

16 PAU A 700 °C, el H₂S se descompone según la reacción $2 \text{H}_2\text{S} (\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{H}_2 (\text{g}) + \text{S}_2 (\text{g})$, cuya K_c vale, a esa temperatura, $9,3 \cdot 10^{-8}$. En un recipiente de 3 L se colocan 0,45 mol de H₂S y se calientan hasta 70 °C. ¿Cuál es la presión parcial del H₂ cuando se alcanza el equilibrio?



	2H ₂ S(g)	⇌	2H ₂ (g)	S ₂ (g)
Moles iniciales	0,45		-	-
Moles que reaccionan	2x		-	-
Moles que se forman	-		2x	x
Moles en el equilibrio	0,45 - 2x		2x	x

$$K_c = 9,3 \cdot 10^{-8} = \frac{\left(\frac{2x}{3}\right)^2 \cdot \frac{x}{3}}{\left(\frac{0,45 - 2x}{3}\right)^2} = \frac{4x^3}{3(0,45 - 2x)^2} = \frac{4x^3}{0,6075 - 5,4x + 12x^2}$$

ecuación de grado 3 que resuelta

nos da $x = 0,0024$ moles. Luego $p_{\text{H}_2} = [\text{H}_2]RT = \frac{2x}{3} \cdot 0,0082 \cdot (700 + 273) = 0,1277$ atm.



17 PAU En un recipiente de 1 L se introducen 2 mol de N₂ y 6 mol de H₂ y se calientan hasta 380 °C, con lo que se produce la reacción $\text{N}_2 (\text{g}) + 3 \text{H}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3 (\text{g})$. Cuando se alcanza el equilibrio, la presión del sistema es de 287 atm. Con estos datos, determina el valor de K_c a esa temperatura.



V = 1 L.
T = 380 °C + 273 = 653 K.
P = 287 atm.

	N ₂ (g)	3H ₂ (g)	⇌	2NH ₃ (g)
Moles iniciales	2	6		-
Moles que reaccionan	x	3x		-
Moles que se forman	-	-		2x
Moles en el equilibrio	2 - x	6 - 3x		2x

$$n_T = n_{\text{N}_2} + n_{\text{H}_2} + n_{\text{NH}_3} = 2 - x + 6 - 3x + 2x = 8 - 2x = \frac{PV}{RT} = \frac{287 \cdot 1}{0,082 \cdot 653} = 5,36 \text{ moles, luego, despejando}$$

$$x = \frac{8 - 5,36}{2} = 1,32 \text{ moles en el equilibrio, por tanto los moles y concentraciones del equilibrio son:}$$

$$\begin{cases} [\text{NH}_3] = \frac{n_{\text{NH}_3}}{V} = \frac{2x}{V} = \frac{2 \cdot 1,32}{1} = 2,64 \frac{\text{mol}}{\text{l}} \\ [\text{N}_2] = \frac{n_{\text{N}_2}}{V} = \frac{2 - x}{V} = \frac{2 - 1,32}{1} = 0,68 \frac{\text{mol}}{\text{l}} \\ [\text{H}_2] = \frac{n_{\text{H}_2}}{V} = \frac{6 - 3x}{V} = \frac{6 - 3 \cdot 1,32}{1} = 3,04 \frac{\text{mol}}{\text{l}} \end{cases}$$

luego la $K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3} = \frac{2,64^2}{0,68 \cdot 3,04^3} = 1,2073 \left(\frac{\text{l}}{\text{mol}}\right)^2$



PAU A 250 °C, el PCl_5 se descompone según el proceso siguiente, cuya $K_c = 3,8 \cdot 10^{-2}$:



Determina la composición del sistema en estado de equilibrio y el grado de disociación del PCl_5 , si:

- a) En un matraz de 5 L introducimos 1 mol de PCl_5 y lo calentamos hasta 250 °C.
- b) En un matraz de 5 L introducimos 1 mol de PCl_5 y 1 mol de PCl_3 y los calentamos hasta 250 °C.



a) $V = 5 \text{ L}$

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

$$K_c = 0,038 = \frac{[\text{PCl}_3][\text{Cl}_2]}{[\text{PCl}_5]} = \frac{\frac{\alpha}{V} \cdot \frac{\alpha}{V}}{\frac{1-\alpha}{V}} = \frac{\alpha^2}{5(1-\alpha)} \Leftrightarrow \alpha^2 + 0,19\alpha - 0,19 = 0 \text{ cuya solución positiva es } \alpha = 0,35 \text{ y,}$$

por tanto, las concentraciones en el equilibrio:

$$\begin{cases} [\text{PCl}_5] = \frac{n_{\text{PCl}_5}}{V} = \frac{1-\alpha}{5} = \frac{1-0,35}{5} = 0,13 \frac{\text{mol}}{\text{l}} \\ [\text{PCl}_3] = \frac{n_{\text{PCl}_3}}{V} = \frac{\alpha}{5} = \frac{0,35}{5} = 0,07 \frac{\text{mol}}{\text{l}} \\ [\text{Cl}_2] = \frac{n_{\text{Cl}_2}}{V} = \frac{\alpha}{5} = \frac{0,35}{5} = 0,07 \frac{\text{mol}}{\text{l}} \end{cases}$$

b) $V = 5 \text{ L}$

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

$$K_c = 0,038 = \frac{[\text{PCl}_3][\text{Cl}_2]}{[\text{PCl}_5]} = \frac{\frac{1+\alpha}{V} \cdot \frac{\alpha}{V}}{\frac{1-\alpha}{V}} = \frac{\alpha^2 + \alpha}{5(1-\alpha)} \Leftrightarrow \alpha^2 + 1,19\alpha - 0,19 = 0 \text{ cuya solución positiva es } \alpha =$$

