

# 8

## EQUILIBRIO QUÍMICO

### SOLUCIONES A LAS CUESTIONES DE INICIACIÓN

1. **¿Es correcta la siguiente afirmación: “El proceso de evaporación que experimenta un líquido en un recipiente cerrado es un ejemplo de equilibrio dinámico entre las moléculas que abandonan la fase líquida y las moléculas que se incorporan a ella”.**

Sí. Con la misma velocidad con que un determinado número de moléculas abandona la fase líquida, se incorporan a ella el mismo número de moléculas de la fase gaseosa.

2. **Razona la veracidad o la falsedad de la siguiente afirmación: “Una reacción química alcanza el equilibrio cuando cesa la actividad química de todas las sustancias presentes en ese momento”.**

Falsa. En el equilibrio químico siguen teniendo lugar los procesos directo e inverso, ambos a la misma velocidad. De esta forma, la concentración de todas las especies presentes en el equilibrio permanece constante.

3. **Para la reacción:  $2 \text{NO}_2 \rightarrow 2 \text{NO} + \text{O}_2$ , se dispone inicialmente de 1 mol de dióxido de nitrógeno. ¿Podemos afirmar que en el estado final de equilibrio tendremos 1 mol de NO y 0,5 moles de  $\text{O}_2$ ?**

No. Lo que indica la estequiometría de la reacción es que, por cada mol que haya reaccionado de  $\text{NO}_2$ , se formará igual cantidad de NO y la mitad de  $\text{O}_2$ . Pero, al ser un equilibrio químico, el proceso inverso también tiene lugar, por lo que no todo el  $\text{NO}_2$  se habrá descompuesto.

4. **Señala los enunciados falsos que completan el texto “Un catalizador es una sustancia que adicionada a un proceso de equilibrio...”: a) aumenta la extensión de la reacción hacia los reactivos; b) aumenta la extensión de la reacción hacia los productos; c) conduce a una nueva situación de equilibrio; d) ninguna de las respuestas anteriores es válida. En caso afirmativo, enunciar la respuesta correcta.**

a) Falsa. b) Falsa. c) Falsa. d) Verdadera. Un catalizador aumenta la velocidad con la que transcurren los procesos directo e inverso.

## 8

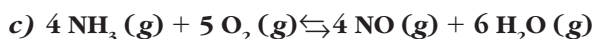
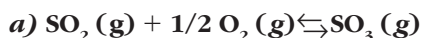
## EQUILIBRIO QUÍMICO

SOLUCIONES A LAS ACTIVIDADES PROPUESTAS  
EN EL INTERIOR DE LA UNIDAD

## 1. Explica brevemente qué significa que el equilibrio químico es un proceso dinámico.

Equilibrio dinámico significa que los procesos químicos no se han detenido y siguen activos, pero que la igualación de la velocidad de los procesos directo e inverso provoca una estabilización de las concentraciones de reactivos y productos.

## 2. Escribe la expresión de la constante de equilibrio para las siguientes reacciones reversibles:



$$a) \text{SO}_2(\text{g}) + 1/2 \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{SO}_3(\text{g}) ; K_c = \frac{[\text{SO}_3]}{[\text{SO}_2][\text{O}_2]^{1/2}}$$

$$b) 2 \text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{SO}_3(\text{g}) ; K_c = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2[\text{O}_2]}$$

$$c) 4 \text{NH}_3(\text{g}) + 5 \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 4 \text{NO}(\text{g}) + 6 \text{H}_2\text{O}(\text{g}) ; K_c = \frac{[\text{NO}]^4[\text{H}_2\text{O}]^6}{[\text{NH}_3]^4[\text{O}_2]^5}$$

3. La reacción  $\text{I}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{HI}(\text{g})$  tiene, a  $448^\circ\text{C}$ , un valor de la constante  $K_c$  de 50. Se introducen en un recipiente cerrado 1 mol de yodo y 2 moles de hidrógeno. Calcula la composición final de la mezcla expresada en moles.

Equilibrio de reacción:  $\text{I}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{HI}(\text{g}) ; K_c = 50$

Moles iniciales: 1 2 -

Moles equilibrio:  $1 - x$   $2 - x$   $2x$

$$K_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{I}_2][\text{H}_2]} ; 50 = \frac{\left(\frac{2x}{V}\right)^2}{\left(\frac{1-x}{V}\right)\left(\frac{2-x}{V}\right)} ; 50 = \frac{4x^2}{2 - 3x + x^2}$$

de aquí se obtiene la ecuación:  $46x^2 - 150x + 100 = 0$ , cuya única solución aceptable es  $x = 0,934$  mol. Por tanto, al final, en el equilibrio, será:

$$n_{\text{I}_2} = 0,066; n_{\text{H}_2} = 1,066; n_{\text{HI}} = 1,868$$

4. A 473 K la constante de equilibrio  $K_c$  para la reacción:



es 0,65.

En un recipiente cerrado de 2 litros se introducen 0,030 moles de nitrógeno, 0,025 moles de hidrógeno y 0,080 moles de amoníaco.

a) Indica si el sistema se encuentra en equilibrio.

b) En caso negativo, predice en qué sentido se desplazará la reacción.

a)  $Q_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3} = \frac{(0,080/2)^2}{(0,030/2)(0,025/2)^3} = 5,5 \cdot 10^4$ . Como  $Q_c > K_c$ , el sistema no está en equilibrio.

b) El sistema evoluciona hacia la izquierda, es decir, hacia la descomposición del amoníaco.

