total es la suma de las presiones parciales  $P = p_{CO} + p_{CO_2} \Rightarrow p_{CO_2} = P - p_{CO} = 4,7 - p_{CO}$ , que sustituimos en la constante de equilibrio y tenemos una incógnita que despejamos:

$K_p = \frac{p_{CO}^2}{p_{CO_2}} \Rightarrow 1,72 = \frac{p_{CO}^2}{4,7 - p_{CO}} \Leftrightarrow p_{CO}^2 + 1,72p_{CO} - 8,084 = 0 \Rightarrow p_{CO} = 2,11 \text{ atm}$  (la solución negativa o es válida), por tanto  $p_{CO_2} = P - p_{CO} = 4,7 - 2,11 = 1,89 \text{ atm}$ .

b)

	CO <sub>2</sub> (g)	C(s)	↔	2CO(g)
Moles iniciales	1	1		-
Moles que reaccionan	x			-
Moles que se forman	-			2x
Moles en el equilibrio	1 - x			2x

El número total de moles es  $n_T = 1 - x + 2x = 1 + x$

Fracciones molares:  $\begin{cases} x_{CO_2} = \frac{n_{CO_2}}{n_T} = \frac{1-x}{1+x} \\ x_{CO} = \frac{n_{CO}}{n_T} = \frac{2x}{1+x} \end{cases}$  que, junto con  $P = \frac{n_T RT}{V} = \frac{(1+x)RT}{V}$ , sustituimos en la

$K_p$ :

$$K_p = \frac{p_{CO}^2}{p_{CO_2}} = \frac{(x_{CO} P)^2}{x_{CO_2} P} = \frac{x_{CO}^2}{x_{CO_2}} P = \frac{\left(\frac{2x}{1+x}\right)^2}{\frac{1-x}{1+x}} \cdot \frac{(1+x)RT}{V} = \frac{4x^2}{1-x} \cdot \frac{RT}{V} \Leftrightarrow 1,72 = \frac{4x^2}{1-x} \cdot \frac{0,082 \cdot 1000}{1}$$

ecuación de 2º grado  $328x^2 + 1,72x - 1,72 = 0 \Leftrightarrow x = \frac{-1,72 \pm \sqrt{1,72^2 + 4 \cdot 1,72 \cdot 328}}{2 \cdot 328} = \begin{cases} 0,06984 \\ \text{Negativa} \end{cases}$

luego la presión total es:  $P = \frac{1+x}{V} RT = \frac{1+0,06984}{1} \cdot 0,082 \cdot 1000 = 87,73 \text{ atm}$ .

$$\begin{cases} p_{CO} = x_{CO} \cdot P = \frac{2x}{1+x} \cdot P = \frac{2 \cdot 0,06984}{1+0,06984} \cdot 87,73 = 11,454 \text{ atm.} \\ p_{CO_2} = x_{CO_2} \cdot P = \frac{1-x}{1+x} \cdot P = \frac{1-0,06984}{1+0,06984} \cdot 87,73 = 76,276 \text{ atm.} \end{cases}$$

c) Como el C es sólido su concentración no varía se engloba en la constante de equilibrio de manera que ahora, los componentes gaseosos permanecen igual en el equilibrio.

En cualquier caso podemos hallar la nueva  $k_p = K_p [C(s)]$  y podrías calcularse las presiones en el equilibrio.



70 En un recipiente de 100 l de volumen se introducen 0,4 moles de SO<sub>2</sub> y 2 moles de SO<sub>3</sub>. Se cierra el recipiente, se calienta a 900 K y se deja que llegue al equilibrio:  $2 SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2 SO_3$  y encontrando 0,162 moles de O<sub>2</sub>. Calcula en el equilibrio los moles de cada componente, K<sub>c</sub> y la presión total. Dato: R = 0,082 atm l K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>. (Navarra, 1994.)



$V = 100 \text{ l.}$

$T = 900 \text{ K.}$

Moles iniciales de  $\text{SO}_2 = 0,4$  moles.

Moles iniciales de  $\text{SO}_3 = 2$  moles.

Moles de  $\text{O}_2$  en el equilibrio =  $0,162$  moles.

	$2\text{SO}_2(\text{g})$	$\text{O}_2(\text{g})$	$\rightleftharpoons$	$2\text{SO}_3(\text{g})$
Moles iniciales	1	-		2
Moles que reaccionan	x			2x
Moles que se forman	2x	x		-
Moles en el equilibrio	$0,4 + 2x$	x		$2 - 2x$

Ya que el sistema evoluciona hacia la izquierda para alcanzar el equilibrio, inicialmente hay cero moles de  $\text{O}_2$  y en el equilibrio  $0,126$  moles.

Como los moles de  $\text{O}_2$  en el equilibrio son  $x = 0,126$ , del resto de especies habrá:

$0,4 + 2x = 0,4 + 2 \cdot 0,126 = 0,724$  moles de  $\text{SO}_2$ .

$2 - 2x = 2 - 2 \cdot 0,126 = 1,676$  moles de  $\text{SO}_3$ .

Las concentraciones en el equilibrio:

$$\left\{ \begin{array}{l} [\text{SO}_3] = \frac{1,676 \text{ moles}}{100 \text{ l}} = 0,01676 \frac{\text{mol}}{\text{l}} \\ [\text{SO}_2] = \frac{0,724 \text{ moles}}{100 \text{ l}} = 0,00724 \frac{\text{mol}}{\text{l}} \\ [\text{O}_2] = \frac{0,162 \text{ moles}}{100 \text{ l}} = 0,00162 \frac{\text{mol}}{\text{l}} \end{array} \right.$$

La presión total:

$$P = p_{\text{SO}_2} + p_{\text{O}_2} + p_{\text{SO}_3} = \frac{n_{\text{SO}_2}RT}{V} + \frac{n_{\text{O}_2}RT}{V} + \frac{n_{\text{SO}_3}RT}{V} = (n_{\text{SO}_2} + n_{\text{O}_2} + n_{\text{SO}_3}) \frac{RT}{V} = (0,724 + 0,162 + 1,676) \cdot \frac{0,082 \cdot 900}{100} = 1,89 \text{ atm.}$$



71  $K_p = 0,16$  a  $25^\circ\text{C}$ , para la descomposición de dos moles de bromuro de nitrosilo,  $\text{NOBr}(\text{g})$ , en monóxido de nitrógeno ( $\text{g}$ ) y bromo ( $\text{g}$ ) (las presiones en atmósferas).

a) Se mezclan bromuro de nitrosilo, monóxido de nitrógeno y bromo a  $25^\circ\text{C}$ , siendo sus respectivas presiones parciales  $1,0 \text{ atm}$ ;  $0,8 \text{ atm}$  y  $0,4 \text{ atm}$ . ¿Ocurrirá alguna reacción neta? En caso afirmativo, ¿se consumirá o se formará monóxido de nitrógeno?;

b) ¿cómo afectarán a la concentración del monóxido de nitrógeno: I) la adición de bromo; II) la eliminación de bromuro de nitrosilo; III) el aumento del volumen del recipiente; IV) el aumento de la presión total?

(Oviedo, 1994.)



$K_p = 0,16$ .

$T = 25^\circ\text{C} + 273 = 298 \text{ K.}$

a)  $p_{\text{NO}} = 0,8 \text{ atm}$ ;  $p_{\text{Br}_2} = 0,4 \text{ atm}$ ;  $p_{\text{NOBr}} = 1 \text{ atm}$



Cociente de reacción =  $Q = \frac{p_{\text{NO}}^2 \cdot p_{\text{Br}_2}}{p_{\text{NOBr}}^2} = \frac{0,8^2 \cdot 0,4}{1^2} = 0,256 > K_p = 0,16$ , como el cociente de reacción es

mayor que la constante de equilibrio, la reacción evolucionará hacia el equilibrio disminuyendo este cociente de reacción, disminuyendo los productos (numerador) y aumentando los reactivos (denominador) es decir desplazándose hacia la izquierda consumiéndose por tanto NO.

b)

I) La adición de bromo desplaza el sistema hacia la izquierda para contrarrestar ese aumento, luego el NO disminuye.

II) Si se elimina bromuro de nitrosilo, el sistema se desplaza hacia la izquierda para contrarrestar dicha disminución, y disminuye el NO.

III) Si el volumen aumenta, la presión disminuye y el sistema evoluciona hacia la derecha para aumentar el número de moles ( la presión por tanto) y contrarrestar la variación formándose más NO.

IV) Al aumentar la presión el sistema evoluciona hacia donde hay menor número de moles para contrarrestar el citado aumento y al desplazarse para la izquierda el NO disminuye.



72 En condiciones estándar la reacción de formación del agua líquida presenta  $\Delta H^\circ = -68,3 \text{ kcal/mol}$  y  $\Delta G^\circ = -236,25 \text{ kcal/mol}$ . Escribe la reacción y determina la  $\Delta S^\circ$  discutiendo la espontaneidad del proceso. (País Vasco, 1994.)

---oo0oo---

Condiciones estándar:  $T = 298,16 \text{ K}$ ;  $P = 1 \text{ atm}$ .

El equilibrio es  $\text{H}_2\text{(g)} + \frac{1}{2} \text{O}_2\text{(g)} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O(l)}$ .

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \Rightarrow \Delta S^\circ = \frac{\Delta H^\circ - \Delta G^\circ}{T} = \frac{-68,3 - (-236,25)}{298,16} = 0,563 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$$

Como  $\Delta G^\circ < 0$ , la reacción es espontánea.



73 En un recipiente de 0,500 l y a 250 °C se descomponen 1,20 g de  $\text{PCl}_5$  (g) en  $\text{PCl}_3$  (g) y  $\text{Cl}_2$  (g), con  $K_p = 8,15$  a 250 °C. Calcula:

- a)  $K_c$ ;
- b) la masa de las sustancias en equilibrio. (Santiago, 1994.)

---oo0oo---

$V = 0,500 \text{ l}$ .

$T = 250^\circ\text{C} + 273 = 523 \text{ K}$ .

$K_p = 8,15$

	$\text{PCl}_5$ (g)	$\rightleftharpoons$	$\text{PCl}_3$ (g)	$\text{Cl}_2$ (g)
Moles iniciales	1,2		-	-
Moles que reaccionan	x		-	-
Moles que se forman	-		x	x
Moles en el equilibrio	1,2 - x		x	x

a)  $K_C = K_P (RT)^{-\Delta n} = 8,15 (0,082 \cdot 523)^{-(2-1)} = 0,19 \text{ mol/l}$

b)

$$K_C = \frac{[\text{PCl}_3][\text{Cl}_2]}{[\text{PCl}_5]} = \frac{\frac{x}{V} \cdot \frac{x}{V}}{\frac{1,2-x}{V}} = \frac{x^2}{1,2-x} \cdot \frac{1}{V} \Rightarrow 0,19 = \frac{x^2}{1,2-x} \cdot \frac{1}{0,500} \Leftrightarrow \frac{x^2}{1,2-x} = 0,095 \Leftrightarrow x^2 + 0,095x - 0,114 = 0$$

ecuación de 2º grado cuya solución positiva es  $x = 0,2935$ .