0,1425 \approx 0,14 y, por tanto, las concentraciones en el equilibrio:

$$\begin{cases} [\text{PCl}_5] = \frac{n_{\text{PCl}_5}}{V} = \frac{1-\alpha}{5} = \frac{1-0,14}{5} = 0,172 \frac{\text{mol}}{\text{l}} \\ [\text{PCl}_3] = \frac{n_{\text{PCl}_3}}{V} = \frac{1+\alpha}{5} = \frac{1+0,14}{5} = 0,228 \frac{\text{mol}}{\text{l}} \\ [\text{Cl}_2] = \frac{n_{\text{Cl}_2}}{V} = \frac{\alpha}{5} = \frac{0,14}{5} = 0,028 \frac{\text{mol}}{\text{l}} \end{cases}$$



19 PAU Al calentarse, el SO_3 se descompone según el proceso:



Si se calientan 1,6 g de SO_3 en un recipiente de 2 L, a 800°C , se alcanza el equilibrio a 1,25 atm. Calcula el grado de disociación del SO_3 y el valor de K_p y K_c en esas condiciones.



$$V = 2 \text{ L.}$$

$$T = 800^\circ\text{C} + 273 = 1\,073 \text{ K.}$$

$$P = 1,25 \text{ atm.}$$

$$m_0 = 1,6 \text{ g de SO}_3 \Rightarrow n_0 = m_0/M = 1,6 \text{ g de SO}_3 / 80 \text{ g/mol} = 0,02 \text{ moles de SO}_3.$$

	$2\text{SO}_3(g)$	\rightleftharpoons	$2\text{SO}_2(g)$	$\text{O}_2(g)$
Moles iniciales	n_0		-	-
Moles que reaccionan	$2x$		-	-
Moles que se forman	-		$2x$	x
Moles en el equilibrio	$n_0 - 2x$		$2x$	x

Si consideramos los gases como ideales o perfectos podemos aplicar $PV = nRT$ al equilibrio:

$$n_T = n_{\text{SO}_3} + n_{\text{SO}_2} + n_{\text{O}_2} = n_0 - 2x + 2x + x = n_0 + x = 0,02 + x = \frac{PV}{RT} = \frac{1,25 \cdot 2}{0,082 \cdot 1073} = 0,028414 \text{ luego } x =$$

$$0,028414 - 0,02 = 0,008414 \text{ moles} = n_0 \alpha \Leftrightarrow \alpha = \frac{0,008414}{0,02} = 0,4207$$

$$K_c = \frac{[\text{SO}_2]^2 \cdot [\text{O}_2]}{[\text{SO}_3]^2} = \frac{\left(\frac{n_{\text{SO}_2}}{V}\right)^2 \cdot \frac{n_{\text{O}_2}}{V}}{\left(\frac{n_{\text{SO}_3}}{V}\right)^2} = \frac{n_{\text{SO}_2}^2 \cdot n_{\text{O}_2}}{V \cdot n_{\text{SO}_3}^2} = \frac{4x^2 \cdot x}{2(0,02 - 2x)^2} = \frac{4 \cdot 0,008414^3}{2(0,02 - 2 \cdot 0,008414)^2} = 0,1184 \text{ mol/l}$$

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n} = K_c \cdot RT = 0,1184 \cdot 0,082 \cdot 1\,073 = 10,41 \text{ atm.}$$



20 PAU Cuando se calienta a 250°C , el PCl_5 se descompone según el proceso $\text{PCl}_5(g) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(g) + \text{Cl}_2(g)$. En un recipiente de 1 L se introduce cierta cantidad de PCl_5 y se calienta hasta alcanzar los 250°C . Al alcanzar el estado de equilibrio, se observa que la presión total del sistema es de 1 atm y que el 80% del PCl_5 que se colocó inicialmente se ha transformado.

Determina:

- La cantidad inicial de PCl_5 y su grado de disociación.
- La K_p y la K_c para este proceso a esa temperatura.



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

$$V = 1 \text{ L.}$$

$$P = 1 \text{ atm.}$$

$$\text{Porcentaje de disociación} = 80\% ; \alpha = 0,80.$$

	PCl ₅ (g)	⇌	PCl ₃ (g)	Cl ₂ (g)
Moles iniciales	n ₀		-	-
Moles que reaccionan	n ₀ α		-	-
Moles que se forman	-		n ₀ α	n ₀ α
Moles en el equilibrio	n ₀ (1 - α)		n ₀ α	n ₀ α

a) Si consideramos los gases como ideales o perfectos podemos aplicar su ecuación, PV = nRT, al equilibrio:

$$n_T = n_{\text{PCl}_5} + n_{\text{PCl}_3} + n_{\text{Cl}_2} = n_0(1 - \alpha) + n_0\alpha + n_0\alpha = n_0(1 + \alpha) = \frac{PV}{RT} \Leftrightarrow n_0 = \frac{PV}{(1 + \alpha)RT} = \frac{11}{(1 + 0,8) \cdot 0,082 \cdot 523} = 0,01295 \text{ moles de PCl}_5 \cdot \alpha = 0,8.$$

