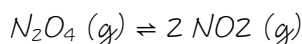


1 El tetróxido de dinitrógeno se transforma, de manera reversible, en dióxido nitrógeno, proceso que podemos representar mediante la ecuación:



- a) Determina la ΔH° y la ΔS° para esta reacción, sabiendo que K_p vale 0,17 a $30^\circ C$ y 0,70 a $50^\circ C$.
 b) Valora el interés de aumentar la temperatura para mejorar la eficacia de esta transformación.



$$T_1 = 30^\circ C + 273 = 303 K.$$

$$K_{p1} = 0,17$$

$$T_2 = 50^\circ C + 273 = 323 K.$$

$$K_{p2} = 0,70.$$

a) Utilizamos la ecuación de Van't Hoff :

$$\ln \frac{K_{p1}}{K_{p2}} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \Leftrightarrow \ln \frac{0,17}{0,70} = \frac{\Delta H^\circ}{8,31} \left(\frac{1}{323} - \frac{1}{303} \right) \Leftrightarrow -1,41528 = \frac{\Delta H^\circ}{8,31} (-0,000204) \Leftrightarrow \Delta H^\circ = 57652 J.$$

$$\ln K_p = \frac{1}{R} \left(\Delta S^\circ - \frac{\Delta H^\circ}{T} \right) \Rightarrow \ln K_{p1} = \frac{1}{R} \left(\Delta S^\circ - \frac{\Delta H^\circ}{T_1} \right) \Leftrightarrow \ln 0,17 = \frac{1}{8,31} \left(\Delta S^\circ - \frac{57652}{303} \right) \Leftrightarrow \Delta S^\circ = 175,55 \frac{J}{K}$$

b) Como $\Delta H^\circ > 0$, el proceso será endotérmico hacia la derecha y si comunicamos calor a un sistema (elevamos su temperatura) el sistema se desplaza hacia la derecha captando ese calor para oponerse a la perturbación del equilibrio (principio de Le Chatelier).



2 **PAU** Escribe la expresión de la constante de equilibrio para los siguientes procesos:

- a) $N_2O_4 (g) \rightleftharpoons 2 NO_2 (g)$
 b) $2 HI (g) \rightleftharpoons H_2 (g) + I_2 (g)$
 c) $N_2 (g) + 3H_2 (g) \rightleftharpoons 2NH_3 (g)$
 d) $1/2 CH_4 (g) + H_2S (g) \rightleftharpoons 1/2 CS_2 (g) + 2 H_2 (g)$
 e) $2 NO (g) + 1/2 O_2 (g) \rightleftharpoons N_2O_3 (g)$
 f) $POCl_3 (g) \rightleftharpoons PCl_3 (g) + 1/2 O_2 (g)$
 g) $3 O_2 (g) \rightleftharpoons 2 O_3 (g)$
 h) $N_2O (g) + 4 H_2 (g) \rightleftharpoons 2 NH_3 (g) + H_2O (g) ;$
 i) $Br_2 (g) \rightleftharpoons 2 Br (g)$



a) $K_e = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]}$	b) $K_e = \frac{[H_2][I_2]}{[HI]^2}$	c) $K_e = \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3}$
d) $K_e = \frac{[CS_2]^{1/2} \cdot [H_2]^2}{[H_2S][CH_4]^{1/2}}$	e) $K_e = \frac{[N_2O_3]}{[NO]^2 \cdot [O_2]^{1/2}}$	f) $K_e = \frac{[PCl_3][O_2]^{1/2}}{[POCl_3]}$
g) $K_e = \frac{[O_3]^2}{[O_2]^3}$	h) $K_e = \frac{[NH_3]^2 \cdot [H_2O]}{[N_2O][H_2]^4}$	i) $K_e = \frac{[Br]^2}{[Br_2]}$



3) Calcula K_e para el proceso $2NO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$, si en un recipiente de 5 L a 327 °C se hallan en equilibrio 0,075 mol de NO_2 , 0,01 mol de O_2 y 0,02 mol de NO .



$V = 5 \text{ L}$.

$T = 327 \text{ °C} + 273 = 600 \text{ K}$.

Moles de NO_2 en el equilibrio = 0,075.

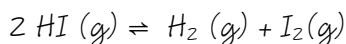
Moles de O_2 en el equilibrio = 0,01.

Moles de NO en el equilibrio = 0,02.

$$K_e = \frac{[NO_2]^2}{[NO]^2 \cdot [O_2]} = \frac{\left(\frac{n_{NO_2}}{V}\right)^2}{\left(\frac{n_{NO}}{V}\right)^2 \cdot \frac{n_{O_2}}{V}} = \frac{n_{NO_2}^2 \cdot V}{n_{NO}^2 \cdot n_{O_2}} = \frac{0,075^2 \cdot 5}{0,02^2 \cdot 0,01} = 7031,25 \frac{\text{l}}{\text{mol}}$$



4) PAU Considera este proceso:



en el cual $K_c = 155$ a 500 K. Calcula K_p y K_x a esa temperatura y a la presión de 1,2 atm.

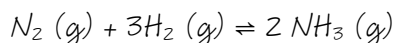


$$K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta n} = 155 \cdot (0,082 \cdot 500)^{2-2} = 155. \text{ Son iguales pues } \Delta n = 0.$$

$$K_x = K_p \cdot p^{-\Delta n} = 155 \cdot 1,2^{-(2-2)} = 155. \text{ También es la misma pues no hay variación en el número de moles.}$$



5) PAU Considera este proceso:



cuya $K_c = 1,17$ a 380 °C. Calcula K_p y K_x a esa temperatura y a la presión de 400 atm.



$$K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta n} = 1,17 \cdot (0,082 \cdot 380)^{2-4} = 0,0012 \text{ atm}^{-2}.$$

$$K_x = K_p \cdot p^{-\Delta n} = 0,0012 \cdot 400^{-(2-4)} = 192,8 \text{ (atm)}^2.$$



6) 700 °C, la K_p para el proceso $CO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons COCl_2(g)$ es igual a $4 \cdot 10^{-2}$. Determina K_c y K_x a esa temperatura si la presión total del sistema es 1,5 atm.

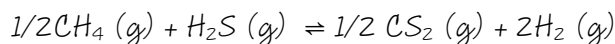


$$K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta n} \Rightarrow K_c = K_p \cdot (RT)^{-\Delta n} = 4 \cdot 10^{-2} \cdot (0,082 \cdot 700)^{-(1-2)} = 2,296 \text{ l/mol.}$$

$$K_x = K_p \cdot p^{-\Delta n} = 4 \cdot 10^{-2} \cdot 1,5^{-(1-2)} = 0,06 \text{ atm.}$$

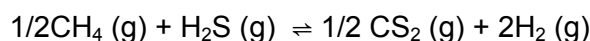


7 Considera el siguiente proceso:

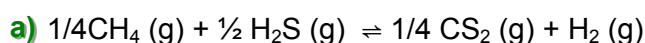


Si K_c vale 0,19 a 960 °C, calcula su valor y determina sus unidades en estos casos:

- a) Cuando el proceso está ajustado de manera que se obtenga 1 mol de H_2 .
- b) Cuando el proceso está ajustado de modo que todos sus coeficientes estequiométricos sean números enteros.
- c) Cuando el proceso es el inverso del propuesto.