Ahora podemos conocer los moles y la masa de cada sustancia en el equilibrio:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{PCl}_5 \left\{ \begin{array}{l} \text{moles} = 1,2 - x = 1,2 - 0,2935 = 0,7065 \\ \text{masa} = 0,7065 \text{ moles} \cdot \frac{31 + 5 \cdot 35,5 \text{ gr}}{1 \text{ mol}} = 147,31 \text{ g} \end{array} \right. \\ \text{PCl}_3 \left\{ \begin{array}{l} \text{moles} = x = 0,2935 \\ \text{masa} = 0,2935 \text{ moles} \cdot \frac{31 + 3 \cdot 35,5 \text{ gr}}{1 \text{ mol}} = 40,36 \text{ g} \end{array} \right. \\ \text{Cl}_2 \left\{ \begin{array}{l} \text{moles} = x = 0,2935 \\ \text{masa} = 0,2935 \text{ moles} \cdot \frac{2 \cdot 35,5 \text{ gr}}{1 \text{ mol}} = 20,81 \text{ g} \end{array} \right. \end{array} \right.$$



74 A 380 K se mezclan 0,1 mol de  $\text{H}_2\text{S}$  (g) y 0,1 mol de  $\text{H}_2$  (g) con exceso de azufre (s) en una vasija de 1 l, estableciéndose:  $\text{H}_2\text{S}$  (g)  $\rightleftharpoons$  S (s) +  $\text{H}_2$  (g);  $K_c = 7 \cdot 10^{-2}$ .

- a) Determina la  $[\text{H}_2]$  en el equilibrio;
- b) deduce si variará la  $[\text{H}_2\text{S}]$  en el equilibrio: al añadir azufre (s) a la vasija de reacción; al disminuir su volumen. (Valencia, 1994.)

---oo0oo---

$T = 380 \text{ K}$ .

Moles iniciales de  $\text{H}_2\text{S}$  (g) = 0,1 mol.

Moles iniciales de  $\text{H}_2(\text{g}) = 0,1 \text{ mol}$ .

$V = 1 \text{ l}$ .

$K_C = 7 \cdot 10^{-2}$ .

**a)**

	$\text{H}_2\text{S}(\text{g})$	$\rightleftharpoons$	$\text{S}(\text{s})$	$\text{H}_2(\text{g})$
Moles iniciales	0,1		exceso	0,1
Moles que reaccionan	-			x
Moles que se forman	x			-
Moles en el equilibrio	0,1+x			0,1-x

Ya que el cociente de reacción  $Q = \frac{[\text{H}_2]}{[\text{H}_2\text{S}]} = \frac{0,1/1}{0,1/1} = 1 > K_C = 7 \cdot 10^{-2}$ , el sistema evoluciona hacia la izquierda para disminuir Q hasta que sea igual a  $K_C$ .

En el equilibrio:

$$K_C = \frac{[\text{H}_2]}{[\text{H}_2\text{S}]} = \frac{(0,1-x)/V}{(0,1+x)/V} = \frac{0,1-x}{0,1+x} = 0,07 \Leftrightarrow 0,007 + 0,07x = 0,1 - x \Leftrightarrow 1,07x = 0,093; x = 0,093/1,07 = 0,0869 \text{ moles.}$$

$$\text{Luego } [\text{H}_2] = \frac{0,1-x}{V} = \frac{0,1-0,0869}{1} = 0,013 \text{ mol/l.}$$

**b)** Como las sustancias gaseosas están en proporción 1/1, cualquier variación de volumen no modifica el equilibrio del sistema y sus concentraciones seguirán siendo las mismas en el equilibrio.



**75** Para  $\text{H}_2\text{O}_2(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 1/2 \text{ O}_2(\text{g})$  se dispone de los datos siguientes: para  $\text{H}_2\text{O}_2(\text{l})$ ,  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  y  $\text{O}_2(\text{g})$ , el valor de  $S^\circ$  ( $\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ) es respectivamente: 109,6; 69,9; 205,0; y el de  $\Delta H_f^\circ$  ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) es -187,7; -285,8 y 0.

**a)** Calcula  $\Delta S^\circ$  y  $\Delta H_f^\circ$  para la reacción;

**b)** indica si será espontánea en condiciones estándar y a 25 °C.  
(Cataluña, 1995.)

---oo0oo---

$$S^\circ(\text{H}_2\text{O}_2(\text{l})) = 109,6 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}.$$

$$S^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) = 69,9 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}.$$

$$S^\circ(\text{O}_2(\text{g})) = 205,0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}.$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}_2(\text{l})) = -187\,700 \text{ J mol}^{-1}.$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) = -285\,800 \text{ J mol}^{-1}.$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{O}_2(\text{g})) = 0 \text{ J mol}^{-1}.$$

**a)**  $\Delta S^\circ = S^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) + (1/2) S^\circ(\text{O}_2(\text{g})) - S^\circ(\text{H}_2\text{O}_2(\text{l})) = 69,9 + 205,0/2 - 109,6 = 62,8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ .

$$\Delta H_f^\circ = \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) + (1/2)\Delta H_f^\circ(\text{O}_2(\text{g})) - \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}_2(\text{l})) = -285\,800 + 0 - (-187\,700) = -98\,100 \text{ J mol}^{-1}.$$

**b)** la espontaneidad la mide  $\Delta G^\circ$  que calculamos:

$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 = - 98\ 100\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1} - (25+273)\text{K} \cdot 62,8\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} = - 116\ 814,4\ \text{J}\cdot\text{mol}$ , que al ser negativa nos dice que la reacción de descomposición del agua oxigenada es espontánea.



76 Define los conceptos de velocidad de reacción y energía de activación. Enuncia el significado de la ecuación de Arrhenius. (Madrid, 1995.)

---oo0oo---

Ver ejercicios 51 y 62



77 Para:  $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$   $K_c = 0,10$  a  $690\ \text{K}$ . ¿Qué presión de equilibrio tiene cada sustancia si se introducen  $0,50$  moles de  $\text{CO}_2$  y  $0,50$  moles de  $\text{H}_2$  en un matraz de  $3,0\ \text{l}$  y se calienta hasta  $690\ \text{K}$ ? Dato:  $R = 0,082\ \text{atm}\ \text{l}\ \text{K}^{-1}\ \text{mol}^{-1}$ . (Zaragoza, 1994.)

---oo0oo---

$K_c = 0,1$ .  
 $T = 690\ \text{K}$ .  
 Moles iniciales de  $\text{CO}_2 = 0,50$  moles.  
 Moles iniciales de  $\text{H}_2 = 0,50$  moles.  
 $V = 3,0\ \text{l}$ .

	$\text{CO}_2(\text{g})$	$\text{H}_2(\text{g})$	$\rightleftharpoons$	$\text{CO}(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$
Moles iniciales	0,50	0,50		-	-
Moles que reaccionan	x	x		-	-
Moles que se forman	-	-		x	x
Moles en el equilibrio	$0,50 - x$	$0,50 - x$		x	x

$$K_c = \frac{[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CO}_2][\text{H}_2]} = \frac{\frac{x}{V} \cdot \frac{x}{V}}{\frac{0,50 - x}{V} \cdot \frac{0,50 - x}{V}} = \frac{x^2}{(0,50 - x)^2} = 0,1 \Leftrightarrow 0,9x^2 + 0,1x - 0,025 = 0$$

de cuya ecuación

tomamos la solución positiva  $x = 0,12$  moles.

Las presiones parciales en el equilibrio las calculamos utilizando la ecuación de los gases ideales para cada componente:

$$\begin{cases} p_{\text{CO}_2} = [\text{CO}_2]RT = \frac{0,50 - x}{V}RT = \frac{0,50 - 0,12}{3} \cdot 0,082 \cdot 690 = 7,167\ \text{atm} \\ p_{\text{H}_2} = [\text{H}_2]RT = \frac{0,50 - x}{V}RT = \frac{0,50 - 0,12}{3} \cdot 0,082 \cdot 690 = 7,167\ \text{atm} \\ p_{\text{CO}} = [\text{CO}]RT = \frac{x}{V}RT = \frac{0,12}{3} \cdot 0,082 \cdot 690 = 2,263\ \text{atm} \\ p_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{H}_2\text{O}]RT = \frac{x}{V}RT = \frac{0,12}{3} \cdot 0,082 \cdot 690 = 2,263\ \text{atm} \end{cases}$$



78 Enuncia el principio de Le Châtelier. Si en una reacción:  $A + B = AB$ , en fase gaseosa, la  $K_p$  vale 4,3 a 250 °C y tiene un valor de 1,8 a 275 °C, razona si dicha reacción será exotérmica o endotérmica y en qué sentido se desplazará el equilibrio al aumentar la temperatura. (Madrid, 1995.)

---oo0oo---

Principio de Le Châtelier:

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



$$K_p (250^\circ \text{C}) = 4,3.$$

$$K_p (270^\circ \text{C}) = 1,8.$$

$$K_p = \frac{P_{AB}}{P_A \cdot P_B}$$

Si al aumentar la temperatura disminuye la constante de equilibrio, es por que el sistema se ha desplazado hacia la izquierda como respuesta a dicho aumento y, si el sistema se ha desplazado hacia la izquierda es por que en ese sentido se disminuye la temperatura ya que el sistema intenta contrarrestar el aumento producido, luego la reacción desprende calor y es exotérmica.



79 En la reacción entre yodo y bromo gaseosos para dar IBr,  $K_c$  es igual a 120, a 150 °C. Calcula la composición en el equilibrio si se introducen 0,001 moles de yodo y 0,001 moles de bromo en un recipiente de 5 litros, a 150 °C. (Madrid, 1995.)

---oo0oo---

$K_c = 120.$   
 $T = 150^\circ \text{C} + 273 = 423 \text{ K}.$   
 Moles iniciales de  $I_2 = 0,001.$   
 Moles iniciales de  $Br_2 = 0,001.$   
 Volumen =  $V$  5 l.