$$b) K_p = \frac{p_{\text{PCl}_3} \cdot p_{\text{Cl}_2}}{p_{\text{PCl}_5}} = \frac{\chi_{\text{PCl}_3} \cdot P \cdot \chi_{\text{Cl}_2} \cdot P}{\chi_{\text{PCl}_5} \cdot P} = \frac{\frac{n_0\alpha}{n_0(1 + \alpha)} \cdot P \cdot \frac{n_0\alpha}{n_0(1 + \alpha)} \cdot P}{\frac{n_0(1 - \alpha)}{n_0(1 + \alpha)} \cdot P} = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha^2} P = \frac{0,8^2}{1 - 0,8^2} \cdot 1 = \frac{16}{9} \text{ atm}$$

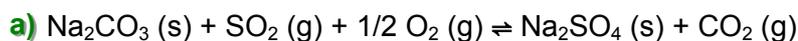
$$K_c = K_p (RT)^{-\Delta n} = K_p (RT)^{-(1+1-1)} = \frac{16}{9} \cdot (0,082 \cdot 523)^{-1} = 0,4145 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$



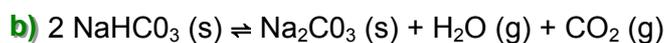
Constante de equilibrio en procesos heterogéneos

21 PAU Escribe la K_c y la K_p para los siguientes procesos:

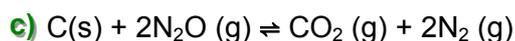
- a) $\text{Na}_2\text{CO}_3 (s) + \text{SO}_2 (g) + 1/2 \text{O}_2 (g) \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{SO}_4 (s) + \text{CO}_2 (g)$
- b) $2 \text{NaHCO}_3 (s) \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{CO}_3 (s) + \text{H}_2\text{O} (g) + \text{CO}_2 (g)$
- c) $\text{C} (s) + 2\text{N}_2\text{O} (g) \rightleftharpoons \text{CO}_2 (g) + 2\text{N}_2 (g)$
- d) $\text{C}_3\text{H}_8 (g) + 5\text{O}_2 (g) \rightleftharpoons 3\text{CO}_2 (g) + 4\text{H}_2\text{O} (l)$
- e) $\text{Fe}(\text{OH})_3 (s) \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} (aq) + 3\text{OH}^- (aq)$



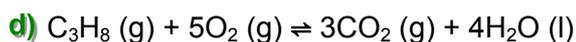
$$K_c = \frac{[\text{CO}_2]}{[\text{SO}_2][\text{O}_2]^{1/2}}; K_p = \frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{SO}_2} \cdot p_{\text{O}_2}^{1/2}}$$



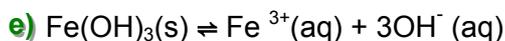
$$K_c = [\text{H}_2\text{O}] \cdot [\text{CO}_2]; K_p = p_{\text{H}_2\text{O}} \cdot p_{\text{CO}_2}$$



$$K_c = \frac{[\text{CO}_2][\text{N}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}]^2}; K_p = \frac{p_{\text{CO}_2} \cdot p_{\text{N}_2}^2}{p_{\text{N}_2\text{O}}^2}$$



$$K_c = \frac{[CO_2]^3}{[O_2]^5 \cdot [C_3H_8]}; K_p = \frac{p_{CO_2}^3}{p_{O_2}^5 \cdot p_{C_3H_8}}$$



$K_c = [Fe^{3+}][OH^-]^3$, K_p no tiene sentido pues no hay componentes gaseosos.



PAU El bromuro de cobre(II) se descompone a 230 °C según el proceso $CuBr_2(s) \rightleftharpoons Cu(s) + Br_2(g)$.

- a) Se introducen 10 g de $CuBr_2$ puro en un recipiente de 10 L, se cierra y se eleva la temperatura hasta 230 °C. Cuando se alcanza el equilibrio, la presión del sistema es de 80 mmHg. Halla la cantidad de cada una de las sustancias presentes cuando se alcanza el equilibrio.
- b) En una experiencia idéntica a la anterior, colocamos 100 g de $CuBr_2$ ¿Cuál sería ahora la cantidad de cada una de las sustancias presentes en el equilibrio?



$V = 10 \text{ L.}$

$T = 230 \text{ °C} + 273 = 503 \text{ K.}$

$P = 80 \text{ mm Hg} = 80 \text{ mm Hg} \cdot (1 \text{ atm} / 760 \text{ mm Hg}) = 0,105 \text{ atm}$

a) $m_0 = 10 \text{ g}$; $n_0 = 10 \text{ g de } CuBr_2 \cdot 1 \text{ mol} / (63,5 + 2 \cdot 80) \text{ g de } CuBr_2 = 0,04474 \text{ moles de } CuBr_2$.