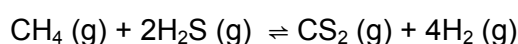


Para el proceso original $K_c = \frac{[\text{CS}_2]^{1/2} \cdot [\text{H}_2]^2}{[\text{CH}_4]^{1/2} \cdot [\text{H}_2\text{S}]} = 0,19 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$



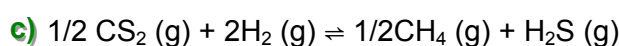
$K_{c_a} = \frac{[\text{CS}_2]^{1/4} \cdot [\text{H}_2]}{[\text{CH}_4]^{1/4} \cdot [\text{H}_2\text{S}]^{1/2}} = \sqrt{\frac{[\text{CS}_2]^{1/2} \cdot [\text{H}_2]^2}{[\text{CH}_4]^{1/2} \cdot [\text{H}_2\text{S}]}} = \sqrt{K_c} = \sqrt{0,19} = 0,436 \left(\frac{\text{mol}}{\text{l}}\right)^{1/2}$ como el nuevo equilibrio equivale al anterior multiplicado por $1/2$, la nueva constante queda elevada a ese valor.

b) Para que los coeficientes sean enteros hay multiplicar el equilibrio inicial por dos:



Luego la nueva constante queda elevada al cuadrado:

$$K_{c_b} = \frac{[\text{CS}_2][\text{H}_2]^4}{[\text{CH}_4][\text{H}_2\text{S}]^2} = \left(\frac{[\text{CS}_2]^{1/2} \cdot [\text{H}_2]^2}{[\text{CH}_4]^{1/2} \cdot [\text{H}_2\text{S}]}\right)^2 = (K_c)^2 = 0,19^2 = 0,0361 \left(\frac{\text{mol}}{\text{l}}\right)^2$$



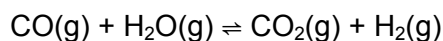
$$K_{c_c} = \frac{[\text{CH}_4]^{1/2} \cdot [\text{H}_2\text{S}]}{[\text{CS}_2]^{1/2} \cdot [\text{H}_2]^2} = \frac{1}{\frac{[\text{CS}_2]^{1/2} \cdot [\text{H}_2]^2}{[\text{CH}_4]^{1/2} \cdot [\text{H}_2\text{S}]}} = \frac{1}{K_c} = \frac{1}{0,19} = 5,263 \frac{\text{l}}{\text{mol}}$$



8 PAU En un recipiente de 0,5 L se introduce 1 mol de H_2O , 1 mol de CO , 2 mol de H_2 y 2 mol de CO_2 . Se calientan hasta 600 °C, temperatura a la cual se pueden transformar según el proceso $\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$, cuya K_c , a esa temperatura, es 1,5. Determina en qué sentido evolucionará el sistema.



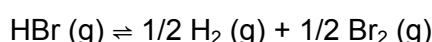
Hallamos el cociente de reacción y lo comparamos con el valor de la constante:



$Q = \frac{[\text{CO}_2][\text{H}_2]}{[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]} = \frac{(2/V)(2/V)}{(1/V)(1/V)} = \frac{2 \cdot 2}{1 \cdot 1} = 4 > 1,5 = K_c$ para alcanzar la constante de equilibrio el sistema se desplaza hacia la izquierda para disminuir las concentraciones de los productos y aumentar las de los reactivos y que disminuya el cociente de reacción hasta igualarse con K_c .



PAU A temperaturas elevadas, el ácido bromhídrico se descompone según la reacción $\text{HBr (g)} \rightleftharpoons 1/2 \text{H}_2 \text{(g)} + 1/2 \text{Br}_2 \text{(g)}$. En un recipiente de 10 L se introducen $2 \cdot 10^{-2}$ mol de HBr y $1 \cdot 10^{-3}$ mol de cada una de las otras dos sustancias, y se calienta el conjunto hasta 450 °C. Determina si el sistema estará en equilibrio y, en caso contrario, en qué sentido va a evolucionar. Dato: la K_p de la reacción, a 450 °C, es $6,5 \cdot 10^{-5}$.



Primero hallamos K_c a partir de K_p : $K_c = K_p \cdot (RT)^{-\Delta n} = 6,5 \cdot 10^{-5} \cdot (0,082 \cdot 450)^{-(1-1)} = 6,5 \cdot 10^{-5}$. Igual a K_p pues no hay variación en el número de moles.

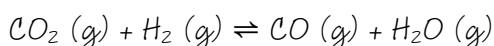
Hallamos el cociente de reacción y comparamos con K_c :

$$Q = \frac{[\text{H}_2]^{1/2} \cdot [\text{Br}_2]^{1/2}}{[\text{HBr}]} = \frac{(n_{\text{H}_2}/V)^{1/2} \cdot (n_{\text{Br}_2}/V)^{1/2}}{(n_{\text{HBr}}/V)} = \frac{\sqrt{n_{\text{H}_2} \cdot n_{\text{Br}_2}}}{n_{\text{HBr}}} = \frac{\sqrt{(1 \cdot 10^{-3})^2}}{2 \cdot 10^{-2}} = \frac{1 \cdot 10^{-3}}{2 \cdot 10^{-2}} = 0,05 > 6,5 \cdot 10^{-5} = K_c$$

luego el sistema no está en equilibrio y se desplazará hacia la izquierda para disminuir Q hasta K_c para conseguir el equilibrio.



PAU En un recipiente de 2 L se introducen 2,1 mol de CO_2 y 1,6 mol de H_2 y se calientan a 1 800 °C. Una vez alcanzado el equilibrio de la reacción:



se analiza la mezcla y se encuentra que hay 0,9 mol de CO_2 . Calcula:

- La concentración de cada especie en el estado de equilibrio.
- La constante de equilibrio a esa temperatura. Precisa si se trata de K_c o K_p .



a)

	$\text{CO}_2 \text{(g)}$	$\text{H}_2\text{(g)}$	\rightleftharpoons	CO(g)	$\text{H}_2\text{O(g)}$
Moles iniciales	2,1	1,6		-	-
Moles que reaccionan	x	x		-	-
Moles que se forman	-	-		x	x
Moles en el equilibrio	2,1 - x	1,6 - x		x	x

Como en el equilibrio hay 0,9 moles de CO_2 , $x = 0,9$, luego en el equilibrio hay:

$$[\text{CO}_2] = (2,1 - x)/V = (2,1 - 0,9)/2 = 0,6 \text{ moles/l.}$$

$$[\text{H}_2] = (1,6 - x)/V = (1,6 - 0,9)/2 = 0,35 \text{ moles/l.}$$

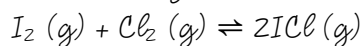
$$[\text{CO}] = x/V = 0,9/2 = 0,45 \text{ moles/l.}$$

$$[\text{H}_2\text{O}] = x/V = 0,9/2 = 0,45 \text{ moles/l.}$$

b) $K_c = \frac{[CO][H_2O]}{[CO_2][H_2]} = \frac{0,45 \cdot 0,45}{0,6 \cdot 0,35} = 0,964$, como $\Delta n = 2 - 2 = 0$, $K_p = K_c$.



III PAU En estado gaseoso, el I_2 y el Cl_2 reaccionan según la ecuación:



En un recipiente de 5 L se introducen 0,5 mol de ICl y se establecen las condiciones de reacción. Calcula la concentración de cada especie en el equilibrio si K_c es 9.



$V = 5 \text{ l.}$

Moles iniciales de ICl = 0,5.

$K_c = 9$.

	$I_2 (g)$	$Cl_2(g)$	\rightleftharpoons	$2ICl(g)$
Moles iniciales	-	-		0,5
Moles que reaccionan	-	-		2x
Moles que se forman	x	x		-
Moles en el equilibrio	x	x		0,5 - 2x

$$K_c = \frac{[ICl]^2}{[I_2][Cl_2]} = \frac{\left(\frac{0,5 - 2x}{V}\right)^2}{\frac{x}{V} \cdot \frac{x}{V}} = \frac{(0,5 - 2x)^2}{x^2} = 9 \Leftrightarrow \frac{0,25 - 2x + 4x^2}{x^2} = 9 \Leftrightarrow 5x^2 + 2x - 0,25 = 0,$$

cuya

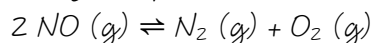
solución positiva es $x = 0,1$ moles, luego las concentraciones en el equilibrio son:

$[ICl] = \text{moles de ICl} / V = (0,5 - 2x) / V = (0,5 - 2 \cdot 0,1) / 5 = 0,3 / 5 = 0,06 \text{ mol/l.}$

$[I_2] = [Cl_2] = x / V = 0,1 / 5 = 0,02 \text{ moles/l.}$



I2 PAU A 2000 °C, el NO se descompone según el proceso:



Si en un recipiente de 2 L se introducen 0,2 mol de NO a esa temperatura:

- a) ¿Cuál será la composición del sistema cuando se alcance el equilibrio, si $K_c = 1,1 \cdot 10^3$?
- b) ¿Cuál es el grado de disociación del NO?