	$I_2(g)$	$Br_2(g)$	$\rightleftharpoons$	$2IBr(g)$
Moles iniciales	0,001	0,001		-
Moles que reaccionan	x	x		-
Moles que se forman	-	-		2x
Moles en el equilibrio	$0,001 - x$	$0,001 - x$		2x

Partimos de  $K_c$  para despejar x:

$$K_c = \frac{[IBr]^2}{[I_2][Br_2]} = \frac{\left(\frac{2x}{V}\right)^2}{\left(\frac{0,001-x}{V}\right)^2} = \frac{4x^2}{(0,001-x)^2} = 120 \Leftrightarrow 116x^2 - 0,24x + 1,2 \cdot 10^{-4} = 0, \text{ cuyas soluciones}$$

son  $x = 0,00122$  ( que al ser mayor que los moles iniciales no nos vale) y  $x = 0,00085$ , luego:

$$\begin{cases} [I_2] = [Br_2] = \frac{0,001 - x}{V} = \frac{0,001 - 0,00085}{5} = 3,1 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{l}} \\ [IBr] = \frac{2x}{V} = \frac{2 \cdot 0,00085}{5} = 3,4 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{l}} \end{cases}$$



- 80 En la síntesis:  $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$ , supuesto comportamiento ideal de los gases:
- a) expresa  $K_p$  y  $K_c$  para esta reacción y la relación entre ambas;
  - b) ¿cómo afectaría un aumento de la presión, a temperatura constante, a la composición y a la constante de equilibrio  $K_p$ ?
- (Madrid, 1995.)

---oo0oo---

a) 
$$K_p = \frac{p_{NH_3}^2}{p_{N_2} \cdot p_{H_2}^3}$$

$$K_c = \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3} = \frac{\left(\frac{p_{NH_3}}{RT}\right)^2}{\left(\frac{p_{N_2}}{RT}\right)\left(\frac{p_{H_2}}{RT}\right)^3} = \frac{p_{NH_3}^2}{p_{N_2} \cdot p_{H_2}^3} \cdot \frac{\left(\frac{1}{RT}\right)^2}{\left(\frac{1}{RT}\right)^4} = K_p(RT)^2 = K_p(RT)^{-\Delta n} = K_p(RT)^{-(2-4)}$$

b) Según el principio de Le Châtelier al aumentar la presión, el sistema reacciona intentado disminuirla desplazándose hacia donde disminuye el número de moles, hacia la derecha (que hay 2 frente a 4 en el primer miembro).

La constante  $K_p$  no se ve afectada por variaciones de presión, sólo depende de la temperatura y esta se mantiene constante.



- 81 El tetraóxido de dinitrógeno es un gas incoloro y se descompone en dióxido de nitrógeno gaseoso, de color rojo. A 25 °C,  $K_c = 0,125$ . Escribe la reacción ajustada y calcula el porcentaje disociado de 0,03 moles de tetraóxido de dinitrógeno encerrados en un recipiente de 1 l, a 25 °C. (Madrid, 1995.)

---oo0oo---

$K_c = 0,125$ .  
 $T = 25^\circ\text{C} + 273 = 298 \text{ K}$ .  
 $V = 1 \text{ l}$   
 $n_0 = 0,03 \text{ moles de } N_2O_4$ .

	$N_2O_4(g)$	$\rightleftharpoons$	$2NO_2(g)$
Moles iniciales	$n_0$		-
Moles que reaccionan	$n_0\alpha$		-
Moles que se forman	-		$2n_0\alpha$
Moles en el equilibrio	$n_0(1-\alpha)$		$2n_0\alpha$

$$K_C = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} = \frac{\left(\frac{2n_0\alpha}{V}\right)^2}{\frac{n_0(1-\alpha)}{V}} = \frac{4n_0\alpha^2}{V(1-\alpha)} = \frac{4 \cdot 0,03 \cdot \alpha^2}{1(1-\alpha)} = \frac{0,12\alpha^2}{1-\alpha} = 0,125$$

que es una ecuación de 2º grado en

$\alpha$  :  $0,12\alpha^2 + 0,125\alpha - 0,125 = 0$ , cuya solución positiva es  $\alpha = 0,625$ , luego la disociación es de un 62,5 %.



8 2  $K_p = 2,26$ , a 298 K, para la descomposición:  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 (\text{s}) + \text{H}_2\text{O} (\text{l}) \rightleftharpoons \text{CO}_2 (\text{g}) + 2\text{NH}_3 (\text{g})$ .

- a) Explica si la descomposición de la urea se ve favorecida o no al: añadir  $\text{CO}_2$  a la mezcla; aumentar la presión por compresión de la mezcla;
  - b) al aumentar la temperatura aumenta la cantidad de amoníaco, indica si la reacción es endotérmica o exotérmica;
  - c) calcula su  $\Delta G^\circ$  e indica si es espontánea en condiciones estándar.
- Dato:  $R=8,31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ . (Cataluña, 1995.)

---oo0oo---

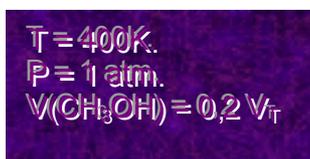
- a) La fase sólida no se ve afectada por variaciones en la presión de la fase gaseosa.
- b) Es endotérmica pues al aumentar la temperatura el sistema capta calor y se desplaza hacia la derecha produciendo más amoníaco.
- c)  $\Delta G^\circ = -RT \ln K_p = -8,31 \cdot 298 \cdot \ln 2,26 = -2019,15 \text{ J/mol}$ .  
Como es negativa la reacción es espontánea en el sentido de la descomposición de la urea.



8 3  $\text{CO}$  y  $\text{H}_2$  en proporciones estequiométricas reaccionan según:  $\text{CO} (\text{g}) + 2\text{H}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH} (\text{g})$ ;  $\Delta H < 0$ . A 400 K y 1 atm se alcanza el equilibrio cuando la mezcla contiene un 20 % de metanol en volumen.

- a) Calcula las fracciones molares de los gases en el equilibrio;
- b) calcula la constante de equilibrio;
- c) indica la presión y temperatura que favorecen la obtención de metanol. (Cataluña, 1995.)

---oo0oo---



- a) Como la relación entre los volúmenes es proporcional a la relación entre los moles la fracción molar del metanol es  $x_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0,2$  luego la suma de las fracciones molares de los demás componentes gaseosos a de ser el resto, es decir,  $x_{\text{CO}} + x_{\text{H}_2} = 0,8$ , pero además  $x_{\text{H}_2} = 2x_{\text{CO}}$  ya que sean cuales sean los moles de las dos sustancias en el equilibrio los de monóxido de carbono serán la mitad de los de hidrógeno. Tenemos pues un sistema de dos ecuaciones con dos incógnitas que resolvemos:

$$\begin{cases} x_{\text{CO}} + x_{\text{H}_2} = 0,8 \\ x_{\text{H}_2} = 2x_{\text{CO}} \end{cases} \Rightarrow x_{\text{CO}} + 2x_{\text{CO}} = 0,8 \Leftrightarrow 3x_{\text{CO}} = 0,8 \Leftrightarrow x_{\text{CO}} = \frac{0,8}{3} = 0,27 \Rightarrow x_{\text{H}_2} = 2x_{\text{CO}} = 0,53$$

$$b) K_P = \frac{p_{\text{CH}_3\text{OH}}}{p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{H}_2}^2} = \frac{x_{\text{CH}_3\text{OH}} \cdot P}{x_{\text{CO}} \cdot P \cdot (x_{\text{H}_2}^2 \cdot P^2)} = \frac{x_{\text{CH}_3\text{OH}} \cdot 1}{x_{\text{CO}} \cdot x_{\text{H}_2}^2 \cdot P^2} = \frac{0,2}{0,27 \cdot 0,53^2 \cdot 1^2} = 2,74 \frac{1}{\text{atm}^2}$$

c) Como  $\Delta n = \text{moles finales} - \text{moles iniciales} = 1 - 3 = -2$ , el aumento de presión desplaza el equilibrio, según el principio de Le Châtelier) hacia la derecha ( que hay menos moles y se contrarresta el aumento de presión) favoreciendo la formación de amoníaco.

Al ser la reacción exotérmica si disminuimos la temperatura el sistema se desplazará hacia la derecha para generar calor que contrarreste la disminución de temperatura y por tanto favoreciendo la formación de amoníaco.



84 En un matraz de 1 l se colocan 6 g de pentacloruro de fósforo sólido. Se hace el vacío, se cierra y se calienta hasta 250 °C. El pentacloruro de fósforo pasa al estado de vapor y se disocia parcialmente en tricloruro de fósforo y cloro. La presión de equilibrio es de 2,078 atm. Halla el grado de disociación del pentacloruro de fósforo y  $K_p$  a esta temperatura. Datos:  $m_{\text{Cl}} = 35,5$ ;  $m_{\text{P}} = 31,0$ . (Alicante, 1996.)

---oo0oo---

$V = 1 \text{ l.}$   
 $m_0 = 6 \text{ gr de } \text{PCl}_5$   
 $T = 250^\circ\text{C} + 273 = 523 \text{ K.}$   
 $P = 2,078 \text{ atm.}$

El número inicial de moles de  $\text{PCl}_5$  es  $n_0 = \frac{m_0}{M} = \frac{6 \text{ g}}{(31 + 5 \cdot 35,5) \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0,029 \text{ moles}$

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

Luego el número total de moles en el equilibrio es la suma ( en el equilibrio) de los moles de  $\text{PCl}_5$ , los de  $\text{PCl}_3$  y los de  $\text{Cl}_2$ :

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

pero, por otro lado esos moles deben ser, teniendo en cuenta la ecuación de los gases ideales,:

$$n_T = \frac{PV}{RT} \Rightarrow n_0(1 + \alpha) = \frac{PV}{RT} = \frac{2,078 \cdot 1}{0,082 \cdot 523} = 0,04845 \Rightarrow \alpha = \frac{0,04845}{n_0} - 1 = \frac{0,04845}{0,029} - 1 = 0,671, \text{ es decir la disociación tiene lugar en un } 67,1 \text{ \%}$$

Ya podemos hallar la constante de equilibrio:

$$K_P = \frac{p_{\text{PCl}_3} \cdot p_{\text{Cl}_2}}{p_{\text{PCl}_5}} = \frac{(x_{\text{PCl}_3} \cdot P) \cdot (x_{\text{Cl}_2} \cdot P)}{x_{\text{PCl}_5} \cdot P} = \frac{x_{\text{PCl}_3} \cdot x_{\text{Cl}_2} \cdot P}{x_{\text{PCl}_5}} = \frac{\left(\frac{n_0 \alpha}{n_0(1+\alpha)}\right)^2}{\frac{n_0(1-\alpha)}{n_0(1+\alpha)}} \cdot P = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)(1+\alpha)} \cdot P = \frac{0,671^2}{1-0,671^2} \cdot 2,078 = 1,7 \text{ atm.}$$



85 En un recipiente, se establece el equilibrio siguiente:  $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(\text{g})$ ; para el que  $\Delta H = -982 \text{ KJ/mol}$ . Explica tres modos de aumentar el  $\text{SO}_3$  presente. (Andalucía, 1996.)

---oo0oo---

**Aplicando el principio de Le Châtelier:**

- 1ª) Aumentando la concentración de cualquiera de los reactivos, el sistema evoluciona en sentido contrario intentando disminuir dicho aumento para lo cual ha de desplazarse hacia la derecha.
- 2ª) Disminuyendo la temperatura, ya que es exotérmica.
- 3ª) Aumentando la presión, el sistema evoluciona hacia donde hay menor número de moles para contrarrestar ese aumento.