	$CuBr_2(s)$	\rightleftharpoons	$Cu(s)$	$Br_2(g)$
Moles iniciales	0,04474		-	-
Moles que reaccionan	x		-	-
Moles que se forman	-		x	x
Moles en el equilibrio	0,04474 - x		x	x

El único gas del sistema es el bromo cuyos moles en el equilibrio son $x = \frac{PV}{RT} = \frac{0,105 \cdot 10}{0,082 \cdot 503} = 0,0255$ moles de $Br_2 =$ moles de Cu , moles de $CuBr_2 = 0,04474 - 0,0255 = 0,019$ moles de $CuBr_2$.

b) $m_0 = 100 \text{ g}$; $n_0 = 100 \text{ g de } CuBr_2 \cdot 1 \text{ mol} / (63,5 + 2 \cdot 80) \text{ g de } CuBr_2 = 0,4474 \text{ moles de } CuBr_2$.

Como $CuBr_2$ es sólido los moles del único gas presente siguen siendo los mismos en el equilibrio ya que la temperatura no cambia, moles de $Br_2 =$ moles de $Cu = 0,0255$, pero sí varían los moles de $CuBr_2 = 0,4474 - 0,0255 = 0,422$ moles.

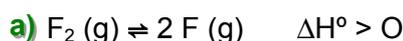
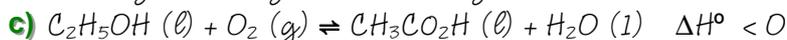
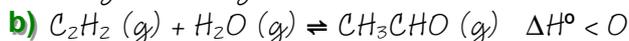
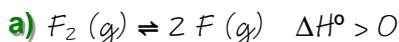


Principio de Le Chatelier

PAU Predice el efecto que tendrá sobre un sistema en el que se den los siguientes procesos:

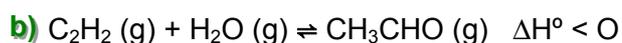
■ Una disminución de la temperatura.

■ Una disminución del volumen del recipiente.



■ El sistema se opone al aumento de la temperatura absorbiendo calor para disminuirla, como la reacción es endotérmica para absorber calor tiene que desplazarse hacia la derecha, los reactivos captan calor (endotérmica) y generan productos enfriando la reacción.

■ Si disminuimos el volumen las concentraciones la presión (que es inversa al volumen) aumenta, según el principio de Le Chatelier el sistema se debe oponer a esta modificación desplazándose hacia el lado en que se disminuye esta presión, es decir se desplazará hacia donde haya menor número de moles (la presión según la ley de los gases ideales es proporcional al número de moles), la izquierda en este caso.



■ El sistema se opone al aumento de la temperatura absorbiendo calor para disminuirla, como la reacción es exotérmica para absorber calor tiene que desplazarse hacia la izquierda, los productos captan calor (exotérmica) y generan reactivos enfriando la reacción.

■ Si disminuimos el volumen las concentraciones la presión (que es inversa al volumen) aumenta, según el principio de Le Chatelier el sistema se debe oponer a esta modificación desplazándose hacia el lado en que se disminuye esta presión, es decir se desplazará hacia donde haya menor número de moles (la presión según la ley de los gases ideales es proporcional al número de moles), la derecha en este caso.



■ El sistema se opone al aumento de la temperatura absorbiendo calor para disminuirla, como la reacción es exotérmica para absorber calor tiene que desplazarse hacia la izquierda, los productos captan calor (exotérmica) y generan reactivos enfriando la reacción.

■ Si disminuimos el volumen las concentraciones la presión (que es inversa al volumen) aumenta, según el principio de Le Chatelier el sistema se debe oponer a esta modificación desplazándose hacia el lado en que se disminuye esta presión, es decir se desplazará hacia donde haya menor número de moles gaseosos (la presión según la ley de los gases ideales es proporcional al número de moles), la derecha en este caso.



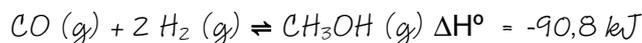
■ El sistema se opone al aumento de la temperatura absorbiendo calor para disminuirla, como la reacción es endotérmica para absorber calor tiene que desplazarse hacia la derecha, los reactivos captan calor (endotérmica) y generan productos enfriando la reacción.

■ Si disminuimos el volumen las concentraciones la presión (que es inversa al volumen) aumenta, según el principio de Le Chatelier, el sistema se debe oponer a esta modificación desplazándose hacia el lado en que se disminuye esta presión, es decir se desplazará hacia donde

haya menor número de moles (la presión según la ley de los gases ideales es proporcional al número de moles), la izquierda en este caso.



24 PAU El metanol (CH_3OH) se prepara industrialmente a partir del llamado gas de síntesis (mezcla de CO y H_2), según el proceso:



Razona cuál de las siguientes actuaciones producen un mayor rendimiento en el mismo:

- a) aumentar la temperatura,
- b) aumentar la presión,
- c) trabajar con exceso de CO .
- d) mantener todas las sustancias en el reactor hasta que se agoten los reactivos,
- e) retirar del reactor el CH_3OH al tiempo que se produce.



a) El sistema se opone al aumento de la temperatura absorbiendo calor para disminuirla, como la reacción es exotérmica para absorber calor tiene que desplazarse hacia la izquierda, los productos captan calor (exotérmica) y generan reactivos enfriando la reacción, luego el rendimiento disminuye.

b) Si la presión aumenta el sistema evoluciona intentando disminuirla desplazándose hacia hay menor número de moles, hacia la derecha en este caso, luego aumenta el rendimiento de la reacción.