$V = 2 \text{ l.}$

$K_c = 1,1 \cdot 10^3$

$n_0 = 0,2 \text{ moles de NO.}$

	2NO (g)	⇌	N ₂ (g)	O ₂ (g)
Moles iniciales	n ₀		-	-
Moles que reaccionan	2n ₀ α		-	-
Moles que se forman	-		n ₀ α	n ₀ α
Moles en el equilibrio	n ₀ - 2n ₀ α		n ₀ α	n ₀ α

$$a) K_c = \frac{[N_2][O_2]}{[NO]^2} = \frac{\left(\frac{n_0\alpha}{V}\right)^2}{\left(\frac{n_0(1-2\alpha)}{V}\right)^2} = \frac{\alpha^2}{(1-2\alpha)^2} = \frac{\alpha^2}{1-4\alpha+4\alpha^2} = 1,1 \cdot 10^3 \Leftrightarrow 4399\alpha^2 - 4400\alpha + 1100 = 0,$$

cuyas soluciones son α = 0,4926 o α = 0,5077, la segunda no es válida pues se consumiría más NO de lo que hay inicialmente, luego

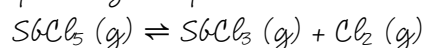
$$[N_2] = [O_2] = n_0\alpha/V = 0,2 \cdot 0,4926 / 2 = 0,04926 \text{ moles/l.}$$

$$[NO] = n_0(1 - 2\alpha)/V = 0,2 (1 - 2 \cdot 0,4926)/2 = 0,00348 \text{ moles/l.}$$

b) Lo hemos hallado antes α = 0,4926 (49,26 %).



13 PAU A 200 °C, el SbCl₅ se descompone según el proceso:



cuya K_c = 2,2 · 10⁻². En un recipiente de 1 L se introducen, a esa temperatura, 0,1 mol de SbCl₅, 0,1 mol de Cl₂ y 1 mol de SbCl₃. Determina:

- a) Si el sistema está en equilibrio y, si no lo está, el sentido en que va a evolucionar.
- b) La composición del sistema en equilibrio.



a) Hallamos el cociente de reacción y lo comparamos con la constante de equilibrio:

$$Q = \frac{[SbCl_3][Cl_2]}{[SbCl_5]} = \frac{0,1 \cdot 0,1}{\frac{1}{1}} = 0,01 < 0,022 = K_c \text{ luego el sistema no está en equilibrio, evoluciona hacia el}$$

equilibrio desplazándose hacia la derecha, aumentando los productos y disminuyendo el reactivo.

b)

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

$$K_c = \frac{[SbCl_3][Cl_2]}{[SbCl_5]} = \frac{0,1+x \cdot 0,1+x}{\frac{1-x}{1}} = \frac{(0,1+x)^2}{1-x} = 0,022 \Leftrightarrow x^2 + 0,222x - 0,012 = 0 \text{ cuya solución positiva}$$

es x = 0,044952 moles, luego las concentraciones en el equilibrio son:

$$[SbCl_3] = [Cl_2] = (0,1+x)/V = (0,1 + 0,044952) / 1 = 0,144952 \text{ moles/l.}$$

$$[\text{SbCl}_5] = (1 - x)/V = (1 - 0,0449952)/1 = 0,955 \text{ moles/l.}$$



14 **PAU** Escribe la K_c para los siguientes procesos:

- a) $\text{C}(s) + 1/2\text{O}_2(g) \rightleftharpoons \text{CO}(g)$
- b) $\text{Ag}_2\text{CrO}_4(s) \rightleftharpoons 2\text{Ag}^+(aq) + \text{CrO}_4^{2-}(aq)$
- c) $\text{FeO}(s) + \text{CO}(g) \rightleftharpoons \text{Fe}(s) + \text{CO}_2(g)$
- d) $2\text{HgO}(s) \rightleftharpoons 2\text{Hg}(g) + \text{O}_2(g)$
- e) $\text{H}_2(g) + 1/2\text{O}_2(g) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(l)$
- f) $\text{PbCl}_2(s) \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+}(aq) + 2\text{Cl}^-(aq)$
- g) $\text{CuBr}_2(s) \rightleftharpoons \text{Cu}(s) + \text{Br}_2(g)$



a) $K_c = \frac{[\text{CO}]}{[\text{O}_2]^{1/2}}$.

b) $K_c = [\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{CrO}_4^{2-}]$.

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

d) $K_c = [\text{Hg}]^2 \cdot [\text{O}_2]$.

e) $K_c = \frac{1}{[\text{H}_2][\text{O}_2]^{1/2}}$

f) $K_c = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{Cl}^-]^2$.

g) $K_c = [\text{Br}_2]$.



15 **PAU** A 1024 °C, la K_p para el sistema $4\text{CuO}(s) \rightleftharpoons 2\text{Cu}_2\text{O}(s) + \text{O}_2(g)$ vale 0,49 atm. En un recipiente de 2 L en el que se ha hecho el vacío, se introducen 2 mol de $\text{CuO}(s)$. Calcula:

- a) La concentración del gas oxígeno cuando se alcance el equilibrio.
- b) Los gramos de CuO que quedan en el estado de equilibrio.



a) Como el único componente gas en el equilibrio es el oxígeno: $p = p_{\text{O}_2} = 0,49 \text{ atm}$.
De otro lado si consideramos el oxígeno con comportamiento de gas ideal:

$$p_{\text{O}_2} = [\text{O}_2]RT \Leftrightarrow [\text{O}_2] = \frac{p_{\text{O}_2}}{RT} = \frac{0,49}{0,082 \cdot 1024} = 0,0058 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

b)

	4CuO(s)	⇌	2Cu ₂ O(s)	O ₂ (g)
Moles iniciales	2		-	-
Moles que reaccionan	4x		-	-
Moles que se forman	-		2x	x
Moles en el equilibrio	2 - 4x		2x	x

Hallamos los moles de oxígeno que hay en el equilibrio a partir de la concentración hallada en el apartado anterior:

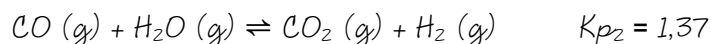
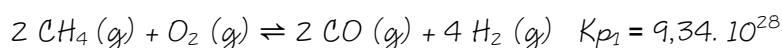
$$\text{Moles de oxígeno} = x = [\text{O}_2]V = 0,0058 \frac{\text{mol}}{\text{l}} \cdot 2 \text{ l} = 0,0116 \text{ moles}$$

Luego los moles de CuO que quedan en el equilibrio son: $2 - 4x = 2 - 4 \cdot 0,0116 = 1,9536$ moles que se corresponde con una masa de:

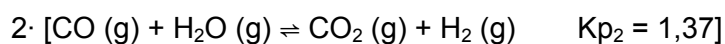
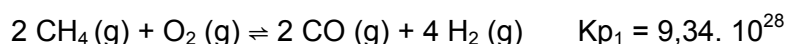
$$m_{\text{CuO}} = 1,9536 \text{ moles} \cdot (63,5 + 16) \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 155,31 \text{ g de CuO.}$$



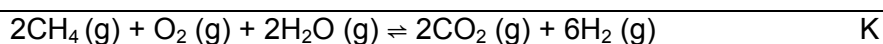
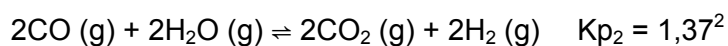
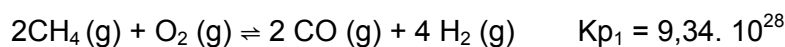
16 Como hemos visto en la UNIDAD 4, el hidrógeno es un combustible más eficaz que el metano y, por eso, son interesantes las reacciones químicas que transforman el gas natural en hidrógeno. El proceso tiene lugar en dos etapas y se conoce la K_p de cada una de ellas a 1 000 K:



Escribe la reacción global de transformación del metano en hidrógeno y determina su K_p a esta temperatura.



