

Problemas resueltos de «Equilibrio químico. Cinética química»

Presión: $1 \text{ atm} = 760 \text{ mmHg} = d_{\text{Hg}} \cdot g \cdot h = 13.590(\text{kg/m}^3) \times 9,81(\text{m/s}^2) \times 0,76\text{m} = 101.325 \text{ Pa} = 1,01325 \text{ bar}$

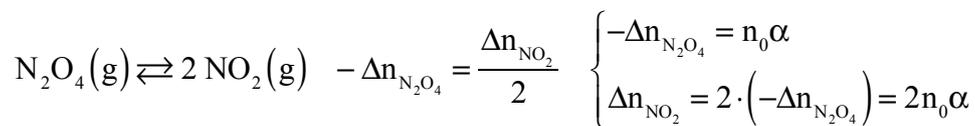
Energía: $1 \text{ J} = 1 \text{ N} \cdot \text{m} = 1 \text{ Pa} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{m} = 1 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ bar} \times 10^3 \text{ L} = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ bar} \cdot \text{L}$

$R = 8,314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K}) = 8,314 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3/(\text{mol} \cdot \text{K}) = 0,08314 \text{ bar} \cdot \text{L}/(\text{mol} \cdot \text{K}) = 0,0820 \text{ atm} \cdot \text{L}/(\text{mol} \cdot \text{K})$

Problemas resueltos de equilibrio químico

1) En un matraz de volumen 1 L, en el que se ha hecho el vacío, se introducen 0,0724 mol de N_2O_4 y se alcanza la temperatura de 35°C . Parte del compuesto se disocia hasta que se alcanza el equilibrio químico: $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2(\text{g})$; siendo la presión total del sistema $p_{\text{total}} = 2,1718 \text{ atm}$. Calcule: a) el grado de disociación del N_2O_4 ; b) la presión parcial del dióxido de nitrógeno; c) la constante de equilibrio. [a) $\alpha = 0,19$; b) $0,69 \text{ atm}$; c) $0,32$]

Respuesta:



Sistema en equilibrio	N_2O_4	NO_2
sustancia inicial (mol)	$n_0 = 0,0724$	0 mol
sustancia en equilibrio ($x = n_0 \alpha$)	$\begin{cases} n_0 - x \\ n_0 - n_0 \alpha = n_0 (1 - \alpha) \\ 0,0724(1 - \alpha) \end{cases}$	$\begin{cases} 2x \\ 2n_0 \alpha \\ 0,14482\alpha \end{cases}$
presiones parciales en equilibrio	$\frac{n_0(1 - \alpha)RT}{V}$	$\frac{2n_0 \alpha RT}{V}$

$$\left. \begin{cases} P_{\text{total}} = p_{\text{N}_2\text{O}_4} + p_{\text{NO}_2} = \frac{n_0(1 - \alpha)RT}{V} + \frac{2n_0 \alpha RT}{V} = \frac{n_0(1 + \alpha)RT}{V} \\ (1 + \alpha) = \frac{p_{\text{total}} V}{n_0 RT} = \frac{2,1718 \text{ atm} \times 1 \text{ L}}{0,0724 \text{ mol} \times 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \times (273 + 35) \text{ K}} = 1,19 \end{cases} \right\} \alpha = 0,19$$

$$p_{\text{NO}_2} = \frac{2n_0 \alpha RT}{V} = \frac{2 \times 0,0724 \text{ mol} \times 0,19 \times 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \times 308 \text{ K}}{1 \text{ L}} = 0,69 \text{ atm}$$

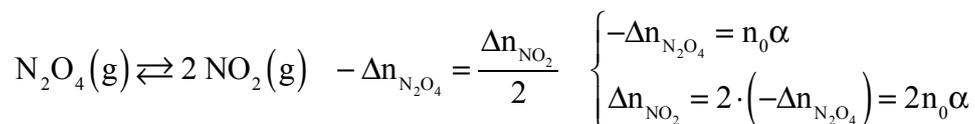
$$p_{\text{N}_2\text{O}_4} = P_{\text{total}} - p_{\text{NO}_2} = 2,1718 \text{ atm} - 0,69 \text{ atm} = 1,48 \text{ atm}$$

$$K_p = \frac{\left(\frac{p_{\text{NO}_2}}{p^\circ}\right)^2}{\left(\frac{p_{\text{N}_2\text{O}_4}}{p^\circ}\right)^1} = \frac{\left(\frac{0,69 \text{ atm}}{1 \text{ atm}}\right)^2}{\left(\frac{1,48 \text{ atm}}{1 \text{ atm}}\right)^1} = 0,32$$

2) En un recipiente a 60°C hay una cierta cantidad de N_2O_4 y el sistema evoluciona, sin variar la temperatura, hasta el siguiente equilibrio químico: $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2(\text{g})$. Sabemos que la densidad inicial del

tetróxido de dinitrógeno es de 2,08 g/L y cuando se alcanza el equilibrio la presión total es de 1 atm. Calcula:
a) el grado de disociación del N_2O_4 ; b) la K_P a 60°C . [0,62 y 2,5]

Respuesta:



Sistema en equilibrio	N_2O_4	NO_2
concentración inicial ($\frac{\text{mol}}{\text{L}}$)	$c_0 = \frac{n_0}{V}$	0
concentración en equilibrio	$c_0 - c_x$	$2c_x$
moles en equilibrio ($x = n_0 \alpha$)	$n_0 - n_0 \alpha$	$2n_0 \alpha$
presiones parciales en equilibrio	$(c_0 - c_x)RT$ $\frac{n_0(1-\alpha)}{n_0(1+\alpha)} \cdot P_t$	$2c_x RT$ $\frac{2n_0 \alpha}{n_0(1+\alpha)} \cdot P_t$

$$c_{0(\text{N}_2\text{O}_4)} = \frac{n_0}{V} = 2,08 \frac{\text{g}}{\text{L}} = 2,08 \frac{\text{g}}{\text{L}} \times \frac{1 \text{ mol}}{92 \text{ g}} = 0,02261 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$\begin{cases} P_{\text{total}} = \frac{n_{\text{total}} RT}{V} = c_{\text{total}} RT \\ c_{\text{total}} = \frac{n_{\text{total}}}{V} = \frac{P_{\text{total}}}{RT} = \frac{1 \text{ atm}}{0,082 \frac{\text{atm L}}{\text{mol K}} \times (273 + 60) \text{ K}} = 0,03662 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \end{cases}$$

$$\begin{cases} c_{\text{total}} = \frac{n_{\text{total}}}{V} = c_0 - c_x + 2c_x = c_0 + c_x \\ c_x = c_{\text{total}} - c_0 = 0,03662 \frac{\text{mol}}{\text{L}} - 0,02261 \frac{\text{mol}}{\text{L}} = 0,01401 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \end{cases}$$

$$\alpha = \frac{c_x}{c_0} = \frac{0,01401 \frac{\text{mol}}{\text{L}}}{0,02261 \frac{\text{mol}}{\text{L}}} = 0,62$$

$$\left. \begin{cases} P_{\text{total}} = \frac{n_{\text{total}} RT}{V} = \frac{n_0(1+\alpha) RT}{V} \\ (1+\alpha) = \frac{P_{\text{total}}}{\frac{n_0}{V} RT} = \frac{1 \text{ atm}}{0,0226 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times 0,082 \frac{\text{atm L}}{\text{mol K}} \times (273 + 60) \text{ K}} = 1,62 \end{cases} \right\} \alpha = 0,62$$

$$K_p = \frac{\left(\frac{p_{\text{NO}_2}}{p^\circ}\right)^2}{\left(\frac{p_{\text{N}_2\text{O}_4}}{p^\circ}\right)^1} \begin{cases} p_{\text{NO}_2} = \chi_{\text{NO}_2} \times P_{\text{total}} = \frac{n_{\text{NO}_2}}{n_{\text{N}_2\text{O}_4} + n_{\text{NO}_2}} \times P_{\text{total}} \\ p_{\text{NO}_2} = \frac{2n_0\alpha}{n_0(1+\alpha)} \times p_{\text{total}} = \frac{2 \times 0,62}{1+0,62} \times 1 \text{ atm} = 0,765 \text{ atm} \\ p_{\text{N}_2\text{O}_4} = P_{\text{total}} - p_{\text{NO}_2} = 0,235 \text{ atm} \end{cases}$$

$$K_p = \frac{\left(\frac{p_{\text{NO}_2}}{p^\circ}\right)^2}{\left(\frac{p_{\text{N}_2\text{O}_4}}{p^\circ}\right)^1} = K_p = \frac{\left(\frac{0,765 \text{ atm}}{1 \text{ atm}}\right)^2}{\left(\frac{0,235 \text{ atm}}{1 \text{ atm}}\right)^1} = 2,5$$

3) Sea la reacción en equilibrio: $\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$. Calcula la constante de equilibrio siendo la presión externa de 1 bar: a) si la temperatura es 298,15 K; b) si la temperatura es 500 K; c) si la temperatura es 523 K. Datos de la reacción anterior, en las condiciones estándar a 25°C: $\Delta_r H^\circ = 87,9 \text{ kJ/mol}$; $\Delta_r G^\circ = 37,2 \text{ kJ/mol}$. [a) $K_{p(298\text{K})} = 3,04 \cdot 10^{-7}$; b) $K_{p(500\text{K})} = 0,50$; $K_{p(523\text{K})} = 1,278$]

Respuesta:

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K_p$$

$$\ln K_{p(298,15\text{K})} = -\frac{\Delta_r G^\circ}{RT} = -\frac{37,2 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}}{8,314 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kJ}}{\text{molK}} \times 298,15 \text{ K}} = -15$$

$$K_{p(298,15\text{K})} = e^{-15} = 3,04 \cdot 10^{-7}$$

$$\ln\left(\frac{K_{p_2}}{K_{p_1}}\right) = -\frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right] \Rightarrow \ln K_{p_2} = \ln K_{p_1} - \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right]$$

$$\ln K_{p(500\text{K})} = -15 - \frac{87,9 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}}{8,314 \times 10^{-3} \frac{\text{kJ}}{\text{molK}}} \times \left[\frac{1}{500 \text{ K}} - \frac{1}{298,15 \text{ K}}\right] = -0,6846$$

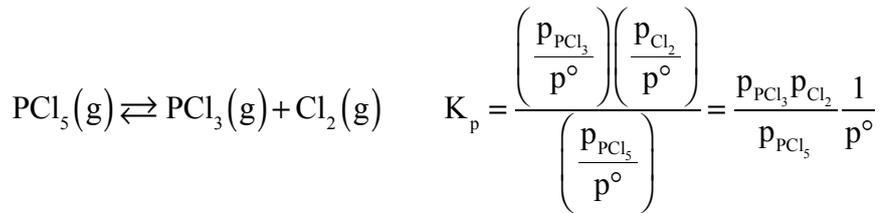
$$K_{p(500\text{K})} = e^{-0,68} = 0,50$$

$$\ln K_{p(523\text{K})} = -15 - \frac{87,9 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}}{8,314 \times 10^{-3} \frac{\text{kJ}}{\text{molK}}} \times \left[\frac{1}{523 \text{ K}} - \frac{1}{298,15 \text{ K}}\right] = 0,24527$$

$$K_{p(523\text{K})} = e^{0,24527} = 1,278$$

4) En un recipiente de volumen 10 L se introducen 3 mol de PCl_5 , se eleva la temperatura a 500 K y se produce el siguiente equilibrio químico: $\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$. Calcula: a) el grado de disociación del PCl_5 una vez alcanzado el equilibrio; b) la presión total de la mezcla en equilibrio; c) la fracción molar del Cl_2 en el equilibrio; d) el grado de disociación del PCl_5 y la K_p si se duplica la presión total de la mezcla en equilibrio. Datos: $K_p(500 \text{ K}) = 0,501$; $R = 0,08314 \text{ bar L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. [a) 0,18; b) 14,7 bar; c) 0,15; d) 0,13]

Respuesta:



$$-\Delta n_{\text{PCl}_5} = \Delta n_{\text{PCl}_3} = \Delta n_{\text{Cl}_2} \quad \begin{cases} -\Delta n_{\text{PCl}_5} = n_0 \alpha \\ \Delta n_{\text{PCl}_3} = \Delta n_{\text{Cl}_2} = n_0 \alpha \end{cases}$$

Sistema	PCl_5	PCl_3	Cl_2
Sustancia inicial (mol)	$n_0 = 3 \text{ mol}$	0	0
Sustancia en equilibrio ($x = n_0 \alpha$)	$\begin{cases} n_0 - x \\ n_0(1 - \alpha) \end{cases}$	$\begin{cases} x \\ n_0 \alpha \end{cases}$	$\begin{cases} x \\ n_0 \alpha \end{cases}$
Fracción molar en equilibrio: $\chi_A = \frac{n_A}{n_{\text{total}}}$	$\frac{n_0(1 - \alpha)}{n_0(1 + \alpha)}$	$\frac{n_0 \alpha}{n_0(1 + \alpha)}$	$\frac{n_0 \alpha}{n_0(1 + \alpha)}$
Presión parcial en equilibrio	$\frac{n_0(1 - \alpha)RT}{V}$	$\frac{n_0 \alpha RT}{V}$	$\frac{n_0 \alpha RT}{V}$

$$K_p = \frac{p_{\text{PCl}_3} p_{\text{Cl}_2}}{p_{\text{PCl}_5}} (p^\circ)^{-1} = \frac{\frac{3\alpha RT}{V} \frac{3\alpha RT}{V}}{\frac{3(1 - \alpha)RT}{V}} (p^\circ)^{-1} = \frac{3\alpha^2 RT}{(1 - \alpha)(p^\circ)} = \frac{3\alpha^2 RT}{(1 - \alpha)V(p^\circ)}$$

$$\frac{\alpha^2}{(1 - \alpha)} = \frac{K_p V(p^\circ)}{3RT} = \frac{0,5 \times 10 \text{ L} \times 1 \text{ bar}}{3 \text{ mol} \times 0,08314 \frac{\text{bar L}}{\text{mol K}} \times 500 \text{ K}} = 0,040$$

$$\alpha^2 + 0,040\alpha - 0,040 = 0 \quad \left\{ \alpha = \frac{-0,040 + \sqrt{0,040^2 + 4 \times 0,040}}{2} = 0,18 \right.$$

$$P_{\text{total}} = p_{\text{PCl}_5} + p_{\text{PCl}_3} + p_{\text{Cl}_2} = \frac{3(1 - \alpha)RT}{V} + \frac{3\alpha RT}{V} + \frac{3\alpha RT}{V} = \frac{3(1 + \alpha)RT}{V}$$

$$P_{\text{total}} = \frac{3 \text{ mol} \times 1,18 \times 0,08314 \frac{\text{bar L}}{\text{mol K}} \times 500 \text{ K}}{10 \text{ L}} = 14,7 \text{ bar} \quad \left\{ \chi_{\text{Cl}_2} = \frac{3\alpha}{3(1 + \alpha)} = 0,15 \right.$$

$$K_p = \frac{p_{\text{PCl}_3} \times p_{\text{Cl}_2}}{p_{\text{PCl}_5}} (p^\circ)^{-1} = \frac{(\chi_{\text{PCl}_3} p_{\text{total}}) \times (\chi_{\text{Cl}_2} p_{\text{total}})}{(\chi_{\text{PCl}_5} p_{\text{total}})} (p^\circ)^{-1} = \frac{\chi_{\text{PCl}_3} \times \chi_{\text{Cl}_2}}{\chi_{\text{PCl}_5}} \times \frac{p_{\text{total}}}{p^\circ}$$

$$K_p = \frac{\frac{\alpha}{(1+\alpha)} \times \frac{\alpha}{(1+\alpha)}}{\frac{(1-\alpha)}{(1+\alpha)}} \times \frac{p_{\text{total}}}{p^\circ} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2} \times \frac{p_{\text{total}}}{p^\circ} = \frac{\alpha'^2}{1-\alpha'^2} \times \frac{2 \times p_{\text{total}}}{p^\circ}$$

$$\frac{\alpha'^2}{1-\alpha'^2} = \frac{1}{2} \times \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2} = \frac{1}{2} \times \frac{0,18^2}{1-0,18^2} = 0,0167 \quad \begin{cases} \alpha'^2(1+0,0167) = 0,0167 \\ \alpha' = 0,13 \end{cases}$$

5) Sea la formación del amoníaco: $\frac{1}{2} \text{N}_2(\text{g}) + 3 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{g})$ $\Delta_f G^\circ[\text{NH}_3(\text{g})] = -16,5 \text{ kJ/mol}$. Calcula la constante de equilibrio, en las condiciones estándar, de las siguientes reacciones: a) $\frac{1}{2} \text{N}_2(\text{g}) + 3 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{g})$; b) $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3(\text{g})$; c) $\text{NH}_3(\text{g}) \rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{N}_2(\text{g}) + 3 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2(\text{g})$. Posteriormente, analiza el efecto que sobre el equilibrio de síntesis del amoníaco tendría un aumento de la presión total y un aumento de la temperatura. [a) 777,7; b) 604883; c) 0,0013]

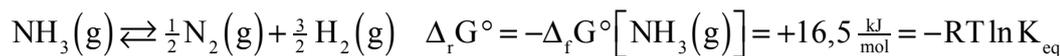
Respuesta:



$$\ln K_{\text{eq}(f)} = -\frac{\Delta_f G^\circ}{RT} = \frac{16,5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}}{8,314 \times 10^{-3} \frac{\text{kJ}}{\text{molK}} \times 298,15 \text{ K}} = 6,6564 \Rightarrow K_{\text{eq}(f)} = e^{6,6564} = 777,746$$



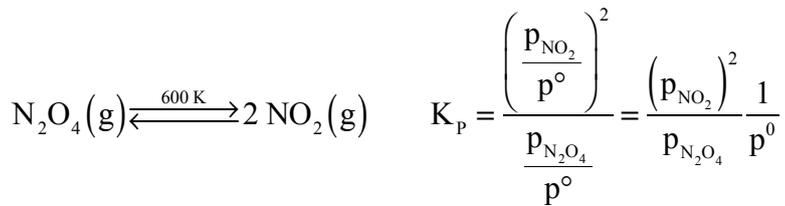
$$\ln K_{\text{eq}} = -\frac{\Delta_r G^\circ}{RT} = \frac{33 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}}{8,314 \times 10^{-3} \frac{\text{kJ}}{\text{molK}} \times 298,15 \text{ K}} = 13,3128 \Rightarrow K_{\text{eq}} = e^{13,3128} = 604.883$$



$$\ln K_{\text{eq}} = -\frac{\Delta_r G^\circ}{RT} = -\frac{16,5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}}{8,314 \times 10^{-3} \frac{\text{kJ}}{\text{molK}} \times 298,15 \text{ K}} = -6,6564 \Rightarrow K_{\text{eq}} = e^{-6,6564} = 0,0012857$$

6) En un recipiente de 2 L hay 0,1 mol de N_2O_4 y se calienta hasta 600 K. Siendo la reacción química que se establece en equilibrio: $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2(\text{g})$, con una entalpía $\Delta_r H^\circ = 58 \text{ kJ/mol}$ y una energía de Gibbs $\Delta_r G^\circ = -48,8 \text{ kJ/mol}$. Suponemos que la entalpía de la reacción no varía con la temperatura. Calcule: a) el valor de la K_p a 600 K; b) el valor de la K_p si bajamos la temperatura a 298 K; c) el grado de disociación del N_2O_4 a 298 K; d) la presión parcial de cada gas y la presión total de la mezcla a 298 K; e) el valor de K_c a 298 K. Dato: $R = 8,314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K}) = 0,08314 \text{ bar} \cdot \text{L}/(\text{mol} \cdot \text{K})$. [a) $K_{p(600 \cdot \text{K})} = 17.724$; b) $K_{p(298 \cdot \text{K})} = 0,135$; c) $\alpha = 0,152$; d) $p(\text{NO}_2) = 0,3766 \text{ bar}$; $p_{\text{N}_2\text{O}_4} = 1,0505 \text{ bar}$; $p_t = 1,427 \text{ bar}$; e) $K_{c(298 \cdot \text{K})} = 0,00545$]

Respuesta:



$$-\Delta n_{\text{N}_2\text{O}_4} = \frac{\Delta n_{\text{NO}_2}}{2} \quad \begin{cases} -\Delta n_{\text{N}_2\text{O}_4} = n_0 \alpha \\ \Delta n_{\text{NO}_2} = 2 \cdot (-\Delta n_{\text{N}_2\text{O}_4}) = 2n_0 \alpha \end{cases}$$