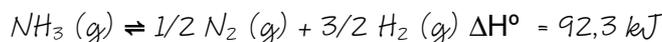
c) Para contrarrestar el exceso de CO , el sistema se desplaza hacia la derecha para disminuir este exceso con lo que aumenta el rendimiento de la reacción.

d) Si se mantienen todas las sustancias en el reactor, los reactivos no se agotarán ya que, al ser un equilibrio, el metanol se descompondrá para mantener la constante de equilibrio.

e) Es lo más efectivo pues el sistema, en su afán de mantener la constante de equilibrio, se desplazará hacia la derecha y se producirá más metanol.



25 PAU Supongamos que tenemos almacenado NH_3 en estado gaseoso en un recipiente. Indica cuál de las siguientes actuaciones sería adecuada para evitar su descomposición:



- a) Aumentar la temperatura.
- b) Aumentar la presión.
- c) Introducir gas nitrógeno en el recipiente.
- d) Introducir gas argón en el recipiente.



a) Como el proceso es endotérmico al aumentar la temperatura se desplazará hacia la derecha con lo que se favorece la descomposición del amoníaco.

b) Como en el primer miembro hay menor número de moles ($\Delta n = \frac{1}{2} + \frac{3}{2} - 1 = 1$, positivo) al aumentar la presión, el sistema evoluciona hacia la izquierda que disminuye el número de moles y la presión, luego se evita la descomposición del amoníaco.

c) Si introducimos nitrógeno aumenta la concentración de uno de los productos y el sistema evoluciona desplazándose hacia la izquierda para oponerse a este aumento, luego se evita la descomposición del amoníaco.

d) Como el gas argón no influye en la reacción, la composición del equilibrio no se afecta, su efecto es nulo.



26 PAU En un recipiente de 2 L se introduce, a 1 800 °C, una mezcla en equilibrio formada por 0,9 mol de CO_2 y 0,4 mol de H_2 , 1,2 mol de CO y 1,2 mol de H_2O . A esa misma temperatura se añaden a la mezcla 0,8 mol de H_2O . Estudia cómo evolucionará el sistema y calcula la composición de la mezcla en el nuevo equilibrio. Dato: el proceso que experimentan estas sustancias es $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$.



$$V = 2 \text{ L.}$$

$$T = 1\,800^\circ\text{C} + 273 = 2\,073 \text{ K.}$$

	$\text{CO}_2(\text{g})$	$\text{H}_2(\text{g})$	\rightleftharpoons	$\text{CO}(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$
Moles iniciales	0,9	0,4		1,2	1,2 + 0,8
Moles que reaccionan	-	-		x	x
Moles que se forman	x	x		-	-
Moles en el equilibrio	0,9 + x	0,4 + x		1,2 - x	2 - x

Como antes de añadir los 0,8 moles adicionales de agua el sistema está en equilibrio y sabemos su composición, utilizamos estos datos para calcular la constante de equilibrio:

$$K_c = \frac{[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CO}_2][\text{H}_2]} = \frac{\left(\frac{1,2}{V}\right)^2}{\frac{0,9}{V} \cdot \frac{0,4}{V}} = \frac{1,2^2}{0,9 \cdot 0,4} = 4$$

al añadir los 0,8 moles adicionales de agua, el sistema se desplaza hacia la izquierda y se cumple:

$$K_c = 4 = \frac{(1,2 - x)(2 - x)}{(0,9 + x)(0,4 + x)} = \frac{2,4 - 3,2x + x^2}{0,36 + 1,3x + x^2} \Leftrightarrow 3x^2 + 8,4x - 0,96 = 0 \text{ ecuación de } 2^\circ \text{ grado cuya solución}$$

positiva es $x = 0,11$ moles, siendo la nueva composición del equilibrio:

$$\begin{cases} n_{\text{CO}_2} = 0,9 + x = 0,9 + 0,11 = 1,01 \text{ moles de } \text{CO}_2 \\ n_{\text{H}_2} = 0,4 + x = 0,4 + 0,11 = 0,51 \text{ moles de } \text{H}_2 \\ n_{\text{CO}} = 1,2 - x = 1,2 - 0,11 = 1,09 \text{ moles de } \text{CO} \\ n_{\text{H}_2\text{O}} = 2 - x = 2 - 0,11 = 1,89 \text{ moles de } \text{H}_2\text{O} \end{cases}$$



PAU En un recipiente de 2 L se introducen 198 g de gas fosgeno (COCl_2) y se calientan hasta cierta temperatura. El fosgeno se descompone parcialmente, según el proceso:



Cuando se alcanza el equilibrio, la concentración de CO es 0,4 M. Sin variar la temperatura, se añade más COCl_2 y, cuando se restablece el equilibrio, la concentración de ese gas llega hasta 1,6 M. ¿Cuál será ahora la concentración de CO?



$V = 2 \text{ L}$.