86 En un recipiente de 250 ml se introduce 0,45 g de  $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$  a  $40^\circ\text{C}$  disociándose en un 42 %. Calcula  $K_c$  del equilibrio  $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$ . Al reducir el volumen a la mitad sin variar la temperatura, ¿cuál es la composición en el nuevo equilibrio? Datos:  $m_N = 14$ ;  $m_O = 16$ . (Andalucía, 1996.)

---oo0oo---

$V = 250 \text{ ml} = 0,25 \text{ l.}$   
 $m_0 = 0,45 \text{ g de } \text{N}_2\text{O}_4$   
 $T = 40^\circ\text{C} + 273 = 313 \text{ K.}$   
 $\alpha = 0,42$

$$n_0 = \frac{m_0}{M} = \frac{0,45 \text{ g}}{(2 \cdot 14 + 4 \cdot 16) \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0,0049 \text{ moles}$$

	$\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$	$\rightleftharpoons$	$2\text{NO}_2(\text{g})$
<i>Moles iniciales</i>	$n_0$		-
<i>Moles que reaccionan</i>	$n_0\alpha$		-
<i>Moles que se forman</i>	-		$2n_0\alpha$
<i>Moles en el equilibrio</i>	$n_0(1-\alpha)$		$2n_0\alpha$

$$K_C = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} = \frac{\left(\frac{2n_0\alpha}{V}\right)^2}{\frac{n_0(1-\alpha)}{V}} = \frac{4n_0\alpha^2}{V(1-\alpha)} = \frac{4 \cdot 0,0049 \cdot 0,42^2}{0,25(1-0,42)} = 0,0238 \text{ mol/l.}$$

Ahora conocida la constante hallamos el valor de  $\alpha$  que obtenemos al reducir el volumen a la mitad:

$$K_C = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} = \frac{\left(\frac{2n_0\alpha}{V}\right)^2}{\frac{n_0(1-\alpha)}{V}} = \frac{4n_0\alpha^2}{V(1-\alpha)} = 0,0238 \Leftrightarrow \frac{4 \cdot 0,0049 \cdot \alpha^2}{0,125(1-\alpha)} = 0,0238 \text{ que es una ecuación de 2º grado}$$

cuya solución positiva nos da el grado de disociación  $\alpha = 0,321$ , con lo que la composición del nuevo equilibrio en moles es:

$$\begin{cases} n_{\text{N}_2\text{O}_4} = n_0(1-\alpha) = 0,0049(1-0,321) = 0,003327 \text{ moles} \\ n_{\text{NO}_2} = 2n_0\alpha = 2 \cdot 0,0049 \cdot 0,321 = 0,003146 \text{ moles} \end{cases}$$



87 Para:  $\text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}(\text{g})$ ,  $K_C = 8,8 \cdot 10^{-4}$  a 2 200 K. Calcula los moles de cada especie en el equilibrio, si se introducen 2 moles de  $\text{N}_2$  y 2 moles de  $\text{O}_2$  en un recipiente de 1 l a 2 200 K. (Balears, 1996.)

---oo0oo---

$K_C = 8,8 \cdot 10^{-4}$ .  
 $T = 2\ 200 \text{ K}$ .  
 Moles iniciales de  $\text{N}_2 = 2$  moles.  
 Moles iniciales de  $\text{O}_2 = 2$  moles.

	$\text{N}_2(\text{g})$	$\text{O}_2(\text{g})$	$\rightleftharpoons$	$2\text{NO}(\text{g})$
Moles iniciales	2	2		-
Moles que reaccionan	x	x		-
Moles que se forman	-	-		2x
Moles en el equilibrio	2 - x	2 - x		2x

$$K_C = \frac{[\text{NO}]^2}{[\text{N}_2][\text{O}_2]} = \frac{\left(\frac{2x}{V}\right)^2}{\left(\frac{2-x}{V}\right)^2} = \frac{4x^2}{(2-x)^2} = \frac{4x^2}{4-4x+x^2} = 8,8 \cdot 10^{-4} \Leftrightarrow 3,99912x^2 + 0,00352x - 0,00352 = 0,$$

cuya solución positiva es  $x = 0,029$  moles, luego los moles en el equilibrio son:

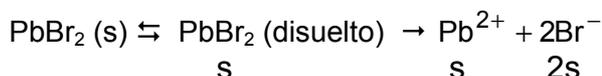
Moles de  $\text{N}_2 = \text{moles de } \text{O}_2 = 2 - x = 2 - 0,029 = 1,971$  moles.

Moles de  $\text{NO} = 2x = 2 \cdot 0,029 = 0,058$  moles.



88 Calcula la solubilidad en gramos/litro del  $\text{PbBr}_2$  en agua.  $K_s = 4,0 \cdot 10^{-5}$  (Balears, 1996.)

---oo0oo---





El cianuro de amonio se descompone según:

$\text{NH}_4\text{CN} (\text{s}) \rightleftharpoons \text{NH}_3 (\text{g}) + \text{HCN} (\text{g})$ . Si se introduce  $\text{NH}_4\text{CN}$  en un recipiente de 2 l, donde se ha hecho el vacío, se descompone en parte y, al llegar al equilibrio a 11 °C, la presión es de 0,3 atm.

- a) Calcula  $K_p$  y  $K_c$  a 11 °C;
- b) calcula la cantidad máxima de  $\text{NH}_4\text{CN}$  que se puede descomponer a 11 °C en un recipiente 2 l;
- c) calcula la cantidad máxima de  $\text{NH}_4\text{CN}$  que puede descomponerse en un recipiente de 2 l con 0,731 g de amoníaco a 11 °C (se considera despreciable el volumen ocupado por el sólido).

Datos:  $m_N = 14$ ;  $m_C = 12$ ;  $m_H = 1$ . (Cantabria, 1996.)

---oo0oo---

V = 2l.  
T = 11°C + 273 = 284 K.  
P = 0,3 atm.

a)

	$\text{NH}_4\text{CN}(\text{s})$	$\rightleftharpoons$	$\text{NH}_3(\text{g})$	$\text{HCN}(\text{g})$
Moles iniciales	$n_0$		-	-
Moles que reaccionan	x		-	-
Moles que se forman	-		x	x
Moles en el equilibrio	$n_0 - x$		x	x

El número total de moles en equilibrio, en fase gaseosa, es  $n_T = n_{\text{NH}_3 + \text{HCN}} = x + x = 2x$ , por otro lado aplicando la ley de los gases ideales  $PV = n_T RT \Rightarrow n_T = \frac{PV}{RT} = \frac{0,3 \cdot 2}{0,082 \cdot 284} = 0,02576$ , luego  $x = 0,02576/2 = 0,01288$  moles.

Tenemos en cuenta sólo la fase gaseosa:

$$K_P = p_{\text{NH}_3} \cdot p_{\text{HCN}} = x_{\text{NH}_3} \cdot P \cdot x_{\text{HCN}} \cdot P = \frac{x}{2x} \cdot P \cdot \frac{x}{2x} \cdot P = \frac{1}{4} P^2 = \frac{1}{4} 0,3^2 = 0,0225 (\text{atm})^2.$$

$$K_C = \begin{cases} [\text{HCN}][\text{NH}_3] = \frac{x}{V} \cdot \frac{x}{V} = \frac{0,01288^2}{2^2} = 0,0000415 \left( \frac{\text{mol}}{\text{l}} \right)^2 \\ K_P (RT)^{-\Delta n} = 0,0225 (0,082 \cdot 284)^{-2} = 0,0000415 \left( \frac{\text{mol}}{\text{l}} \right)^2 \end{cases}$$

- b) Como máximo se podrán descomponer  $x = 0,01288$  moles de  $\text{NH}_4\text{CN}$ .
- c) Masa inicial de amoníaco =  $m_0(\text{NH}_3) = 0,731$  g, luego el nº de moles es:

$$n_{\text{NH}_3}^0 = \frac{m_0}{M} = \frac{0,731}{17} = 0,043 \text{ moles de } \text{NH}_3$$

	$\text{NH}_4\text{CN}(\text{s})$	$\rightleftharpoons$	$\text{NH}_3(\text{g})$	$\text{HCN}(\text{g})$
Moles iniciales	$n_0$		0,043	-
Moles que reaccionan	x		-	-
Moles que se forman	-		x	x
Moles en el equilibrio	$n_0 - x$		0,043 + x	x

Como la temperatura es la misma, la constante de equilibrio no varía, luego podemos saber los moles que reaccionan:

$$K_C = [\text{HCN}][\text{NH}_3] = \frac{x \cdot 0,043 + x}{2} = 0,0000415 \Leftrightarrow x^2 + 0,043x - 0,000166 = 0$$

ecuación de segundo grado cuya solución positiva es  $x = 0,003565$  moles que es máximo número de moles de urea que pueden reaccionar en estas condiciones.



92 Para:  $\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$ ,  $K_p = 2 \text{ atm}$  a  $396^\circ\text{C}$ . Si en un recipiente hermético de 2 l se mezclan 0,5 moles de  $\text{PCl}_5$  y 0,2 moles de  $\text{Cl}_2$  calcula la presión parcial del gas cloro en el equilibrio. Dato:  $R = 0,082 \text{ atm l K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ . (Castellón, 1996.)

---oo0oo---

$K_p = 2 \text{ atm}$ .  
 $T = 396^\circ\text{C} + 273 = 669 \text{ K}$ .  
 $V = 2 \text{ l}$ .  
 Moles de  $\text{PCl}_5$  iniciales = 0,5.  
 Moles iniciales de  $\text{Cl}_2 = 0,2$ .

	$\text{PCl}_5(\text{g})$	$\rightleftharpoons$	$\text{PCl}_3(\text{g})$	$\text{Cl}_2(\text{g})$
Moles iniciales	0,5		-	0,2
Moles que reaccionan	x		-	-
Moles que se forman	-		x	x
Moles en el equilibrio	0,5 - x		x	0,2 + x

$$K_C = K_P (RT)^{-\Delta n} = 2 (0,082 \cdot 669)^{-(2-1)} = 0,03646 \text{ mol/l}$$

$$K_C = \frac{[\text{PCl}_3][\text{Cl}_2]}{[\text{PCl}_5]} = \frac{\frac{x}{V} \cdot \frac{0,2+x}{V}}{\frac{0,5-x}{V}} = \frac{x(0,2+x)}{0,5-x} \cdot \frac{1}{V} \Rightarrow 0,03646 = \frac{0,2x + x^2}{0,5-x} \cdot \frac{1}{2} = 0,03646 \Leftrightarrow x^2 + 0,27292x - 0,03646 = 0$$

ecuación de 2º grado cuya solución positiva es  $x = 0,09823$ . Ahora podemos conocer:

$$p_{\text{Cl}_2} = [\text{Cl}_2]RT = \frac{n_{\text{Cl}_2}}{V} RT = \frac{0,2+x}{V} RT = \frac{0,2+0,09823}{2} \cdot 0,082 \cdot 669 = 2,69 \text{ atm}$$



93 El equilibrio:  $\text{SbCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{SbCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$  se establece calentando 29,9 g de  $\text{SbCl}_5$  a  $182^\circ\text{C}$  en un recipiente de 3 l. Calcula:

- a) las concentraciones de las distintas especies en el equilibrio si la presión total es de 1,54 atm;
- b) los valores de  $K_c$  y  $K_p$ .