5. Deduce la expresión que relaciona  $K_c$  y  $\alpha$  para la reacción de descomposición del pentacloruro de fósforo que aparece en la tabla 2 de esta unidad.

Reacción de equilibrio:  $\text{PCl}_5 (\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3 (\text{g}) + \text{Cl}_2 (\text{g})$

Concentraciones iniciales:  $C_0$                       -                      -

Concentraciones en equilibrio:  $C_0(1 - \alpha)$        $C_0\alpha$                $C_0\alpha$

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

6. En un matraz de 1 litro en el que se ha hecho el vacío, se introducen 6,66 gramos de  $\text{N}_2\text{O}_4$  y se calienta a 35 °C. En esas condiciones, el  $\text{N}_2\text{O}_4$  se disocia según la ecuación:



siendo la presión total en el equilibrio 2,17 atm. Calcula:

a) El grado de disociación en esas condiciones.

b) El valor de  $K_c$ .

Reacción de equilibrio:  $\text{N}_2\text{O}_4 (\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2 (\text{g})$

Moles iniciales: 6,66/92                      -

Moles en equilibrio: 0,0724 - x              2x

Moles totales:  $n = (0,0724 - x) + 2x = x + 0,0724$

Aplicamos la ecuación de los gases ideales:  $pV = nRT$  ;  $n = \frac{pV}{RT}$

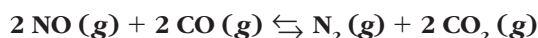
$$n = \frac{2,17 \text{ atm} \times 1 \text{ L}}{0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times (35 + 273) \text{ K}} = 0,0859 \text{ mol}$$

Por tanto,  $x = n - 0,0724 = 0,0135 \text{ mol}$ .

a) El grado de disociación es  $\alpha = \frac{0,0135}{0,0724} = 0,19$  (19%)

$$b) K_c = \frac{[\text{NO}_2]_{eq}^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]_{eq}} = \frac{(0,027/1)^2}{0,0589/1} ; K_c = 1,24 \cdot 10^{-2}$$

### 7. Para el equilibrio:



se sabe que  $\Delta H < 0$ . Indica tres formas de actuar sobre el equilibrio que reduzcan la formación de  $\text{CO}$ , gas muy tóxico.

- Reducir la temperatura.
- Aumentar la presión.
- Retirar el  $\text{CO}_2$  formado.

### 8. La sílice impregnada de cloruro de cobalto (II) se emplea como indicador de humedad (fig. 14) debido al cambio de color que presenta el equilibrio:

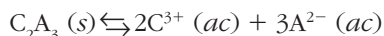


La aparición de color azul, ¿significa que el aire está seco o húmedo? ¿Por qué?

La aparición de color azul indica que el aire está seco. En tal caso, el equilibrio está desplazado hacia la derecha. Cuando aparece el color rosa, es porque la sílice está impregnada de humedad.

### 9. Encuentra la expresión general que relaciona solubilidad y la constante de solubilidad para una sal del tipo $\text{C}_2\text{A}_3$ .

Equilibrio iónico de solubilidad:



Por tanto,  $[\text{C}^{3+}] = 2S$  y  $[\text{A}^{2-}] = 3S$ , donde  $S$  es la solubilidad, en  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , de  $\text{C}_2\text{A}_3$

Así que,  $K_s = [\text{C}^{3+}]^2[\text{A}^{2-}]^3 = (2S)^2(3S)^3$ ;  $K_s = 108 S^5$

### 10. Justifica si se formará o no precipitado de cloruro de plata, al añadir 500 mL de una disolución 0,1 M de $\text{AgNO}_3$ a 250 mL de una disolución 0,01 M de $\text{NaCl}$ .

$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = \frac{0,1 \times 0,5}{0,75} \cdot \frac{0,01 \times 0,25}{0,75} = 2,2 \cdot 10^{-4}$ . Como el producto iónico es mayor que  $K_s$ , sí precipitará  $\text{AgCl} (\text{s})$ .

### 11. Una disolución de 1,00 L contiene 5,00 g de iones $\text{F}^-$ y 5,00 g de iones $\text{SO}_4^{2-}$ . Se añade poco a poco una disolución que contiene iones $\text{Ba}^{2+}$ . Indica qué sal precipitará primero.

Suponiendo que el volumen total no cambia, la concentración de  $\text{Ba}^{2+}$  que provoca precipitación es:

- $\text{BaF}_2: [\text{Ba}^{2+}] = \frac{K_s}{[\text{F}^-]^2} = \frac{1,7 \cdot 10^{-6}}{\left(\frac{5,00/19}{1}\right)^2} = 2,45 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- $\text{BaSO}_4: [\text{Ba}^{2+}] = \frac{K_s}{[\text{SO}_4^{2-}]} = \frac{1,1 \cdot 10^{-10}}{\left(\frac{5,00/96}{1}\right)} = 2,11 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Precipita primero el  $\text{BaSO}_4$ .