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K_p \Rightarrow \begin{cases} \ln K_p = -\frac{\Delta_r G^\circ}{RT} = -\frac{(-48,8 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}})}{8,314 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kJ}}{\text{molK}} \times 600\text{K}} = 9,7827 \\ K_{p(600\text{K})} = e^{9,78} = 17.724,4 \end{cases}$$

$$\ln \left(\frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} \right) = -\frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right] \Rightarrow \ln K_{p_2} = \ln K_{p_1} - \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right]$$

$$\ln K_{p(298\text{K})} = 9,7827 - \frac{58 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}}{8,314 \times 10^{-3} \frac{\text{kJ}}{\text{molK}}} \times \left[\frac{1}{298\text{K}} - \frac{1}{600\text{K}} \right] = -2,0$$

$$K_{p(298\text{K})} = 0,135$$

Sistema en equilibrio	N_2O_4	NO_2
sustancia inicial	$n_0 = 0,1 \text{ mol}$	0 mol
sustancia equilibrio ($x = n_0 \alpha$)	$n_0 - x$ $n_0 - n_0 \alpha$	$2x$ $2n_0 \alpha$

$$K_p = \frac{(p_{\text{NO}_2})^2}{p_{\text{N}_2\text{O}_4} p^\circ} \quad \left\{ \begin{array}{l} p_{\text{NO}_2} = \frac{2xRT}{V} \\ p_{\text{N}_2\text{O}_4} = \frac{(n_0 - x)RT}{V} \end{array} \right.$$

$$K_p = \frac{\left(\frac{2xRT}{V}\right)^2}{\frac{(n_0 - x)RT}{V} p^\circ} = \frac{4x^2 \frac{RT}{V}}{(n_0 - x) p^\circ} \Rightarrow \frac{x^2}{0,1 - x} = \frac{K_p}{4 \frac{RT}{V}} = \frac{0,135}{\frac{4 \times 0,08314 \times 298}{2}} = 0,002724$$

$$x^2 + 0,002724x - 0,0002724 = 0$$

$$x = \frac{-0,002724 + \sqrt{0,002724^2 + 4 \times 0,0002724}}{2} = 0,01520 \Rightarrow \alpha = \frac{x}{n_0} = \frac{0,01520 \text{ mol}}{0,1 \text{ mol}} = 0,152$$

$$\left. \begin{aligned} p_{\text{NO}_2} &= \frac{2xRT}{V} = \frac{2 \times 0,01520 \text{ mol} \times 0,08314 \frac{\text{bar}\cdot\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \times 298 \text{ K}}{2 \text{ L}} = 0,3766 \text{ bar} \\ p_{\text{N}_2\text{O}_4} &= \frac{(0,1-x)RT}{V} = \frac{(0,1-0,01520) \text{ mol} \times 0,08314 \frac{\text{bar}\cdot\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \times 298 \text{ K}}{2 \text{ L}} = 1,05050 \text{ bar} \end{aligned} \right\}$$

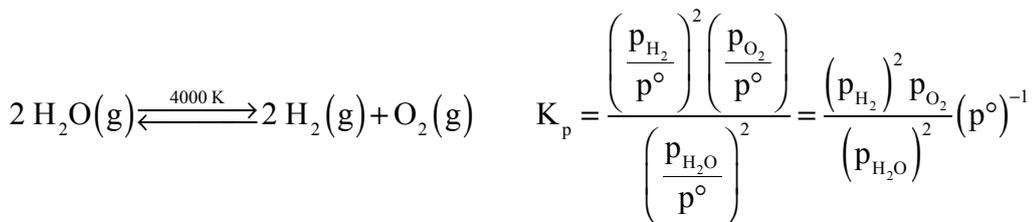
$$p_t = p_{\text{N}_2\text{O}_4} + p_{\text{NO}_2} = 1,4271 \text{ bar}$$

$$K_p = K_c \left(RT \frac{c^\circ}{p^\circ} \right)^{\Delta v}$$

$$K_c = K_p \left(RT \frac{c^\circ RT}{p^\circ} \right)^{-\Delta v} = 0,135 \times \left(0,08314 \frac{\text{bar}\cdot\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \times 298 \text{ K} \times \frac{1 \text{ mol}}{1 \text{ bar}} \right)^{-1} = 0,00545$$

7) Si introducimos 2 mol de H₂O en un recipiente y se eleva la temperatura a 4000 K se alcanza el siguiente equilibrio químico: 2 H₂O(g) ⇌ 2 H₂(g) + O₂(g). El vapor de agua se encuentra disociado un 55,3% y la presión total del sistema es de 1 bar. Calcula: a) la K_p a 4000 K; b) la energía libre de formación del vapor de agua a 4000 K y a 1 bar. [a) 0,332; b) -18,33 kJ/mol].

Respuesta:



$$\frac{-\Delta n_{\text{H}_2\text{O}}}{2} = \frac{\Delta n_{\text{H}_2}}{2} = \Delta n_{\text{O}_2} \quad \left\{ -\Delta n_{\text{H}_2\text{O}} = n_0 \alpha \right\} \Rightarrow \begin{cases} \Delta n_{\text{H}_2} = -\Delta n_{\text{H}_2\text{O}} = n_0 \alpha \\ \Delta n_{\text{O}_2} = \frac{-\Delta n_{\text{H}_2\text{O}}}{2} = \frac{1}{2} n_0 \alpha \end{cases}$$

Sistema	H ₂ O(g)	H ₂ (g)	O ₂ (g)
Sustancia inicial	n ₀ =2 mol	0	0
Sustancia en equilibrio	n ₀ (1-α) = 2(1-0,553)	n ₀ α = 2×0,553	½ n ₀ α = 0,553
Fracción molar: χ _A = $\frac{n_A}{n_{\text{total}}} = \frac{n_A}{n_0(1+\frac{1}{2}\alpha)}$	$\frac{n_0(1-\alpha)}{n_0(1+\frac{1}{2}\alpha)} = 0,35$	$\frac{n_0\alpha}{n_0(1+\frac{1}{2}\alpha)} = 0,433$	$\frac{\frac{1}{2}n_0\alpha}{n_0(1+\frac{1}{2}\alpha)} = 0,217$
Presión parcial: p _A = χ _A P _{total}	0,35×1 bar = 0,35 bar	0,433 bar	0,217 bar

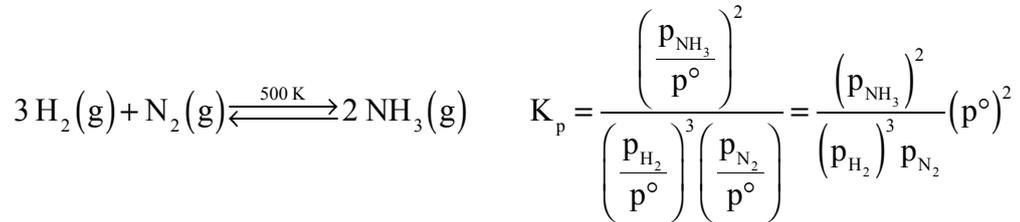
$$K_p = \frac{(p_{\text{H}_2})^2 p_{\text{O}_2}}{(p_{\text{H}_2\text{O}})^2} (p^\circ)^{-1} = \frac{(0,433 \text{ bar})^2 \times 0,217 \text{ bar}}{(0,35 \text{ bar})^2} (1 \text{ bar})^{-1} = 0,332$$

$$\left\{ \begin{aligned} 2 \text{ H}_2\text{O}(\text{g}) &\xrightleftharpoons{4000 \text{ K}} 2 \text{ H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \\ \Delta_r G^\circ &= -RT \ln K_p = -8,314 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kJ}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \times 4000 \text{ K} \times \ln 0,332 = +36,669 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \end{aligned} \right.$$

$$\left\{ \begin{aligned} \text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) &\xrightleftharpoons{4000 \text{ K}} \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \\ \Delta_f G^\circ &= -\frac{1}{2} \Delta_r G^\circ = -\frac{1}{2} \times 36,669 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = -18,33 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \end{aligned} \right.$$

8) En un recipiente a 500 K introducimos 3 mol de H_2 y 1 mol de N_2 . Al cabo de un tiempo se alcanza el siguiente equilibrio químico: $N_2(g) + 3 H_2(g) \rightleftharpoons 2 NH_3(g)$, en el que el N_2 ha reaccionado el 15,8% y la presión total de la mezcla es de 1 bar. Calcula: a) la K_p a 500 K; b) la energía libre de la reacción a 500 K y a 1 bar. [a) 0,10; b) 9,57 kJ/mol].

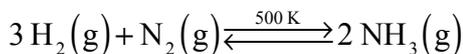
Respuesta:



Ecuación estequiométrica: $\left\{ -\frac{\Delta n_{H_2}}{3} = -\frac{\Delta n_{N_2}}{1} = \frac{\Delta n_{NH_3}}{2} \right\} \begin{cases} -\Delta n_{N_2} = x \\ -\Delta n_{H_2} = 3(-\Delta n_{N_2}) = 3x \\ \Delta n_{NH_3} = 2(-\Delta n_{N_2}) = 2x \end{cases}$

Sistema	$H_2(g)$	$N_2(g)$	$NH_3(g)$
Sustancia inicial	3 mol	1 mol	0
Sustancia en equilibrio	$3 - 3x$	$1 - x$	$2x$
Si $\alpha_{N_2} = \frac{x}{n_{N_2(i)}} (x = 0,158 \times 1 \text{ mol})$	2,526 mol	0,842 mol	0,316 mol
Fracción molar: $\chi_A = \frac{n_A}{n_{total}}$	$\frac{2,526 \text{ mol}}{3,684 \text{ mol}} = 0,686$	$\frac{0,842 \text{ mol}}{3,684 \text{ mol}} = 0,229$	$\frac{0,316 \text{ mol}}{3,684 \text{ mol}} = 0,085$
Presión parcial: $p_A = \chi_A P_{total}$	0,686 bar	0,229 bar	0,085 bar

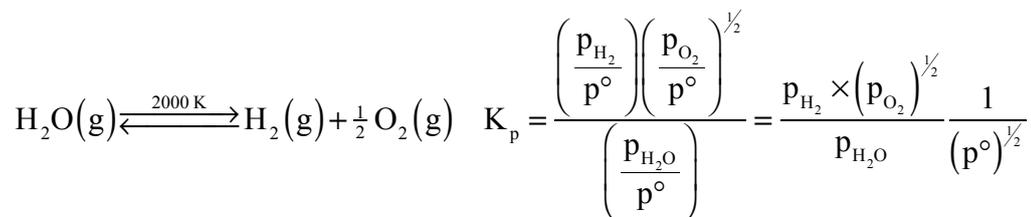
$$K_p = \frac{(p_{NH_3})^2}{(p_{H_2})^3 \times p_{N_2}} (p^\circ)^2 = \frac{(0,085 \text{ bar})^2}{(0,686 \text{ bar})^3 \times 0,229 \text{ bar}} (1 \text{ bar})^2 = 0,10$$



$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K_p = -8,314 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kJ}}{\text{molK}} \times 500 \text{ K} \times \ln 0,10 = 9,57 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

9) El vapor de agua, a la temperatura de 2.000 K y a la presión de 1 bar, se encuentra disociado un 0,53% en el equilibrio: $H_2O(g) \rightleftharpoons H_2(g) + \frac{1}{2} O_2(g)$ $\Delta_r H^\circ = 266,5 \text{ kJ/mol}$. Calcula: a) la K_p ; b) la K_p a 2.100 K si la entalpía no varía con la temperatura. [a) $2,8 \cdot 10^{-4}$; b) $5,9 \cdot 10^{-4}$]

Respuesta:



$$-\frac{\Delta n_{\text{H}_2\text{O}}}{1} = \frac{\Delta n_{\text{H}_2}}{1} = \frac{\Delta n_{\text{O}_2}}{\frac{1}{2}} \quad \left\{ -\Delta n_{\text{H}_2\text{O}} = x \right\} \Rightarrow \begin{cases} \Delta n_{\text{H}_2} = -\Delta n_{\text{H}_2\text{O}} = x \\ \Delta n_{\text{O}_2} = \frac{1}{2}(-\Delta n_{\text{H}_2\text{O}}) = \frac{1}{2}x \end{cases}$$

Sistema	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	$\text{H}_2(\text{g})$	$\text{O}_2(\text{g})$
Sustancia inicial	n_0	0	0
Sustancia en equilibrio	$n_0 - x$	x	$\frac{1}{2}x$
Si $\alpha_{\text{H}_2\text{O}} = 0,0053 = \frac{x}{n_0}$	$n_0(1 - \alpha)$	$n_0\alpha$	$\frac{1}{2}n_0\alpha$
Fracción molar	$\frac{n_0(1 - \alpha)}{n_0(1 + 0,5\alpha)} = 0,992$	$\frac{n_0\alpha}{n_0(1 + 0,5\alpha)} = 0,005$	$\frac{\frac{1}{2}n_0\alpha}{n_0(1 + 0,5\alpha)} = 0,003$
Presión parcial	$0,992 \times 1 \text{ bar} = 0,992 \text{ bar}$	$0,005 \text{ bar}$	$0,003 \text{ bar}$

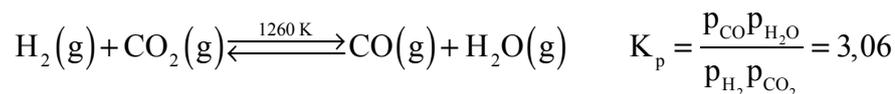
$$K_{p(2000\text{ K})} = \frac{p_{\text{H}_2} \times (p_{\text{O}_2})^{\frac{1}{2}}}{p_{\text{H}_2\text{O}}} (p^\circ)^{-\frac{1}{2}} = \frac{0,005 \text{ bar} \times (0,003 \text{ bar})^{\frac{1}{2}}}{0,992 \text{ bar}} (1 \text{ bar})^{-\frac{1}{2}} = 2,76 \cdot 10^{-4}$$

$$\ln \frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} = -\frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right] \Rightarrow \ln K_{p_2} = \ln K_{p_1} - \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right]$$

$$\ln K_{p(2100\text{ K})} = \ln(2,76 \times 10^{-4}) - \frac{266,5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}}{8,314 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kJ}}{\text{molK}}} \times \left[\frac{1}{2100 \text{ K}} - \frac{1}{2000 \text{ K}} \right] = -7,43 \quad \left\{ K_{p(2100\text{ K})} = 5,92 \times 10^{-4} \right.$$

10) En un recipiente mezclamos los gases hidrógeno y dióxido de carbono, a la temperatura de 1.260 K y siendo la presión parcial de cada gas en la mezcla inicial de 1 bar. Al cabo de un tiempo se alcanza el siguiente equilibrio químico: $\text{H}_2(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ $K_{p(1.260\text{ K})} = 3,06$. Calcula: a) la presión de cada gas en el equilibrio; b) la entalpía del proceso si la constante de equilibrio a 800 K es igual a $K_{p(800\text{ K})} = 0,321$. [a) 0,36 bar y 0,64 bar; b) 41,07 kJ/mol]

Respuesta:



Sistema	H_2	CO_2	CO	H_2O
Presión Inicial	$1 \text{ bar} = p_{i(\text{H}_2)} = n_{i(\text{H}_2)} \frac{RT}{V}$	$1 \text{ bar} = p_{i(\text{CO}_2)} = n_{i(\text{CO}_2)} \frac{RT}{V}$	0 bar	0 bar
Presión en Equilibrio	$p_{i(\text{H}_2)} - p_x = (n_{i(\text{H}_2)} - x) \frac{RT}{V}$	$p_{i(\text{CO}_2)} - p_x = (n_{i(\text{CO}_2)} - x) \frac{RT}{V}$	p_x	p_x

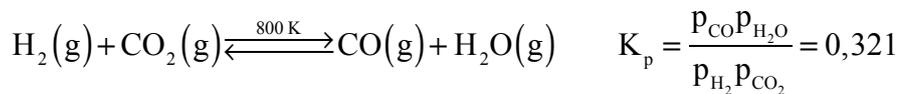
$$K_p = 3,06 = \frac{p_x \times p_x}{(p_{i(\text{H}_2)} - p_x) \times (p_{i(\text{CO}_2)} - p_x)} = \frac{(p_x)^2}{(1 - p_x)^2}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \sqrt{3,06} = \frac{p_x}{1 - p_x} \\ p_x = \frac{\sqrt{3,06}}{1 + \sqrt{3,06}} = 0,64 \text{ bar} \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} p_{\text{eq}(\text{H}_2)} = p_{\text{eq}(\text{CO}_2)} = (1 - 0,64) \text{ bar} = 0,36 \text{ bar} \\ p_{\text{eq}(\text{CO})} = p_{\text{eq}(\text{H}_2\text{O})} = 0,64 \text{ bar} \end{array} \right.$$

$$\ln \frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} = -\frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right] \left\{ \begin{array}{l} \Delta_r H^\circ = -\frac{R \ln \frac{K_{p(1260\text{K})}}{K_{p(800\text{K})}}}{\left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right]} = -\frac{8,314 \times 10^{-3} \frac{\text{kJ}}{\text{mol K}} \times \ln \frac{3,06}{0,321}}{\left[\frac{1}{1260 \text{ K}} - \frac{1}{800 \text{ K}} \right]} = 41,07 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \end{array} \right.$$

11) Introducimos en un recipiente 1 mol de H_2 y 1 mol de CO_2 , elevamos la temperatura a 800 K y se alcanza el equilibrio químico siguiente: $\text{H}_2(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ $\Delta_r H^\circ = 41,15 \text{ kJ/mol}$; $K_{p(800\text{K})} = 0,321$. Calcula: a) la cantidad de sustancia de H_2 en el equilibrio a 800 K; b) la nueva constante de equilibrio y la nueva cantidad de sustancia de H_2 en el nuevo equilibrio a 1200 K, si la entalpía no varía con la temperatura. [a) 0,64 mol; b) 2,52 y 0,39 mol]

Respuesta:



Sistema	$\text{H}_2(\text{g})$	$\text{CO}_2(\text{g})$	$\text{CO}(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$
Sustancia Inicial	1 mol	1 mol	0 mol	0 mol
Sustancia en Equilibrio	$1 - x$	$1 - x$	x	x
Fracción molar en Equilibrio $\left(\chi_A = \frac{n_A}{n_{\text{total}}} \right)$	$\frac{1 - x}{2}$	$\frac{1 - x}{2}$	$\frac{x}{2}$	$\frac{x}{2}$

$$K_{p(800\text{K})} = 0,321 = \frac{p_{\text{CO}} \times p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2} \times p_{\text{CO}_2}} = \frac{(\chi_{\text{CO}} \cdot p_{\text{total}})(\chi_{\text{H}_2\text{O}} \cdot p_{\text{total}})}{(\chi_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{total}})(\chi_{\text{CO}_2} \cdot p_{\text{total}})} = \frac{\chi_{\text{CO}} \chi_{\text{H}_2\text{O}}}{\chi_{\text{H}_2} \chi_{\text{CO}_2}}$$

$$K_{p(800\text{K})} = \frac{\frac{x}{2} \times \frac{x}{2}}{\frac{1-x}{2} \times \frac{1-x}{2}} = \frac{x^2}{(1-x)^2} \left\{ \begin{array}{l} \sqrt{K_p} = \frac{x}{1-x} \\ x = \frac{\sqrt{K_p}}{1 + \sqrt{K_p}} = 0,36 \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} n_{\text{CO}} = n_{\text{H}_2\text{O}} = 0,36 \text{ mol} \\ n_{\text{H}_2} = n_{\text{CO}_2} = 0,64 \text{ mol} \end{array} \right.$$

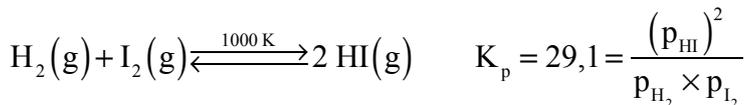
$$\left. \begin{aligned} \ln \frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} &= -\frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right] \\ \ln K_{p(1200\text{K})} &= \ln 0,321 - \frac{41,15 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}}{8,314 \times 10^{-3} \frac{\text{kJ}}{\text{molK}}} \left[\frac{1}{1200\text{K}} - \frac{1}{800\text{K}} \right] = 0,926 \end{aligned} \right\} \left\{ K_{p(1200\text{K})} = e^{0,926} = 2,52 \right.$$

$$K'_p = K_{p(1200\text{K})} = 2,52 = \frac{p'_{\text{CO}} p'_{\text{H}_2\text{O}}}{p'_{\text{H}_2} p'_{\text{CO}_2}} = \frac{\chi'_{\text{CO}} \chi'_{\text{H}_2\text{O}}}{\chi'_{\text{H}_2} \chi'_{\text{CO}_2}}$$

$$K'_p = \frac{x'^2}{(1-x')^2} \left\{ \begin{aligned} \sqrt{K'_p} &= \frac{x'}{1-x'} \\ x' &= \frac{\sqrt{K'_p}}{1+\sqrt{K'_p}} = 0,61 \end{aligned} \right\} \left\{ \begin{aligned} n'_{\text{CO}} &= n'_{\text{H}_2\text{O}} = 0,61 \text{ mol} \\ n'_{\text{H}_2} &= n'_{\text{CO}_2} = 0,39 \text{ mol} \end{aligned} \right.$$