$n_0 = 198 \text{ g de COCl}_2 \cdot 1 \text{ mol de COCl}_2 / 99 \text{ g de COCl}_2 = 2 \text{ moles de COCl}_2$

	$\text{COCl}_2(g)$	\rightleftharpoons	$\text{CO}(s)$	$\text{Cl}_2(g)$
Moles iniciales	2		-	-
Moles que reaccionan	x		-	-
Moles que se forman	-		x	x
Moles en el equilibrio	2 - x		x	x

Como sabemos la concentración de CO en el equilibrio despejamos el número de moles en el equilibrio

$x: [\text{CO}] = \frac{x}{V} \Leftrightarrow x = [\text{CO}]V = 0,4 \frac{\text{mol}}{\text{l}} \cdot 2 \text{ l} = 0,8 \text{ moles}$ lo que nos posibilita hallar la constante de equilibrio:

$$K_c = \frac{[\text{CO}][\text{Cl}_2]}{[\text{COCl}_2]} = \frac{\left(\frac{x}{V}\right)^2}{\frac{2-x}{V}} = \frac{x^2}{V(2-x)} = \frac{0,8^2}{2(2-0,8)} = \frac{4 \text{ mol}}{15 \text{ l}}$$

si, ahora añadimos n moles más de fosgeno el nuevo equilibrio, que se desplaza hacia la derecha será:

	$\text{COCl}_2(g)$	\rightleftharpoons	$\text{CO}(s)$	$\text{Cl}_2(g)$
Moles iniciales	1,2 + n		x = 0,8	x = 0,8
Moles que reaccionan	y		-	-
Moles que se forman	-		y	y
Moles en el equilibrio	1,2 + n - y		0,8 + y	0,8 + y

La concentración de fosgeno en el nuevo equilibrio es :

$[\text{COCl}_2] = \frac{1,2 + n - y}{V} = \frac{1,2 + n - y}{2} = 1,6 \Leftrightarrow 1,2 + n - y = 3,2 \Leftrightarrow n - y = 2 \Leftrightarrow n = 2 + y$ que sustituimos en la constante de equilibrio:

$$K_c = \frac{[\text{CO}][\text{Cl}_2]}{[\text{COCl}_2]} = \frac{\left(\frac{0,8 + y}{V}\right)^2}{\frac{1,2 + n - y}{V}} = \frac{(0,8 + y)^2}{2(1,2 + n - y)} = \frac{(0,8 + y)^2}{2(1,2 + 2 + y - y)} = \frac{(0,8 + y)^2}{6,4} = \frac{4 \text{ mol}}{15 \text{ l}} \text{ ecuación de}$$

segundo grado cuya solución positiva es: $y = \sqrt{\frac{4}{15}} \cdot 6,4 - 0,8 = 0,506 \text{ moles}$, luego:

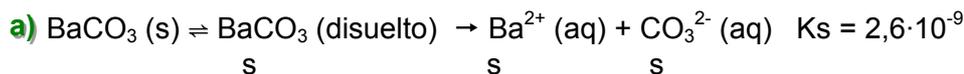
$$[\text{CO}] = \frac{0,8 + y}{V} = \frac{0,8 + 0,506}{2} = 0,653 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$



Equilibrios de solubilidad

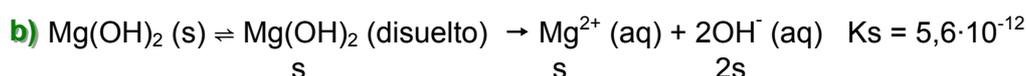
PAU Calcula la solubilidad en agua de las siguientes sustancias y exprésala en g/100 mL. Utiliza para ello la tabla 6.3.

- a) $BaCO_3$
- b) $Mg(OH)_2$
- c) $Fe(OH)_3$
- d) $Ca_3(PO_4)_2$



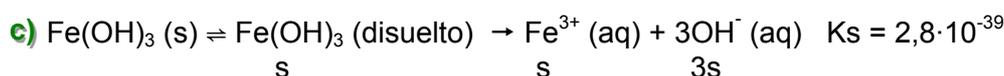
$$K_s = [Ba^{2+}][CO_3^{2-}] = s \cdot s = s^2 \Rightarrow s = \sqrt{K_s} = \sqrt{2,6 \cdot 10^{-9}} = 5,1 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{l}$$

$$\text{Solubilidad} = 5,1 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{l} \cdot \frac{197,3 \text{ g}}{1 \text{ mol}} \cdot \frac{1 \text{ l}}{1000 \text{ ml}} = 1,006 \cdot 10^{-5} \frac{\text{g}}{\text{ml}} = 1,006 \cdot 10^{-3} \frac{\text{g}}{100 \text{ ml}}$$



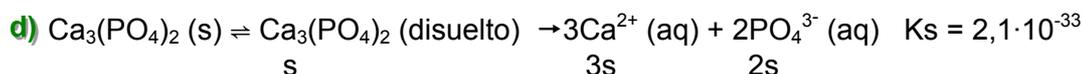
$$K_s = [Mg^{2+}][OH^-]^2 = s \cdot (2s)^2 = 4s^3 \Rightarrow s = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}} = \sqrt[3]{\frac{5,6 \cdot 10^{-12}}{4}} = 1,12 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{l}$$

$$\text{Solubilidad} = 1,12 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{l} \cdot \frac{58,3 \text{ g de } Mg(OH)_2}{1 \text{ mol de } Mg(OH)_2} \cdot \frac{1 \text{ l}}{1000 \text{ ml}} = 6,53 \cdot 10^{-6} \frac{\text{g}}{\text{ml}} = 6,53 \cdot 10^{-4} \frac{\text{g}}{100 \text{ ml}}$$



$$K_s = [Fe^{3+}][OH^-]^3 = s \cdot (3s)^3 = 27s^4 \Rightarrow s = \sqrt[4]{\frac{K_s}{27}} = \sqrt[4]{\frac{2,8 \cdot 10^{-39}}{27}} = 1,009 \cdot 10^{-10} \frac{\text{mol}}{l}$$