**12. Propón un método químico que permita: a) la solubilización del hidróxido de magnesio, y b) una disminución en la solubilidad del yoduro de plomo.**

a) La adición de un ácido.

b) La adición de iones  $\text{I}^-$  o  $\text{Pb}^{2+}$  procedentes de sales más solubles que el  $\text{PbI}_2$ .

**13. Calcula, a 25 °C, la solubilidad del sulfato de bario en: a) agua pura, y b) en una disolución de sulfato de sodio  $10^{-3} \text{ M}$ .**

a) En agua pura:  $K_s = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = S \cdot S = S^2$ ;  $S = \sqrt{K_s} = \sqrt{1,1 \cdot 10^{-10}}$   
 $S = 1,05 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 2,5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$

b) En disolución  $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 10^{-3}$ :  $K_s = S(S + 10^{-3}) \approx S \cdot 10^{-3}$ ;  $S = \frac{K_s}{10^{-3}}$   
 $S = 1,1 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0,026 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$

**14. La ecuación de Van't Hoff, expresada para el equilibrio de formación del amoníaco en la forma:**

$$\ln \left( \frac{K_2}{6,0 \cdot 10^5} \right) = \frac{-92 \cdot 10^3}{8,314} \left( \frac{T_2 - 298}{298T_2} \right)$$

permite calcular el valor de  $K$  a otras temperaturas diferentes a 298 K. Determina el valor de la constante de equilibrio a 0 °C y a 1000 °C.

A 0 °C:  $T_2 = 273 \text{ K}$  y  $K_2 = 1,8 \cdot 10^7$ . A 1000 °C:  $T_2 = 1273 \text{ K}$  y  $K_2 = 2,7 \cdot 10^{-7}$

Como el proceso de formación del amoníaco es exotérmico,  $\Delta H < 0$ , un aumento de temperatura produce la disminución de  $K_2$ ; por el contrario, una disminución de temperatura provoca el aumento de  $K_2$ .

**15. Además de regular las condiciones de presión y temperatura, ¿existe alguna otra forma de aumentar el rendimiento en la formación de amoníaco que no sea añadir más reactivos?**

Sí, la retirada del amoníaco formado. Como el  $\text{NH}_3$  es más fácil de condensar que  $\text{H}_2$  y  $\text{N}_2$ , se separa de la mezcla gaseosa por licuefacción.

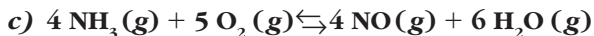
## 8

## EQUILIBRIO QUÍMICO

## SOLUCIONES A LAS ACTIVIDADES DE FINAL DE UNIDAD

## Constante de equilibrio

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



$$a) \text{F}_2(\text{g}) + 2 \text{NO}(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{FNO}(\text{g}): K_p = \frac{P_{\text{FNO}}^2}{P_{\text{F}_2} \cdot P_{\text{NO}}^2}; K_c = \frac{[\text{FNO}]^2}{[\text{F}_2][\text{NO}]^2}$$

$$b) 1/2 \text{F}_2(\text{g}) + \text{NO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{FNO}(\text{g}): K_p = \frac{P_{\text{FNO}}}{P_{\text{F}_2}^{1/2} \cdot P_{\text{NO}}}; K_c = \frac{[\text{FNO}]}{[\text{F}_2]^{1/2}[\text{NO}]}$$

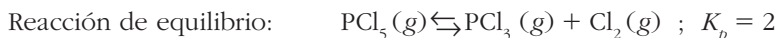
$$c) 4 \text{NH}_3(\text{g}) + 5 \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 4 \text{NO}(\text{g}) + 6 \text{H}_2\text{O}(\text{g}): K_p = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}^6 \cdot P_{\text{NO}}^4}{P_{\text{NH}_3}^4 \cdot P_{\text{O}_2}^5}; K_c = \frac{[\text{NO}]^4[\text{H}_2\text{O}]^6}{[\text{NH}_3]^4[\text{O}_2]^5}$$

2. El equilibrio:



tiene un valor de  $K_p$  igual a 2 cuando la temperatura es 270 °C.

Se mezclan en un recipiente cerrado de 20 L 0,1 moles de  $\text{PCl}_5$  y 0,2 moles de  $\text{Cl}_2$ , y se espera hasta alcanzar el equilibrio a esa temperatura. Calcula la presión que en ese momento ejerce la mezcla de gases.



Moles iniciales:  $\quad \quad \quad - \quad \quad 0,1 \quad \quad 0,2$

Moles en equilibrio:  $\quad \quad \quad x \quad \quad 0,1 - x \quad \quad 0,2 - x$

Moles totales en equilibrio:  $n = x + (0,1 - x) + (0,2 - x) = (0,3 - x)$

La presión total en el equilibrio vale:  $p = \frac{nRT}{V}$ ; sustituyendo datos, queda:

$$p = \frac{(0,3 - x) \text{ mol} \times 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times (270 + 273) \text{ K}}{20 \text{ L}} =$$

$$= 2,2263 (0,3 - x) \text{ atm}$$

Y sustituyendo ahora  $p$  en la expresión de  $K_p$ , queda:

$$K_p = \frac{P_{\text{PCl}_3} \cdot P_{\text{Cl}_2}}{P_{\text{PCl}_5}} ; 2 = \frac{p \left( \frac{0,1 - x}{0,3 - x} \right) \times p \left( \frac{0,2 - x}{0,3 - x} \right)}{p \left( \frac{x}{0,3 - x} \right)} = \frac{p}{0,3 - x} (0,1 - x) (0,2 - x)$$

$$2 = \frac{2,2263 (0,1 - x) (0,2 - x)}{x}, \text{ de donde se obtiene } x^2 - 1,198x + 0,02 = 0, \text{ cuya}$$