12) En un recipiente introducimos 1 mol de H_2 y 1 mol de I_2 . Se calienta hasta alcanzar la temperatura de 1.000 K y se establece el siguiente equilibrio químico: $\text{I}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{HI}(\text{g})$. Siendo $K_{p(1.000\text{K})} = 29,1$ y la entalpía $\Delta_r H^\circ = -12,39 \text{ kJ/mol}$. Calcula: a) la cantidad de sustancia de $\text{HI}(\text{g})$ en el equilibrio a la temperatura de 1000 K; b) la cantidad de sustancia de $\text{HI}(\text{g})$ en el nuevo equilibrio a la temperatura de 700 K considerando que la entalpía no varía con la temperatura. [a) 1,46 mol; b) 1,58 mol]

Respuesta:



Sistema	$\text{H}_2(\text{g})$	$\text{I}_2(\text{g})$	$\text{HI}(\text{g})$
Sustancia Inicial	1 mol	1 mol	0 mol
Sustancia en Equilibrio	$1-x$	$1-x$	$2x$
Fracción molar en Equilibrio $\left(\chi_A = \frac{n_A}{n_{\text{total}}} \right)$	$\frac{1-x}{2}$	$\frac{1-x}{2}$	$\frac{2x}{2}$

$$K_{p(1000\text{K})} = 29,1 = \frac{(p_{\text{HI}})^2}{p_{\text{H}_2} \times p_{\text{I}_2}} = \frac{(\chi_{\text{HI}} \cdot p_{\text{total}})^2}{(\chi_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{total}}) \times (\chi_{\text{I}_2} \cdot p_{\text{total}})} = \frac{(\chi_{\text{HI}})^2}{\chi_{\text{H}_2} \times \chi_{\text{I}_2}}$$

$$K_{p(1000\text{K})} = \frac{\left(\frac{2x}{2} \right)^2}{\frac{1-x}{2} \times \frac{1-x}{2}} = \frac{(2x)^2}{(1-x)^2} \left\{ \begin{aligned} \sqrt{29,1} &= \frac{2x}{1-x} \\ x &= \frac{\sqrt{29,1}}{2+\sqrt{29,1}} = 0,73 \end{aligned} \right\} \left\{ \begin{aligned} n_{\text{HI}} &= 2 \cdot x = 1,46 \text{ mol} \\ n_{\text{H}_2} &= n_{\text{I}_2} = 0,27 \text{ mol} \end{aligned} \right.$$

$$\ln \frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} = -\frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right] \left\{ \begin{aligned} \ln K_{p(700\text{K})} &= \ln K_{p(1000\text{K})} - \frac{(-12,39 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}})}{8,314 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kJ}}{\text{molK}}} \left[\frac{1}{700\text{K}} - \frac{1}{1000\text{K}} \right] = 4,037 \\ K_{p(700\text{K})} &= e^{4,037} = 56,67 \end{aligned} \right.$$

$$K_{p(700\text{ K})} = 56,67 = \frac{(p'_{\text{HI}})^2}{p'_{\text{H}_2} \times p'_{\text{I}_2}} = \frac{(\chi'_{\text{HI}})^2}{\chi'_{\text{H}_2} \times \chi'_{\text{I}_2}} = \frac{(2x')^2}{(1-x')^2}$$

$$K_{p(700\text{ K})} = 56,67 = \frac{(2x')^2}{(1-x')^2} \left\{ \begin{array}{l} \sqrt{56,67} = \frac{2x'}{1-x'} \\ x' = \frac{\sqrt{56,67}}{2 + \sqrt{56,67}} = 0,79 \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} n'_{\text{HI}} = 2 \cdot x' = 1,58 \text{ mol} \\ n_{\text{H}_2} = n_{\text{I}_2} = 0,21 \text{ mol} \end{array} \right.$$

13) El elemento químico estaño existe en dos formas alotrópicas, el estaño blanco y el estaño gris, que se transforman una en otra: $\text{Sn}_{\text{(blanco)}}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Sn}_{\text{(gris)}}(\text{s})$ $\Delta_r H^\circ = -2,1 \text{ kJ/mol}$; $\Delta_r S^\circ = -7,4 \text{ kJ/mol}$. a) Calcula si el estaño blanco se transforma en estaño gris a -30°C . b) Calcula la temperatura en la que el proceso estará en equilibrio. [a) Sí porque la energía de Gibbs es menor que cero; b) $283,8 \text{ K}$]

Respuesta:

$$\text{Sn}_{\text{blanco}}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Sn}_{\text{gris}}(\text{s}) \quad \left\{ \begin{array}{l} \Delta_r H^\circ = -2,1 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \\ \Delta_r S^\circ = -7,4 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kJ}}{\text{molK}} \end{array} \right.$$

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \times \Delta_r S^\circ = -2,1 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - \left[243 \text{ K} \times \left(-7,4 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kJ}}{\text{molK}} \right) \right] = -0,30 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} < 0$$

$$\text{Equilibrio: } \left\{ \Delta_r G^\circ = 0 = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ \right\} \quad T = \frac{\Delta_r H^\circ}{\Delta_r S^\circ} = \frac{-2,1 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}}{-7,4 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kJ}}{\text{molK}}} = 283,8 \text{ K}$$

14) Un vaso contiene dióxido de carbono a una presión de $0,824 \text{ bar}$. Introducimos grafito, que es una forma sólida del carbono, y la presión total aumenta hasta $1,366 \text{ bar}$. Si el proceso químico que ocurre hasta que se alcanza el equilibrio es: $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{C}(\text{s}) \rightleftharpoons 2 \text{CO}(\text{g})$, calcula la K_p . [4,17]

Respuesta:

$$\text{CO}_2(\text{g}) + \text{C}(\text{s}) \rightleftharpoons 2 \text{CO}(\text{g}) \quad K_p = \frac{\left(\frac{p_{\text{CO}}}{p^\circ} \right)^2}{\frac{p_{\text{CO}_2}}{p^\circ}} = \frac{(p_{\text{CO}})^2}{p_{\text{CO}_2}} (p^\circ)^{-1}$$

Sistema	$\text{CO}_2(\text{g})$	$\text{C}(\text{s})$	$\text{CO}(\text{g})$
Presión Inicial	$0,824 \text{ bar} = n_{i(\text{CO}_2)} \frac{RT}{V}$	—	0 bar
Presión parcial en Equilibrio	$0,824 \text{ bar} - p_x = \left(n_{i(\text{CO}_2)} - x \right) \frac{RT}{V}$	—	$2p_x = 2x \frac{RT}{V}$

$$\left\{ \begin{array}{l} (p_{\text{total}})_{\text{eq}} = p_{\text{CO}_2} + p_{\text{CO}} \\ 1,366 \text{ bar} = (0,824 \text{ bar} - p_x) + (2 \cdot p_x) \end{array} \right\} \quad p_x = 0,542 \text{ bar}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} p_{\text{CO}_2} = 0,824 \text{ bar} - p_x = 0,282 \text{ bar} \\ p_{\text{CO}} = 2 \cdot p_x = 1,084 \text{ bar} \end{array} \right\} \quad K_p = \frac{(p_{\text{CO}})^2}{p_{\text{CO}_2}} (p^\circ)^{-1} = \frac{(1,084 \text{ bar})^2}{0,282 \text{ bar}} (1 \text{ bar})^{-1} = 4,17$$

15) En la tabla adjunta se recogen los valores, a distintas temperaturas, de la constante del equilibrio químico: $2 \text{SO}_3(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$

T(K)	298	400	600	800	1000
K_p	$2,82 \cdot 10^{-25}$	$1,78 \cdot 10^{-16}$	$1,98 \cdot 10^{-8}$	$1,29 \cdot 10^{-3}$	$2,64 \cdot 10^{-1}$

a) Justifique si la reacción anterior es endotérmica o exotérmica. b) Explique cómo afecta al equilibrio un aumento de la presión, manteniendo constante la temperatura. c) Calcule a 298 K la K_p del equilibrio: $2 \text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{SO}_3(\text{g})$. [c] $3,55 \cdot 10^{24}$]

Respuesta:

Al aumentar T ($T_2 > T_1$) la K_p aumenta ($K_{p_2} > K_{p_1}$) y $\ln K_{p_2} > \ln K_{p_1}$

Partiendo de la ley de van't Hoff: $\ln K_{p_2} = \ln K_{p_1} - \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right]$

para que $\ln K_{p_2} > \ln K_{p_1}$, el término $-\frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right]$ ha de ser positivo.

Al aumentar T ($T_2 > T_1$), equivale a $\frac{1}{T_2} < \frac{1}{T_1}$ y, entonces $\left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right] < 0$, por tanto $\Delta_r H^\circ > 0$

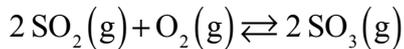
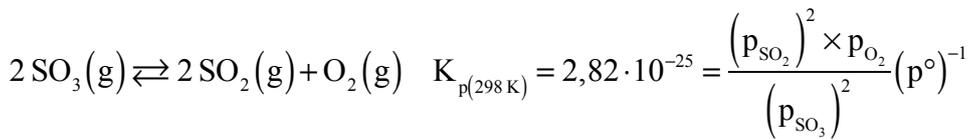
$$2 \text{SO}_3(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \quad K_p = \frac{(p_{\text{SO}_2})^2 \times p_{\text{O}_2}}{(p_{\text{SO}_3})^2} (p^\circ)^{-1}$$

$$K_p = \frac{(p_{\text{SO}_2})^2 p_{\text{O}_2}}{(p_{\text{SO}_3})^2} (p^\circ)^{-1} = \frac{(\chi_{\text{SO}_2})^2 \chi_{\text{O}_2}}{(\chi_{\text{SO}_3})^2} (p_{\text{total}}) (p^\circ)^{-1} = K_x (p_{\text{total}}) (p^\circ)^{-1}$$

$$K_p = \frac{(p_{\text{SO}_2})^2 p_{\text{O}_2}}{(p_{\text{SO}_3})^2} (p^\circ)^{-1} = \frac{(\chi_{\text{SO}_2})^2 \chi_{\text{O}_2}}{(\chi_{\text{SO}_3})^2} (p_{\text{total}}) (p^\circ)^{-1} = K_x (p_{\text{total}}) (p^\circ)^{-1}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} K_p = K_x (p_{\text{total}}) (p^\circ)^{-1} = K'_x (p'_{\text{total}}) (p^\circ)^{-1} \\ K_x \cdot p_{\text{total}} = K'_x \cdot p'_{\text{total}} \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} p'_{\text{total}} > p_{\text{total}} \Rightarrow K_x > K'_x \\ 2 \text{SO}_3(\text{g}) \xleftarrow{p'_{\text{total}} > p_{\text{total}}} 2 \text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \end{array} \right.$$

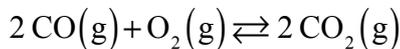
Sistema	SO ₃ (g)	SO ₂ (g)	O ₂ (g)
Sustancia inicial	n _i	0	0
Sustancia en equilibrio	n _i - x	x	$\frac{1}{2}x$
Sustancia en equilibrio siendo $\alpha = \frac{x}{n_i}$	n _i (1 - α)	n _i α	$\frac{1}{2}n_i\alpha$
Fracción molar en equilibrio $\left(\chi_A = \frac{n_A}{n_{\text{total}}}\right)$	$\frac{n_i(1-\alpha)}{n_i(1+0,5\alpha)}$	$\frac{n_i\alpha}{n_i(1+0,5\alpha)}$	$\frac{0,5n_i\alpha}{n_i(1+0,5\alpha)}$
Presión parcial en equilibrio (p _A = χ _A P _{total})	$\frac{(1-\alpha)}{(1+0,5\alpha)}P_{\text{total}}$	$\frac{\alpha}{(1+0,5\alpha)}P_{\text{total}}$	$\frac{0,5\alpha}{(1+0,5\alpha)}P_{\text{total}}$



$$K_{p(298\text{K})} = \frac{(p_{\text{SO}_3})^2}{(p_{\text{SO}_2})^2 \times p_{\text{O}_2}} (p^\circ)^1 = \frac{1}{\frac{(p_{\text{SO}_2})^2 \times p_{\text{O}_2}}{(p_{\text{SO}_3})^2} (p^\circ)^{-1}} = \frac{1}{2,82 \cdot 10^{-25}} = 3,55 \cdot 10^{24}$$

16) Se ha alcanzado el siguiente equilibrio: $2 \text{CO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{CO}_2(\text{g})$. Siendo la entalpía estándar de la reacción -567 kJ/mol . Razone si se pudiese aumentar el rendimiento de dióxido de carbono: a) disminuyendo la presión; b) elevando la temperatura; c) elevando la presión parcial de O₂. [a) Al disminuir la presión total no varía K_p y disminuye K_x, por lo que disminuye la fracción molar en el equilibrio del CO₂ y no aumenta su rendimiento; b) al elevar la temperatura, y siendo la reacción exotérmica, debe disminuir el valor de K_p por lo que disminuye la presión parcial del CO₂ y no aumenta su rendimiento; c) al elevar la presión parcial de O₂ el equilibrio se desplaza hacia la formación del CO₂ aumentando su rendimiento]

Respuesta:



$$K_p = \frac{\left(\frac{p_{\text{CO}_2}}{p^\circ}\right)^2}{\left(\frac{p_{\text{CO}}}{p^\circ}\right)^2 \left(\frac{p_{\text{O}_2}}{p^\circ}\right)} = \frac{(p_{\text{CO}_2})^2}{(p_{\text{CO}})^2 p_{\text{O}_2}} (p^\circ)^1 = \frac{(\chi_{\text{CO}_2})^2}{(\chi_{\text{CO}})^2 \chi_{\text{O}_2}} \cdot \frac{(p^\circ)^1}{P_{\text{total}}} = K_x \cdot \frac{(p^\circ)^1}{P_{\text{total}}}$$

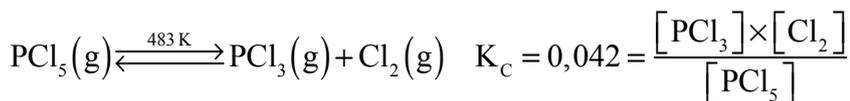
$$\ln \frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} = -\frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right] \left\{ \begin{array}{l} \text{Si } T_2 > T_1 \Rightarrow \\ \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right] < 0 \\ \text{Si } \Delta_r H^\circ < 0 \end{array} \right\} \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} -\frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right] < 0 \\ \ln \frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} < 0 \end{array} \right\} K_{p_2} < K_{p_1}$$

$$K_{p_2} < K_{p_1} \left\{ \begin{array}{l} K_{p_2} = \frac{(p'_{\text{CO}_2})^2}{(p'_{\text{CO}})^2 \times p'_{\text{O}_2}} (p^\circ)^1 \\ K_{p_1} = \frac{(p_{\text{CO}_2})^2}{(p_{\text{CO}})^2 \times p_{\text{O}_2}} (p^\circ)^1 \end{array} \right\} (p'_{\text{CO}_2})_{T_2} < (p_{\text{CO}_2})_{T_1}$$

$$K_p = \frac{(p_{\text{CO}_2})^2}{(p_{\text{CO}})^2 \times p_{\text{O}_2}} (p^\circ)^1 = \frac{(p'_{\text{CO}_2})^2}{(p'_{\text{CO}})^2 \times p'_{\text{O}_2}} (p^\circ)^1 \quad \left\{ \begin{array}{l} p'_{\text{O}_2} > p_{\text{O}_2} \\ p'_{\text{CO}_2} > p_{\text{CO}_2} \end{array} \right.$$

17) En un matraz de 5 L se introducen 2 mol de PCl_5 y 1 mol de PCl_3 . La temperatura se eleva hasta 250°C y se establece el equilibrio, $\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$, siendo la constante de equilibrio $K_C = 0,042$. Calcule, en el equilibrio, a) la cantidad de sustancia de los tres compuestos; b) el grado de disociación del PCl_5 . [a) 1,72 mol; 1,28 mol y 0,28 mol; b) 0,14]

Respuesta:



$$K_p = \frac{\left(\frac{p_{\text{PCl}_3}}{p^\circ}\right) \left(\frac{p_{\text{Cl}_2}}{p^\circ}\right)}{\left(\frac{p_{\text{PCl}_5}}{p^\circ}\right)} = \frac{p_{\text{PCl}_3} \times p_{\text{Cl}_2}}{p_{\text{PCl}_5}} (p^\circ)^{-1} = \frac{[\text{PCl}_3] \times [\text{Cl}_2]}{[\text{PCl}_5]} (RT)^1 (p^\circ)^{-1} = K_C (RT)^1 (p^\circ)^{-1}$$

Sistema	$\text{PCl}_5(\text{g})$	$\text{PCl}_3(\text{g})$	$\text{Cl}_2(\text{g})$
Sustancia inicial	2 mol	1 mol	0
Sustancia en equilibrio	$2 - x$	$1 + x$	x
Concentración en equilibrio $\left(\frac{n}{V}\right)$	$\frac{2-x}{5}$	$\frac{1+x}{5}$	$\frac{x}{5}$

$$\text{PCl}_5(\text{g}) \xrightleftharpoons{483\text{K}} \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \quad \left\{ K_C = 0,042 = \frac{[\text{PCl}_3] \times [\text{Cl}_2]}{[\text{PCl}_5]} = \frac{\left(\frac{1+x}{5}\right) \times \left(\frac{x}{5}\right)}{\left(\frac{2-x}{5}\right)} = \frac{x + x^2}{10 - 5x} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} x + x^2 = 0,42 - 0,21x \\ x^2 + 1,21x - 0,42 = 0 \end{array} \right\} x = \frac{-1,21 + \sqrt{1,21^2 + 4 \times 0,42}}{2} = 0,28 \quad \left\{ \begin{array}{l} n_{\text{PCl}_3} = 1 + x = 1,28 \text{ mol} \\ n_{\text{Cl}_2} = x = 0,28 \text{ mol} \\ n_{\text{PCl}_5} = 2 - x = 1,72 \text{ mol} \\ \alpha_{\text{PCl}_5} = \frac{x}{2} = 0,14 \end{array} \right.$$

18) A un recipiente que contiene sulfuro de hidrógeno se añade una cantidad de hidrógenosulfuro de amonio, y se establece el equilibrio químico siguiente: $\text{NH}_4\text{HS}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}(\text{g}) + \text{NH}_3(\text{g})$. A una temperatura de 250°C en un recipiente de volumen 1 L la composición es de $1,65 \cdot 10^{-2}$ mol de H_2S y $1,10 \cdot 10^{-2}$ mol de NH_3 . Argumenta cualitativamente cómo se verá afectado el equilibrio anterior por la adición, a presión y temperatura constantes, de las sustancias que se indican en cada uno de los siguientes apartados: i) H_2S ; ii) NH_4HS ; iii) N_2 . Si la cantidad añadida de H_2S en el apartado anterior es de $1,35 \cdot 10^{-2}$ mol ¿cuál será la composición de la mezcla de gases cuando se alcance nuevamente el equilibrio?. [$n_{\text{H}_2\text{S}} = 0,0256$ mol; $n_{\text{NH}_3} = 0,0071$ mol]

Solución:

$$\text{NH}_4\text{HS}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}(\text{g}) + \text{NH}_3(\text{g}) \quad K_p = \frac{p_{\text{H}_2\text{S}} p_{\text{NH}_3}}{p^\circ p^\circ}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} p_{\text{H}_2\text{S}} = \frac{n_{\text{H}_2\text{S}} RT}{V} = \frac{1,65 \times 10^{-2} \text{ mol} \times 0,08314 \frac{\text{barL}}{\text{molK}} \times 523 \text{ K}}{1 \text{ L}} = 0,717 \text{ bar} \\ p_{\text{NH}_3} = \frac{n_{\text{NH}_3} RT}{V} = \frac{1,10 \times 10^{-2} \text{ mol} \times 0,08314 \frac{\text{barL}}{\text{molK}} \times 523 \text{ K}}{1 \text{ L}} = 0,478 \text{ bar} \end{array} \right.$$

$$\left\{ K_p = \frac{p_{\text{H}_2\text{S}} p_{\text{NH}_3}}{p^\circ p^\circ} = \frac{0,717 \text{ bar}}{1 \text{ bar}} \times \frac{0,478 \text{ bar}}{1 \text{ bar}} = 0,343 \right.$$

i) Si al sistema en equilibrio le añadimos H_2S , el sistema se opone al aumento de concentración de esta especie y el equilibrio se desplaza hacia el reactante, por lo que aparece más sólido NH_4HS y disminuye la cantidad de los productos hasta que se alcance el nuevo equilibrio con la nueva constante.

ii) Si al sistema en equilibrio le añadimos NH_4HS , como esta especie es sólida no afecta al equilibrio, es decir, no cambia las cantidades de los productos.