$$\text{Solubilidad} = 1,009 \cdot 10^{-10} \frac{\text{mol}}{l} \cdot \frac{106,8 \text{ g de } Fe(OH)_3}{1 \text{ mol de } Fe(OH)_3} \cdot \frac{1 \text{ l}}{1000 \text{ ml}} = 1,0776 \cdot 10^{-11} \frac{\text{g}}{\text{ml}} = 1,0776 \cdot 10^{-9} \frac{\text{g}}{100 \text{ ml}}$$



$$K_s = [Ca^{2+}]^3 \cdot [PO_4^{3-}]^2 = (3s)^3 \cdot (2s)^2 = 108s^5 \Rightarrow s = \sqrt[5]{\frac{K_s}{108}} = \sqrt[5]{\frac{2,1 \cdot 10^{-33}}{108}} = 1,14 \cdot 10^{-7} \frac{\text{mol}}{l}$$

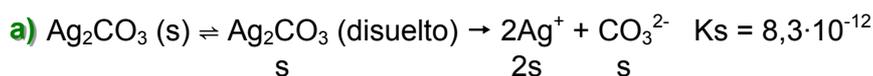
$$\text{Solubilidad} = 1,14 \cdot 10^{-7} \frac{\text{mol}}{l} \cdot \frac{310 \text{ g de } Ca_3(PO_4)_2}{1 \text{ mol de } Ca_3(PO_4)_2} \cdot \frac{1 \text{ l}}{1000 \text{ ml}} = 3,434 \cdot 10^{-8} \frac{\text{g}}{\text{ml}} = 3,434 \cdot 10^{-6} \frac{\text{g}}{100 \text{ ml}}$$



29 PAU Calcula la solubilidad del carbonato de plata a 25 °C y exprésala en g/100 mL en las siguientes situaciones:

- a) en agua,
- b) en una disolución de AgNO_3 0,22 M,
- c) en una disolución de Na_2CO_3 0,22 M.

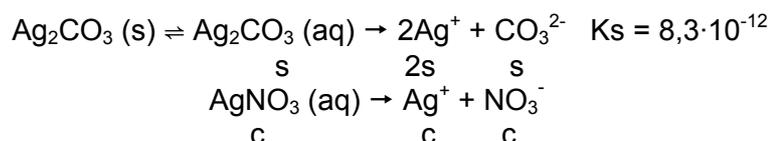
¿Cuál de estas sustancias es más efectiva para reducir la solubilidad del carbonato de plata? Dato: utiliza los datos que precises de la tabla de solubilidades



$$K_s = [\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{CO}_3^{2-}] = (2s)^2 \cdot s = 4s^3 \Rightarrow s = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}} = \sqrt[3]{\frac{8,3 \cdot 10^{-12}}{4}} = 1,28 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

$$s = 1,28 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{l}} = 1,28 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{l}} \cdot \frac{276 \text{ g de Ag}_2\text{CO}_3}{1 \text{ mol de Ag}_2\text{CO}_3} \cdot \frac{1 \text{ l}}{1000 \text{ ml}} = 3,52 \cdot 10^{-5} \frac{\text{g de Ag}_2\text{CO}_3}{\text{ml}} = 3,52 \cdot 10^{-3} \frac{\text{g de Ag}_2\text{CO}_3}{100 \text{ ml}}$$

b) Al añadir AgNO_3 que se disocia completamente según $\text{AgNO}_3 \rightarrow \text{Ag}^+ + \text{NO}_3^-$ estamos añadiendo un ión común lo que hace que el carbonato de plata se disocie menos al desplazarse hacia la izquierda:



de manera que ahora el producto de solubilidad será:

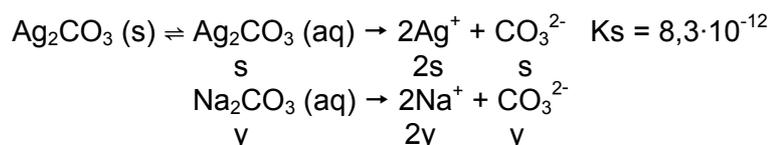
$$K_s = [\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{CO}_3^{2-}] = (2s + c)^2 \cdot s = (2s + 0,22)^2 \cdot s = 4s^3 + 0,88s^2 + 0,0484s = 8,3 \cdot 10^{-12}$$

resolviendo la ecuación de grado tres obtenemos la solución exacta: $s = 1,7131 \cdot 10^{-10} \text{ mol/l}$

Si despreciamos s , que como hemos visto en el apartado anterior es baja (y disminuirá por el efecto ión común), frente a $c = 0,22$ la solución aproximada sería $s = 8,3 \cdot 10^{-12} / 0,0484 = 1,715 \cdot 10^{-10} \text{ mol/l}$ que es prácticamente la misma, ahora hallamos la solubilidad en gr /100ml:

$$s = 1,71 \cdot 10^{-10} \frac{\text{mol}}{\text{l}} = 1,71 \cdot 10^{-10} \frac{\text{mol}}{\text{l}} \cdot \frac{276 \text{ g de Ag}_2\text{CO}_3}{1 \text{ mol de Ag}_2\text{CO}_3} \cdot \frac{1 \text{ l}}{1000 \text{ ml}} = 4,73 \cdot 10^{-11} \frac{\text{g de Ag}_2\text{CO}_3}{\text{ml}} = 4,73 \cdot 10^{-9} \frac{\text{g de Ag}_2\text{CO}_3}{100 \text{ ml}}$$