única solución aceptable es  $x = 0,017$  mol. Por tanto, en el equilibrio,

$$p = 2,2263 (0,3 - 0,017) = 0,63 \text{ atm}$$

### 3. Para el equilibrio:



es  $K_p = 2,4$ , a  $375$  °C. En un recipiente de  $1$  L se colocan  $6,7$  g de  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ , se cierra y se calienta hasta la temperatura citada. Calcula la presión parcial que ejercerá cada gas en el equilibrio.

Reacción de equilibrio:  $\text{SO}_2\text{Cl}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons \text{SO}_2 (\text{g}) + \text{Cl}_2 (\text{g}) ; K_p = 2,4$

Moles iniciales:  $6,7/135$                        $-$                        $-$

Moles en equilibrio:  $0,05 - x$                        $x$                        $x$

Moles totales en equilibrio:  $n = (0,05 - x) + x + x = 0,05 + x$

La presión total en el equilibrio vale:  $p = \frac{nRT}{V} = 53,136 (0,05 + x) \text{ atm}$

Sustituyendo en la expresión de  $K_p = \frac{P_{\text{SO}_2} \cdot P_{\text{Cl}_2}}{P_{\text{SO}_2\text{Cl}_2}}$ , queda:

$$2,4 = \frac{p \left( \frac{x}{0,05 + x} \right) \times p \left( \frac{x}{0,05 + x} \right)}{p \left( \frac{0,05 - x}{0,05 + x} \right)} = \frac{p \cdot x^2}{0,05 - x} =$$

$$= \frac{53,136 x^2}{0,05 - x}, \text{ de donde se obtiene la ecuación } 53,136 x^2 + 2,4 x - 0,12 = 0$$

de donde se obtiene  $x = 0,03$  mol. Así que:

$$P_{\text{Cl}_2} = P_{\text{SO}_2} = 53,136 (0,05 + 0,03) \frac{0,03}{0,05 + 0,03} = 1,594 \text{ atm}$$

$$P_{\text{SO}_2\text{Cl}_2} = 53,136 (0,05 + 0,03) \frac{0,05 - 0,03}{0,05 + 0,03} = 1,063 \text{ atm}$$

### 4. Se introducen $1,00$ mol de $\text{H}_2$ y $1,00$ mol de $\text{CO}_2$ en un recipiente de $4,68$ L a $2000$ K. En esas condiciones tiene lugar la reacción:



siendo  $K_c = 4,40$ . Calcula la concentración de cada especie en el equilibrio.

Equilibrio de reacción:  $\text{H}_2(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{CO}(\text{g})$  ;  $K_c = 4,40$

Moles iniciales: 1,00      1,00      -      -

Moles en equilibrio:  $1 - x$      $1 - x$        $x$        $x$

$$\text{Sustituyendo en } K_c = \frac{[\text{H}_2\text{O}][\text{CO}]}{[\text{H}_2][\text{CO}_2]}; 4,40 = \frac{\frac{x}{4,68} \cdot \frac{x}{4,68}}{\frac{1-x}{4,68} \cdot \frac{1-x}{4,68}} = \frac{x^2}{(1-x)^2} = \left( \frac{x}{1-x} \right)^2$$

de donde se obtiene  $x = 0,677$  mol. Por tanto:

$$[\text{H}_2]_{eq} = [\text{CO}_2]_{eq} = \frac{1 - 0,677}{4,68} = 0,069 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{H}_2\text{O}]_{eq} = [\text{CO}]_{eq} = \frac{0,677}{4,68} = 0,145 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

### Cociente de reacción

**5. En un recipiente metálico de 2,00 L y a 350 °C coexisten 28,0 g de nitrógeno, 6,46 g de hidrógeno y 5,50 g de amoníaco. Justifica si la mezcla gaseosa se encuentra en equilibrio.**

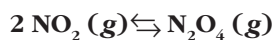
**Dato:  $K_c$  a 350 °C = 0,278**

Equilibrio de reacción:  $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3(\text{g})$  ;  $K_c = 0,278$

$$\text{Como el cociente de reacción } Q_c = \frac{[\text{NH}_3]_{\text{inicial}}^2}{[\text{N}_2]_{\text{inicial}} [\text{H}_2]_{\text{inicial}}^3} = \frac{\left( \frac{5,50/17}{2,00} \right)^2}{\left( \frac{28,0/28}{2,00} \right) \cdot \left( \frac{6,46/2}{2,00} \right)^3} = 1,6 \cdot 10^{-3}$$

es menor que  $K_c = 0,278$ , la mezcla no está en equilibrio y evolucionará hacia la formación de amoníaco,  $\text{NH}_3$ .