iii) Si al sistema en equilibrio le añadimos N_2 , el sistema aumenta su presión total y el sistema se opone al aumento de la presión total desplazando el equilibrio hacia la reacción en la que disminuya, es decir, hacia la formación del reactante, por lo que disminuye la cantidad de los productos en el equilibrio.

$$\text{NH}_4\text{HS}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}(\text{g}) + \text{NH}_3(\text{g}) \quad K_p = \frac{p_{\text{H}_2\text{S}} p_{\text{NH}_3}}{p^\circ p^\circ} \quad \left\{ \begin{array}{l} (n_{\text{H}_2\text{S}})_{\text{eq}} = (1,65 \times 10^{-2} + 1,35 \times 10^{-2}) - x \\ (n_{\text{NH}_3})_{\text{eq}} = 1,10 \times 10^{-2} - x \end{array} \right.$$

$$K_p = \frac{p_{\text{H}_2\text{S}} p_{\text{NH}_3}}{p^\circ p^\circ} = \frac{n_{\text{H}_2\text{S}} RT}{V} \frac{n_{\text{NH}_3} RT}{V} (p^\circ)^{-2}$$

$$K_p = \frac{n_{\text{H}_2\text{S}} RT}{V} \frac{n_{\text{NH}_3} RT}{V} (p^\circ)^{-2} = 0,343 = \frac{(n_{\text{H}_2\text{S}} + n'_{\text{H}_2\text{S}} - x) RT}{V} \frac{(n_{\text{NH}_3} - x) RT}{V} (p^\circ)^{-2}$$

$$K_p = 0,343 = (1,65 \times 10^{-2} + 1,35 \times 10^{-2} - x) \times (1,10 \times 10^{-2} - x) \times \frac{(0,08314)^2 \times (523)^2}{(1)^2} \times (1 \text{ bar})^{-2}$$

$$\frac{0,343}{(0,08314)^2 \times (523)^2} = (2,95 \times 10^{-2} - x)(1,10 \times 10^{-2} - x)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} 1,814 \times 10^{-4} = 3,245 \times 10^{-4} - 4,05 \times 10^{-2} x + x^2 \\ x^2 - 4,05 \times 10^{-2} x + 1,431 \times 10^{-4} = 0 \end{array} \right\} x = \frac{4,05 \times 10^{-2} \pm \sqrt{(4,05 \times 10^{-2})^2 - 4 \times 1,43 \times 10^{-4}}}{2}$$

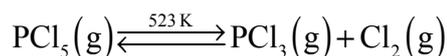
$$\left\{ \begin{array}{l} x_1 = 0,0366 \\ x_2 = 0,0039 \end{array} \right\} \left\{ 0 < x < 1,10 \times 10^{-2} = 0,0110 \right\} \quad x = 0,0039$$

$$\left(n_{\text{H}_2\text{S}} \right)_{\text{eq}} = 2,95 \times 10^{-2} - x = 2,95 \times 10^{-2} - 0,0039 = 0,0256 \text{ mol}$$

$$\left(n_{\text{NH}_3} \right)_{\text{eq}} = 1,10 \times 10^{-2} - x = 1,10 \times 10^{-2} - 0,0039 = 0,0071 \text{ mol}$$

19) En un recipiente de 1 L en el que se ha hecho el vacío, se introducen 0,013 mol de PCl_5 y se calienta hasta que la temperatura se eleve hasta 250°C . Se produce la descomposición del PCl_5 y se establece el equilibrio: $\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$. Cuando se alcanza el equilibrio la presión total es de 1 atm. Calcule: a) la presión parcial del Cl_2 en el equilibrio; b) los valores de K_p y de K_c . [a) 0,442 atm; b) 1,684 y 0,04]

Solución:



$$K_p = \frac{\left(\frac{p_{\text{PCl}_3}}{p^\circ} \right) \left(\frac{p_{\text{Cl}_2}}{p^\circ} \right)}{\left(\frac{p_{\text{PCl}_5}}{p^\circ} \right)} = \frac{p_{\text{PCl}_3} p_{\text{Cl}_2}}{p_{\text{PCl}_5}} (p^\circ)^{-1} = \frac{[\text{PCl}_3][\text{Cl}_2]}{[\text{PCl}_5]} (RT)^1 (p^\circ)^{-1} = K_c (RT)^1 (p^\circ)^{-1}$$

Sistema	$\text{PCl}_5(\text{g})$	$\text{PCl}_3(\text{g})$	$\text{Cl}_2(\text{g})$
Sustancia inicial	0,013 mol	0	0
Sustancia en equilibrio	0,013 - x	x	x
Concentración en equilibrio ($\frac{n}{V}$)	$\frac{0,013 - x}{1}$	$\frac{x}{1}$	$\frac{x}{1}$

$$\left\{ \begin{array}{l} p_t = 1 \text{ atm} = \frac{n_t RT}{V} = \frac{(0,013 + x) RT}{V} \\ n_t = 0,013 + x = \frac{p_t V}{RT} = \frac{1 \text{ atm} \times 1 \text{ L}}{0,082 \frac{\text{atm L}}{\text{mol K}} \times 523 \text{ K}} = 0,0233 \text{ mol} \end{array} \right\} \quad x = 0,0103 \text{ mol}$$

$$p_{\text{Cl}_2} = \frac{n_{\text{Cl}_2}}{n_t} p_t = \frac{0,0103 \text{ mol}}{0,0233 \text{ mol}} \times 1 \text{ atm} = 0,442 \text{ atm}$$

$$K_p = \frac{\left(\frac{p_{\text{PCl}_3}}{p^\circ}\right)\left(\frac{p_{\text{Cl}_2}}{p^\circ}\right)}{\left(\frac{p_{\text{PCl}_5}}{p^\circ}\right)} = \frac{p_{\text{PCl}_3} \times p_{\text{Cl}_2}}{p_{\text{PCl}_5}} (p^\circ)^{-1}$$

$$\left. \begin{aligned} p_{\text{PCl}_3} &= \frac{n_{\text{PCl}_3}}{n_t} p_t = \frac{0,0103 \text{ mol}}{0,0233 \text{ mol}} \times 1 \text{ atm} = 0,442 \text{ atm} \\ p_{\text{Cl}_2} &= \frac{n_{\text{PCl}_3}}{n_t} p_t = \frac{0,0103 \text{ mol}}{0,0233 \text{ mol}} \times 1 \text{ atm} = 0,442 \text{ atm} \\ p_{\text{PCl}_5} &= p_t - (p_{\text{PCl}_3} + p_{\text{Cl}_2}) = 1 \text{ atm} - (0,442 \text{ atm} + 0,442 \text{ atm}) = 0,116 \text{ atm} \end{aligned} \right\}$$

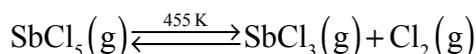
$$K_p = \frac{0,442 \text{ atm} \times 0,442 \text{ atm}}{0,116 \text{ atm}} (1 \text{ atm})^{-1} = 1,684$$

$$K_p = \frac{\left(\frac{p_{\text{PCl}_3}}{p^\circ}\right)\left(\frac{p_{\text{Cl}_2}}{p^\circ}\right)}{\left(\frac{p_{\text{PCl}_5}}{p^\circ}\right)} = \frac{\left(\frac{[\text{PCl}_3]}{C^\circ}\right)\left(\frac{[\text{Cl}_2]}{C^\circ}\right)}{\left(\frac{[\text{PCl}_5]}{C^\circ}\right)} \left(\frac{C^\circ RT}{p^\circ}\right)^{(2-1)} = K_c \left(\frac{C^\circ RT}{p^\circ}\right)^{(2-1)}$$

$$K_c = K_p \left(\frac{C^\circ RT}{p^\circ}\right)^{(1-2)} = 1,684 \times \left(\frac{1 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times 0,082 \frac{\text{atm L}}{\text{mol K}} \times 523 \text{ K}}{1 \text{ atm}}\right)^{-1} = 0,03927$$

20) Para la reacción, a 182°C, en equilibrio $\text{SbCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{SbCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$, la $K_p = 9,32 \cdot 10^{-2}$. En un recipiente de 0,40 L se introducen 0,2 mol de SbCl_5 y se eleva la temperatura a 182°C hasta que se alcanza el equilibrio anterior. Calcule: a) las concentraciones de las especies presentes; b) la presión de la mezcla gaseosa. [a] $[\text{SbCl}_5] = 0,465 \text{ M}$; $[\text{SbCl}_3] = [\text{Cl}_2] = 0,0341 \text{ M}$; b) 19,92 atm]

Solución:



Sistema	$\text{SbCl}_5(\text{g})$	$\text{SbCl}_3(\text{g})$	$\text{Cl}_2(\text{g})$
Sustancia inicial	0,2 mol	0	0
Sustancia en equilibrio	0,2 - x	x	x
Concentración en equilibrio $\left(\frac{n}{V}\right)$	$\frac{0,2 - x}{0,40}$	$\frac{x}{0,40}$	$\frac{x}{0,40}$

$$K_p = \frac{\left(\frac{p_{\text{SbCl}_3}}{p^\circ}\right)\left(\frac{p_{\text{Cl}_2}}{p^\circ}\right)}{\left(\frac{p_{\text{SbCl}_5}}{p^\circ}\right)} = \frac{p_{\text{SbCl}_3} p_{\text{Cl}_2}}{p_{\text{SbCl}_5}} (p^\circ)^{-1} = \frac{n_{\text{SbCl}_3} n_{\text{Cl}_2}}{n_{\text{SbCl}_5}} \frac{RT}{V} (p^\circ)^{-1}$$

$$K_p = \frac{x \times x}{0,2 - x} \frac{RT}{V} (p^\circ)^{-1} \begin{cases} \frac{x^2}{0,2 - x} = \frac{K_p V p^\circ}{RT} = \frac{9,32 \times 10^{-2} \times 0,40}{0,082 \times 455} = 0,001 \\ x^2 + 0,001x - 0,0002 = 0 \\ x = \frac{-0,001 + \sqrt{0,001^2 + 4 \times 0,0002}}{2} = 0,01365 \end{cases}$$

$$[\text{SbCl}_3] = \frac{n_{\text{SbCl}_3}}{V} = \frac{x}{V} = \frac{0,01365 \text{ mol}}{0,4 \text{ L}} = 0,0341 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

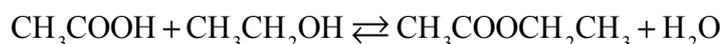
$$[\text{Cl}_2] = \frac{n_{\text{Cl}_2}}{V} = \frac{x}{V} = \frac{0,01365 \text{ mol}}{0,4 \text{ L}} = 0,0341 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$[\text{SbCl}_5] = \frac{n_{\text{SbCl}_5}}{V} = \frac{0,2 - x}{V} = \frac{0,186 \text{ mol}}{0,4 \text{ L}} = 0,465 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$p_t = \frac{n_t RT}{V} = \frac{(n_{\text{SbCl}_3} + n_{\text{Cl}_2} + n_{\text{SbCl}_5}) RT}{V} = \frac{0,21365 \text{ mol} \times 0,082 \frac{\text{atm L}}{\text{mol K}} \times 455 \text{ K}}{0,40 \text{ L}} = 19,92 \text{ atm}$$

21) Sea la reacción: $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$. Si 1 mol de alcohol etílico se mezcla con 1 mol de ácido acético, a temperatura ambiente, la mezcla en equilibrio contiene 2/3 de mol de éster y otro tanto de agua. ¿Cuál es la K_C ? Determina la cantidad de sustancia de éster en el equilibrio cuando se mezclan 3 mol de alcohol con 1 mol de ácido?. Todas las sustancias son líquidas a la temperatura de reacción. [$K_C = 4$; 0,90 mol]

Solución:



$$K_C = \frac{[\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}]} = \frac{\frac{n_{\text{éster}}}{V} \frac{n_{\text{agua}}}{V}}{\frac{n_{\text{ácido}}}{V} \frac{n_{\text{alcohol}}}{V}} = \frac{n_{\text{éster}} n_{\text{agua}}}{n_{\text{ácido}} n_{\text{alcohol}}} = \frac{\frac{2}{3} \times \frac{2}{3}}{\left(1 - \frac{2}{3}\right) \times \left(1 - \frac{2}{3}\right)} = 4$$

Sustancia	CH_3COOH	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	$\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$	H_2O
inicialmente	1 mol	3 mol	0	0
equilibrio	1 - x	3 - x	x	x

$$K_C = 4 = \frac{n_{\text{éster}} \times n_{\text{agua}}}{n_{\text{ácido}} \times n_{\text{alcohol}}} = \frac{x \times x}{(1 - x) \times (3 - x)} = \frac{x^2}{3 - 4x + x^2}$$

$$12 - 16x + 4x^2 = x^2 \begin{cases} 3x^2 - 16x + 12 = 0 \\ x = \frac{16 \pm \sqrt{16^2 - 4 \times 3 \times 12}}{6} \end{cases} \left\{ \begin{array}{l} 0 < x < 1 \\ x_1 = 0,90 \\ x_2 = 4,43 \end{array} \right\} n_{\text{éster}} = 0,90 \text{ mol}$$

22) A 22°C el sistema en equilibrio: $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2(\text{g})$ $K_C = 4,66 \cdot 10^{-3}$. Si se inyectan 0,8 mol de N_2O_4 en un recipiente cerrado de 1 L de capacidad, a 22°C, determina las concentraciones de los dos gases cuando se alcance el equilibrio. ¿Cuáles serán las concentraciones, en el equilibrio, si se reduce el volumen a la mitad y se mantiene constante la temperatura?. [0,77 mol/L de N_2O_4 y 0,06 mol/L de NO_2 ; 1,557 mol/L de N_2O_4 y 0,0852 mol/L de NO_2]

Solución:

Sistema en equilibrio	$N_2O_4(g)$	$NO_2(g)$
sustancia inicial	0,8 mol	0 mol
sustancia en equilibrio	$0,8 - x$	$2x$

$$K_C = 4,66 \cdot 10^{-3} = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]} = \frac{\left(\frac{n_{NO_2}}{V}\right)^2}{\frac{n_{N_2O_4}}{V}} = \frac{\left(\frac{2x}{1}\right)^2}{\frac{0,8-x}{1}} = \frac{4x^2}{0,8-x}$$

$$4x^2 + 4,66 \times 10^{-3}x - 3,728 \times 10^{-3} = 0$$

$$4x^2 + 4,66 \times 10^{-3}x - 3,728 \times 10^{-3} = 0$$

$$x = \frac{-4,66 \times 10^{-3} + \sqrt{(4,66 \times 10^{-3})^2 + 4 \times 4 \times 3,728 \times 10^{-3}}}{8} \begin{cases} 0 < x < 0,8 \\ x = 0,03 \end{cases}$$

$$[NO_2] = \frac{n_{NO_2}}{V} = \frac{2x}{1} = 0,06 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$[N_2O_4] = \frac{n_{N_2O_4}}{V} = \frac{0,8-x}{1} = 0,77 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

Sistema en equilibrio	$N_2O_4(g)$	$NO_2(g)$
sustancia inicial	0,8 mol	0 mol
sustancia en equilibrio	$0,8 - x'$	$2x'$

$$K_C = 4,66 \times 10^{-3} = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]} = \frac{\left(\frac{n_{NO_2}}{V}\right)^2}{\frac{n_{N_2O_4}}{V}} = \frac{\left(\frac{n_{NO_2}}{n_{N_2O_4} V}\right)^2}{\frac{n'_{N_2O_4}}{n'_{N_2O_4} V'}} \Rightarrow V' = \frac{1}{2} V \Rightarrow n'_{NO_2} < n_{NO_2}$$

$$K_C = 4,66 \cdot 10^{-3} = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]} = \frac{\left(\frac{n'_{NO_2}}{n'_{N_2O_4} V'}\right)^2}{\frac{4x'^2}{(0,8-x') \cdot 0,5}} \Rightarrow 2,33 \cdot 10^{-3} = \frac{4x'^2}{0,8-x'}$$

$$4x'^2 + 2,33 \cdot 10^{-3}x' - 1,864 \cdot 10^{-3} = 0$$

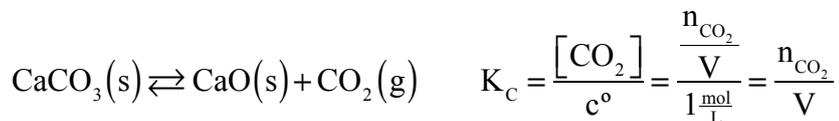
$$x' = \frac{-2,33 \cdot 10^{-3} + \sqrt{(2,33 \cdot 10^{-3})^2 + 4 \times 4 \times 1,864 \cdot 10^{-3}}}{8} = 0,0213$$

$$[NO_2] = \frac{n'_{NO_2}}{V'} = \frac{2x'}{0,5} = 0,0852 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$[N_2O_4] = \frac{n'_{N_2O_4}}{V'} = \frac{0,8-x'}{0,5} = 1,5574 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

23) Para la reacción: $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$, escribe la expresión de la constante K_c . Razone cómo afectará al equilibrio un aumento en la cantidad presente de carbonato de calcio y, por otra parte, cómo afectará al equilibrio un aumento del volumen del recipiente.

Solución:



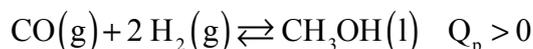
Al aumentar la cantidad presente de carbonato de calcio no afecta al equilibrio por estar este en estado sólido.

Sin embargo, si aumenta el volumen del recipiente no afecta al valor de la constante de equilibrio, pero disminuye la concentración del dióxido de carbono en el sistema, entonces por el principio de Le Chatelier el sistema evoluciona favoreciendo el proceso químico en el que aumente la concentración del mismo, este proceso es el que aumente el número de moles del dióxido de carbono. Para que el valor de K_c permanezca constante al aumentar V tiene que aumentar también el número de moles de dióxido de carbono:

$$K_c = \frac{[\text{CO}_2]}{c^\circ} = \frac{n_{\text{CO}_2}}{V}$$

24) En el proceso en equilibrio: $\text{CO}(\text{g}) + 2 \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}(\text{l})$ $Q_p > 0$; cuál o cuáles de los siguientes factores aumentarán el rendimiento en la producción de metanol: a) adición de un catalizador; b) disminución de la concentración de hidrógeno; c) aumento de la temperatura.

Solución:



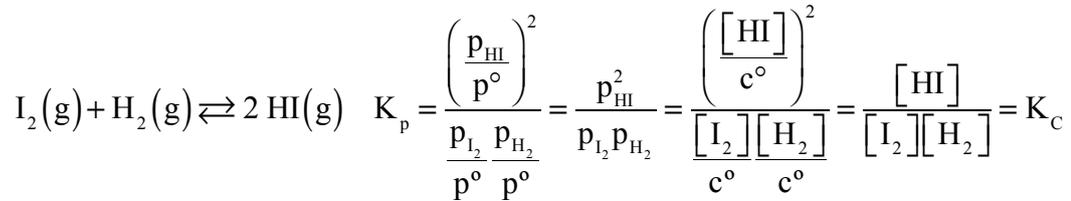
a) La adición de un catalizador en una reacción química aumenta la velocidad de la reacción, hace que la formación del metanol transcurra más rápidamente, pero la cantidad a obtener, es decir que el rendimiento sólo lo favorece en la medida que la reacción se verifica antes pero no en más cantidad; b) el disminuir la concentración de hidrógeno provoca que el sistema se oponga a la disminución del hidrógeno favoreciendo la reacción de su formación, y que es la opuesta a la de formación del metanol, por lo que no favorece el rendimiento de la reacción; c) al aumentar la temperatura del equilibrio se favorece la reacción endotérmica, que es la reacción de formación del metanol, por lo que se aumentaría el rendimiento de la reacción.

25) A partir de la composición de mezclas gaseosas de yodo, I_2 , y dihidrógeno, H_2 , a diferentes temperaturas se han obtenido los siguientes valores de K_p para la reacción: $\text{I}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{HI}(\text{g})$:

T °C	340	360	380	400	420	440	460	480
K_p	70,8	66	61,9	57,7	53,7	50,5	46,8	43,8

Calcule K_c a 400°C. Justifique por qué esta reacción es exotérmica y calcule la entalpía de la reacción entre las temperaturas 400°C y 480°C. ¿Variará K_p si se altera la concentración de H_2 ?, razone la respuesta. [$K_c = 57,7$; $Q_p = -14,5 \text{ kJ/mol}$; K_p no varía]

Solución:



La constante $K_C = K_p$, luego a 400°C la constante de equilibrio es 57,7.