Multiplicamos la segunda por dos para igualar el coeficiente estequiométrico del CO



$$K = \frac{[\text{CO}_2]^2 \cdot [\text{H}_2]^6}{[\text{CH}_4]^2 \cdot [\text{O}_2] \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2} = \frac{[\text{CO}]^2 \cdot [\text{H}_2]^4 \cdot [\text{CO}_2]^2 \cdot [\text{H}_2]^2}{[\text{CH}_4]^2 \cdot [\text{O}_2] \cdot [\text{CO}]^2 \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2} = K_{p1} \cdot (K_{p2})^2 = 9,34 \cdot 10^{28} \cdot (1,37)^2 = 1,753 \cdot 10^{29} \left(\frac{\text{mol}}{\text{l}} \right)^3$$

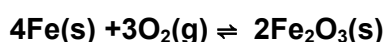


PAU En cada uno de estos procesos se trata de evitar la formación o la descomposición de una determinada sustancia. Con los datos que se dan, señala si, para lograrlo, se debe aumentar la presión del sistema, el volumen del recipiente o la temperatura:



Aplicamos el principio de Le Chatelier:

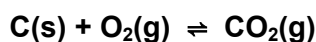
Para evitar	Proceso	$\Delta H(\text{kJ})$	$\uparrow P$	$\uparrow V$	$\uparrow T$
Oxidación del Fe	$4\text{Fe}(\text{s}) + 3\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$	- 1 651	☹	☺	☺
Combustión del C	$\text{C}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g})$	-393,5	☹	☹	☺
Disociación del HCl	$\text{H}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HCl}(\text{g})$	-184,6	☹	☹	☹
Disociación del HI	$\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HI}(\text{g})$	+51,8	☹	☹	☺
Descomposición del CaCO_3	$\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$	+179,3	☺	☹	☺



Si $P \uparrow$, aumenta la concentración del gas oxígeno y el sistema se opone a dicho aumento disminuyendo la concentración de oxígeno para lo cual ha de desplazarse hacia la derecha favoreciendo la oxidación del hierro.

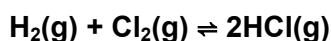
Si $V \uparrow$, el efecto es contrario al anterior, la concentración disminuye y el sistema se opone desplazándose hacia la izquierda que hay mayor número de moles de la especie gaseosa, evitando la oxidación del Hierro.

Si $T \uparrow$, al ser una reacción exotérmica, el sistema se opone al citado aumento consumiendo calor para bajar la temperatura y desplazándose hacia la izquierda, evitando la oxidación del Hierro.



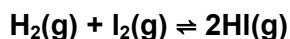
Como los moles de las especies gaseosas no varían, las variaciones de P y V no afectan al equilibrio.

Si $T \uparrow$, al ser una reacción exotérmica, el sistema se opone al citado aumento consumiendo calor para bajar la temperatura y desplazándose hacia la izquierda, evitando la combustión del CO_2 .



Como los moles de las especies gaseosas no varían, las variaciones de P y V no afectan al equilibrio.

Si $T \uparrow$, al ser una reacción exotérmica, el sistema se opone al citado aumento consumiendo calor para bajar la temperatura y desplazándose hacia la izquierda, favoreciendo la disociación del HCl.



Como los moles de las especies gaseosas no varían, las variaciones de P y V no afectan al equilibrio.

Si $T \uparrow$, al ser una reacción endotérmica, el sistema se opone al citado aumento consumiendo calor para bajar la temperatura y desplazándose hacia la derecha, evitando la disociación del HI.



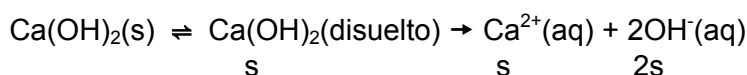
Si $P \uparrow$, aumenta la concentración del gas CO_2 y el sistema se opone a dicho aumento disminuyendo la concentración, para lo cual ha de desplazarse hacia la izquierda evitando la descomposición del carbonato cálcico.

Si $V \uparrow$, el efecto es contrario al anterior, la concentración disminuye y el sistema se opone desplazándose hacia la derecha que hay mayor número de moles de la especie gaseosa, favoreciendo la descomposición del carbonato cálcico.

□ Si $T \uparrow$, al ser una reacción endotérmica, el sistema se opone al citado aumento consumiendo calor para bajar la temperatura y desplazándose hacia la derecha, evitando la descomposición del carbonato cálcico.



18 PAU Determina si se podrán disolver 500 mg de Ca(OH)_2 en 1 L de agua. Dato: $K_{ps} = 5,0 \cdot 10^{-6}$

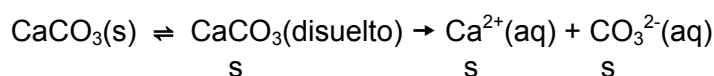


$$K_{ps} = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 = s \cdot (2s)^2 = 4s^3 \Rightarrow s = \sqrt[3]{\frac{K_{ps}}{4}} = \sqrt[3]{\frac{5,0 \cdot 10^{-6}}{4}} = 0,010772 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

Como $[\text{Ca(OH)}_2] = \frac{m/M}{V} \Rightarrow m = [\text{Ca(OH)}_2] \cdot M \cdot V = 0,010772 \frac{\text{mol}}{\text{l}} \cdot 74 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot 1\text{l} = 0,797\text{g} = 797 \text{ mg}$, luego sí pueden disolverse los 500 mg.



19 PAU Determina si se podrán disolver 500 mg de CaCO_3 en 1 L de agua. Dato: $K_{ps} = 3,4 \cdot 10^{-9}$

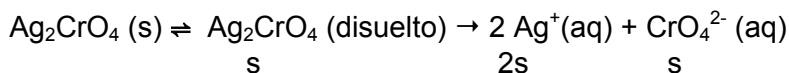


$$K_{ps} = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}] = s \cdot s = s^2 \Rightarrow s = \sqrt{K_{ps}} = \sqrt{3,4 \cdot 10^{-9}} = 5,831 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

Como $[\text{CaCO}_3] = \frac{m/M}{V} \Rightarrow m = [\text{CaCO}_3] \cdot M \cdot V = 5,831 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{l}} \cdot 100 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot 1\text{l} = 5,831 \cdot 10^{-3} \text{g} = 5,831 \text{ mg}$, luego no pueden disolverse los 500 mg.



20 PAU Utilizando el dato de K_{ps} que puedes ver en la tabla 6.3, calcula la solubilidad del cromato de plata y exprésala en g/100 mL.

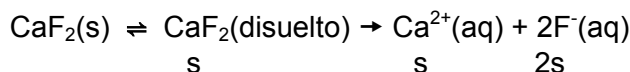


$$K_{ps} = [\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{CrO}_4^{2-}] = (2s)^2 \cdot s = 4s^3 \Rightarrow s = \sqrt[3]{\frac{K_{ps}}{4}} = \sqrt[3]{\frac{1,1 \cdot 10^{-12}}{4}} = 6,5 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

$$\text{Solubilidad} = 6,5 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{l}} \cdot 332 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 0,02158 \frac{\text{g}}{1000\text{ml}} = 0,002158 \frac{\text{g}}{100\text{ml}}$$



211 PAU La solubilidad en agua del fluoruro de calcio, a 25 °C, es de 1,6 mg/100 mL. Calcula la K_{ps} de la sustancia a esa temperatura y compárala con el dato que se muestra en la tabla 6.3.



$$s = [\text{CaF}_2] = 1,6 \frac{\text{mg}}{100\text{ml}} = 1,6 \cdot 10^{-2} \frac{\text{g}}{\text{l}} \cdot \frac{1\text{mol}}{78\text{g}} = 2,05 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

y ahora calculamos el cociente de reacción:

$$Q = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{F}^{-}]^2 = 4s^3 = 4 \cdot (2,05 \cdot 10^{-4})^3 = 3,45 \cdot 10^{-11}$$

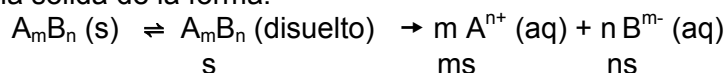
que es prácticamente igual al teórico $K_{ps} = 3,5 \cdot 10^{-11}$



222 PAU Explica si se puede establecer una relación directa entre la solubilidad de una sustancia y su K_{ps} es decir, si cuanto mayor sea la K_{ps} de una sustancia, mayor será también su solubilidad.



Sea una sustancia sólida de la forma:



$$K_{ps} = (\text{ms})^m \cdot (\text{ns})^n = m^m \cdot n^n \cdot s^{m+n} \Rightarrow s = \sqrt[m+n]{\frac{K_{ps}}{m^m \cdot n^n}}$$

luego la solubilidad, s , depende no sólo de K_{ps} sino de los coeficientes estequiométricos (m y n).