**6. A 298 K, la  $K_p$  del equilibrio:**



**es igual a 6,7. Razona en qué sentido evolucionará una mezcla de los dos gases cuya presión parcial sea la misma e igual a 1 atm. Calcula la presión parcial de los dos gases cuando se alcance el equilibrio.**

El cociente de reacción vale  $Q_p = \frac{1}{1^2} = 1$ , que es inferior a  $K_p = 6,7$ . La mezcla evoluciona hacia la formación de  $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ .

En el equilibrio:  $K_p = \frac{P_{\text{N}_2\text{O}_4}}{P_{\text{NO}_2}^2}$ ;  $6,7 = \frac{1+x}{(1-2x)^2}$ , donde  $x$  es el incremento de la presión

parcial de  $\text{N}_2\text{O}_4$ . De aquí se obtiene la ecuación de 2º grado:  $26,8x^2 - 27,8x + 5,7 = 0$ . Por tanto,  $x = 0,281$  atm, y  $p_{\text{N}_2\text{O}_4} = 1,281$  atm,  $p_{\text{NO}_2} = 0,438$  atm



7. En un matraz de reacción de 2 L se introducen 2,5 moles de  $\text{NaHCO}_3$ , 0,15 moles de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $2,5 \cdot 10^{-2}$  moles de  $\text{CO}_2$  y  $4,0 \cdot 10^{-4}$  moles de  $\text{H}_2\text{O}$ ; todos ellos en el estado de agregación que indica la siguiente ecuación ajustada:



¿Se encuentra el sistema en equilibrio? En caso negativo, razona hacia dónde se desplazará el equilibrio. Dato:  $K_c = 4\,000$

Es un equilibrio heterogéneo.

$$Q_c = \frac{1}{[\text{CO}_2]_{\text{inicial}}[\text{H}_2\text{O}]_{\text{inicial}}} = \frac{1}{\frac{0,025}{2} \cdot \frac{4 \cdot 10^{-4}}{2}} = 4 \cdot 10^5$$

Como  $Q_c > K_c$ , el sistema no está en equilibrio. Evolucionará hacia la izquierda, es decir, hacia la descomposición de  $\text{NaHCO}_3$ .

8. A  $1\,000\text{ }^\circ\text{C}$ , el equilibrio:



tiene una  $K_p = 1,65$ .

En un recipiente de 5 L, se analiza la mezcla en un momento dado, encontrándose que existen 0,30 moles de  $\text{CO}_2$  y 0,10 moles de  $\text{CO}$ . Razona si la mezcla se encontraba en equilibrio. Si no fuese así, calcula para qué valores de  $\text{CO}_2$  y  $\text{CO}$  el sistema lo estará.

Como es equilibrio heterogéneo, en  $Q_p$  y  $K_p$  solo intervienen las especies gaseosas:

$$Q_p = \frac{p_{\text{CO}}^2}{p_{\text{CO}_2}} = \frac{\left(\frac{0,1 RT}{V}\right)^2}{\frac{0,3 RT}{V}} = \frac{RT}{V} \cdot \frac{0,1^2}{0,3} = \frac{0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 1\,273 \text{ K}}{5 \text{ L}} \cdot \frac{0,1^2}{0,3}$$

$Q_p = 0,696$ , que es menor que  $K_p = 1,65$ . El sistema no está en equilibrio y evoluciona hacia la formación de  $\text{CO}$ :

$$K_p = 1,65 = \frac{RT}{V} \cdot \frac{(0,1 + 2x)^2}{0,3 - x}; \quad 1,65 = 20,88 \times \frac{0,01 + 0,4x + 4x^2}{0,3 - x}$$

De aquí se obtiene la ecuación de 2º grado:  $4x^2 + 0,479x - 0,0137 = 0$ ;  $x = 0,0239 \text{ mol}$

En el equilibrio,  $n_{\text{CO}} = 0,1478 \text{ mol}$  y  $n_{\text{CO}_2} = 0,2761 \text{ mol}$

### Grado de disociación

9. El  $\text{COCl}_2$  gaseoso se disocia a  $1\,000 \text{ K}$  según el equilibrio:



calcula el valor de  $K_p$  cuando la presión del sistema en equilibrio es 1 atm y el grado de disociación es del 49%.

Reacción de equilibrio:  $\text{COCl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$

Moles iniciales:  $n_i$                       -                      -

Moles en equilibrio:  $n_i(1 - 0,49)$   $0,49 \cdot n_i$   $0,49 \cdot n_i$  ;  $n_{\text{total}} = n_i(1 + 0,49)$

$$p_{\text{CO}} = p_{\text{Cl}_2} = 1 \text{ atm} \times \frac{0,49 \cdot n_i}{n_i(1 + 0,49)} = 0,329 \text{ atm}$$

$$p_{\text{COCl}_2} = 1 \text{ atm} \times \frac{n_i(1 - 0,49)}{n_i(1 + 0,49)} = 0,342 \text{ atm} ; K_p = \frac{p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{Cl}_2}}{p_{\text{COCl}_2}} = \frac{(0,329)^2}{0,342} = 0,32$$

### 10. A 2 000 °C, el dióxido de carbono se descompone según la ecuación:



Sabiendo que cuando la presión total es 1 atm, la presión parcial de  $\text{O}_2$  vale 0,23 atm, calcula el valor de  $K_p$ , el grado de disociación, así como las presiones parciales que ejerce cada gas en el equilibrio.