Para comprobar que la reacción es exotérmica, se hace analizando los valores de K_p frente a la temperatura. Se comprueba que al aumentar la temperatura la constante de equilibrio disminuye. Lo que es característico de las reacciones exotérmicas, ya que la reacción que se favorece es la endotérmica (opuesta de la exotérmica):

$$\ln K_{p(2)} = \ln K_{p(1)} - \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right] \quad \begin{cases} \Delta H < 0 \Rightarrow T_2 > T_1 \Rightarrow K_2 < K_1 \\ \Delta H > 0 \Rightarrow T_2 > T_1 \Rightarrow K_2 > K_1 \end{cases}$$

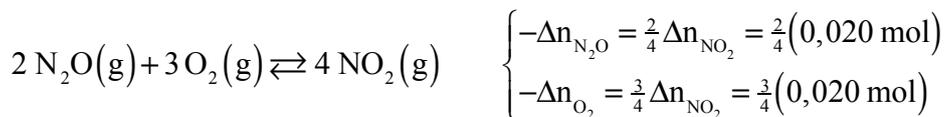
Para calcular la entalpía de reacción tomamos las temperaturas $T_2 = 753 \text{ K}$ (480°C) y $T_1 = 673 \text{ K}$ (400°C)

$$\Delta_r H^\circ = \frac{-R \ln \frac{K_{p(2)}}{K_{p(1)}}}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} = \frac{-8,314 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kJ}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \times \ln \frac{43,8}{57,7}}{\frac{1}{753\text{K}} - \frac{1}{673\text{K}}} = -14,5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

La variación de la concentración de hidrógeno no altera el valor de la constante de equilibrio, ya que esta solamente varía con la temperatura.

26) Una mezcla de 0,056 mol de O_2 y 0,020 mol de N_2O se coloca en un vaso de reacción de 1,0 L a 25°C. Cuando la reacción está en equilibrio: $2 \text{N}_2\text{O}(\text{g}) + 3 \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 4 \text{NO}_2(\text{g})$, se encuentran 0,020 mol de NO_2 . Calcula: a) la presión total de la mezcla en equilibrio; b) la K_p del equilibrio. Dato: $R = 0,08314 \text{ bar L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. [a) 1,76 bar; b) 0,97]

Respuesta:



Sistema	N_2O	O_2	NO_2
Sustancia inicial	0,020 mol	0,056 mol	0
Sustancia en equilibrio	$(0,020 - \frac{2}{4} \times 0,020)$ mol	$(0,056 - \frac{3}{4} \times 0,020)$ mol	0,020 mol
Sustancia en equilibrio	0,01 mol	0,041 mol	0,020 mol

$$n_{\text{total}} = 0,01 \text{ mol} + 0,041 \text{ mol} + 0,020 \text{ mol} = 0,071 \text{ mol}$$

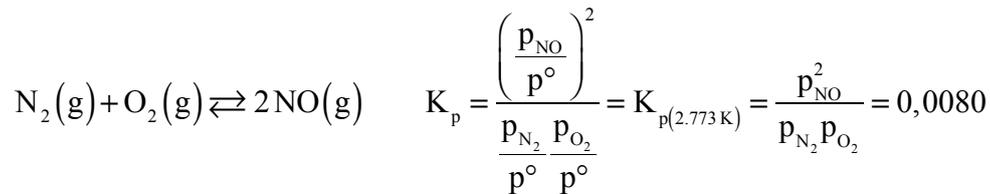
$$P_{\text{total}} = \frac{n_{\text{total}} RT}{V} = \frac{0,071 \text{ mol} \times 0,08314 \frac{\text{bar}\cdot\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \times 298 \text{ K}}{1 \text{ L}} = 1,76 \text{ bar}$$

$$K_p = \frac{(p_{\text{NO}_2})^4}{(p_{\text{N}_2\text{O}})^2 \times (p_{\text{O}_2})^3} \begin{cases} p_{\text{NO}_2} = \frac{0,020 \text{ mol}}{0,071 \text{ mol}} \times 1,76 \text{ bar} = 0,50 \text{ bar} \\ p_{\text{N}_2\text{O}} = \frac{0,01 \text{ mol}}{0,071 \text{ mol}} \times 1,76 \text{ bar} = 0,25 \text{ bar} \\ p_{\text{O}_2} = \frac{0,041 \text{ mol}}{0,071 \text{ mol}} \times 1,76 \text{ bar} = 1,01 \text{ bar} \end{cases}$$

$$K_p = \frac{(p_{\text{NO}_2})^4}{(p_{\text{N}_2\text{O}})^2 \times (p_{\text{O}_2})^3} = \frac{0,50^4}{0,25^2 \times 1,01^3} = 0,97$$

27) Cuando se quema un bosque se produce NO: $\text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}(\text{g})$ $\Delta_r H^\circ = 180,5 \text{ kJ/mol}$. A la temperatura de 2.773 K la constante de equilibrio es $K_p = 0,0080$. Calcule: a) la presión parcial del NO en el equilibrio a 2.773 K, si las presiones parciales iniciales del N_2 y del O_2 son 6,5 bar y 0,01 bar, respectivamente; b) el valor de la K_p a la temperatura de 298 K, antes de quemar el bosque, y el valor de la presión parcial del NO si las presiones parciales iniciales del N_2 y del O_2 son 0,79 bar y 0,21 bar, respectivamente. Dato: $R = 8,314 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$. [a] $p_{\text{NO}(273 \cdot \text{K})} = 0,01324 \text{ bar}$; b) $K_{p(298 \cdot \text{K})} = 4,6 \cdot 10^{-31}$; $p_{\text{NO}(298 \cdot \text{K})} = 2,76 \cdot 10^{-16} \text{ bar}$]

Respuesta:



Sistema	$\text{N}_2(\text{g})$	$\text{O}_2(\text{g})$	$\text{NO}(\text{g})$
Presión Inicial	6,5 bar	0,01 bar	0 bar
Presión parcial en equilibrio	$6,5 - p_x$	$0,01 - p_x$	$2p_x$

$$K_{p(2.773 \text{ K})} = 0,0080 = \frac{p_{\text{NO}}^2}{p_{\text{N}_2} p_{\text{O}_2}} = \frac{(2p_x)^2}{(6,5 - p_x)(0,01 - p_x)} = \frac{4p_x^2}{0,065 - 6,5p_x - 0,01p_x + p_x^2}$$

$$4p_x^2 = 5,2 \cdot 10^{-4} - 0,052p_x - 8 \cdot 10^{-5}p_x + 0,008p_x^2$$

$$3,992p_x^2 + 0,05208p_x - 5,2 \cdot 10^{-4} = 0$$

$$p_x = \frac{-0,05208 + \sqrt{(0,05208)^2 + 4 \times 3,992 \times 5,2 \cdot 10^{-4}}}{2 \times 3,992} = 6,62 \cdot 10^{-3} \text{ bar}$$

$$p_{\text{NO}} = 2p_x = 0,013245 \text{ bar} = 1.324,5 \text{ Pa}$$

$$\ln \frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} = -\frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right] \left\{ \ln K_{p_{(298\text{ K})}} = \ln 0,0080 - \frac{180,50 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}}{8,314 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kJ}}{\text{mol K}}} \left[\frac{1}{298\text{ K}} - \frac{1}{2.773\text{ K}} \right] = -69,85 \right.$$

$$K_{p_{(298\text{ K})}} = e^{-69,85} = 4,61 \cdot 10^{-31}$$

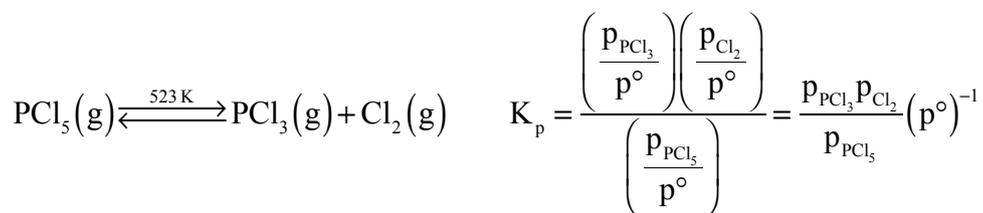
$$K_{p_{(298\text{ K})}} = 4,61 \cdot 10^{-31} = \frac{p'_{\text{NO}}{}^2}{p'_{\text{N}_2} p'_{\text{O}_2}} = \frac{(2p'_x)^2}{(0,79 - p'_x)(0,21 - p'_x)} \approx \frac{4p_x'^2}{(0,79 - 0)(0,21 - 0)} = \frac{4p_x'^2}{0,1659}$$

$$p'_x = 1,38 \cdot 10^{-16} \text{ bar}$$

$$p'_{\text{NO}} = 2p'_x = 2,76 \cdot 10^{-16} \text{ bar} = 2,76 \cdot 10^{-11} \text{ Pa}$$

28) En un recipiente de 1 L de capacidad, en el que previamente se ha hecho el vacío, se introducen 6 g de PCl_5 . Se calienta a 250°C y se establece el equilibrio: $\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$. Si la presión total en el equilibrio es de 2 atm, calcule: a) el grado de disociación del PCl_5 ; b) el valor de la constante K_p a esa temperatura. Datos: $R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}/(\text{mol}\cdot\text{K})$; $\text{Pa}(\text{P}) = 31$; $(\text{Cl}) = 35,5$. [a) $\alpha = 0,62$; b) $K_p = 1,25$]

Solución:



Sistema	$\text{PCl}_5(\text{g})$	$\text{PCl}_3(\text{g})$	$\text{Cl}_2(\text{g})$
Sustancia inicial	0,028777 mol	0	0
Sustancia en equilibrio	0,028777 - x	x	x
Concentración en equilibrio $\left(\frac{n}{V}\right)$	$\frac{0,028777 - x}{1}$	$\frac{x}{1}$	$\frac{x}{1}$

$$p_t = 2 \text{ atm} = \frac{n_t RT}{V} = \frac{(0,028777 + x) RT}{V}$$

$$n_t = 0,028777 + x = \frac{p_t V}{RT} = \frac{2 \text{ atm} \times 1 \text{ L}}{0,082 \frac{\text{atm}\cdot\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \times 523 \text{ K}} = 0,046635 \text{ mol}$$

$$x = 0,01786 \text{ mol} \Rightarrow \alpha_{\text{PCl}_5} = \frac{x}{n_i} = \frac{0,01786 \text{ mol}}{0,028777 \text{ mol}} = 0,6206$$

$$K_p = \frac{\left(\frac{p_{\text{PCl}_3}}{p^\circ}\right)\left(\frac{p_{\text{Cl}_2}}{p^\circ}\right)}{\left(\frac{p_{\text{PCl}_5}}{p^\circ}\right)} = \frac{p_{\text{PCl}_3} \times p_{\text{Cl}_2}}{p_{\text{PCl}_5}} (p^\circ)^{-1}$$

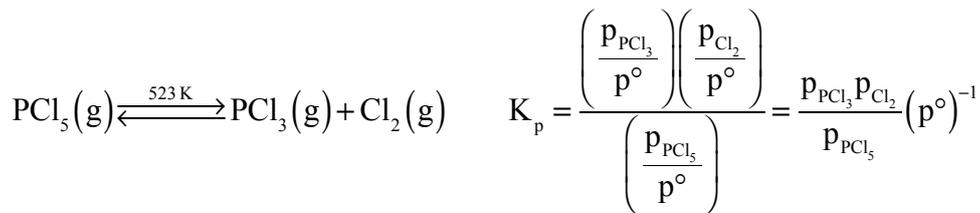
$$p_{\text{PCl}_3} = p_{\text{Cl}_2} = \frac{n_{\text{Cl}_2}}{n_t} p_t = \frac{0,01786 \text{ mol}}{0,046635 \text{ mol}} \times 2 \text{ atm} = 0,766 \text{ atm}$$

$$p_{\text{PCl}_5} = p_t - (p_{\text{PCl}_3} + p_{\text{Cl}_2}) = 2 \text{ atm} - (0,766 \text{ atm} + 0,766 \text{ atm}) = 0,468 \text{ atm}$$

$$K_p = \frac{0,766 \text{ atm} \times 0,766 \text{ atm}}{0,468 \text{ atm}} (1 \text{ atm})^{-1} = 1,25$$

29) Al calentar el pentacloruro de fósforo a 250°C, en un reactor de 1 litro de capacidad, se descompone según: $\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$. Si una vez alcanzado el equilibrio, el grado de disociación es 0,75 y la presión total 1 atmósfera, calcule: a) el número de moles iniciales de PCl_5 ; b) la constante K_p a esa temperatura. Dato: $R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}/(\text{mol}\cdot\text{K})$. [a) 0,01331 mol; b) 1,28]

Solución:



Sistema	$\text{PCl}_5(\text{g})$	$\text{PCl}_3(\text{g})$	$\text{Cl}_2(\text{g})$
Sustancia inicial	n_0	0	0
Sustancia en equilibrio	$n_0 - n_0\alpha$	$n_0\alpha$	$n_0\alpha$
Fracción molar $\left(\frac{n}{n_{\text{totales}}}\right)$	$\frac{n_0(1-\alpha)}{n_0(1+\alpha)}$	$\frac{n_0\alpha}{n_0(1+\alpha)}$	$\frac{n_0\alpha}{n_0(1+\alpha)}$

$$p_t = 1 \text{ atm} = \frac{n_t RT}{V} \Rightarrow n_t = n_0(1+\alpha) = \frac{p_t V}{RT} = \frac{1 \text{ atm} \times 1 \text{ L}}{0,082 \frac{\text{atm}\cdot\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \times 523 \text{ K}} = 0,0233 \text{ mol}$$

$$n_0 = \frac{n_t}{1+\alpha} = \frac{0,0233 \text{ mol}}{1+0,75} = 0,01331$$

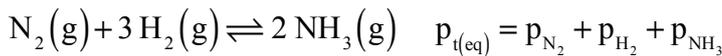
$$\left\{ p_{\text{PCl}_3} = p_{\text{Cl}_2} = \frac{n_{\text{Cl}_2}}{n_t} p_t = \frac{\alpha}{1+\alpha} p_t = \frac{0,75}{1,75} \times 1 \text{ atm} \right\} \left\{ p_{\text{PCl}_5} = \frac{n_{\text{PCl}_5}}{n_t} p_t = \frac{1-\alpha}{1+\alpha} p_t = \frac{1-0,75}{1+0,75} \times 1 \text{ atm} \right\}$$

$$K_p = \frac{\left(\frac{p_{\text{PCl}_3}}{p^\circ}\right)\left(\frac{p_{\text{Cl}_2}}{p^\circ}\right)}{\left(\frac{p_{\text{PCl}_5}}{p^\circ}\right)} = \frac{p_{\text{PCl}_3} \times p_{\text{Cl}_2}}{p_{\text{PCl}_5}} (p^\circ)^{-1} = \frac{\frac{0,75}{1,75} \times 1 \text{ atm} \times \frac{0,75}{1,75} \times 1 \text{ atm}}{\frac{0,25}{1,5} \times 1 \text{ atm}} \times (1 \text{ atm})^{-1} = 1,28$$

30) Considérese el siguiente equilibrio químico: $\text{MX}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{MX}_3(\text{g}) + \text{X}_2(\text{g})$. A 200°C la constante de equilibrio K_c vale 0,022. En un momento dado las concentraciones de las sustancias presentes son: $[\text{MX}_5] = 0,04 \text{ M}$; $[\text{MX}_3] = 0,40 \text{ M}$ y $[\text{X}_2] = 0,20 \text{ M}$. a) Razone si, en esas condiciones, el sistema está en equilibrio. En el caso de que no estuviera en equilibrio ¿cómo evolucionaría para alcanzarlo?. b) Discuta cómo afectaría un cambio de presión al sistema en equilibrio.

31) Para el proceso Haber: $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3(\text{g})$, el valor de la constante de equilibrio a la temperatura de 500°C es $K_p = 1,45 \cdot 10^{-5}$. En una mezcla en equilibrio de los tres gases, a esa temperatura, la presión parcial del H_2 es 0,928 bar y la del N_2 es 0,432 bar. Calcule: a) la presión total en el equilibrio; b) el valor de la constante K_c . Datos: $R = 0,08314 \text{ bar} \cdot \text{L}/(\text{mol} \cdot \text{K})$. [a] $p_{\text{t}(\text{eq})} = 1,3622 \text{ bar}$; b) $K_c = 0,05990$

Respuesta:



$$K_p = \frac{p_{\text{NH}_3}^2}{p_{\text{N}_2} \cdot p_{\text{H}_2}^3} \frac{1}{(p^\circ)^{-2}} \begin{cases} p_{\text{NH}_3} = \sqrt{K_p \cdot p_{\text{N}_2} \cdot p_{\text{H}_2}^3 \cdot (p^\circ)^{-2}} \\ p_{\text{NH}_3} = \sqrt{1,45 \cdot 10^{-5} \times 0,432 \text{ bar} \times (0,928 \text{ bar})^3 \times (1 \text{ bar})^{-2}} = 0,0022374 \text{ bar} \end{cases}$$

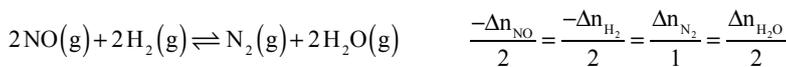
$$p_{\text{t}(\text{eq})} = p_{\text{N}_2} + p_{\text{H}_2} + p_{\text{NH}_3} = 0,432 \text{ bar} + 0,928 \text{ bar} + 0,0022374 \text{ bar} = 1,3622 \text{ bar}$$

$$K_p = \frac{p_{\text{NH}_3}^2}{p_{\text{N}_2} \cdot p_{\text{H}_2}^3} \frac{1}{(p^\circ)^{-2}} = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3} (\text{RT})^{-2} \frac{1}{(p^\circ)^{-2}} = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3} \frac{1}{(p^\circ)^{-2}} \frac{(\text{c}^\circ)^{-2} (\text{RT})^{-2}}{(p^\circ)^{-2}} = K_c \left(\frac{\text{c}^\circ \text{RT}}{p^\circ} \right)^{-2}$$

$$K_c = K_p \left(\frac{\text{c}^\circ \text{RT}}{p^\circ} \right)^{+2} = 1,45 \cdot 10^{-5} \times \left(\frac{1 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times 0,08314 \frac{\text{bar} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \times 773 \text{ K}}{1 \text{ bar}} \right)^2 = 0,05990$$

32) En un recipiente de 1 L de capacidad, en el que previamente se ha hecho el vacío, se introducen 0'1 mol de NO, 0'05 mol de H_2 y 0'1 mol de H_2O . Se calienta el recipiente y se establece el equilibrio químico: $2 \text{NO}(\text{g}) + 2 \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$. Sabemos que cuando se establece el equilibrio la concentración de NO ha disminuido hasta 0'062 M. Calcule: a) la concentración de las cuatro especies en el equilibrio; b) el valor de la constante K_c a esa temperatura. [a] $[\text{NO}] = 0,062 \text{ M}$; $[\text{H}_2] = 0,012 \text{ M}$; $[\text{N}_2] = 0,019 \text{ M}$; $[\text{H}_2\text{O}] = 0,138 \text{ M}$; b) $K_c = 653,7$.