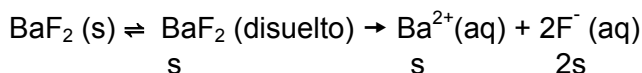
233 PAU Teniendo en cuenta los datos de la tabla 6.3, determina la cantidad (en g) de BaF_2 y de BaSO_4 que debemos disolver en agua para obtener sendas disoluciones saturadas. ¿Cuánto vale la concentración del ion bario en cada una de ellas?



$$K_{ps}(\text{BaF}_2) = 1,8 \cdot 10^{-6}$$

$$K_{ps}(\text{BaSO}_4) = 1,1 \cdot 10^{-10}$$

1)

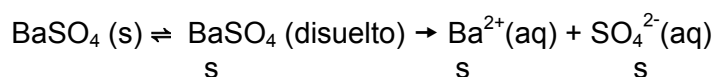


$$K_{ps} = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{F}^{-}]^2 = s \cdot (2s)^2 = 4s^3 \Rightarrow s = \sqrt[3]{\frac{K_{ps}}{4}} = \sqrt[3]{\frac{1,8 \cdot 10^{-6}}{4}} = 0,00766 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

$$\text{Como } s = [\text{BaF}_2] = \frac{m/M}{V} \Rightarrow s = [\text{BaF}_2] \cdot 175,3 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 1,343 \frac{\text{g}}{\text{l}}$$

podemos disolver de BaF_2

2)



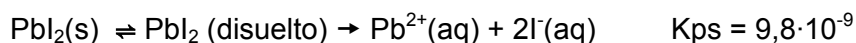
$$K_{ps} = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = s \cdot s = s^2 \Rightarrow s = \sqrt{K_{ps}} = \sqrt{1,1 \cdot 10^{-10}} = 1,05 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

Luego $s = [\text{BaSO}_4] \cdot 233,3 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 0,00245 \frac{\text{g}}{\text{l}}$ podemos disolver de BaSO_4

Las concentraciones del ión bario: $\left\{ \begin{array}{l} \text{En el fluoruro bórico} = [\text{Ba}^{2+}] = s_1 = 0,00766 \frac{\text{mol}}{\text{l}} \\ \text{En el sulfato bórico} = [\text{Ba}^{2+}] = s_2 = 1,05 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{l}} \end{array} \right.$



24 PAU Supongamos que la legislación medioambiental establece que el límite para la concentración de plomo en los vertidos de aguas residuales industriales ha de ser inferior a 7,5 mg/L. Determina si se podría verter una disolución saturada de yoduro de plomo(II). Localiza los datos que precisas en la tabla.



$$K_{ps} = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{I}^{-}]^2 = s \cdot (2s)^2 = 4s^3 \Rightarrow s = \sqrt[3]{\frac{K_{ps}}{4}} = \sqrt[3]{\frac{9,8 \cdot 10^{-9}}{4}} = 1,348 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

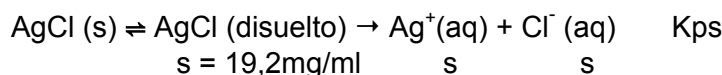
Como $s = [\text{PbI}_2] = \frac{m/M}{V} \Rightarrow s = [\text{PbI}_2] \cdot 461 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot \frac{1000 \text{mg}}{1 \text{g}} = 621 \frac{\text{mg}}{\text{l}} > 7,5 \frac{\text{mg}}{\text{l}}$ luego no debe realizarse el vertido.



25 PAU Si la solubilidad del AgCl en agua, a 25 °C, es de 19,2 mg/100 mL, ¿cuánto valdrá su solubilidad en una disolución de CaCl_2 0,8 M a esa misma temperatura?



El equilibrio de solubilidad del cloruro de plata es :



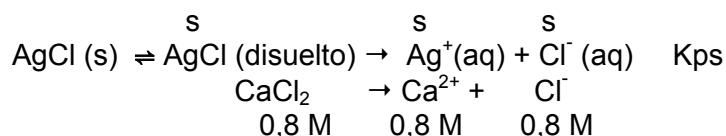
Pasamos la solubilidad a concentración Molar:

$$s = 19,2 \frac{\text{mg}}{100 \text{ml}} = 0,192 \frac{\text{mg}}{\text{ml}} = 0,192 \frac{\text{g}}{\text{l}} = 0,192 \frac{\text{g}}{\text{l}} \cdot \frac{1 \text{mol}}{143,5 \text{g}} = 1,34 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

que nos sirve para hallar el producto de solubilidad del cloruro de plata:

$$K_{ps} = [\text{Ag}^{+}] \cdot [\text{Cl}^{-}] = s \cdot s = s^2 = \left(1,34 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{l}} \right)^2 = 1,79 \cdot 10^{-6}$$

Si añadimos CaCl_2 que está totalmente disociado, estamos añadiendo la misma concentración de iones Cloruro, que por efecto ión común, desplazará el equilibrio de solubilidad hacia la izquierda disminuyendo esta:

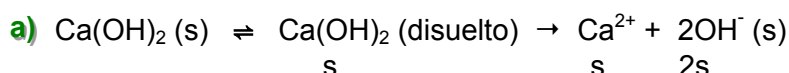


luego ahora: $\text{Kps} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = s(0,8 + s) = s^2 + 0,8s = 1,79 \cdot 10^{-6}$, ecuación de segundo grado que resuelta nos da una solubilidad $s = 2,24 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$, que es el mismo valor que obtenemos si despreciamos s frente a $0,8$ ya que si ya la solubilidad era muy pequeña más pequeña será aún al añadir el ión común, es decir $s \cdot 0,8 = 1,79 \cdot 10^{-6}$, $s = 1,79 \cdot 10^{-6} / 0,8 = 2,24 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$.



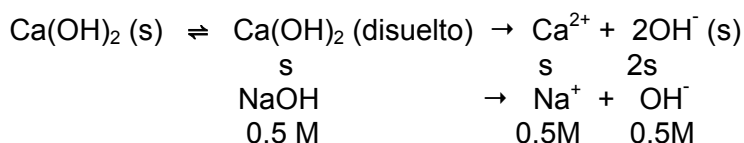
2|6 **PAU** La Kps del Ca(OH)_2 es $5 \cdot 10^{-6}$. Determina:

- Su solubilidad en agua pura.
- Su solubilidad en una disolución de NaOH $0,5 \text{ M}$.
- Su solubilidad en una disolución de CaCl_2 $0,5 \text{ M}$.
- Cuál de las dos sustancias es más efectiva para reducir la solubilidad del Ca(OH)_2 .



$$\text{Kps} = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 = s \cdot (2s)^2 = 4s^3 \Rightarrow s = \sqrt[3]{\frac{\text{Kps}}{4}} = \sqrt[3]{\frac{5 \cdot 10^{-6}}{4}} = 1,077 \cdot 10^{-2} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

b) Si añadimos NaOH que se disocia completamente, estamos añadiendo un ión común OH^- que desplaza el equilibrio de disolución hacia la izquierda disolviéndose menos hidróxido cálcico:

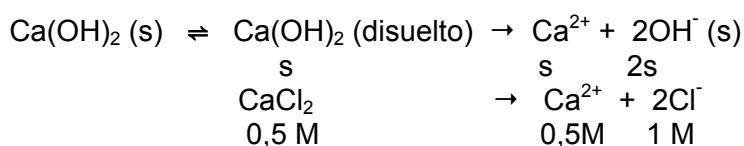


Ahora se cumple

$\text{Kps} = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 = s \cdot (2s + 0,5)^2 = 4s^3 + 2s^2 + 0,25s = 5 \cdot 10^{-6}$; cuya solución real es $s = 1,99968 \cdot 10^{-5}$ molar que no es muy diferente de la que obtenemos en la solución aproximada a resultados de despreciar $2s$ frente a $0,5$:

$$s \cdot 0,5^2 = 5 \cdot 10^{-6}; s = 5 \cdot 10^{-6} / 0,25 = 2 \cdot 10^{-5} \text{ M}.$$

c) En este caso el ión común añadido no es el anión hidroxilo sino el catión calcio, en la misma concentración):



$K_{ps} = [Ca^{2+}] \cdot [OH^-]^2 = (s + 0,5) \cdot s^2 = s^3 + 0,5s^2 = 5 \cdot 10^{-6}$, cuya solución positiva es $s = 3,15 \cdot 10^{-3}$ mol/l, que no difiere apreciablemente de la solución aproximada, obtenida al despreciar s frente a $0,5$:

$$0,5s^2 = 5 \cdot 10^{-6}; s = \sqrt{\frac{5 \cdot 10^{-6}}{0,5}} = 3,16 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

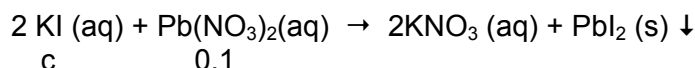
d) Es más efectiva el hidróxido sódico (NaOH) que reduce la solubilidad a $s = 2 \cdot 10^{-5}$ M frente al cloruro cálcico que la reduce a $s = 3,15 \cdot 10^{-3}$ M.