Reacción de equilibrio:  $2 \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{CO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$

Si llamamos  $x = p_{\text{O}_2}$ , será:  $p_{\text{CO}} = 2 p_{\text{O}_2} = 2x$  y  $p_{\text{CO}_2} = 1 - p_{\text{CO}} - p_{\text{O}_2} = 1 - 3x$

Como  $p_{\text{O}_2} = 0,23$  atm, será  $p_{\text{CO}} = 0,46$  atm y  $p_{\text{CO}_2} = 0,31$  atm

Como de CO se forma tanto como  $\text{CO}_2$  se ha disociado, será:

$$\alpha = \frac{0,46}{0,31 + 0,46} = 0,6 \text{ (disociado al 60\%)}$$

La constante de equilibrio  $K_p = \frac{p_{\text{CO}}^2 \cdot p_{\text{O}_2}}{p_{\text{CO}_2}^2} = \frac{0,46^2 \times 0,23}{0,31^2}$  ;  $K_p = 0,51$

### 11. El cloruro de nitrosilo, NOCl, se disocia según el siguiente equilibrio:



Cuando se calienta a 350 °C una muestra de NOCl que pesa 1,75 g en un recipiente cerrado de 1 L, se observa una presión total de 1,75 atm. Calcula el grado de disociación del NOCl.

Reacción de equilibrio:  $\text{NOCl}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NO}(\text{g}) + 1/2 \text{Cl}_2(\text{g})$

Moles iniciales:  $1,75/65,5$                       -                      -

Moles en equilibrio:  $0,0267(1 - \alpha)$   $0,0267\alpha$   $0,0267 \frac{\alpha}{2}$

$$\text{Moles totales: } n = 0,0267(1 - \alpha) + 0,0267\alpha + \frac{0,0267\alpha}{2} = 0,0267 \left( 1 + \frac{\alpha}{2} \right)$$

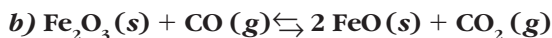
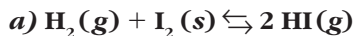
Aplicando la ecuación de los gases perfectos:  $pV = nRT$  ;  $n = \frac{pV}{RT}$  ; y

$$n = \frac{1,75 \text{ atm} \times 1 \text{ L}}{0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times (350 + 273) \text{ K}} = 0,0343 \text{ mol. De aquí:}$$

$$0,0343 = 0,0267 \left( 1 + \frac{\alpha}{2} \right) ; \alpha = 0,57 \text{ es el grado de disociación del NOCl.}$$

## Equilibrios heterogéneos

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

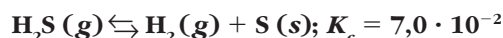


a)  $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{s}) \rightleftharpoons 2 \text{HI}(\text{g})$ :  $K_p = \frac{p_{\text{HI}}^2}{p_{\text{H}_2}}$  ;  $K_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2]}$

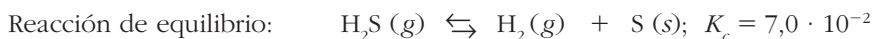
b)  $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + \text{CO}(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{FeO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ :  $K_p = \frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}}$  ;  $K_c = \frac{[\text{CO}_2]}{[\text{CO}]}$

c)  $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g})$ :  $K_p = p_{\text{NH}_3} \cdot p_{\text{HCl}}$  ;  $K_c = [\text{NH}_3][\text{HCl}]$

13. En un recipiente de 0,2 L en el que se ha hecho el vacío, se introducen 0,001 g de  $\text{H}_2$  y 3,2 g de  $\text{H}_2\text{S}$ . Se calienta el sistema a 380 K, con lo que se establece el equilibrio:



Calcula la presión total en el equilibrio.



Moles iniciales:  $3,2/34$        $0,001/2$        $-$

Moles en equilibrio:  $0,094 - x$      $5 \cdot 10^{-4} + x$      $x$

$$\text{Como } K_c = \frac{[\text{H}_2]}{[\text{H}_2\text{S}]}, \text{ será: } 0,07 = \frac{\frac{5 \cdot 10^{-4} + x}{0,2}}{\frac{0,094 - x}{0,2}}; \text{ por tanto, } x = 5,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

El número total de moles de gas en equilibrio es:

$$n = (0,094 - 5,7 \cdot 10^{-3}) + (5 \cdot 10^{-4} + 5,7 \cdot 10^{-3}) = 0,0945 \text{ mol. Por tanto,}$$

$$p = \frac{nRT}{V} = \frac{0,0945 \text{ mol} \times 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 380 \text{ K}}{0,2 \text{ L}} = 14,7 \text{ atm}$$

Obsérvese que el número total de moles de gas no depende de la posición del equilibrio; vale en todo momento 0,0945 mol.

14. En un recipiente vacío se introduce bicarbonato sódico sólido. Se cierra el recipiente, y se calienta a 120 °C, produciéndose la reacción:



Sabiendo que en el equilibrio la presión del sistema es de 1 720 mmHg, calcula  $K_p$  y  $K_c$ .