Respuesta:

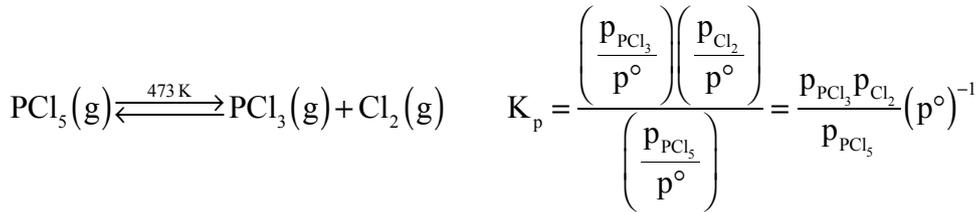


Sustancia	NO	H_2	N_2	H_2O
Inicial(mol)	0,1 mol	0,05 mol	0 mol	0,1 mol
Reacciona(mol)	-x	-x	$\frac{1}{2}x$	x
Equilibrio(mol)	0,1 - x	0,05 - x	$\frac{1}{2}x$	0,1 + x
Equilibrio(mol)	0,1 - x = 0,062 mol x = 0,038 mol	0,05 - x = 0,012 mol x = 0,038 mol	$\frac{1}{2}x = 0,019 \text{ mol}$ x = 0,038 mol	0,1 + x = 0,138 mol x = 0,038 mol
Concentración - Equilibrio($\frac{\text{mol}}{\text{L}}$)	0,062 $\frac{\text{mol}}{\text{L}}$	0,012 $\frac{\text{mol}}{\text{L}}$	0,019 $\frac{\text{mol}}{\text{L}}$	0,138 $\frac{\text{mol}}{\text{L}}$

$$K_c = \frac{\left(\frac{\text{c}_{\text{N}_2}}{\text{c}^\circ} \right) \left(\frac{\text{c}_{\text{H}_2\text{O}}}{\text{c}^\circ} \right)^2}{\left(\frac{\text{c}_{\text{NO}}}{\text{c}^\circ} \right)^2 \left(\frac{\text{c}_{\text{H}_2}}{\text{c}^\circ} \right)^2} = \frac{[\text{N}_2] \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2}{[\text{NO}]^2 \cdot [\text{H}_2]^2} \cdot \text{c}^\circ = \frac{[0,019 \frac{\text{mol}}{\text{L}}] \times [0,138 \frac{\text{mol}}{\text{L}}]^2}{[0,062 \frac{\text{mol}}{\text{L}}]^2 \cdot [0,012 \frac{\text{mol}}{\text{L}}]^2} \times 1 \frac{\text{mol}}{\text{L}} = 653,7$$

33) A 473 K y 2 atm de presión total el PCl_5 se disocia en un 50% en PCl_3 y Cl_2 . Calcule: a) las presiones parciales de cada gas en el equilibrio; b) las constantes K_c y K_p a esa temperatura. Dato: $R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}/(\text{mol}\cdot\text{K})$. [a) $2/3 \text{ atm}$; b) $K_p = 2/3 = 0,666$; $K_c = 0,01719$]

Solución:



Sistema	$\text{PCl}_5(\text{g})$	$\text{PCl}_3(\text{g})$	$\text{Cl}_2(\text{g})$
Sustancia inicial	n_0	0	0
Sustancia en equilibrio	$n_0 - n_0\alpha$	$n_0\alpha$	$n_0\alpha$
Fracción molar $\left(\frac{n}{n_{\text{totales}}}\right)$	$\frac{n_0(1-\alpha)}{n_0(1+\alpha)} = \frac{1-0,5}{1,5} = \frac{0,5}{1,5} = \frac{1}{3}$	$\frac{n_0\alpha}{n_0(1+\alpha)} = \frac{0,5}{1,5} = \frac{1}{3}$	$\frac{n_0\alpha}{n_0(1+\alpha)} = \frac{0,5}{1,5} = \frac{1}{3}$

$$p_{\text{PCl}_5} = \chi_{\text{PCl}_5} p_t = \frac{1}{3} \times 2 \text{ atm} = \frac{2}{3} \text{ atm}$$

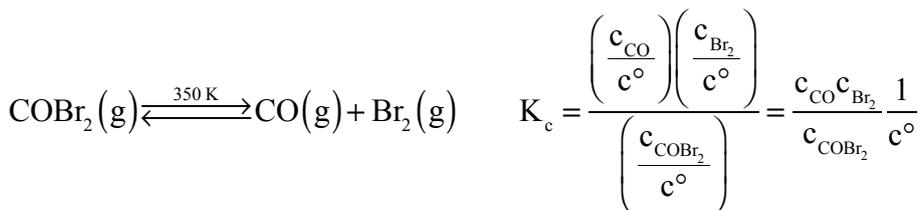
$$p_{\text{PCl}_3} = p_{\text{Cl}_2} = \chi p_t = \frac{1}{3} \times 2 \text{ atm} = \frac{2}{3} \text{ atm}$$

$$K_p = \frac{p_{\text{PCl}_3} \times p_{\text{Cl}_2}}{p_{\text{PCl}_5}} \frac{1}{p^\circ} = \frac{\frac{2}{3} \text{ atm} \times \frac{2}{3} \text{ atm}}{\frac{2}{3} \text{ atm}} \times \frac{1}{1 \text{ atm}} = \frac{2}{3} = 0,666$$

$$K_p = K_c \left(\frac{c^\circ RT}{p^\circ}\right) \Rightarrow K_c = \frac{K_p}{\frac{c^\circ RT}{p^\circ}} = \frac{\frac{2}{3}}{\frac{1 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times 0,082 \frac{\text{atm}\cdot\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \times 473 \text{ K}}{1 \text{ atm}}} = 0,01719$$

34) A 350 K la constante de equilibrio K_c de la reacción de descomposición del bromuro de carbonilo vale 0,205: $\text{COBr}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \text{Br}_2(\text{g})$. Si en un recipiente de 3 L se introducen 3,75 mol de bromuro de carbonilo y se calienta hasta alcanzar dicha temperatura: a) ¿cuáles son las concentraciones de todas las especies en equilibrio?; b) ¿cuál es el grado de disociación del bromuro de carbonilo en esas condiciones?. Dato: $R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}/(\text{mol}\cdot\text{K})$. [a) $[\text{CO}] = [\text{Br}_2] = 0,4140 \text{ mol/L}$ y $[\text{COBr}_2] = 0,836 \text{ mol/L}$; b) $\alpha = 0,3312$]

Solución:



Sistema	COBr ₂ (g)	CO(g)	Br ₂ (g)
Sustancia inicial	n ₀	0	0
Sustancia en equilibrio	n ₀ - n ₀ α	n ₀ α	n ₀ α
Concentración ($\frac{n}{V}$)	$\frac{n_0}{V} - \frac{n_0\alpha}{V} = c_0 - c_x$	$\frac{n_0\alpha}{V} = c_x$	$\frac{n_0\alpha}{V} = c_x$

$$K_c = \frac{\left(\frac{c_{\text{CO}}}{c^\circ}\right)\left(\frac{c_{\text{Br}_2}}{c^\circ}\right)}{\left(\frac{c_{\text{COBr}_2}}{c^\circ}\right)} = \frac{c_{\text{CO}}c_{\text{Br}_2}}{c_{\text{COBr}_2}} \cdot \frac{1}{c^\circ} = \frac{c_x \cdot c_x}{c_0 - c_x} \cdot \frac{1}{c^\circ} = \frac{c_x^2}{c_0 - c_x} \cdot \frac{1}{c^\circ}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{c_x^2}{c_0 - c_x} = K_c \cdot c^\circ = 0,205 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \\ c_x^2 + 0,205 \cdot c_x - 0,205 \cdot c_0 = 0 \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} c_x^2 + 0,205 \cdot c_x - 0,25625 = 0 \\ c_x = \frac{-0,205 \pm \sqrt{0,205^2 + 4 \times 0,25625}}{2} = 0,4140 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \end{array} \right.$$

$$c_{\text{CO}} = c_{\text{Br}_2} = c_x = 0,4140 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$c_{\text{COBr}_2} = c_0 - c_x = \frac{3,75}{3} \frac{\text{mol}}{\text{L}} - 0,4140 \frac{\text{mol}}{\text{L}} = 1,25 \frac{\text{mol}}{\text{L}} - 0,4140 \frac{\text{mol}}{\text{L}} = 0,836 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

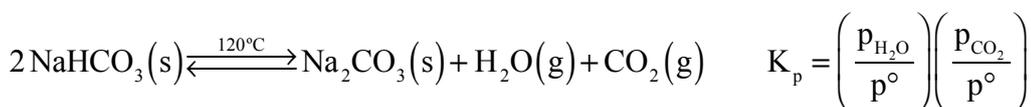
$$c_x = 0,4140 \frac{\text{mol}}{\text{L}} = c_0 \alpha = 1,25 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot \alpha \Rightarrow \alpha = \frac{c_x}{c_0} = \frac{0,4140 \frac{\text{mol}}{\text{L}}}{1,25 \frac{\text{mol}}{\text{L}}} = 0,3312$$

$$K_c = \frac{\left(\frac{c_{\text{CO}}}{c^\circ}\right)\left(\frac{c_{\text{Br}_2}}{c^\circ}\right)}{\left(\frac{c_{\text{COBr}_2}}{c^\circ}\right)} = \frac{c_{\text{CO}}c_{\text{Br}_2}}{c_{\text{COBr}_2}} \cdot \frac{1}{c^\circ} = \frac{\frac{n_0\alpha}{V} \cdot \frac{n_0\alpha}{V}}{\frac{n_0(1-\alpha)}{V}} \cdot \frac{1}{c^\circ} = \frac{\frac{n_0\alpha^2}{V}}{1-\alpha} \cdot \frac{1}{c^\circ}$$

$$\frac{\alpha^2}{1-\alpha} = \frac{K_c \cdot V \cdot c^\circ}{n_0} = \frac{0,205 \times 3\text{L} \times 1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}}{3,75 \text{mol}} = 0,164 \left\{ \begin{array}{l} \alpha^2 + 0,164\alpha - 0,164 = 0 \\ \alpha = \frac{-0,164 \pm \sqrt{0,164^2 + 4 \times 0,164}}{2} = 0,3312 \end{array} \right.$$

35) En un recipiente vacío se introduce cierta cantidad de NaHCO₃ y a la temperatura de 120°C se establece el siguiente equilibrio químico: 2 NaHCO₃(s) ⇌ Na₂CO₃(s) + H₂O(g) + CO₂(g). La presión total en el equilibrio es de 2,24 bar. Calcule: **a)** las presiones parciales de los gases CO₂ y H₂O en el equilibrio, así como sus fracciones molares; **b)** el valor de la constante K_p y de la K_c a 120°C. Dato: R = 0'08314 bar·L/(mol·K). [a) p = 1,12 bar; χ = 0,5; b) K_p = 1,2544; K_c = 0,001175]

Solución:



Sustancia	H ₂ O(g)	CO ₂ (g)
Moles en equilibrio	n _{H₂O}	n _{CO₂}
Presiones parciales en equilibrio	p _{H₂O} = χ _{H₂O} · P _{total}	p _{CO₂} = χ _{CO₂} · P _{total}

$$\left. \begin{array}{l} n_{\text{H}_2\text{O}} = n_{\text{CO}_2} \\ p_{\text{H}_2\text{O}} = p_{\text{CO}_2} = p \end{array} \right\} \begin{array}{l} P_{\text{total}} = p_{\text{H}_2\text{O}} + p_{\text{CO}_2} = 2p \\ p = \frac{P_{\text{total}}}{2} = \frac{2,24 \text{ bar}}{2} = 1,12 \text{ bar} \end{array}$$

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = p_{\text{CO}_2} = 1,12 \text{ bar}$$

$$\chi_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{total}}} = \frac{1,12 \text{ bar}}{2,24 \text{ bar}} = 0,5$$

$$\chi_{\text{CO}_2} = \chi_{\text{H}_2\text{O}} = 0,5$$

$$K_p = \left(\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p^\circ} \right) \left(\frac{p_{\text{CO}_2}}{p^\circ} \right) = \left(\frac{1,12 \text{ bar}}{1 \text{ bar}} \right) \left(\frac{1,12 \text{ bar}}{1 \text{ bar}} \right) = 1,2544$$

$$K_p = K_c \left(\frac{c^0 RT}{p^0} \right)^{\Delta v} \Rightarrow K_c = \frac{K_p}{\left(\frac{c^0 RT}{p^0} \right)^{\Delta v}} = \frac{1,2544}{\left(\frac{1 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times 0,08314 \frac{\text{bar}\cdot\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \times 393 \text{ K}}{1 \text{ bar}} \right)^2} = 0,001175$$

Cuestiones de equilibrio químico

1) Al calentar bicarbonato de sodio, NaHCO_3 , en un recipiente cerrado se establece el siguiente equilibrio: $2\text{NaHCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$. Indique razonadamente, cómo se afectaría la posición del equilibrio si permaneciendo constante la temperatura: **a)** Se retira CO_2 del sistema. **b)** Se adiciona H_2O al sistema. **c)** Se retira parte de NaHCO_3 del sistema.

2) La siguiente tabla presenta la variación de la constante de equilibrio con la temperatura para la síntesis del amoníaco según la reacción: $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3(\text{g})$.

Temperatura (°C)	25	200	300	400	500
K_c	$6 \cdot 10^5$	0,65	0,011	$6,2 \cdot 10^{-4}$	$7,4 \cdot 10^{-5}$

Indique, razonadamente, si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas: **a)** La reacción directa es endotérmica. **b)** Un aumento de la presión sobre el sistema en equilibrio favorece la obtención de amoníaco.

3) Dado el equilibrio: $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{C}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \quad \Delta H > 0$. Señale, razonadamente, cuál de las siguientes medidas produce un aumento de la concentración de monóxido de carbono: **a)** Elevar la temperatura. **b)** Retirar vapor de agua de la mezcla en el equilibrio. **c)** Introducir H_2 en la mezcla en equilibrio.

4) En un recipiente cerrado se establece el equilibrio: $2 \text{HgO}(\text{s}) \rightleftharpoons 2 \text{Hg}(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g}) \quad \Delta H > 0$. **a)** Escriba las expresiones de las constantes K_c y K_p . **b)** ¿Cómo afecta al equilibrio un aumento de la presión parcial de oxígeno? **c)** ¿Qué le ocurrirá al equilibrio cuando se aumente la temperatura?

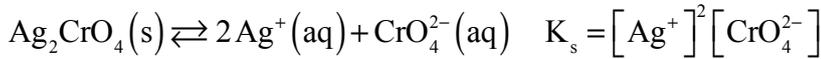
5) Al calentar yodo en una atmósfera de dióxido de carbono, se produce monóxido de carbono y pentóxido de diyodo: $\text{I}_2(\text{g}) + 5 \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 5 \text{CO}(\text{g}) + \text{I}_2\text{O}_5(\text{s}) \quad \Delta H = 1.175 \text{ kJ/mol}$. Justifique el efecto que tendrán los cambios que se proponen: **a)** Disminución del volumen sobre el valor de la constante K_c . **b)** Adición de I_2 sobre la cantidad de CO . **c)** Reducción de la temperatura sobre la cantidad de CO_2 .

6) Considere el siguiente sistema en equilibrio: $3 \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{O}_3(\text{g}) \quad \Delta H^\circ = 284 \text{ kJ/mol}$. Razone cuál sería el efecto de: **a)** Aumentar la presión del sistema disminuyendo el volumen. **b)** Añadir O_2 a la mezcla en equilibrio. **c)** Disminuir la temperatura.

Problemas resueltos de equilibrio de las «reacciones de precipitación»

1) La solubilidad del cromato de plata, Ag_2CrO_4 , en agua a 25°C es de $2,22 \cdot 10^{-2}$ g/L. Calcula la constante de solubilidad (K_s) de la sal cromato de plata despreciando la hidrólisis del anion cromato. Dato: Pm (Ag_2CrO_4) = 332. [$K_s = 1,2 \cdot 10^{-12}$]

Respuesta:



$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Estequiometría: } -\Delta n_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4} = \frac{1}{2} \Delta n_{\text{Ag}^+} = \Delta n_{\text{CrO}_4^{2-}} \\ s = [\text{Ag}_2\text{CrO}_4(\text{aq})] = \frac{1}{2} [\text{Ag}^+] = [\text{CrO}_4^{2-}] \end{array} \right\}$$

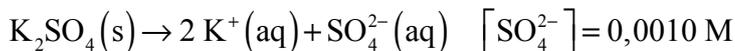
$$s = 2,22 \cdot 10^{-2} \frac{\text{g}}{\text{L}} = \frac{2,22 \cdot 10^{-2} \frac{\text{g}}{\text{L}}}{332 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 6,69 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$K_s = [\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}] = (2s)^2 s = 4s^3 = 4 \times (6,69 \cdot 10^{-5})^3 = 1,2 \cdot 10^{-12}$$

2) Una muestra de sulfato de estroncio sólido (SrSO_4) es agitada en una disolución de sulfato de potasio (K_2SO_4) de concentración 0,0010 M hasta que se alcanza el equilibrio. Posteriormente, se determina que se han disuelto 0,042 g/L de sulfato de estroncio. Calcula, a esa temperatura, el producto de solubilidad del compuesto sulfato de estroncio sin considerar la hidrólisis del sulfato. Dato: Pm (SrSO_4) = 183,70. [$K_s = 2,8 \cdot 10^{-7}$]

Respuesta:

La disolución de K_2SO_4 :

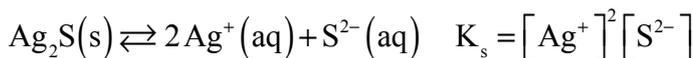


Equilibrio del SrSO_4 :

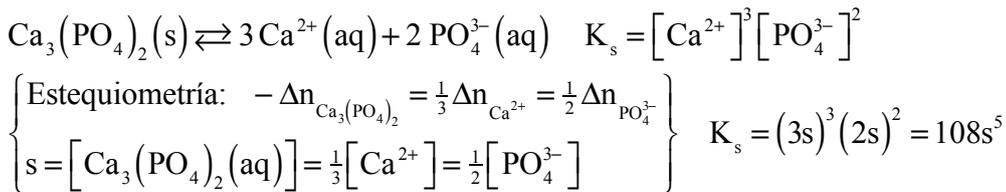
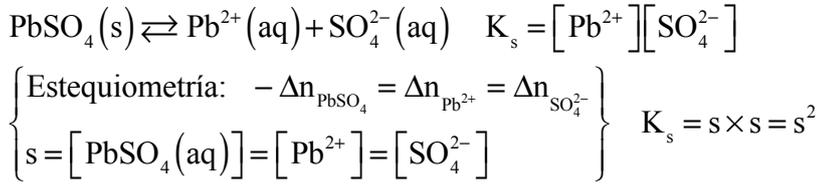
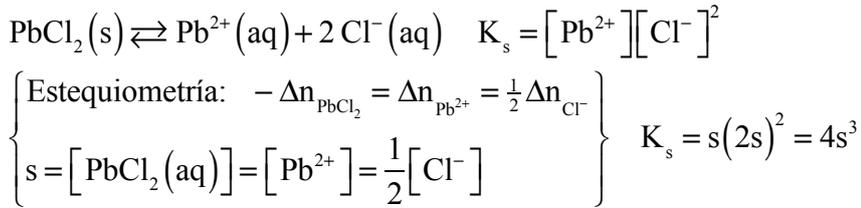
$$\text{SrSO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Sr}^{2+}(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) \left\{ \begin{array}{l} s' = [\text{SrSO}_4(\text{aq})] = [\text{Sr}^{2+}] = 0,042 \frac{\text{g}}{\text{L}} \\ s' = \frac{0,042 \frac{\text{g}}{\text{L}}}{183,70 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 2,29 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \\ K_s = [\text{Sr}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}] = s' \times (0,0010 + s') = 2,81 \cdot 10^{-7} \end{array} \right.$$

3) Expresa los productos de solubilidad, despreciando la hidrólisis, de las siguientes sales poco solubles, en función de sus solubilidades molares: a) Ag_2S ; b) PbCl_2 ; c) PbSO_4 ; d) $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. [a) $K_s = 4 \cdot s^3$; b) $K_s = 4 \cdot s^3$; c) $K_s = s^2$; d) $K_s = 108 \cdot s^5$]

Respuesta:

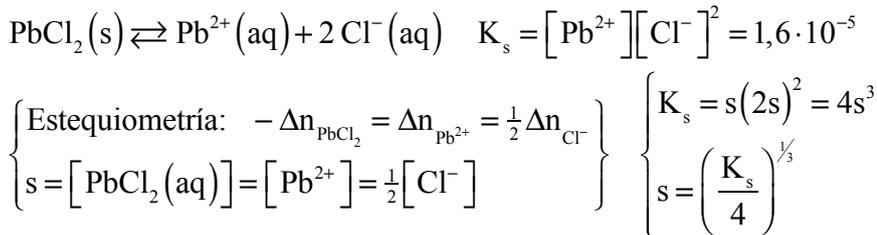


$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Estequiometría: } -\Delta n_{\text{Ag}_2\text{S}} = \frac{1}{2} \Delta n_{\text{Ag}^+} = \Delta n_{\text{S}^{2-}} \\ s = [\text{Ag}_2\text{S}(\text{aq})] = \frac{1}{2} [\text{Ag}^+] = [\text{S}^{2-}] \end{array} \right\} \quad K_s = (2s)^2 s = 4s^3$$



4) Calcule la masa de dicloruro de plomo, PbCl_2 , que se disolverá en 500 mL de agua a 25°C. Datos: $K_s = 1,6 \cdot 10^{-5}$; $P_m(\text{PbCl}_2) = 278,10$. [$m = 2,2 \text{ g}/500 \text{ mL}$]

Respuesta:



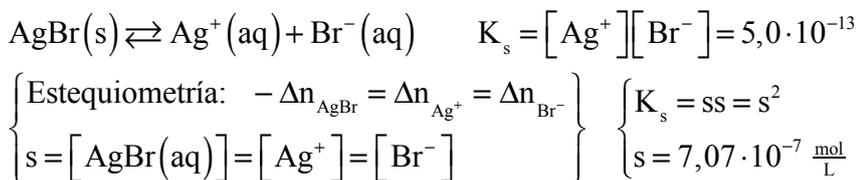
$$s = \left(\frac{1,6 \cdot 10^{-5}}{4} \right)^{1/3} = 0,0159 \frac{\text{mol}}{\text{L}} = 0,0159 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times 278,10 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 4,422 \frac{\text{g}}{\text{L}}$$

$$m_{\text{PbCl}_2} = 4,422 \frac{\text{g}}{\text{L}} \times 0,5 \text{ L} = 2,21 \text{ g}$$

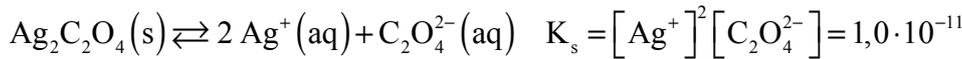
5) Completa la siguiente tabla, despreciando la hidrólisis. Los datos de los pesos moleculares de los compuestos: $(\text{AgBr}) = 188$; $(\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 304$; $(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2) = 310$; $(\text{PbBr}_2) = 367$.