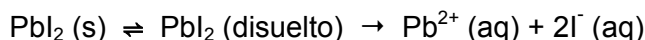
27 PAU Sabiendo que la K_{ps} del PbI_2 , a $25^\circ C$, es $9,8 \cdot 10^{-9}$, calcula qué cantidad de KI habrá que añadir a 500 mL de una disolución $0,1$ M de $Pb(NO_3)_2$ para que aparezca precipitado. Se supone que el volumen de la mezcla no varía al adicionar el KI.



La reacción que ocurre al mezclar las sustancias es:



y el equilibrio de solubilidad de I precipita de Yoduro de plomo:



Cuyo producto de solubilidad cumple:

$$K_{ps} = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{I}^-]^2 \Rightarrow [\text{I}^-] = \sqrt{\frac{K_{ps}}{[\text{Pb}^{2+}]}} = \sqrt{\frac{9,8 \cdot 10^{-9}}{0,1}} = 3,13 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

Como el KI se disocia completamente $[\text{KI}] = [\text{I}^-] = 3,13 \cdot 10^{-4}$ mol/l, luego la masa de Yoduro potásico que hemos de añadir es:

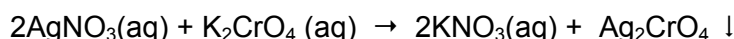
$$m_{\text{KI}} = 3,13 \cdot 10^{-4} \frac{\text{moles de KI}}{\text{l}} \cdot \frac{1 \text{ l}}{1000 \text{ ml}} \cdot 500 \text{ ml} \cdot \frac{166 \text{ g}}{1 \text{ mol de KI}} = 0,026 \text{ g de KI}$$



28 PAU ¿Se formará cromato de plata sólido si se disuelven $2,7 \cdot 10^{-5}$ g de $AgNO_3$ en 15 mL de K_2CrO_4 $4 \cdot 10^{-4}$ M? Usa los datos que precises de la tabla de productos de solubilidad.



La reacción entre el nitrato de plata y el cromato potásico es:



Moles de nitrato de plata añadidos:

$$2,7 \cdot 10^{-3} \text{ g de AgNO}_3 = 2,7 \cdot 10^{-3} \text{ g de AgNO}_3 \cdot \frac{1 \text{ mol}}{180 \text{ g de AgNO}_3} = 1,5 \cdot 10^{-5} \text{ moles de AgNO}_3$$

como el AgNO_3 se disocia totalmente los moles de Ag^+ = moles de $\text{AgNO}_3 = 1,5 \cdot 10^{-5}$.

Ahora hallamos los moles del anión cromato añadidos:

Moles de $\text{K}_2\text{CrO}_4 = M \cdot V = 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l} \cdot 0,015 \text{ l} = 6 \cdot 10^{-6}$ moles de K_2CrO_4 que, como se disocia según la ecuación $\text{K}_2\text{CrO}_4 \rightarrow 2\text{K}^+ + \text{CrO}_4^{2-}$, los moles de CrO_4^{2-} son $6 \cdot 10^{-6}$.

Ya podemos hallar las concentraciones de los iones que forman el precipitado en la disolución:

$$[\text{Ag}^+] = \frac{\text{moles de Ag}^+}{\text{Volumen}} = \frac{1,5 \cdot 10^{-5} \text{ moles de Ag}^+}{0,015 \text{ l}} = 0,001 \frac{\text{moles}}{\text{l}}$$

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = \frac{\text{moles de CrO}_4^{2-}}{\text{Volumen}} = \frac{6 \cdot 10^{-6} \text{ moles de CrO}_4^{2-}}{0,015 \text{ l}} = 0,0004 \frac{\text{moles}}{\text{l}}$$

El equilibrio de solubilidad del Ag_2CrO_4 es:



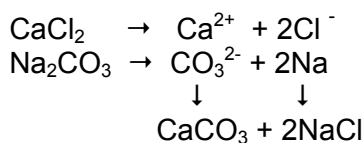
Cuyo cociente de reacción es $Q = [\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{CrO}_4^{2-}] = (10^{-3})^2 \cdot 4 \cdot 10^{-4} = 4 \cdot 10^{-10} > 1,1 \cdot 10^{-12} = K_{ps}$, luego sí precipita el Ag_2CrO_4 .



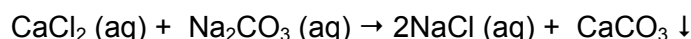
29 PAU En un vaso se disuelven 5 g de CaCl_2 en 50 mL de agua destilada. En otro vaso se disuelven 5 g de Na_2CO_3 en 50 mL de agua destilada. Una vez preparadas las dos disoluciones, se mezclan. Escribe el proceso que tiene lugar. Teniendo en cuenta los datos de la tabla 6.3, determina si se formará o no precipitado y, en caso afirmativo, cuál será su fórmula.



Las reacciones de disociación del cloruro cálcico y el carbonato sódico son:



Luego el proceso que tiene lugar es:



Para saber si precipita el carbonato cálcico, hallamos las concentraciones del catión calcio y el anión carbonato para ver si su producto supera el producto de solubilidad del carbonato cálcico y precipita.

Hallemos primero los moles de cada sustancia iónica:

5 g de $\text{CaCl}_2 = 5 \text{ g de CaCl}_2 \cdot \frac{1 \text{ mol de CaCl}_2}{111 \text{ g de CaCl}_2} = 0,045$ moles de CaCl_2 , que, según su ecuación de disociación producirá 0,045 moles de Ca^{2+} .

5 g de $\text{Na}_2\text{CO}_3 = 5 \text{ g de Na}_2\text{CO}_3 \cdot \frac{1 \text{ mol de Na}_2\text{CO}_3}{106 \text{ g de Na}_2\text{CO}_3} = 0,0472 \text{ moles de Na}_2\text{CO}_3$, que, según su ecuación de disociación producirá 0,0472 moles de CO_3^{2-} .

Y ahora las concentraciones:

$$[\text{Ca}^{2+}] = \frac{\text{moles de Ca}^{2+}}{\text{Volumen}} = \frac{0,045 \text{ moles de Ca}^{2+}}{(50 + 50) \cdot 10^{-3} \text{ l}} = 0,45 \frac{\text{moles}}{\text{l}}$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{\text{moles de CO}_3^{2-}}{\text{Volumen}} = \frac{0,0472 \text{ moles de CO}_3^{2-}}{(50 + 50) \cdot 10^{-3} \text{ l}} = 0,472 \frac{\text{moles}}{\text{l}}$$

Como el equilibrio de solubilidad del carbonato cálcico es:



Cociente de reacción $Q = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}] = 0,45 \cdot 0,472 = 0,2124 > 3,4 \cdot 10^{-9} = K_{ps}$, luego sí precipita el CaCO_3 .



310 PAU Una disolución contiene una mezcla de iones Ag^+ y Pb^{2+} que se quiere separar. Con los datos de la tabla de productos de solubilidad, indica si es más adecuado añadir a la mezcla HCl , HBr o H_2S .



$$\begin{cases} K_{ps\text{AgCl}} = 1,8 \cdot 10^{-10} \\ K_{ps\text{PbCl}_2} = 1,7 \cdot 10^{-5} \end{cases} \quad \begin{cases} K_{ps\text{AgBr}} = 5,4 \cdot 10^{-13} \\ K_{ps\text{PbBr}_2} = 6,6 \cdot 10^{-6} \end{cases} \quad \begin{cases} K_{ps\text{Ag}_2\text{S}} = 6,0 \cdot 10^{-30} \\ K_{ps\text{PbS}} = 3,0 \cdot 10^{-7} \end{cases}$$

La mayor diferencia entre productos de solubilidad se entre el Ag_2S y el PbS luego usaríamos el H_2S para la precipitación fraccionada del Ag^+ primero y del Pb^{2+} después.