Datos:  $R = 0,082 \text{ atm l K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ;  $m_{\text{Sb}} = 121,75$ ;  $m_{\text{Cl}} = 35,45$ . (Castilla-La Mancha, 1996.)

---oo0oo---

$T = 182^\circ\text{C} + 273 = 455 \text{ K}$ .  
 $V = 3 \text{ l}$ .  
 Masa inicial de  $\text{SbCl}_5 = 29,9 \text{ g}$ .  
 $P = 1,54 \text{ atm}$ .

$$\text{Moles iniciales de SbCl}_5 = n_0 = \frac{m_0}{M} = \frac{29,9 \text{ g}}{(121,75 + 5 \cdot 35,5) \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0,1 \text{ moles.}$$

a)

	SbCl <sub>5</sub> (g)	⇌	SbCl <sub>3</sub> (g)	Cl <sub>2</sub> (g)
Moles iniciales	0,1		-	-
Moles que reaccionan	x		-	-
Moles que se forman	-		x	x
Moles en el equilibrio	0,1 - x		x	x

El número total de moles en el equilibrio es  $n_T = n_{\text{SbCl}_5} + n_{\text{SbCl}_3} + n_{\text{Cl}_2} = 0,1 - x + x + x = 0,1 + x$

De otro lado aplicando la ley de los gases perfectos o ideales:

$$n_T = \frac{PV}{RT} = \frac{1,54 \cdot 3}{0,082 \cdot 455} = 0,12383 = 0,1 + x \Rightarrow x = 0,12383 - 0,1 = 0,02383 \text{ moles}$$

Las concentraciones de las especies en el equilibrio:

$$\begin{cases} [\text{SbCl}_5] = \frac{0,1 - x}{V} = \frac{0,1 - 0,02383}{3} = 0,0254 \frac{\text{mol}}{\text{l}} \\ [\text{SbCl}_3] = [\text{Cl}_2] = \frac{x}{V} = \frac{0,02383}{3} = 0,0079 \frac{\text{mol}}{\text{l}} \end{cases}$$

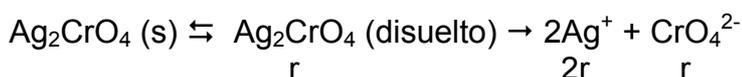
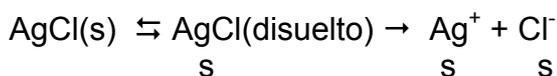
b)

$$\begin{cases} K_C = \frac{[\text{SbCl}_3][\text{Cl}_2]}{[\text{SbCl}_5]} = \frac{0,0079^2}{0,0254} = 2,457 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{l}} \\ K_p = K_C (RT)^{\Delta n} = 2,457 \cdot 10^{-3} \cdot (0,082 \cdot 455)^{2-1} = 0,917 \text{ atm.} \end{cases}$$



94 Kps del AgCl y del Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> son, respectivamente,  $1,6 \cdot 10^{-10}$  y  $1,9 \cdot 10^{-12}$ . Calcula la solubilidad en moles/litro de cada uno de ellos. ¿Cuál de los dos es más soluble? (Castilla-La Mancha, 1996.)

---oo0oo---



$$K_{ps}(\text{AgCl}) = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = s^2 \Leftrightarrow s = \sqrt{K_{ps}} = \sqrt{1,6 \cdot 10^{-10}} = 1,265 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

$$K_{ps}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = [\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{CrO}_4^{2-}] = (2r)^2 \cdot r = 4r^3 \Leftrightarrow r = \sqrt[3]{\frac{K_{ps}}{4}} = \sqrt[3]{\frac{1,9 \cdot 10^{-12}}{4}} = 7,8 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

Luego es más soluble el Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>



95 A 400 °C, el amoníaco se disocia en un 40 % en nitrógeno e hidrógeno, cuando la presión total es de 0,93 atm.

- a) Calcula la fracción molar de cada especie en equilibrio;
  - b) calcula  $K_p$  a la misma temperatura;
  - c) indica cómo variará la concentración de amoníaco en equilibrio al aumentar la presión y al añadir nitrógeno.
- (Cataluña, 1996.)

---oo0oo---

$T = 400^{\circ}\text{C} + 273 = 673 \text{ K.}$   
 $\alpha = 0,40.$   
 $P = 0,93 \text{ atm.}$

	$2\text{NH}_3(\text{g})$	$\rightleftharpoons$	$\text{N}_2(\text{g})$	$3\text{H}_2(\text{g})$
Moles iniciales	$n_0$		-	-
Moles que reaccionan	$2 n_0\alpha$		-	-
Moles que se forman	-		$n_0\alpha$	$3n_0\alpha$
Moles en el equilibrio	$n_0 - 2n_0\alpha = n_0(1 - 2\alpha)$		$n_0\alpha$	$3n_0\alpha$

a) Moles totales en el equilibrio:

$$n_T = n_{\text{NH}_3} + n_{\text{N}_2} + n_{\text{H}_2} = n_0(1 - 2\alpha) + n_0\alpha + 3n_0\alpha = n_0(1 + 2\alpha)$$

Fraciones molares:

$$\begin{cases} x_{\text{NH}_3} = \frac{n_{\text{NH}_3}}{n_T} = \frac{n_0(1 - 2\alpha)}{n_0(1 + 2\alpha)} = \frac{1 - 2\alpha}{1 + 2\alpha} = \frac{1 - 2 \cdot 0,4}{1 + 2 \cdot 0,4} = \frac{0,2}{1,8} = \frac{1}{9} \\ x_{\text{N}_2} = \frac{n_{\text{N}_2}}{n_T} = \frac{n_0\alpha}{n_0(1 + 2\alpha)} = \frac{\alpha}{1 + 2\alpha} = \frac{0,4}{1 + 2 \cdot 0,4} = \frac{0,4}{1,8} = \frac{2}{9} \\ x_{\text{H}_2} = \frac{n_{\text{H}_2}}{n_T} = \frac{3n_0\alpha}{n_0(1 + 2\alpha)} = \frac{3\alpha}{1 + 2\alpha} = \frac{1,2}{1 + 2 \cdot 0,4} = \frac{1,2}{1,8} = \frac{6}{9} \end{cases}$$

$$\text{b) } K_p = \frac{p_{\text{N}_2} \cdot p_{\text{H}_2}^3}{p_{\text{NH}_3}^2} = \frac{(x_{\text{N}_2} \cdot P)(x_{\text{H}_2} \cdot P)^3}{(x_{\text{NH}_3} \cdot P)^2} = \frac{x_{\text{N}_2} \cdot x_{\text{H}_2}^3 \cdot P^2}{x_{\text{NH}_3}^2} = \frac{\frac{2}{9} \cdot \left(\frac{6}{9}\right)^3}{\left(\frac{1}{9}\right)^2} \cdot 0,93^2 = 4,6128 \text{ (atm)}^2$$

c) Si la presión se aumenta el sistema tiende a oponerse a esa variación (principio de Le Châtelier) desplazándose hacia donde se disminuye el número de moles (hacia la izquierda) para disminuir la presión, luego la concentración de amoníaco aumenta.

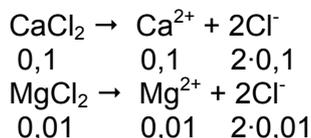
Si añadimos nitrógeno el sistema tiende a oponerse a dicho aumento (principio de Le Châtelier) desplazándose en sentido contrario para disminuir la concentración de Nitrógeno y aumentando la concentración de amoníaco.



96 Se dispone de una solución 0,1 M de cloruro de calcio y 0,01 M de cloruro de magnesio a la cual se añade hidróxido de sodio.

- a) Indica si se formará precipitado de hidróxido de calcio a pH = 10;
  - b) calcula a qué pH comenzará a precipitar el hidróxido cálcico;
  - c) indica si el hidróxido de magnesio habrá precipitado a este último pH.
- (Cataluña, 1996.)

---oo0oo---



a) Como  $\text{pH} + \text{pOH} = 14$ ;  $\text{pOH} = 14 - \text{pH} = 14 - 10 = 4$ , luego  $[\text{OH}^-] = 10^{-\text{pOH}} = 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$

luego  $[\text{Ca}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 0,1 \cdot (10^{-4})^2 = 10^{-9} < K_s = 3,7 \cdot 10^{-6}$  como no se alcanza el producto de solubilidad no precipita el hidróxido de cálcico.

b) Al comenzar la precipitación del hidróxido de calcio ha de cumplirse:

$$K_s = [\text{Ca}^{2+}][\text{OH}^-]^2 \Rightarrow [\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_s}{[\text{Ca}^{2+}]}} = \sqrt{\frac{3,7 \cdot 10^{-6}}{0,1}} = 6,083 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{l}} \text{ luego el pH será:}$$

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] \Rightarrow [\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{6,083 \cdot 10^{-3}} = 1,644 \cdot 10^{-12} \Rightarrow \text{pH} = -\log[\text{H}^+] = -\log 1,644 \cdot 10^{-12} = 11,8.$$

c) Para que precipite el hidróxido de magnesio ha de cumplirse:

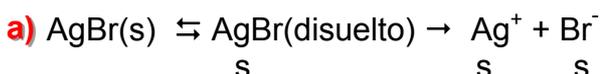
$$[\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 0,01 \cdot (6,083 \cdot 10^{-3})^2 = 3,7 \cdot 10^{-7} > K_s = 1,3 \cdot 10^{-11} \text{ luego sí precipita el hidróxido.}$$

\*\*\*\*\*

97 El producto de solubilidad del bromuro de plata es  $4,6 \cdot 10^{-13}$  a 25 °C. Calcula su solubilidad en g/l:

- a) en agua;
- b) en una solución que contiene 1 g de bromuro sódico en 100 ml. (Extremadura, 1996.)

---oo0oo---



$$K_{ps}(\text{AgBr}) = [\text{Ag}^+][\text{Br}^-] = s^2 \Leftrightarrow s = \sqrt{K_{ps}} = \sqrt{4,6 \cdot 10^{-13}} = 6,78 \cdot 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{l}} = 6,78 \cdot 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{l}} \cdot \frac{188 \text{ g}}{\text{mol}} = 1,275 \cdot 10^{-4} \text{ g/l}$$

b) Como el bromuro sódico está totalmente dissociado, ahora estamos en presencia de un ión común (anión bromuro) que hace que la solubilidad disminuya.