Sustancia	Solubilidad (g/100 mL)	K_s
AgBr	¿? $[1,35 \cdot 10^{-5}]$	$5,0 \cdot 10^{-13}$
$\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$	¿? $[0,0041]$	$1,0 \cdot 10^{-11}$
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$1,22 \cdot 10^{-4}$	¿? $[1,02 \cdot 10^{-25}]$
PbBr ₂	$3,84 \cdot 10^{-1}$	¿? $[4,58 \cdot 10^{-6}]$

Respuesta:



$$s = 7,07 \cdot 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times 188 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 1,33 \cdot 10^{-4} \frac{\text{g}}{\text{L}} = \frac{1,33 \cdot 10^{-5} \text{ g}}{0,1 \text{ L}}$$



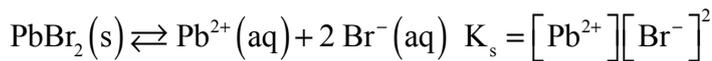
$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Estequiometría: } -\Delta n_{\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4} = \frac{1}{2} \Delta n_{\text{Ag}^+} = \Delta n_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} \\ s = [\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{aq})] = \frac{1}{2} [\text{Ag}^+] = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} K_s = (2s)^2 s = 4s^3 \\ s = 1,36 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \end{array} \right.$$

$$s = 1,36 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times 304 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 0,0413 \frac{\text{g}}{\text{L}} = \frac{4,13 \cdot 10^{-3} \text{ g}}{0,1 \text{ L}}$$



$$\left\{ s = \frac{1,22 \cdot 10^{-4} \text{ g}}{0,1 \text{ L}} \times \frac{1 \text{ mol}}{310 \text{ g}} = 3,94 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \right\}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Estequiometría: } -\Delta n_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2} = \frac{1}{3} \Delta n_{\text{Ca}^{2+}} = \frac{1}{2} \Delta n_{\text{PO}_4^{3-}} \\ s = [\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2(\text{aq})] = \frac{1}{3} [\text{Ca}^{2+}] = \frac{1}{2} [\text{PO}_4^{3-}] \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} K_s = (3s)^3 \times (2s)^2 = 108s^5 \\ K_s = 1,02 \cdot 10^{-25} \end{array} \right.$$

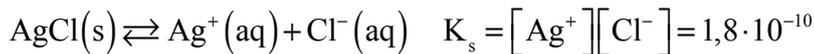
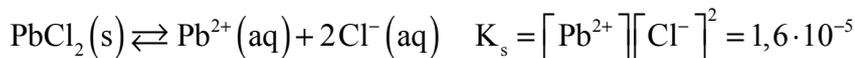


$$\left\{ s = \frac{0,384 \text{ g}}{0,1 \text{ L}} \times \frac{1 \text{ mol}}{367 \text{ g}} = 0,01046 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \right\}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Estequiometría: } -\Delta n_{\text{PbBr}_2} = \Delta n_{\text{Pb}^{2+}} = \frac{1}{2} \Delta n_{\text{Br}^-} \\ s = [\text{PbBr}_2(\text{aq})] = [\text{Pb}^{2+}] = \frac{1}{2} [\text{Br}^-] \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} K_s = s(2s)^2 = 4s^3 \\ K_s = 4,58 \cdot 10^{-6} \end{array} \right.$$

6) El cloruro de plata (AgCl) es una sal que tiene un producto de solubilidad, a 25°C, de $1,8 \cdot 10^{-10}$ y el de la sal dicloruro de plomo (PbCl₂), a la misma temperatura, es de $1,6 \cdot 10^{-5}$. Si tenemos una disolución que tiene una concentración 0,030 M en iones Ag⁺ y 0,010 M en iones Pb²⁺ y le añadimos poco a poco iones Cl⁻ determina la concentración de catión plata que queda en la disolución cuando empieza a precipitar el PbCl₂. [4,5 · 10⁻⁹ M]

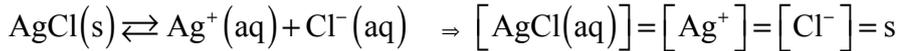
Respuesta:



$$\left\{ \begin{array}{l} [\text{Pb}^{2+}] = 0,010 \text{ M} \\ \text{Empieza a precipitar PbCl}_2 \end{array} \right\} [\text{Cl}^-] = \sqrt{\frac{K_s}{[\text{Pb}^{2+}]}} = \sqrt{\frac{1,6 \cdot 10^{-5}}{0,010}} = 0,040 \text{ M}$$

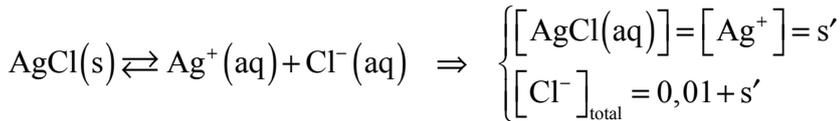
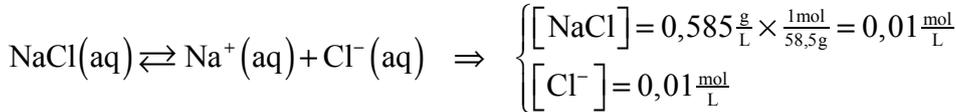
$$\left\{ \begin{array}{l} [\text{Ag}^+]_{\text{inicial}} = 0,030 \text{ M} \\ [\text{Ag}^+]_{\text{final}} \text{ si empieza a precipitar PbCl}_2 \end{array} \right\} [\text{Ag}^+]_{\text{final}} = \frac{K_s}{[\text{Cl}^-]} = \frac{1,8 \cdot 10^{-10}}{0,040} = 4,5 \cdot 10^{-9} \text{ M}$$

7) El AgCl a una determinada temperatura tiene una constante de solubilidad de $K_s = 1,72 \cdot 10^{-10}$. Calcule la solubilidad en g/L del cloruro de plata: a) en agua; b) en una disolución acuosa que contiene la sal NaCl en una concentración de 0,585 g/L. Datos: (Ag) = 108; (Cl) = 35,5; (Na) = 23. [a) $s = 1,88 \cdot 10^{-3}$ g/L; b) $s' = 2,47 \cdot 10^{-6}$ g/L]

Respuesta:

$$K_s = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1,72 \cdot 10^{-10} = s \cdot s = s^2$$

$$s = \sqrt{K_s} = \sqrt{1,72 \cdot 10^{-10}} = 1,31 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{L}} = 1,31 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times 143,5 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 1,88 \cdot 10^{-3} \frac{\text{g}}{\text{L}}$$



$$K_s = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = s'(0,01 + s') \quad \{s' \ll 0,01\} \quad K_s = s'(0,01 + s') \approx s'(0,01)$$

$$s' = \frac{K_s}{0,01} = 1,72 \cdot 10^{-8} \frac{\text{mol}}{\text{L}} = 1,72 \cdot 10^{-8} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times 143,5 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 2,468 \cdot 10^{-6} \frac{\text{g}}{\text{L}}$$

8) Los productos de solubilidad del cloruro de plata y del fosfato de plata en agua son, respectivamente, $1'6 \cdot 10^{-11}$ y $1'8 \cdot 10^{-18}$. Razone: **a)** ¿Qué sal será más soluble en agua? **b)** ¿Cómo se modificará la solubilidad de ambas sales, si se añade a cada una de ellas nitrato de plata?

9) El hidróxido de magnesio es un compuesto poco soluble en agua. **a)** Escriba la expresión del producto de solubilidad del compuesto. **b)** Deduzca la expresión que relaciona la solubilidad con el producto de solubilidad del compuesto. **c)** Justifique cómo se modificará la solubilidad si se añade una cierta cantidad de hidróxido de sodio.

10) Se dispone de una disolución acuosa saturada de Ag_2CrO_4 con una pequeña cantidad de precipitado en el fondo. Razone cómo afecta a la cantidad de precipitado la adición de: **a)** Agua. **b)** Una disolución acuosa de cromato de sodio. **c)** Una disolución acuosa de nitrato de plata.

Problemas resueltos de Cinética química

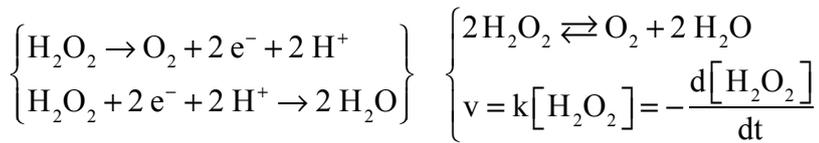
1) La constante de velocidad para la reacción, $2 \text{HI}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{I}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$, a la temperatura de 575 K es de $1,22 \cdot 10^{-6} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ y a 716 K es de $2,50 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Determina el valor de la energía de activación considerando como dato la ecuación: $\ln(k_2/k_1) = (E_a/R) \cdot (1/T_1 - 1/T_2)$. [$E_a = 185 \text{ kJ/mol}$]

Respuesta:

$$\ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \Rightarrow \begin{cases} E_a = \frac{R \cdot \ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}}}{\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)} = \frac{8,31 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kJ}}{\text{molK}} \times \ln \frac{2,5 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3 / (\text{mol} \cdot \text{s})}{1,22 \cdot 10^{-6} \text{ dm}^3 / (\text{mol} \cdot \text{s})}}{\frac{1}{575 \text{ K}} - \frac{1}{716 \text{ K}}} = 185 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \end{cases}$$

2) El peróxido de hidrógeno H_2O_2 se descompone en agua por un proceso cinético de primer orden: $\text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2} \text{O}_2$. Sabemos que una disolución de peróxido de hidrógeno en agua, de concentración inicial $0,156 \text{ mol/dm}^3$, tiene una velocidad inicial de $1,14 \cdot 10^{-5} \text{ mol}/(\text{dm}^3 \cdot \text{s})$. Calcule: a) la constante de velocidad para la reacción; b) la semivida de dicha reacción; c) la concentración al cabo de 6 horas. Dato: $v_i = k[\text{H}_2\text{O}_2]_i$. [a) $k = 7,31 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$; b) $t_{1/2} = 9.482,2 \text{ s} = 2,634 \text{ h}$; c) $0,0327 \text{ mol/dm}^3$]

Respuesta:



$$v_i = k[\text{H}_2\text{O}_2]_i = -\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} \left\{ k = \frac{v_i}{[\text{H}_2\text{O}_2]_i} = \frac{1,14 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3 \cdot \text{s}}}{0,156 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}} = 7,31 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1} \right.$$

$$-\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{[\text{H}_2\text{O}_2]} = k dt \Rightarrow \int_{t_0}^t -\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{[\text{H}_2\text{O}_2]} = \int_{t_0}^t k dt \Rightarrow -\ln[\text{H}_2\text{O}_2]_t = k[t]_{t_0} \Rightarrow -(\ln[\text{H}_2\text{O}_2] - \ln[\text{H}_2\text{O}_2]_0) = kt$$

$$\boxed{\ln \frac{[\text{H}_2\text{O}_2]_0}{[\text{H}_2\text{O}_2]} = kt} \quad \left\{ \begin{array}{l} [\text{H}_2\text{O}_2] = \frac{1}{2} [\text{H}_2\text{O}_2]_0 \\ t = t_{1/2} \end{array} \right\} \quad \boxed{\ln 2 = k \cdot t_{1/2}}$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{\ln 2}{7,31 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}} = 9.482,2 \text{ s} = 2,634 \text{ h}$$

$$\ln \frac{[\text{H}_2\text{O}_2]_0}{[\text{H}_2\text{O}_2]} = kt \quad \left\{ \ln \frac{[\text{H}_2\text{O}_2]_0}{[\text{H}_2\text{O}_2]} = kt = 7,31 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1} \times (6 \times 3.600 \text{ s}) = 1,579 \right.$$

$$\frac{[\text{H}_2\text{O}_2]_0}{[\text{H}_2\text{O}_2]} = e^{1,579} = 4,85 \quad \left\{ [\text{H}_2\text{O}_2] = \frac{[\text{H}_2\text{O}_2]_0}{4,85} = 0,0327 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} \right.$$

3) El uranio-238 ($Z = 92$) se desintegra transformándose en plomo-206 ($Z = 82$), siendo el período de semidesintegración $4,51 \cdot 10^9$ años. Si una muestra de sedimento oceánico contiene 1,50 mg de uranio-238 y 0,460 mg de plomo-206, determine la edad del sedimento considerando que el plomo-206 se ha formado sólo por la desintegración del uranio y que el plomo no se desintegra. [$1,976 \cdot 10^9$ años].

Respuesta:

$$\left(n_{92}^{238} \right)_{\text{iniciales}} = \left(n_{92}^{238} \right)_{\text{quedan}} + \left(-\Delta n_{92}^{238} \right)_{\text{reaccionado}} \quad \left\{ \left(n_{92}^{238} \right)_{\text{quedan}} = \frac{m}{\text{Pa}} = \frac{1,50 \cdot 10^{-3} \text{ g } ^{238}\text{U}}{238 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 6,30 \cdot 10^{-6} \text{ mol } ^{238}\text{U} \right.$$

$$^{238}_{92}\text{U} \rightarrow ^{206}_{82}\text{Pb} \quad \left\{ \begin{array}{l} \left(-\Delta n_{92}^{238} \right)_{\text{reaccionado}} = \Delta n_{82}^{206} \text{ Pb} \\ \Delta n_{82}^{206} \text{ Pb} = \frac{m}{\text{Pa}} = \frac{0,460 \cdot 10^{-3} \text{ g } ^{206}\text{Pb}}{206 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 2,233 \cdot 10^{-6} \text{ mol } ^{206}\text{Pb} \\ \left(-\Delta n_{92}^{238} \right)_{\text{reaccionado}} = 2,233 \cdot 10^{-6} \text{ mol } ^{238}\text{U} \end{array} \right.$$

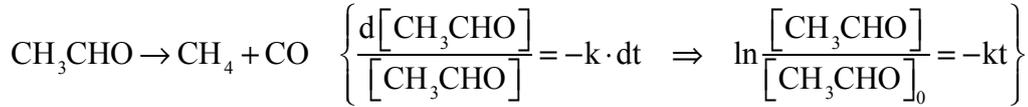
$$\left(n_{92}^{238} \right)_{\text{iniciales}} = \left(n_{92}^{238} \right)_{\text{quedan}} + \left(-\Delta n_{92}^{238} \right)_{\text{reaccionado}} = 6,30 \cdot 10^{-6} \text{ mol} + 2,233 \cdot 10^{-6} \text{ mol} = 8,5355 \cdot 10^{-6} \text{ mol } ^{238}\text{U}$$

$$\ln \frac{[\text{ }^{238}_{92}\text{U}]_0}{[\text{ }^{238}_{92}\text{U}]} = kt \quad \left\{ \ln \frac{\left(n_{92}^{238} \right)_{\text{iniciales}}}{\left(n_{92}^{238} \right)_{\text{quedan}}} = kt \right\} \quad \left\{ \begin{array}{l} \ln 2 = k \cdot t_{1/2} \\ k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = 1,5369 \cdot 10^{-10} \text{ años}^{-1} \end{array} \right.$$

$$t = \frac{\ln \frac{\left(n_{92}^{238} \right)_{\text{iniciales}}}{\left(n_{92}^{238} \right)_{\text{quedan}}}}{k} = \frac{\ln \frac{8,5355 \cdot 10^{-6} \text{ mol}}{6,30 \cdot 10^{-6} \text{ mol}}}{1,5369 \cdot 10^{-10} \text{ años}^{-1}} = 1,976 \cdot 10^9 \text{ años}$$

4) El etanal se descompone mediante una reacción de primer orden: $\text{CH}_3\text{CHO} \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{CO}$, siendo la constante específica de velocidad $0,0123 \text{ min}^{-1}$, a la temperatura de 415°C . Calcula el porcentaje de la muestra original presente que se descompondrá al cabo de 60 minutos. [52,2%].

Respuesta:



$$\left\{ \begin{array}{l} k = 0,0123 \text{ min}^{-1} \\ t = 60 \text{ min} \end{array} \right\} \left\{ \ln \frac{[\text{CH}_3\text{CHO}]}{[\text{CH}_3\text{CHO}]_0} = -0,0123 \text{ min}^{-1} \times 60 \text{ min} = -0,738 \right\}$$

$$\frac{[\text{CH}_3\text{CHO}]}{[\text{CH}_3\text{CHO}]_0} = e^{-0,738} = 0,478$$

El número 0,478 es la cantidad que queda sin reaccionar respecto de la inicial. Luego la cantidad que ha reaccionado respecto a la inicial es $(1 - 0,478) = 0,522$.

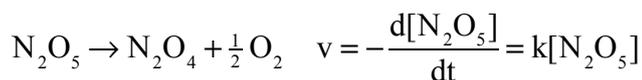
$$\frac{[\text{CH}_3\text{CHO}]_0 - [\text{CH}_3\text{CHO}]}{[\text{CH}_3\text{CHO}]_0} = \frac{[\text{CH}_3\text{CHO}]_0 - 0,478[\text{CH}_3\text{CHO}]_0}{[\text{CH}_3\text{CHO}]_0} = \frac{0,522[\text{CH}_3\text{CHO}]_0}{[\text{CH}_3\text{CHO}]_0} = 0,522$$

$$\frac{[\text{CH}_3\text{CHO}]}{[\text{CH}_3\text{CHO}]_0} = \frac{n}{n_0} \quad \left\{ n = n_0 - n_0\alpha = n_0(1 - \alpha) \right\}$$

$$\frac{[\text{CH}_3\text{CHO}]}{[\text{CH}_3\text{CHO}]_0} = \frac{n_0(1 - \alpha)}{n_0} = (1 - \alpha) = 0,478 \quad \left\{ \begin{array}{l} \alpha = 1 - 0,478 = 0,522 \\ 52,2\% \text{ descompuesto} \end{array} \right.$$

5) En la reacción: $\text{N}_2\text{O}_5 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4 + \frac{1}{2} \text{O}_2$; el pentóxido de dinitrógeno se descompone mediante una reacción de primer orden. A la temperatura de 298 K la semivida es 340 minutos. Determina: a) el valor de la constante de velocidad de la reacción; b) los minutos necesarios para que la reacción se realice el 70% de la muestra original. [a) $2,04 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$; b) 590 min].

Respuesta:

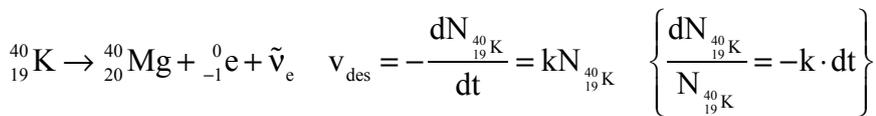


$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{[\text{N}_2\text{O}_5]} = -k \cdot dt \\ \ln \frac{[\text{N}_2\text{O}_5]}{[\text{N}_2\text{O}_5]_0} = -kt \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} [\text{N}_2\text{O}_5] = \frac{1}{2} [\text{N}_2\text{O}_5]_0 \\ \ln 2 = kt_{\frac{1}{2}} \end{array} \right\} k = \frac{\ln 2}{t_{\frac{1}{2}}} = \frac{\ln 2}{340 \text{ min}} = 2,04 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} n = n_0 - n_0 \alpha = n_0 (1 - \alpha) \\ \frac{[N_2O_5]}{[N_2O_5]_0} = \frac{n_0 (1 - \alpha)}{n_0} = (1 - \alpha) = 1 - 0,70 = 0,30 \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} t = -\frac{\ln \frac{[N_2O_5]}{[N_2O_5]_0}}{k} \\ t = -\frac{\ln 0,3}{2,04 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}} = 590 \text{ min} \end{array} \right.$$

6) Las bananas son una fuente de potasio en la dieta diaria, que se utiliza para la transmisión del sistema nervioso. El potasio natural está constituido por un 0,0117% de un isótopo radiactivo, el potasio-40, que se desintegra emitiendo una partícula beta, $n \rightarrow p + \bar{e} + \tilde{\nu}_e$, siendo el período de semidesintegración de $1,26 \cdot 10^9$ años. Si una banana tiene 600 mg de potasio determina su actividad. Posteriormente, la comparas con la actividad del amerio en un detector de humos que tiene una actividad de $0,9 \mu\text{Ci}$ ($1 \text{ Ci} = 3,7 \cdot 10^{10} \text{ Bq}$).