311 PAU Una disolución contiene una mezcla de iones Cl^- y Br^- que se quiere separar. Utilizando los datos que se recogen en la tabla de productos de solubilidad, indica si es más adecuado añadir a la mezcla AgNO_3 o $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$.



$$\begin{cases} K_{ps\text{AgCl}} = 1,8 \cdot 10^{-10} \\ K_{ps\text{AgBr}} = 5,4 \cdot 10^{-13} \end{cases} \quad \begin{cases} K_{ps\text{PbCl}_2} = 1,7 \cdot 10^{-5} \\ K_{ps\text{PbBr}_2} = 6,6 \cdot 10^{-6} \end{cases} \quad \text{como la mayor diferencia se da para el catión plata}$$

usaríamos el nitrato de plata para una precipitación fraccionada de los aniones cloro y bromo.



CUESTIONES Y PROBLEMAS

Cuestiones generales

① Comenta esta afirmación: «Cuando alcanza el equilibrio un sistema en el que se está produciendo un proceso químico, se detiene la reacción».



Un equilibrio es un proceso dinámico, los reactivos forman productos y los productos reaccionan inversamente para formar reactivos continuamente, pero de forma que se cumpla la constante de equilibrio en cada instante, es decir desde el punto de vista microscópico las partículas continúan reaccionando pero desde el punto de vista macroscópico las concentraciones se mantienen.



② Justifica si la constante de equilibrio de un proceso es una constante universal para el mismo.



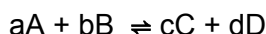
Si por universal entendemos que se cumplirá en cualquier parte del universo, sí es una constante universal **siempre que las condiciones exteriores sean las mismas**.



③ PAU ¿Qué relación hay entre la constante de equilibrio de un proceso y la constante de equilibrio del proceso inverso?



Sea un equilibrio genérico:



La constante de equilibrio del proceso directo sería:

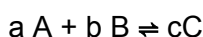
$$K_{e \rightarrow} = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

y la del proceso inverso:

$$K_{e \leftarrow} = \frac{[A]^a \cdot [B]^b}{[C]^c \cdot [D]^d} = \frac{1}{\frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}} = \frac{1}{K_{e \rightarrow}} \text{ luego son inversas.}$$



④ PAU Para un proceso genérico del tipo $aA + bB \rightleftharpoons cC$, determina la relación que existe entre K_p , K_c y K_v (suponemos que todas las sustancias se encuentran en estado gaseoso).



$$K_c = \frac{[C]^c}{[A]^a \cdot [B]^b} \Rightarrow K_p = \frac{p_C^c}{p_A^a \cdot p_B^b} = \frac{([C]RT)^c}{([A]RT)^a \cdot ([B]RT)^b} = \frac{[C]^c \cdot (RT)^c}{[A]^a \cdot (RT)^a \cdot [B]^b \cdot (RT)^b} = \frac{[C]^c}{[A]^a \cdot [B]^b} \cdot \frac{(RT)^c}{(RT)^a \cdot (RT)^b} =$$

= $K_c(RT)^{c-a-b} = K_c(RT)^{\Delta n}$. Suponiendo que A, B y C tienen comportamiento de gas ideal y se puede

aplicar la ecuación $pV = nRT \Leftrightarrow p = \frac{n}{V}RT = []RT$.

$$K_p = \frac{p_C^c}{p_A^a \cdot p_B^b} = \frac{(\chi_C \cdot P)^c}{(\chi_A \cdot P)^a \cdot (\chi_B \cdot P)^b} = \frac{\chi_C^c \cdot P^c}{\chi_A^a \cdot P^a \cdot \chi_B^b \cdot P^b} = \frac{\chi_C^c}{\chi_A^a \cdot \chi_B^b} \cdot \frac{P^c}{P^a \cdot P^b} = K_x \cdot P^{c-a-b} = K_x \cdot P^{\Delta n}$$



5 PUA ¿Existe algún proceso para el que K_c sea igual a K_p ?



Como $K_p = K_c(RT)^{\Delta n}$ $K_p = K_c$ siempre que $\Delta n = (\text{n}^\circ \text{ de moles de los productos} - \text{n}^\circ \text{ de moles de los reactivos}) = 0$, es decir en todas aquellas reacciones en el no haya variación en el número de moles de las sustancias gaseosas según la estequiometría de la reacción.



6 PUA ¿Puede afirmarse que un proceso espontáneo tiene una constante de equilibrio mayor que 1?



Como $\Delta G^\circ = -RT \ln K_p$, además un proceso espontáneo es aquel en el cual $\Delta G^\circ < 0$ y como $e^0 = 1$:

$$K_p = e^{\frac{\Delta G^\circ}{RT}} \text{ que será mayor que uno cuando } |\Delta G^\circ| < RT.$$



7 PUA Justifica si la constante de equilibrio de un proceso exotérmico aumenta o disminuye al elevarse la temperatura.



Si el proceso es exotérmico $\Delta H < 0$ y si $T_2 > T_1$ utilizando la ecuación de Van't Hoff tenemos:

$$\ln \frac{K_{p1}}{K_{p2}} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \Rightarrow \frac{K_{p1}}{K_{p2}} = e^{\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)}$$

si $T_2 > T_1$ $\frac{1}{T_2} < \frac{1}{T_1}$ luego $\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) < 0$ y como también

$\Delta H < 0$, el producto $\lambda = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) > 0$ y si $\lambda > 0$ $e^\lambda > 1$ (siempre mayor que 1), luego :

$$\frac{K_{p1}}{K_{p2}} = e^\lambda \Leftrightarrow K_{p2} = \frac{K_{p1}}{e^\lambda} \Leftrightarrow K_{p2} > K_{p1} \text{ ya que } e^\lambda > 1.$$



❶ Para el proceso $\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$, ¿es posible que el grado de disociación del PCl_5 sea 1,3?



El grado de disociación $\alpha = \frac{\text{cantidad de sustancia que reacciona}}{\text{cantidad de sustancia inicial}}$ y como la cantidad de

sustancia que reacciona no puede ser mayor que la que hay inicialmente (como máximo igual y el cociente sería uno), el grado de disociación no puede ser mayor que la unidad (varía entre 0, si no hay reacción, y 1, si se consume toda la sustancia inicial y la reacción es total). No es posible que el grado de disociación sea 1,3 ya que es mayor que uno.



❷ De acuerdo con el principio de Le Chatelier, contesta:

- a) ¿Siempre que varía la presión de un sistema que está en equilibrio, este evoluciona hacia un nuevo equilibrio?
- b) ¿Siempre que varía la cantidad de alguna sustancia presente en un sistema que está en equilibrio, este sistema evoluciona hacia un nuevo equilibrio?
- c) ¿Siempre que varía la temperatura de un sistema que está en equilibrio, este sistema evoluciona hacia un nuevo equilibrio?



a) No, ya que si el número de moles de las sustancias gaseosas en el equilibrio es constante ($\Delta n = 0$) la variación de la presión no influye en el equilibrio y este permanece en el mismo punto (pero no olvides que es dinámico).

b) También depende, en este caso de si la sustancia cuya concentración es gaseosa o no, si lo es, el equilibrio evoluciona hacia un nuevo punto en el que se cumpla la constante de equilibrio.

c) Según hemos visto en el ejercicio nº 7 la variación de la temperatura modifica la constante de este y ha de evolucionar para ajustarse a la citada variación según el principio de Le Chatelier.



❸ En un equilibrio de solubilidad, ¿influye la cantidad de sustancia sólida presente en la cantidad de sustancia que está disuelta?



La solubilidad de una sustancia, a una cierta temperatura y en un disolvente dado, sólo depende de su producto de solubilidad a esa temperatura, el que haya más o menos sustancia sólida (siempre que haya) no influye en la cantidad de esa sustancia que se disuelve, cuando se llegue a la saturación no se disolverá más haya la cantidad que haya de sustancia sólida.



❹ ¿Es la solubilidad del NaCl en agua destilada la misma que en una disolución de KCl ? ¿Es la misma que en una disolución de KOH ?