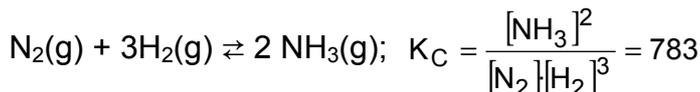


iones de la sal cuando ambos se encuentran en la misma solución, dando como resultado la disminución de la solubilidad. El ión común desplaza el equilibrio de acuerdo con el principio de Le Châtelier.



- 100 K<sub>c</sub> = 783 para: N<sub>2</sub>(g) + 3H<sub>2</sub>(g) ⇌ 2 NH<sub>3</sub>(g). Calcula el valor de K<sub>c</sub>, a igual temperatura para:
- a) 1/2 N<sub>2</sub> (g) + 3/2 H<sub>2</sub> (g) ⇌ NH<sub>3</sub>(g); y para
  - b) 2NH<sub>3</sub>(g) ⇌ N<sub>2</sub> (g) + 3 H<sub>2</sub>(g).
- (Madrid, LOGSE, 1997.)

---oo0oo---



$$\text{a) } 1/2 \text{ N}_2 (\text{g}) + 3/2 \text{ H}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{g}) \Rightarrow K'_C = \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{N}_2]^{1/2} \cdot [\text{H}_2]^{3/2}} = \sqrt{\frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3}} = \sqrt{K_C} = \sqrt{783} = 27,98$$

$$\text{b) } 2\text{NH}_3(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2 (\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \Rightarrow K''_C = \frac{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3}{[\text{NH}_3]^2} = \frac{1}{\frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3}} = \frac{1}{K_C} = \frac{1}{783} = 0,00128.$$



- 101 En el equilibrio: C (s)+ CO<sub>2</sub> (g) ⇌ 2 CO (g). ΔH° -119,8 kJ. Indica cómo desplazará el equilibrio:
- a) la adición de CO (g);
  - b) la adición de C (s);
  - c) un aumento de temperatura. (Andalucía, 1997.)

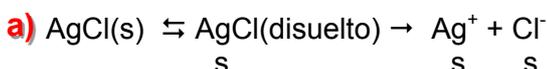
---oo0oo---

- a) Al añadir CO su concentración aumenta, el sistema responde desplazándose hacia la izquierda para disminuirla y cumplir el equilibrio (principio de Le Châtelier).
- b) Como el C es sólido no afecta a la fase gaseosa.
- c) Como la reacción es exotérmica un aumento de temperatura desplaza el sistema hacia la derecha consumiendo calor y bajando la temperatura para mantener el equilibrio (principio de Le Châtelier).



- 102 Calcula:
- a) la solubilidad en g/l del cloruro de plata en agua;
  - b) la solubilidad del cloruro de plata en una solución con 0,58 g/l de cloruro de sodio.
- Datos: K<sub>s</sub> (AgCl) = 1,72 · 10<sup>-10</sup> ; m<sub>N<sub>a</sub></sub> = 23; m<sub>Cl</sub> = 35,5; m<sub>Ag</sub> = 108. (Andalucía, 1997.)

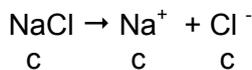
---oo0oo---



$$K_{ps}(\text{AgCl}) = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = s^2 \Leftrightarrow s = \sqrt{K_{ps}} = \sqrt{1,72 \cdot 10^{-10}} = 1,31 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{l}} \text{ que equivale a:}$$

$$1,31 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{l}} (108 + 35,5) \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 1,88 \cdot 10^{-3} \frac{\text{g}}{\text{l}}$$

**b)** Como la sal común se disocia totalmente proporciona un ión común, el anión cloruro,:



$$c = \frac{0,58}{58,5} = 0,00991 \frac{\text{mol}}{\text{l}} \text{ luego } K_{ps}(\text{AgCl}) = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = s(s+c) \Leftrightarrow s^2 + cs - K_S = 0, \text{ es decir:}$$

$s^2 + 0,00991s - 1,72 \cdot 10^{-10} = 0$ , cuya solución positiva es  $s = 1,736 \cdot 10^{-8} \text{ mol/l}$  donde observamos como el ión común ha disminuido la solubilidad hasta:

$$1,736 \cdot 10^{-8} \frac{\text{mol}}{\text{l}} (108 + 35,5) \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 2,491 \cdot 10^{-6} \frac{\text{g}}{\text{l}} \text{ casi la mitad}$$



**1 0 3** Se prepara una solución saturada de hidróxido de cadmio.

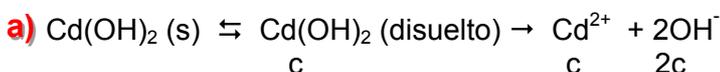
**a)** Calcula el pH de la solución;

**b)** indica cómo disolver un precipitado de hidróxido de cadmio;

**c)** se añade gota a gota una solución de hidróxido de sodio a dos tubos de ensayo, uno con iones cadmio y el otro con iones magnesio a la misma concentración. Justifica cuál de los dos precipitará primero.

Datos:  $K_S$  (hidróxido de cadmio) =  $1,2 \cdot 10^{-14}$ ;  $K_S$  (hidróxido de magnesio) =  $1,1 \cdot 10^{-11}$ . (Cataluña, 1997.)

---oo0oo---



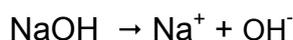
$$K_S[\text{Cd}(\text{OH})_2] = [\text{Cd}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = c(2c)^2 = 4c^3 \Leftrightarrow c = [\text{OH}^-] = \sqrt[3]{\frac{K_S}{4}} = \sqrt[3]{\frac{1,2 \cdot 10^{-14}}{4}} = 1,44 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

luego:

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] \Rightarrow [\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{1,44 \cdot 10^{-5}} = 6,934 \cdot 10^{-10} \Rightarrow \text{pH} = -\log[\text{H}^+] = -\log 6,934 \cdot 10^{-10} = 9,16.$$

**b)** Disminuyendo el pH añadiendo un ácido que disminuya la concentración de aniones hidroxilo ( $\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$ ) de manera que al no alcanzarse el producto de solubilidad se disolvería hidróxido hasta llegar de nuevo al producto de solubilidad.

**c)** El hidróxido sódico es una base fuerte que está totalmente disociada según:



$$K_S[\text{Cd}(\text{OH})_2] = [\text{Cd}^{2+}][\text{OH}^-]^2 \Rightarrow [\text{OH}^-]_1 = \sqrt{\frac{K_S^1}{[\text{Cd}^{2+}]}} = \sqrt{\frac{K_S^1}{s}} = \sqrt{\frac{1,2 \cdot 10^{-14}}{s}}$$



$$K_S[\text{Mg(OH)}_2] = [\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2 \Rightarrow [\text{OH}^-]_2 = \sqrt{\frac{K_S''}{[\text{Mg}^{2+}]}} = \sqrt{\frac{K_S''}{s}} = \sqrt{\frac{1,1 \cdot 10^{-11}}{s}}$$

Como  $K_S[\text{Cd(OH)}_2] < K_S[\text{Mg(OH)}_2] \Rightarrow [\text{OH}^-]_1 < [\text{OH}^-]_2$  es decir la concentración de hidroxilo necesaria para iniciar la precipitación es menor para el hidróxido de cadmio luego este hidróxido alcanzará antes que el de magnesio su producto de solubilidad y precipitará primero.



104 Para:  $\text{H}_2(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{CO}(\text{g})$   $K_c = 1,6$  a  $986^\circ\text{C}$ . Un recipiente de un litro contiene inicialmente una mezcla de 0,2 moles de  $\text{H}_2$ , 0,3 moles de  $\text{CO}_2$ , 0,4 moles de agua y 0,4 moles de  $\text{CO}$  a  $986^\circ\text{C}$ .

- a) ¿Por qué esta mezcla no está en equilibrio?
- b) si reacciona hasta el equilibrio calcula, a  $986^\circ\text{C}$ , las condiciones finales;
- c) calcula la presión inicial y final de la mezcla. (Cataluña, 1997.)

---oo0oo---

$K_c = 1,6$ .  
 $T = 986^\circ\text{C} + 273 = 1\,259\text{ K}$ .  
 $V = 1\text{ l}$ .

	$\text{H}_2(\text{g})$	$\text{CO}_2(\text{g})$	$\rightleftharpoons$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	$\text{CO}(\text{g})$
<i>Moles iniciales</i>	0,2	0,3		0,4	0,4
<i>Moles que reaccionan</i>	-	-		x	x
<i>Moles que se forman</i>	x	x		-	-
<i>Moles en el equilibrio</i>	0,2 + x	0,3 + x		0,4 - x	0,4 - x

a) Estudiemos el cociente de reacción:  $Q = \frac{[\text{H}_2\text{O}][\text{CO}]}{[\text{H}_2][\text{CO}_2]} = \frac{0,4 \cdot 0,4}{0,2 \cdot 0,3} = \frac{0,16}{0,06} = 2,6 > 1,6 = K_c$  luego el sistema no está equilibrio, para tender a él ha de desplazarse hacia la izquierda para disminuir el denominador y aumentar el denominador del cociente de reacción hasta que se alcance la constante de equilibrio.

b)  $K_c = \frac{[\text{H}_2\text{O}][\text{CO}]}{[\text{H}_2][\text{CO}_2]} = \frac{(0,4 - x) \cdot (0,4 - x)}{(0,2 + x) \cdot (0,3 + x)} = 1,6 \Leftrightarrow 0,6x^2 + 1,6x - 0,064 = 0$  cuya solución positiva es  $x = 0,03942$ , luego las concentraciones en el equilibrio son:

$$\begin{cases} [\text{H}_2\text{O}] = [\text{CO}] = \frac{0,4 - x}{V} = \frac{0,4 - 0,03942}{1} = 0,36058 \frac{\text{mol}}{\text{l}} \\ [\text{H}_2] = \frac{0,2 + x}{V} = \frac{0,2 + 0,03942}{1} = 0,23942 \frac{\text{mol}}{\text{l}} \\ [\text{CO}_2] = \frac{0,3 + x}{V} = \frac{0,3 + 0,03942}{1} = 0,33942 \frac{\text{mol}}{\text{l}} \end{cases}$$

$$c) \begin{cases} P_{\text{inicial}} = \frac{n_{\text{T}}^{\text{inicial}}}{V} RT = \frac{0,2 + 0,3 + 0,4 + 0,4}{1} 0,082 \cdot 1259 = 134,21 \text{ atm} \\ P_{\text{final}} = \frac{n_{\text{T}}^{\text{final}}}{V} RT = \frac{2,0,36058 + 0,2,3942 + 0,3,3942}{1} 0,082 \cdot 1259 = 134,21 \text{ atm} \end{cases}$$

como no podía ser de otra

manera ya que según el principio de conservación de la masa, en una reacción (no nuclear) el número total de moles (como medida de la masa) ha de conservarse.