Por ser equilibrio heterogéneo,  $K_p = p_{\text{CO}_2} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}$ , donde  $p_{\text{CO}_2} = p_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{p}{2}$

Por tanto,  $K_p = \frac{p^2}{4} = \frac{(1720/760)^2}{4} = 1,28$ , donde hemos expresado la presión en atmósferas. Por otra parte,  $K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$ . Como  $\Delta n = 2$ , será:

$$K_c = \frac{1,28}{[0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times (120 + 273) \text{ K}]^2} = 1,23 \cdot 10^{-3}$$

## Modificaciones en el equilibrio

15. A 100 °C, el tetraóxido de dinitrógeno se descompone en dióxido de nitrógeno, gas pardo-rojizo, según:



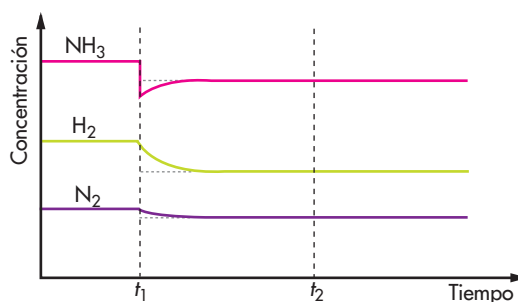
Al elevar la temperatura, ¿la mezcla se hará más clara o, por el contrario, más oscura?

Como el proceso es endotérmico,  $\Delta H > 0$ , un aumento de la temperatura desplaza el equilibrio hacia la formación de  $\text{NO}_2$ . La mezcla se hará más oscura.

16. En la síntesis de  $\text{NH}_3$  por el método Haber se recomiendan presiones muy altas y temperaturas del orden de 500 °C, al tiempo que se va eliminando continuamente el producto formado. Justifica cada una de estas recomendaciones.

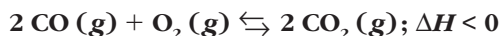
Las presiones altas favorecen la formación de  $\text{NH}_3$ , porque se reduce el número de moléculas de gas presentes. La temperatura elevada, 500 °C, perjudica el rendimiento porque la formación del  $\text{NH}_3$  es exotérmica; sin embargo, es imprescindible para aumentar la velocidad del proceso. La retirada del amoníaco formado desplaza el equilibrio  $\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3$  hacia la derecha y favorece el rendimiento el proceso.

17. La figura inferior muestra la evolución en el tiempo de las concentraciones de  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2$  y  $\text{N}_2$  contenidas en un recipiente cerrado:



- ¿Qué perturbación se produjo en el instante  $t_1$ ?
- Anteriormente a  $t_1$ , ¿se encontraba el sistema en equilibrio?
- ¿Cómo ha respondido el sistema a la perturbación producida?
  - En  $t_1$ , se produjo la retirada o eliminación de  $\text{NH}_3$ .
  - Sí, las concentraciones no variaban con el tiempo.
  - Consumiéndose algo de  $\text{H}_2$  y  $\text{N}_2$  para regenerar parte del  $\text{NH}_3$  retirado y alcanzar nuevas concentraciones de equilibrio.

18. Para el siguiente equilibrio gaseoso:



indica razonadamente cómo influye sobre el equilibrio: *a)* un aumento de la temperatura; *b)* una disminución en la presión; *c)* un aumento de la concentración de  $\text{O}_2$ .

- a)* Como el proceso directo es exotérmico,  $\Delta H < 0$ , un aumento de temperatura favorece el proceso inverso, es decir, el equilibrio se desplaza a la izquierda.
- b)* La disminución de presión favorece la descomposición del  $\text{CO}_2$ , ya que así aumenta el número de moléculas de gas presentes. Se desplaza a la izquierda.
- c)* Un aumento de  $[\text{O}_2]$  desplaza el equilibrio a la derecha; así se consume, en parte, el exceso que alteró el equilibrio.

### Equilibrios de solubilidad

19. Sabiendo que el producto de solubilidad, a  $25^\circ\text{C}$ , del  $\text{CaCO}_3$  es  $4,8 \cdot 10^{-9}$ , determina su solubilidad, expresada en  $\text{mg/L}$ , en: *a)* agua pura; *b)* una disolución  $0,05 \text{ M}$  de  $\text{CaCl}_2$ .

$K_s = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]$  para el equilibrio  $\text{CaCO}_3 \text{(s)} \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} \text{(ac)} + \text{CO}_3^{2-} \text{(ac)}$ .

*a)* En agua pura,  $[\text{Ca}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}] = S$ , donde  $S$  es la solubilidad. Por tanto,

$$4,8 \cdot 10^{-9} = S^2; S = 6,9 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 6,9 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times \frac{100 \text{ g}}{1 \text{ mol}} \times \frac{10^3 \text{ mg}}{1 \text{ g}} = 6,9 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$$

*b)* En presencia de una disolución  $0,05 \text{ M}$  de  $\text{CaCl}_2$ , será:

$$[\text{CO}_3^{2-}] = S; [\text{Ca}^{2+}] = S + 0,05 \approx 0,05$$

$$\text{Por tanto, } 4,8 \cdot 10^{-9} = S \cdot 0,05; S = 9,6 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 9,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Por efecto del ion común, la solubilidad se reduce casi mil veces.