Como el cloruro potásico se disocia completamente según $\text{KCl} \rightarrow \text{K}^+ + \text{Cl}^-$ si disolvemos cloruro sódico en una disolución de cloruro potásico, al existir un ión común (el anión cloruro Cl^-) la solubilidad será menor que una de agua destilada pues el equilibrio de solubilidad $\text{NaCl} \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$ se desplaza hacia la izquierda.

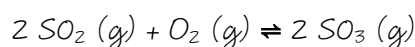
Los iones que proporciona una disolución de hidróxido potásico son $\text{KOH} \rightarrow \text{K}^+ + \text{OH}^-$ si disolvemos cloruro sódico en esta disolución si disolverá la misma cantidad que en agua destilada pues ni el anión cloruro ni el catión sodio reaccionan con el K^+ ni con el OH^- pues son electrolitos fuertes:



CUESTIONES Y PROBLEMAS

Constante de equilibrio y magnitudes termodinámicas

12 En una fase del procedimiento de obtención del ácido sulfúrico se oxida el dióxido de azufre según la reacción:



Como este proceso es muy lento a 25 °C, se trata de aumentar su velocidad elevando la temperatura. Si, para el proceso que hemos escrito, $\Delta G^\circ_{25^\circ\text{C}} = -141,6 \text{ kJ}$ y $\Delta G^\circ_{700^\circ\text{C}} = -12,12 \text{ kJ}$, determina su K_p a cada una de estas temperaturas y justifica la conveniencia de trabajar a una u otra temperatura.



Usamos la ecuación $\Delta G^\circ_T = -RT \ln(K_{pT}) \Rightarrow$

$$\begin{cases} K_{p25^\circ\text{C}} = e^{-\frac{\Delta G^\circ_{25^\circ\text{C}}}{RT}} = e^{-\frac{-141600}{8,3066 \cdot 298}} = 6,97 \cdot 10^{24} \\ K_{p700^\circ\text{C}} = e^{-\frac{\Delta G^\circ_{700^\circ\text{C}}}{RT}} = e^{-\frac{-12120}{8,3066 \cdot 973}} = 4,479758 \end{cases}$$



13 PAU Si para el proceso $2\text{SO}_2 (\text{g}) + \text{O}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3 (\text{g})$ la K_e , a 25 °C, es $7 \cdot 10^{24}$, determina su valor a 700 °C, si la ΔH° , también a 25 °C, es de -197,8 kJ.



$$T_1 = 25 \text{ °C} + 273 = 298 \text{ K} ; K_{p1} = 7 \cdot 10^{24} .$$

$$T_2 = 700 \text{ °C} + 273 = 973 \text{ K} ; K_{p2} .$$

Aplicamos la ley de Van't Hoff :

$$\ln \frac{K_{p1}}{K_{p2}} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \Rightarrow \frac{K_{p1}}{K_{p2}} = e^{\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)} \Leftrightarrow K_{p2} = \frac{K_{p1}}{e^{\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)}} = \frac{7 \cdot 10^{24}}{e^{\frac{-197800}{8,3066} \left(\frac{1}{973} - \frac{1}{298} \right)}} = 5,893$$



Constante de equilibrio en procesos homogéneos

14 PAU A determinada temperatura, la K_p para el proceso $2NO(g) + 2H_2(g) \rightleftharpoons N_2(g) + 2H_2O(g)$ vale $6,5 \cdot 10^2$. Halla, a esa temperatura, el valor de la K_p para estos procesos:

- a) $NO(g) + H_2(g) \rightleftharpoons 1/2 N_2(g) + H_2O(g)$
- b) $3 NO(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 3/2 N_2(g) + 3H_2O(g)$
- c) $N_2(g) + 2H_2O(g) \rightleftharpoons 2NO(g) + 2H_2(g)$



Dado el equilibrio : $2NO(g) + 2H_2(g) \rightleftharpoons N_2(g) + 2H_2O(g)$

$$K_p = \frac{p_{N_2} \cdot p_{H_2O}^2}{p_{NO}^2 \cdot p_{H_2}^2} = 6,5 \cdot 10^2 \text{ atm}^{-1}$$

a) $NO(g) + H_2(g) \rightleftharpoons 1/2 N_2(g) + H_2O(g)$

$$K_{pa} = \frac{p_{N_2}^{1/2} \cdot p_{H_2O}}{p_{NO} \cdot p_{H_2}} = \sqrt{\frac{p_{N_2} \cdot p_{H_2O}^2}{p_{NO}^2 \cdot p_{H_2}^2}} = \sqrt{K_p} = (K_p)^{1/2} = \sqrt{6,5 \cdot 10^2} = 25,49 \text{ atm}^{-1/2}$$

b) $3 NO(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 3/2 N_2(g) + 3H_2O(g)$

$$K_{pb} = \frac{p_{N_2}^{3/2} \cdot p_{H_2O}^3}{p_{NO}^3 \cdot p_{H_2}^3} = \sqrt{\left(\frac{p_{N_2} \cdot p_{H_2O}^2}{p_{NO}^2 \cdot p_{H_2}^2} \right)^3} = \sqrt{K_p^3} = (K_p)^{3/2} = \sqrt{(6,5 \cdot 10^2)^3} = 16571,81 \text{ atm}^{-3/2}$$

c) $N_2(g) + 2H_2O(g) \rightleftharpoons 2NO(g) + 2H_2(g)$

$$K_{pc} = \frac{p_{NO}^2 \cdot p_{H_2}^2}{p_{N_2} \cdot p_{H_2O}^2} = \frac{1}{\frac{p_{NO}^2 \cdot p_{H_2}^2}{p_{N_2} \cdot p_{H_2O}^2}} = \frac{1}{K_p} = \frac{1}{6,5 \cdot 10^2} = 1,538 \cdot 10^{-3} \text{ atm}$$



15 PAU En un recipiente de 2 L se han colocado tres sustancias, A, B y C, en cuatro situaciones distintas a la misma temperatura. Las cantidades de A, B y C son las que se indican en la tabla. Sabiendo que las sustancias reaccionan de forma que $A + 1/2 B \rightleftharpoons 2 C$ y que, a esa temperatura, $K_c = 2,25$, indica en qué casos el sistema estará en equilibrio. Si no lo está, predice en qué sentido evolucionará para alcanzarlo.



	A(mol)	B(mol)	C(mol)
1	2	2	3
2	4	8	6
3	6	4	2
4	6	2	8

Hallamos el cociente de reacción Q y comparamos con la constante de equilibrio (K_c):

$$Q_1 = \frac{[C]^2}{[A][B]^{1/2}} = \frac{\left(\frac{3}{2}\right)^2}{\frac{2}{2} \cdot \left(\frac{2}{2}\right)^{1/2}} = 1,5^2 = 2,25 = K_c \Rightarrow \text{El sistema se haya en equilibrio.}$$

$$Q_2 = \frac{[C]^2}{[A][B]^{1/2}} = \frac{\left(\frac{6}{2}\right)^2}{\frac{4}{2} \cdot \left(\frac{8}{2}\right)^{1/2}} = \frac{3^2}{2 \cdot 2} = \frac{9}{4} = 2,25 > K_c = 2,25 \Rightarrow \text{el sistema, que no está en equilibrio,}$$

evoluciona hacia la izquierda para disminuir el cociente de reacción hasta llegar al equilibrio.

$$Q_3 = \frac{[C]^2}{[A][B]^{1/2}} = \frac{\left(\frac{2}{2}\right)^2}{\frac{6}{2} \cdot \left(\frac{4}{2}\right)^{1/2}} = \frac{1}{3\sqrt{2}} < 2,25 = K_c \Rightarrow \text{el sistema, que no está en equilibrio, evoluciona hacia}$$

la derecha para aumentar el cociente de reacción hasta llegar al equilibrio.

$$Q_4 = \frac{[C]^2}{[A][B]^{1/2}} = \frac{\left(\frac{8}{2}\right)^2}{\frac{6}{2} \cdot \left(\frac{2}{2}\right)^{1/2}} = \frac{4^2}{3} = \frac{16}{3} = 5,3 > K_c = 2,25 \Rightarrow \text{el sistema, que no está en equilibrio,}$$

evoluciona hacia la izquierda para disminuir el cociente de reacción hasta llegar al equilibrio.