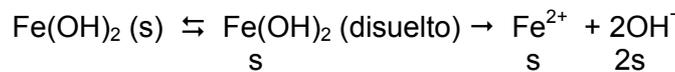


105 La solubilidad del hidróxido de hierro (II) en agua pura a 298 K es  $7,37 \cdot 10^{-4} \text{ g dm}^{-3}$ .

a) Calcula su producto de solubilidad, a  $986 \text{ }^\circ\text{C}$ ;

b) indica si precipitará al añadir  $10^{-3} \text{ g}$  de cloruro de hierro (II) a  $1 \text{ dm}^3$  de una solución de  $\text{pH} = 6$ . (Cataluña, 1997.)

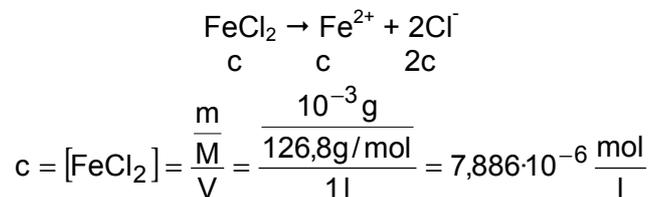
---oo0oo---



$$s = 7,37 \cdot 10^{-4} \frac{\text{g}}{\text{dm}^3} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{(55,8 + 2 \cdot 17) \text{ g}} = 8,207 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

a)  $K_S = [\text{Fe}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = s(2s)^2 = 4s^3 = 4 \cdot (8,207 \cdot 10^{-6})^3 = 2,21 \cdot 10^{-15} \left(\frac{\text{mol}}{\text{l}}\right)^3$

b) El cloruro de hierro se disocia completamente según:



por otro lado, a partir del pH hallamos la concentración de iones hidroxilo:

$$\text{pH} = 6, \text{ pOH} = 14 - \text{pH} = 14 - 6 = 8; [\text{OH}^-] = 10^{-\text{pOH}} = 10^{-8} \text{ mol/l.}$$

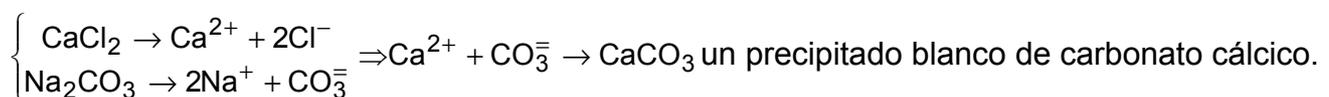
ahora comprobamos si esas concentraciones son suficientes para alcanzar el producto de solubilidad:

$[\text{Fe}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 7,886 \cdot 10^{-6} \cdot (10^{-8})^2 = 7,886 \cdot 10^{-22} < K_S$  luego no precipita al añadir la disolución de cloruro de hierro porque no se alcanza el producto de solubilidad.



106 ¿Qué precipita al mezclar, a  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ , una solución de dicloruro de calcio con una solución de trioxocarbonato (IV) de sodio (carbonato sódico) muy concentrada y en exceso? Escribe la reacción. Describe cómo aislar en el laboratorio el precipitado de su solución de origen. Dibuja y nombra el material utilizado. ¿Cómo disolverías el precipitado? (Galicia, 1997.)

---oo0oo---



Añadimos las dos sustancias en un vaso de precipitado, agitamos y cuando se forme un precipitado que da al líquido un aspecto lechoso, lo filtramos, bien en embudo, por su propio peso o en un Kitasato mediante vacío producido por la corriente de agua del grifo con el efecto Venturi.



Para disolverlo podemos cambiar el medio a medio ácido que disolverá los carbonatos a bicarbonatos o añadiendo una sustancia que secuestre el catión calcio.



- 107 Una disolución saturada de AgCl está en equilibrio con AgCl (s). Indica qué ocurre si:
- a) se agregan 2 g de NaCl;
  - b) se agregan 10 cm<sup>3</sup> de agua;
  - c) se evaporan 100 cm<sup>3</sup> de agua. (Galicia, 1997.)



- a) Como NaCl es electrolito fuerte, está totalmente dissociado,  $\text{NaCl} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$  estamos aumentando la concentración de ión cloruro de manera que al superarse el producto de solubilidad, precipita el AgCl.
- b) Al añadir disolvente disminuyen las concentraciones de los iones plata y cloruro de manera que parte del precipitado se disuelve hasta alcanzar de nuevo el producto de solubilidad.
- c) El efecto contrario del apartado anterior, las concentraciones aumentan y precipita más AgCl al disminuir la cantidad de disolvente.



- 108 Define o explica los conceptos:
- a) velocidad de reacción;
  - b) energía de activación;
  - c) orden de reacción;
  - d) constante de velocidad. (Zaragoza, 1997.)



- a) Ejercicio nº 51.
- b) Al analizar los cambios en energía potencial y en energía cinética que experimentan un par de moléculas al chocar en la fase gaseosa encontramos los siguientes factores.

1. Según las moléculas se aproximan una a la otra empiezan a sentir la repulsión entre las nubes electrónicas y entonces la rapidez de movimiento disminuye, reduciendo la energía cinética y aumentando la energía potencial debido a la repulsión. Si las moléculas inicialmente no se están moviendo rápidamente cuando entran en esta colisión, las moléculas se detendrán y se invertirá la dirección de movimiento antes de que ocurra una compenetración considerable de las nubes electrónicas. Así que las moléculas con energía cinética baja al acercarse rebotan sin llegar a reaccionar.

2. Por otra parte, si las moléculas que se mueven rápidamente pueden vencer las fuerzas de repulsión y penetrar las nubes electrónicas y formar nuevos enlaces y así formar productos. Al compenetrarse las nubes electrónicas aumenta considerablemente la energía potencial del sistema. Así que un choque será efectivo si las moléculas que chocan tienen una rapidez relativa alta.

3. Al formarse los productos y éstos separarse, la energía potencial disminuye, aumentando la rapidez de separación de los mismos.

**Resumen:** Solamente las moléculas que se mueven rápidamente (alta energía cinética) pueden reaccionar. De hecho, para reaccionar las moléculas que están envueltas en el choque deben tener cierto valor mínimo de energía cinética que pueda transformarse en energía potencial. La energía mínima que deben tener las moléculas para que el choque sea efectivo se conoce como la **Energía De Activación** de reacción.

c) En la expresión:  $v = k [A]^n[B]^m$  se denomina orden de reacción **al valor suma de los exponentes "n + m"**. Se llama orden de reacción parcial a cada uno de los exponentes. Es decir, la reacción anterior es de orden "n" con respecto a A y de orden "m" con respecto a B.

d) Es la constante de proporcionalidad (k) entre la velocidad de reacción experimental y las concentraciones elevadas a exponentes dados y es función de temperatura, agente catalítico e independiente de concentración.



109 Se introducen en un recipiente vacío 0,4 moles de I<sub>2</sub> y 0,4 moles de H<sub>2</sub> a 500 °C. K<sub>c</sub> = 40 para la reacción: H<sub>2</sub> (g) + I<sub>2</sub> (g) ⇌ 2 HI (g). Calcula en el equilibrio:

- a) la presión total;
- b) las presiones parciales;
- c) los moles de cada reactivo que quedan sin reaccionar. (Madrid, LOGSE, 1997.)

---oo0oo---

T = 500°C + 273 = 773 K.

K<sub>c</sub> = 40

	H <sub>2</sub> (g)	I <sub>2</sub> (g)	⇌	2HI(g)
<i>Moles iniciales</i>	0,4	0,4		-
<i>Moles que reaccionan</i>	x	x		-
<i>Moles que se forman</i>	-	-		2x
<i>Moles en el equilibrio</i>	0,4 - x	0,4 - x		2x

Número de moles en el equilibrio = n<sub>T</sub> = n<sub>H<sub>2</sub></sub> + n<sub>I<sub>2</sub></sub> + n<sub>HI</sub> = 0,4 - x + 0,4 - x + 2x = 0,8 moles.

$$K_C = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} = \frac{\left(\frac{2x}{V}\right)^2}{\left(\frac{0,4-x}{V}\right)^2} = \frac{4x^2}{(0,4-x)^2} = \frac{4x^2}{0,16 - 0,8x + x^2} = 40 \Leftrightarrow 36x^2 - 32x + 6,4 = 0 \text{ ecuación } \text{cuya}$$

solución menor de los moles iniciales (0,4) es x = 0,3039 moles.

a) Aplicando la ley de los gases ideales o perfectos:

$PV = n_T RT \Rightarrow P = \frac{n_T RT}{V} = \frac{0,8 \cdot 0,082 \cdot 773}{V} = \frac{50,7088}{V}$  que dejamos en función del volumen, que no es conocido.

b) 
$$\begin{cases} p_{H_2} = p_{I_2} = x_{H_2} \cdot P = \frac{0,4 - x}{0,8} \cdot P = \frac{0,4 - 0,3039}{0,8} \cdot \frac{50,7088}{V} = \frac{6,09}{V} \\ p_{HI} = x_{HI} \cdot P = \frac{2x}{0,8} \cdot P = \frac{2 \cdot 0,3039}{0,8} \cdot \frac{50,7088}{V} = \frac{30,526}{V} \end{cases}$$

c) Moles de  $H_2 =$  moles de  $I_2 = 0,4 - 0,3039 = 0,0961$ .



110 En un matraz de 250 ml se colocan 0,30 g de  $N_2O_4$  a  $50^\circ C$ . A esa temperatura, el  $N_2O_4$  se disocia en un 40 % en  $NO_2$ . Calcula  $K_p$  y  $K_c$ . Datos:  $m_N = 14$ ;  $m_O = 16$ . (Madrid, LOGSE, 1997.)

---oo0oo---

$V = 250 \text{ ml} = 0,25 \text{ l}$ .  
Masa inicial de  $N_2O_4 = 0,30 \text{ g}$ .  
 $T = 50^\circ C + 273 = 323 \text{ k}$ .  
 $\alpha = 0,40$ .

Moles iniciales =  $n_0 = \frac{m_0}{M} = \frac{0,30 \text{ g}}{92 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0,00326 \text{ moles}$ .

	$N_2O_4 (g)$	$\rightleftharpoons$	$2NO_2(g)$
Moles iniciales	$n_0$		-
Moles que reaccionan	$n_0\alpha$		-
Moles que se forman	-		$2n_0\alpha$
Moles en el equilibrio	$n_0(1-\alpha)$		$2n_0\alpha$

$$K_C = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]} = \frac{\left(\frac{2n_0\alpha}{V}\right)^2}{\frac{n_0(1-\alpha)}{V}} = \frac{4n_0\alpha^2}{V(1-\alpha)} = \frac{4 \cdot 0,00326 \cdot 0,40^2}{0,25(1-0,40)} = 0,01391 \text{ mol/l}$$

$K_p = K_C (RT)^{\Delta n} = 0,01391 (0,082 \cdot 323)^{2-1} = 0,3684 \text{ atm}$ .