c) Al añadir Na_2CO_3 que se disocia completamente según $\text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow 2\text{Na}^+ + \text{CO}_3^{2-}$ estamos añadiendo un ión común (el carbonato) lo que hace que el carbonato de plata se disocie menos al desplazarse hacia la izquierda:



de manera que ahora el producto de solubilidad será:

$$K_s = [\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{CO}_3^{2-}] = (2s)^2 \cdot (s + y) = (2s)^2 \cdot (s + 0,22) = 4s^3 + 0,88s^2 = 8,3 \cdot 10^{-12}$$

resolviendo la ecuación de grado tres obtenemos la solución exacta: $s = 3,07 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$.

Si despreciamos s que, como hemos visto en el apartado anterior es baja (y disminuirá por el efecto ión común), frente a $y = 0,22$ la solución aproximada sería $s = \sqrt{\frac{Ks}{0,88}} = 3,07 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$ que es prácticamente la misma, ahora hallamos la solubilidad en gr /100ml:

$$s = 3,071 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{l}} = 3,07 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{l}} \cdot \frac{276 \text{ g de Ag}_2\text{CO}_3}{1 \text{ mol de Ag}_2\text{CO}_3} \cdot \frac{1 \text{ l}}{1000 \text{ ml}} = 8,47 \cdot 10^{-7} \frac{\text{g de Ag}_2\text{CO}_3}{\text{ml}} = 8,47 \cdot 10^{-5} \frac{\text{g de Ag}_2\text{CO}_3}{100 \text{ ml}}$$

luego es más efectivo para reducir la solubilidad del carbonato de plata el nitrato de plata.



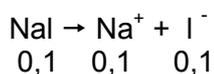
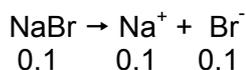
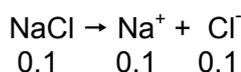
3 1 PAU Se tiene una disolución de 0,1 M en NaCl, 0,1 M en NaBr y 0,1 M en NaI. Para separar los aniones, se añade AgNO_3 .

Utilizando los datos de la tabla de productos de solubilidad, determina:

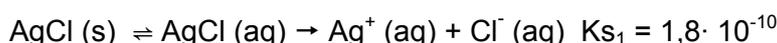
- Qué anión precipitará primero, cuál lo hará en segundo lugar y cuál en tercer lugar.
- Qué cantidad del anión que precipita primero quedará en disolución cuando empiece a precipitar el segundo y qué cantidad del segundo quedará cuando empiece a precipitar el tercero.



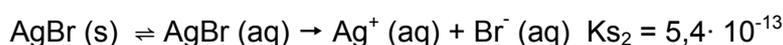
a) La sales solubles se disuelven proporcionando:



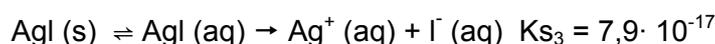
Al añadir $\text{AgNO}_3 \rightarrow \text{Ag}^+ + \text{NO}_3^-$ se forman tres sales insolubles que necesitan distintas concentraciones del catión plata para precipitar:



$$Ks_1 = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] \Rightarrow [\text{Ag}^+] = \frac{Ks_1}{[\text{Cl}^-]} = \frac{1,8 \cdot 10^{-10}}{0,1} = 1,8 \cdot 10^{-9} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$



$$Ks_2 = [\text{Ag}^+][\text{Br}^-] \Rightarrow [\text{Ag}^+] = \frac{Ks_2}{[\text{Br}^-]} = \frac{5,4 \cdot 10^{-13}}{0,1} = 5,4 \cdot 10^{-12} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$



$$Ks_3 = [\text{Ag}^+][\text{I}^-] \Rightarrow [\text{Ag}^+] = \frac{Ks_3}{[\text{I}^-]} = \frac{7,9 \cdot 10^{-17}}{0,1} = 7,9 \cdot 10^{-16} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

Como $7,9 \cdot 10^{-16} \text{ M} < 5,4 \cdot 10^{-12} \text{ M} < 1,8 \cdot 10^{-9} \text{ M}$ se necesita menos concentración de catión plata para que precipite el AgI, después precipitaría el bromuro de plata y por último el cloruro de plata.

b) Para que comience a precipitar el bromuro de plata se necesita una concentración de catión plata (según hemos calculado en el apartado anterior) de $[\text{Ag}^+] = 5,4 \cdot 10^{-12} \text{ M}$ y, entonces la concentración de anión yoduro que queda en solución es:

$$[\text{I}^-] = \frac{K_{s3}}{[\text{Ag}^+]} = \frac{7,9 \cdot 10^{-17}}{5,4 \cdot 10^{-12}} = 1,463 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

Para que comience a precipitar el tercero (el cloruro) se necesita una concentración de catión plata $[\text{Ag}^+] = 1,8 \cdot 10^{-9} \text{ M}$ y, entonces la concentración del anión bromuro que queda sin precipitar es:

$$[\text{Br}^-] = \frac{K_{s3}}{[\text{Ag}^+]} = \frac{5,4 \cdot 10^{-13}}{1,8 \cdot 10^{-9}} = 3 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