El pequeño valor de  $S$  justifica la aproximación:  $S + 0,05 \approx 0,05$

20. Determina si precipitará  $\text{BaSO}_4$  al mezclar volúmenes iguales de una disolución de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $10^{-4} \text{ M}$  con otra de  $\text{Ba}^{2+}$   $10^{-3} \text{ M}$ .

El producto de concentración iónicas vale:

$$[\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = \frac{10^{-3}}{2} \cdot \frac{10^{-4}}{2} = 2,5 \cdot 10^{-8}; \text{ como este valor es mayor que } K_s, \text{ precipita } \text{BaSO}_4$$

21. Se añade lentamente  $\text{CaCl}_2$  a una disolución acuosa que contiene iones  $\text{F}^-$  e iones  $\text{CO}_3^{2-}$ , ambos en concentración  $2 \cdot 10^{-9} \text{ M}$ . Determina cuál de las dos sales cálcicas precipitará primero.

Las concentraciones de  $[\text{Ca}^{2+}]$  necesarias para que precipiten  $\text{CaF}_2$  y  $\text{CaCO}_3$  valen:

$$\bullet \text{ CaF}_2: K_s = [\text{Ca}^{2+}][\text{F}^-]^2; [\text{Ca}^{2+}] = \frac{K_s}{[\text{F}^-]^2} = \frac{3,4 \cdot 10^{-11}}{(2 \cdot 10^{-9})^2} = 8,5 \cdot 10^6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

- $\text{CaCO}_3$ :  $K_s = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]$  ;  $[\text{Ca}^{2+}] = \frac{K_s}{[\text{CO}_3^{2-}]} = \frac{4,8 \cdot 10^{-9}}{2 \cdot 10^{-9}} = 2,4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

(En ambos casos, se ha supuesto que la adición de la disolución de  $\text{CaCl}_2$  no varía apreciablemente el volumen total y, por tanto,  $[\text{F}^-] = [\text{CO}_3^{2-}] = 2 \cdot 10^{-9}$ ).

El  $\text{CaCO}_3$  precipitará antes, pese a que  $K_s(\text{CaCO}_3) > K_s(\text{CaF}_2)$ .

**22. Una disolución es 0,001 M en Sr (II) y 2 M en Ca (II). Si los productos de solubilidad de  $\text{SrSO}_4$  y  $\text{CaSO}_4$  son, respectivamente,  $10^{-7}$  y  $10^{-5}$ , determina: a) ¿qué catión precipitará antes cuando se añada  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 M?; b) ¿qué concentración quedará del primero cuando empiece a precipitar el segundo?**

Suponemos, como antes, que la adición de disolución  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  no altera el volumen total.

a) •  $\text{SrSO}_4$ :  $K_s = [\text{Sr}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$  ;  $[\text{SO}_4^{2-}] = \frac{K_s}{[\text{Sr}^{2+}]} = \frac{10^{-7}}{10^{-3}} = 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

- $\text{CaSO}_4$ :  $K_s = [\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$  ;  $[\text{SO}_4^{2-}] = \frac{K_s}{[\text{Ca}^{2+}]} = \frac{10^{-5}}{2} = 2 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Si se añade lentamente, precipitará primero el  $\text{CaSO}_4$

b) Para que comience a precipitar el segundo,  $\text{SrSO}_4$ , la concentración de  $\text{SO}_4^{2-}$  tiene que ser, al menos,  $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Como no debe precipitar ya  $\text{CaSO}_4$ , la concentración de  $\text{Ca}^{2+}$  tiene que ser:

$$[\text{Ca}^{2+}] < \frac{K_s}{[\text{SO}_4^{2-}]} = \frac{10^{-5}}{10^{-4}}, [\text{Ca}^{2+}] < 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

### Generales a toda la unidad

**23. El bromuro de nitrosilo, NOBr, se descompone en NO y  $\text{Br}_2$ . A 298 K, el valor de  $K_p$  es 0,16. Se mezclan las tres sustancias en fase gaseosa en cantidades tales que, en un momento dado, las presiones parciales son 1,0 atm, 0,8 atm y 0,4 atm, respectivamente. a) ¿Ocurrirá alguna reacción neta? Si la respuesta es afirmativa, ¿se formará o se consumirá NO?; b) ¿cómo afectará a la concentración de NO una vez alcanzado el equilibrio: I) la adición de  $\text{Br}_2$ ; II) un aumento de la presión del sistema; III) ir retirando del medio de reacción NOBr?**

Reacción de equilibrio:  $\text{NOBr}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NO}(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{Br}_2(\text{g})$  ;  $K_p = 0,16$

a)  $Q_p = \frac{(P_{\text{NO}})_{\text{inicial}} \cdot (P_{\text{Br}_2})_{\text{inicial}}^{1/2}}{(P_{\text{NOBr}})_{\text{inicial}}} = \frac{0,8 \times (0,4)^{1/2}}{1,0} = 0,51$

Como  $Q_p > K_p$ , hay reacción neta porque la mezcla evoluciona hacia la formación de NOBr. Por tanto, se consume NO.

b) Una vez alcanzado el equilibrio, se cumplirá:

I) La adición de  $\text{Br}_2$  disminuye la concentración de NO.

II) Un aumento de presión disminuye la concentración de NO.

III) La retirada de NOBr disminuye la concentración de NO.