111 A  $45^\circ C$ ,  $K_c = 0,671$  para:  $N_2O_4 \rightleftharpoons 2 NO_2$  Calcula la presión total en el equilibrio en un recipiente que se ha llenado con  $N_2O_4$  a 10 atm a dicha temperatura. Dato:  $R = 0,082 \text{ atm l K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ . (Madrid, LOGSE, 1997.)

---oo0oo---

$T = 45^\circ C + 273 = 318 \text{ K}$ .  
 $K_C = 0,671$   
 $P = 10 \text{ atm}$ .

$$\text{Concentración inicial del } \text{N}_2\text{O}_4 = c_0 = \frac{n_0}{V} = \frac{P}{RT} = \frac{10}{0,082 \cdot 318} = 0,3835 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

	$\text{N}_2\text{O}_4 (\text{g})$	$\rightleftharpoons$	$2\text{NO}_2(\text{g})$
Moles iniciales	$c_0$		-
Moles que reaccionan	$x$		-
Moles que se forman	-		$2x$
Moles en el equilibrio	$c_0 - x$		$2x$

$$K_C = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} = \frac{(2x)^2}{c_0 - x} \Rightarrow 0,671 = \frac{4x^2}{0,3835 - x} \Leftrightarrow 4x^2 + 0,671x - 0,2573 = 0 \text{ cuya solución positiva es } x =$$

0,183258 mol/l, luego las presiones parciales son:

$$\begin{cases} p_{\text{N}_2\text{O}_4} = (c_0 - x)RT = (0,3835 - 0,183258) \cdot 0,082 \cdot 318 = 5,22 \text{ atm.} \\ p_{\text{NO}_2} = 2xRT = 2 \cdot 0,183258 \cdot 0,082 \cdot 318 = 9,56 \text{ atm.} \end{cases}$$

La presión total es  $P = p_{\text{N}_2\text{O}_4} + p_{\text{NO}_2} = 5,22 + 9,56 = 14,78 \text{ atm.}$



**1 1 2** En un matraz de 10 l a 80 °C, coexisten en equilibrio 0,3 moles de  $\text{PCl}_5$  0,7 moles de  $\text{PCl}_3$  y 0,7 moles de  $\text{Cl}_2$ .

**a)** Determina  $K_c$  y  $K_p$  para el proceso:  $\text{PCl}_5 (\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2 (\text{g})$ ;

**b)** si se inyectan 0,3 moles de gas cloro, explica qué ocurre y calcula el número de moles de cada especie que existirán al volver al equilibrio.

(País Vasco, 1997.)

---oo0oo---

$V = 10 \text{ l.}$

$T = 80^\circ\text{C} + 273 = 353 \text{ K.}$

**a)**

	$\text{PCl}_5 (\text{g})$	$\rightleftharpoons$	$\text{PCl}_3(\text{g})$	$\text{Cl}_2(\text{g})$
Moles en el equilibrio	0,3		0,7	0,7

$$K_C = \frac{[\text{PCl}_3][\text{Cl}_2]}{[\text{PCl}_5]} = \frac{\frac{0,7}{10} \cdot \frac{0,7}{10}}{\frac{0,3}{10}} = \frac{0,49}{0,03} = 16,3 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

$K_p = K_C (RT)^{\Delta n} = 16,3 (0,082 \cdot 353)^{2-1} = 472,785 \text{ atm.}$

**b)**

	$\text{PCl}_5 (\text{g})$	$\rightleftharpoons$	$\text{PCl}_3(\text{g})$	$\text{Cl}_2(\text{g})$
Moles iniciales	0,3		0,7	0,7+0,3
Moles que reaccionan	-		$x$	$x$
Moles que se forman	$x$		-	-
Moles en el equilibrio	$0,3 + x$		$0,7 - x$	$1 - x$

Como la temperatura es la misma la constante no varía:

$K_C = 16,3 = \frac{(0,7 - x)(1 - x)}{(0,3 + x)V} \Leftrightarrow x^2 - 165,03x - 48,3 = 0 \quad x = -0,29$ , luego el equilibrio se desplaza en el otro sentido, y el número de moles del equilibrio es:

$$\begin{cases} n_{\text{PCl}_5} = 0,3 - 0,29 = 0,01 \\ n_{\text{PCl}_3} = 0,7 + 0,29 = 0,99 \\ n_{\text{Cl}_2} = 1 + 0,29 = 1,29 \end{cases}$$



- 1 1 3 Para la reacción que ha alcanzado el equilibrio:  $4\text{NH}_3(\text{g}) + 3\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{N}_2(\text{g}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ .  $\Delta H < 0$ . ¿Cómo afectará:
- a) una disminución de la presión;
  - b) un aumento de la temperatura;
  - c) la eliminación del agua;
  - d) un catalizador?
- (País Vasco, LOGSE, 1997.)



- a) Una disminución de la presión desplaza el equilibrio hacia la derecha que hay mayor número de moles y contrarresta esa disminución.
- b) Como es exotérmica un aumento de T desplaza el equilibrio hacia la izquierda tomando calor y disminuyendo la temperatura.
- c) Si la concentración de agua disminuye el sistema se desplaza hacia la derecha para contrarrestar la disminución..
- d) El catalizador no afecta la composición del equilibrio, hace que se alcanza más deprisa (o más despacio).



- 1 1 4 En un recipiente del 10 l donde se había hecho el vacío se introducen 2 moles de  $\text{H}_2$  y 2 moles de  $\text{CO}_2$  y se calienta a  $100\text{ }^\circ\text{C}$ . Para el equilibrio:  $\text{H}_2(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{CO}(\text{g})$ ,  $K_c = 0,772$ . Determina:
- a) las concentraciones de todas las sustancias en el equilibrio;
  - b)  $K_p$  y la presión total en el interior del recipiente. (País Vasco, LOGSE, 1997.)



$V = 10\text{ l}$ .  
 $T = 100^\circ\text{C} + 273 = 373\text{ K}$ .  
 $K_c = 0,772$ .

- a)

	H <sub>2</sub> (g)	CO <sub>2</sub> (g)	⇌	H <sub>2</sub> O(g)	CO(g)
Moles iniciales	2	2		-	-
Moles que reaccionan	x	x		-	-
Moles que se forman	-	-		x	x
Moles en el equilibrio	2 - x	2 - x		x	x

$$K_C = \frac{[H_2O][CO]}{[H_2][CO_2]} = \frac{x \cdot x}{(2-x) \cdot (2-x)} = 0,772 \Leftrightarrow \frac{x^2}{2-4x+x^2} = 0,772 \Leftrightarrow 0,228x^2 + 3,088x - 1,544 = 0 \quad \text{cuya}$$

solución positiva es  $x = 0,4828$ , luego las concentraciones de las especies en el equilibrio:

$$\begin{cases} [H_2O] = [CO] = \frac{x}{V} = \frac{0,4828}{10} = 0,04828 \frac{\text{mol}}{\text{l}} \\ [H_2] = \frac{2-x}{V} = \frac{2-0,4828}{10} = 0,15172 \frac{\text{mol}}{\text{l}} \\ [CO_2] = \frac{2-x}{V} = \frac{2-0,4828}{10} = 0,15172 \frac{\text{mol}}{\text{l}} \end{cases}$$

**b)**  $K_p = K_C (RT)^{\Delta n} = 0,772 (0,082 \cdot 373)^{2-2} = 0,772 \text{ atm}$ . Igual que  $K_C$  ya que no hay variación en el número de moles.

$$\begin{cases} p_{H_2O} = p_{CO} = [H_2O]RT = 0,04828(0,082 \cdot 373) = 1,48 \text{ atm} \\ p_{H_2} = p_{CO_2} = [H_2]RT = 0,15172(0,082 \cdot 373) = 4,64 \text{ atm} \end{cases} \quad \text{luego la presión total es } P = 1,48 + 4,64 =$$

6,12 atm, que podíamos haber hallado calculando primero el número total de moles en el equilibrio y después la  $P = \frac{n_T}{V} RT$



**1 1 5** AB se disocia según:  $AB(g) \rightleftharpoons A(g) + B(g)$  con  $\Delta H > 0$ . ¿Qué sucede si:

- a)** aumenta la temperatura;
- b)** disminuye el volumen?;
- c)** ¿alterarán a o b la constante de equilibrio? (Zaragoza, 1997.)

---oo0oo---

**a)** Como es endotérmica, capta calor, al aumentar la temperatura el sistema capta calor y se desplaza hacia la derecha, captando calor y disminuyendo la temperatura (principio de Le Châtelier).

**b)** Si disminuimos el volumen el sistema intenta contrarrestar esa disminución, aumento de presión, desplazándose hacia la izquierda que hay menor número de moles para disminuir la presión (principio de Le Châtelier).

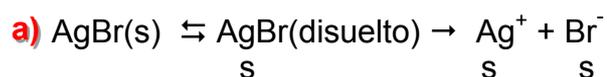
**c)** Sólo la modificación de la temperatura influye sobre la constante de equilibrio, pero no la modificación del volumen.



**1 1 6**  $K_{ps}$  (bromuro de plata) =  $4,6 \cdot 10^{-13}$  a  $25^\circ\text{C}$ . Calcula a esta temperatura:

- a)** la solubilidad del bromuro de plata en g/l;
- b)** los gramos que se disolverán en 100 ml de una solución con 1,0 g de bromuro de potasio. Datos:  $m_{Br} = 80$ ;  $m_{Ag} = 108$ ;  $m_K = 39$ . (Zaragoza, 1997.)

---oo0oo---



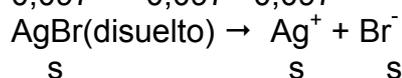
$$K_{ps} = [\text{Ag}^+][\text{Br}^-] = s^2 \Leftrightarrow s = \sqrt{K_{ps}} = \sqrt{4,6 \cdot 10^{-13}} = 6,78 \cdot 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{l}} = 6,78 \cdot 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{l}} \cdot \frac{188 \text{ g}}{\text{mol}} = 1,275 \cdot 10^{-4} \text{ g/l}$$

**b)** Como el bromuro sódico está totalmente dissociado, ahora estamos en presencia de un ión común (anión bromuro) que hace que la solubilidad disminuya.

$$[\text{NaBr}] = \frac{1 \text{ g} / (80 + 23) \text{ g/mol}}{0,100 \text{ l}} = 0,097 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$



$$0,097 \quad 0,097 \quad 0,097$$



$K_{ps}(\text{AgBr}) = [\text{Ag}^+][\text{Br}^-] \Rightarrow 4,6 \cdot 10^{-13} = s(s + 0,97) \Leftrightarrow s^2 + 0,097s - 4,6 \cdot 10^{-13} = 0$  cuya solución positiva es la solubilidad  $s = 4,74 \cdot 10^{-12} \text{ mol/l}$ , que equivale a  $4,74 \cdot 10^{-12} \cdot (103 \text{ g/mol}) = 4,88 \cdot 10^{-10} \text{ g/l}$ .