Respuesta:



$$\left\{ \ln \frac{N_{{}^{40}_{19}\text{K}}}{[N_{{}^{40}_{19}\text{K}}]_0} = -kt \right\} \left\{ N_{{}^{40}_{19}\text{K}} = \frac{1}{2} [N_{{}^{40}_{19}\text{K}}]_0 \right\} \left\{ \ln 2 = kt_{1/2} \right\} \left\{ k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = \frac{\ln 2}{1,26 \cdot 10^9 \text{ años}} = \frac{\ln 2}{3,97 \cdot 10^{16} \text{ s}} = 1,74 \cdot 10^{-17} \text{ s}^{-1} \right.$$

$$\text{Actividad: } -\frac{dN_{{}^{40}_{19}\text{K}}}{dt} = kN_{{}^{40}_{19}\text{K}} = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} N_{{}^{40}_{19}\text{K}} \quad \left\{ k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = 1,74 \cdot 10^{-17} \text{ s}^{-1} \right\} \left\{ N_{{}^{40}_{19}\text{K}} = [N_{{}^{40}_{19}\text{K}}]_0 e^{-kt} \right.$$

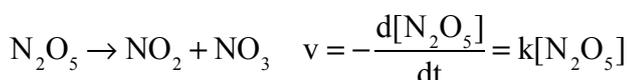
$$[N_{{}^{40}_{19}\text{K}}]_0 = n \times N_A = \frac{m}{P_A} \times N_A = \frac{0,6 \text{ g} \times \frac{0,0117}{100}}{40 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \times 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} = 1,06 \cdot 10^{18} \text{ átomos } N_{{}^{40}_{19}\text{K}}$$

$$-\frac{dN_{{}^{40}_{19}\text{K}}}{dt} = kN_{{}^{40}_{19}\text{K}} = 1,74 \cdot 10^{-17} \text{ s}^{-1} \times \left(1,06 \cdot 10^{18} \text{ átomos } N_{{}^{40}_{19}\text{K}} \times e^{-1,74 \cdot 10^{-17} \text{ s}^{-1} \times 1 \text{ s}} \right) = 18,4 \frac{\text{des}}{\text{s}} = 18,4 \text{ Bq}$$

$$-\frac{dN_{{}^{40}_{19}\text{K}}}{dt} = 18,4 \text{ Bq} \times \frac{1 \text{ Ci}}{3,7 \cdot 10^{10} \text{ Bq}} = 4,97 \cdot 10^{-10} \text{ Ci} = 4,97 \cdot 10^{-4} \mu\text{Ci} \left\{ \frac{0,9 \mu\text{Ci Am}}{4,97 \cdot 10^{-4} \mu\text{Ci } {}^{40}_{19}\text{K}} = 1,811 \right.$$

7) El pentóxido de dinitrógeno se descompone por la noche mediante la siguiente reacción de primer orden: $N_2O_5 \rightleftharpoons NO_2 + NO_3$. A la temperatura de 298 K la constante de velocidad es $3,14 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ y a la temperatura de 328 K la constante de velocidad es $6,68 \cdot 10^{-1} \text{ s}^{-1}$. Calcula: a) la semivida del N_2O_5 en cada temperatura; b) el tiempo que ha de transcurrir para que, a la temperatura constante de 25°C , la concentración de N_2O_5 pase de $3,6 \cdot 10^{-6} \text{ g/L}$ a $1,0 \cdot 10^{-6} \text{ g/L}$; c) los parámetros A y E_a de la reacción. [a) 22,07 s y 1,04 s; b) 40,8 s; c) 82,821 kJ/mol y $1,03 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$].

Respuesta:



$$\left\{ -\frac{d[N_2O_5]}{[N_2O_5]} = k \cdot dt \right\} \left\{ t = t_{1/2} \right\} \left\{ \ln 2 = kt_{1/2} \right\} \left\{ t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_{298}} = \frac{\ln 2}{3,14 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}} = 22,07 \text{ s} \right.$$

$$\left\{ -\ln \frac{[N_2O_5]}{[N_2O_5]_0} = kt \right\} \left\{ [N_2O_5] = \frac{1}{2} [N_2O_5]_0 \right\} \left\{ t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \right\} \left\{ t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_{328}} = \frac{\ln 2}{6,68 \cdot 10^{-1} \text{ s}^{-1}} = 1,04 \text{ s} \right.$$

$$-\ln \frac{[\text{N}_2\text{O}_5]}{[\text{N}_2\text{O}_5]_0} = kt \quad \left\{ \begin{array}{l} t = \frac{-\ln \frac{[\text{N}_2\text{O}_5]}{[\text{N}_2\text{O}_5]_0}}{k_{298}} = \frac{-\ln \frac{1,0 \cdot 10^{-6} \frac{\text{g}}{\text{L}}}{3,6 \cdot 10^{-6} \frac{\text{g}}{\text{L}}}}{3,14 \cdot 10^{-2} \text{ s}} = 40,8 \text{ s} \end{array} \right.$$

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad \left\{ \begin{array}{l} k_1 = Ae^{-\frac{E_a}{RT_1}} \\ k_2 = Ae^{-\frac{E_a}{RT_2}} \end{array} \right. \quad \frac{k_2}{k_1} = \frac{Ae^{-\frac{E_a}{RT_2}}}{Ae^{-\frac{E_a}{RT_1}}} = e^{-\frac{E_a}{RT_2} + \frac{E_a}{RT_1}}$$

$$\ln \left(\frac{k_2}{k_1} \right) = -\frac{E_a}{RT_2} + \frac{E_a}{RT_1} = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$E_a = \frac{-R \ln \frac{k_2}{k_1}}{\left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right]} = \frac{-8,314 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kJ}}{\text{molK}} \ln \frac{6,68 \cdot 10^{-1} \text{ s}^{-1}}{3,14 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}}}{\left[\frac{1}{328 \text{ K}} - \frac{1}{298 \text{ K}} \right]} = 82,821 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$A = \frac{k_1}{e^{-\frac{E_a}{RT_1}}} = \frac{3,14 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}}{3,03 \cdot 10^{-15}} = 1,03 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$$

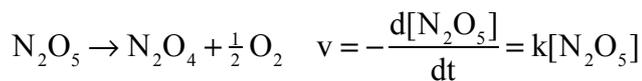
8) Una gran mayoría de reacciones químicas doblan la velocidad de reacción al aumentar la temperatura 10°C. Con esos datos calcula la energía de activación de una reacción que dobla su velocidad de reacción al pasar de una temperatura de 300 K a 310 K. [53,60 kJ/mol].

Respuesta:

$$E_a = \frac{-R \ln \frac{k_2}{k_1}}{\left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right]} = \frac{-8,314 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kJ}}{\text{molK}} \ln \frac{2k_1}{k_1}}{\left[\frac{1}{310 \text{ K}} - \frac{1}{300 \text{ K}} \right]} = 53,60 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

9) En la reacción: $\text{N}_2\text{O}_5 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4 + \frac{1}{2} \text{O}_2$; el N_2O_5 se descompone mediante una reacción de primer orden. A la temperatura de 298 K el valor de la constante de velocidad es $k = 3,14 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ y la energía de activación de la reacción $E_a = 82,8 \text{ kJ/mol}$. Si, a la misma temperatura, le añadimos un catalizador que baja la energía de activación hasta el valor de 62,1 kJ/mol, calcule: a) el nuevo valor de la constante de velocidad a la misma temperatura; b) el aumento de la velocidad de la reacción con catalizador, a esa temperatura. Datos: $R = 8,314 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$. [a) 133,5 s^{-1} ; b) 4.251,2]

Respuesta:



$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad \left\{ \begin{array}{l} k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \\ k' = Ae^{-\frac{E'_a}{RT}} \end{array} \right. \quad \frac{k'}{k} = \frac{Ae^{-\frac{E'_a}{RT}}}{Ae^{-\frac{E_a}{RT}}} = e^{-\frac{E'_a + E_a}{RT}} = e^{-\frac{E'_a + E_a}{RT}}$$

$$\frac{k'}{k} = \exp\left(\frac{-E'_a + E_a}{RT}\right) = \exp\left(\frac{-62,1 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} + 82,8 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}}{8,314 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kJ}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \times 298 \text{ K}}\right) = 4.251,2$$

$$k' = 4.251,2k = 4.251,2 \times 3,14 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1} = 133,5 \text{ s}^{-1}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} v = k[\text{N}_2\text{O}_5] \\ v' = k'[\text{N}_2\text{O}_5] \end{array} \right\} \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{v'}{v} = \frac{k'}{k} = \frac{133,48733 \text{ s}^{-1}}{3,14 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}} = 4.251,2 \\ v' = 4.251,2 \cdot v \end{array} \right.$$

10) Un insecticida se descompone mediante una reacción de primer orden: $A \rightleftharpoons B$ $v = k \cdot [A]$. Sabemos que a la temperatura $T_1 = 279 \text{ K}$ la semivida es $t_{1/2(1)} = 31$ días, y que a una temperatura mayor $T_2 = 295 \text{ K}$ la semivida es $t_{1/2(2)} = 11$ días. Calcule: a) la energía de activación de la reacción; b) el porcentaje de insecticida que quedará sin reaccionar al cabo de 3 días de reacción, tanto a 279 K como a 295 K . Dato: $R = 8,314 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$. [a) $E_a = 44,30 \text{ kJ/mol}$; b) $93,5\%$ y $82,8\%$].

Respuesta:

$$A \rightleftharpoons B \quad v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A] \Rightarrow -\frac{d[A]}{[A]} = k \cdot dt \Rightarrow -\ln \frac{[A]}{[A]_0} = kt \quad \left\{ \begin{array}{l} t = t_{1/2} \\ [A] = \frac{1}{2}[A]_0 \end{array} \right\} \Rightarrow \ln 2 = kt_{1/2} \quad \left\{ \begin{array}{l} k_1 = \frac{\ln 2}{t_{1/2(1)}} = 0,02236 \text{ día}^{-1} \\ k_2 = \frac{\ln 2}{t_{1/2(2)}} = 0,06301 \text{ día}^{-1} \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} k_2 = Ae^{-\frac{E_a}{RT_2}} \\ k_1 = Ae^{-\frac{E_a}{RT_1}} \end{array} \right. \quad \frac{k_2}{k_1} = \frac{e^{-\frac{E_a}{RT_2}}}{e^{-\frac{E_a}{RT_1}}} = e^{-\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)} \Rightarrow \ln \left(\frac{k_2}{k_1} \right) = -\frac{E_a}{R} \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right]$$

$$E_a = \frac{-R \ln \left(\frac{k_2}{k_1} \right)}{\left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right]} = \frac{-R \ln \left(\frac{\frac{\ln 2}{t_{1/2(2)}}}{\frac{\ln 2}{t_{1/2(1)}}} \right)}{\left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right]} = \frac{-R \ln \left(\frac{t_{1/2(1)}}{t_{1/2(2)}} \right)}{\left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right]} = \frac{-8,314 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kJ}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \times \ln \left(\frac{31 \text{ días}}{11 \text{ días}} \right)}{\left[\frac{1}{295 \text{ K}} - \frac{1}{279 \text{ K}} \right]} = 44,31 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$T_1 = 279 \text{ K} \Rightarrow -\ln \frac{[A]}{[A]_0} = k_1 t = 0,02236 \text{ día}^{-1} \times 3 \text{ días} = 0,06708 \Rightarrow \frac{[A]}{[A]_0} = e^{-0,06708} = 0,935 \Rightarrow [A] = 0,935[A]_0$$

$$T_2 = 295 \text{ K} \Rightarrow -\ln \frac{[A]}{[A]_0} = k_2 t = 0,06301 \text{ día}^{-1} \times 3 \text{ días} = 0,18903 \Rightarrow \frac{[A]}{[A]_0} = e^{-0,18903} = 0,828 \Rightarrow [A] = 0,828[A]_0$$

11) Indique, razonadamente, si las afirmaciones siguientes son verdaderas o falsas: a) para una reacción exotérmica, la energía de activación de la reacción directa es menor que la energía de activación de la reacción inversa; b) la velocidad de la reacción no depende de la temperatura; c) la acción de un catalizador no influye en la velocidad de reacción.

12) Para la reacción $A(g) \rightleftharpoons B(g) + C(g)$ el valor de la constante de velocidad a una cierta temperatura es $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{s})$. Determine: a) ¿cuál es el orden de la reacción?; b) ¿cuál es la ecuación de la velocidad?; c) a esa temperatura, ¿cuál será la velocidad de la reacción cuando la concentración de A sea $0,242 \text{ M}$? [a) $n = 2$; b) $v = k \cdot [A]^2$; c) $8,78 \cdot 10^{-5} \text{ mol}/(\text{L}\cdot\text{s})$]

Respuesta:

La velocidad de la reacción en $\text{mol}/(\text{L}\cdot\text{s})$ y la concentración en mol/L , luego sabiendo la unidad de la constante k se determina el orden n de la reacción:

$$v = k \cdot [A]^n \Rightarrow [A]^n = \frac{v}{k} \equiv \frac{\frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{s}}}{\frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{s}}} = \frac{\text{mol}^2}{\text{L}^2} = \left(\frac{\text{mol}}{\text{L}} \right)^2$$

$$v = k \cdot [A]^2$$

$$v = 1,5 \cdot 10^{-3} \frac{\text{L}}{\text{mol} \cdot \text{s}} \times \left(0,242 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \right)^2 = 8,7846 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{s}}$$

13) Se sabe que, en ciertas condiciones, la reacción $\text{N}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}$ es de primer orden respecto al oxígeno y de segundo orden respecto al nitrógeno. En esas condiciones: **a)** Escriba la ecuación de velocidad. **b)** Indique cuál es el orden total de la reacción. **c)** ¿Qué unidades tiene la constante de velocidad?

Cuestiones teóricas de equilibrio químico y cinética química

1.- Para la reacción: $2 \text{NO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \Delta H^\circ = -182 \text{ kJ/mol}$. Indique razonadamente si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas: **a)** La constante de equilibrio aumenta al adicionar NO. **b)** Una disminución de temperatura favorece la obtención de N_2 y O_2 .

2.- Al calentar bicarbonato de sodio, NaHCO_3 , en un recipiente cerrado se establece el siguiente equilibrio: $2 \text{NaHCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$. Indique razonadamente, cómo se afectaría la posición del equilibrio si permaneciendo constante la temperatura: **a)** Se retira CO_2 del sistema. **b)** Se adiciona H_2O al sistema. **c)** Se retira parte de NaHCO_3 del sistema.

3.- La siguiente tabla presenta la variación de la constante de equilibrio con la temperatura para la síntesis del amoníaco según la reacción: $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3(\text{g})$. Indique, razonadamente, si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas: **a)** La reacción directa es endotérmica. **b)** Un aumento de la presión sobre el sistema en equilibrio favorece la obtención de amoníaco.

Temperatura(°C)	25	200	300	400	500
K_c	$6 \cdot 10^5$	0,65	0,011	$6,2 \cdot 10^{-4}$	$7,4 \cdot 10^{-5}$

4.- Dado el equilibrio: $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{C}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \Delta H > 0$. Señale, razonadamente, cuál de las siguientes medidas produce un aumento de la concentración de monóxido de carbono: **a)** Elevar la temperatura. **b)** Retirar vapor de agua de la mezcla en el equilibrio. **c)** Introducir H_2 en la mezcla en equilibrio.

5.- Para una reacción hipotética: $\text{A} + \text{B} \rightleftharpoons \text{C}$, en unas condiciones determinadas, la energía de activación de la reacción directa es 31 kJ/mol, mientras que la energía de activación de la reacción inversa es 42 kJ/mol. **a)** Represente, en un diagrama energético, las energías de activación de la reacción directa e inversa. **b)** La reacción directa, ¿es exotérmica o endotérmica? Razone la respuesta. **c)** Indique cómo influirá en la velocidad de reacción la utilización de un catalizador.

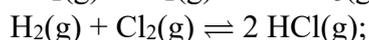
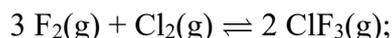
6.- Para el siguiente equilibrio: $\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \Delta H^\circ > 0$. Indique, razonadamente, el sentido en que se desplaza el equilibrio cuando: **a)** Se agrega cloro gaseoso a la mezcla en equilibrio. **b)** Se aumenta la temperatura. **c)** Se aumenta la presión del sistema.

7.- Sea la reacción química: $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3(\text{g}) \Delta H^\circ < 0$. Indique, razonadamente, qué ocurrirá cuando una vez alcanzado el equilibrio: **a)** Se añade N_2 . **b)** Se disminuye la temperatura. **c)** Se aumenta el volumen del reactor, manteniendo constante la temperatura.

8.- Sea el sistema en equilibrio: $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$. Indique, razonadamente, si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas: **a)** La presión total del reactor será igual a la presión parcial del CO_2 . **b)** K_p es igual a la presión parcial del CO_2 . **c)** K_p y K_c son iguales.

9.- En un matraz vacío se introducen igual número de moles de H_2 y N_2 que reaccionan según la ecuación: $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3(\text{g})$. Justifique si, una vez alcanzado el equilibrio, las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas: **a)** Hay doble número de moles de amoníaco de los que había inicialmente de N_2 . **b)** La presión parcial de nitrógeno será mayor que la presión parcial de hidrógeno. **c)** La presión total será igual a la presión de amoníaco elevada al cuadrado.

10.- Dados los equilibrios:



a) Indique cuál de ellos no se afectará por un cambio de volumen, a temperatura constante. **b)** ¿Cómo afectará a cada equilibrio un incremento en el número de moles de cloro?. **c)** ¿Cómo influirá en los equilibrios un aumento de presión en los mismos?. Justifique las respuestas.

11.- Dado el equilibrio: $2 \text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{SO}_3(\text{g}) \Delta H^\circ < 0$. **a)** Explique cómo aumentaría el número de moles de SO_3 , sin adicionar ni eliminar ninguna de las sustancias presentes en el equilibrio. **b)** Escriba la expresión de K_p . **c)** Razone cómo afectaría al equilibrio la presencia de un catalizador.

12.- Considérese el siguiente sistema en equilibrio: $\text{SO}_3(\text{g}) \rightleftharpoons \text{SO}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \Delta H^\circ > 0$. Justifique la veracidad o falsedad de las siguientes afirmaciones: **a)** Al aumentar la concentración de oxígeno, el equilibrio no se desplaza porque no puede variar la constante de equilibrio. **b)** Al aumentar la presión total el equilibrio se desplaza hacia la izquierda. **c)** Al aumentar la temperatura el equilibrio no se modifica.

13.- Se ha comprobado experimentalmente que la reacción $2 \text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C}$ es de primer orden respecto al reactivo A y de primer orden respecto al reactivo B. **a)** Escriba la ecuación de velocidad. **b)** ¿Cuál es el orden total de la reacción?. **c)** ¿Qué factores pueden modificar la velocidad de la reacción?

14.- Para el siguiente sistema en equilibrio: $\text{SnO}_2(\text{s}) + 2 \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{Sn}(\text{s})$ el valor de la constante K_p a 900 K es 1'5 y a 1100 K es 10. Razone si para conseguir una mayor producción de estaño deberá: **a)** Aumentar la temperatura. **b)** Aumentar la presión. **c)** Adicionar un catalizador.

15.- Para el siguiente sistema en equilibrio: $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{HI}(\text{g}) \Delta H^\circ < 0$. **a)** Indique razonadamente cómo afectará al equilibrio un aumento de la temperatura. **b)** Establezca la relación existente entre K_c y K_p para este equilibrio. **c)** Si para la reacción directa el valor de K_c es 0'016 a 800 K, ¿cuál será el valor de K_c para la reacción inversa, a la misma temperatura?

16.- La ecuación de velocidad: $v = k \cdot [\text{A}]^2 \cdot [\text{B}]$, corresponde a la reacción química: $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C}$. **a)** Indique si la constante k es independiente de la temperatura. **b)** Razone si la reacción es de primer orden con respecto de A y de primer orden con respecto de B, pero de segundo orden para el conjunto de la reacción.

17.- Sea el siguiente sistema en equilibrio: $2 \text{NO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \Delta H^\circ = -182 \text{ kJ/mol}$. Justifique la veracidad o falsedad de las siguientes afirmaciones: **a)** La constante de equilibrio, K_c aumenta al añadir NO. **b)** K_c aumenta con la temperatura. **c)** Una disminución de temperatura favorece la formación de $\text{N}_2(\text{g})$ y $\text{O}_2(\text{g})$.

18.- La reacción: $\text{A} + 2 \text{B} \rightarrow 2 \text{C} + \text{D}$ es de primer orden con respecto a cada uno de los reactivos. **a)** Escriba la ecuación de velocidad. **b)** Indique el orden total de reacción. **c)** Indique las unidades de la constante de velocidad.

19.- Considérese el siguiente sistema en equilibrio: $\text{MX}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{MX}_3(\text{g}) + \text{X}_2(\text{g})$. A 200 °C la constante de equilibrio K_c vale 0'022. En un momento dado las concentraciones de las sustancias presentes son: $[\text{MX}_5] = 0'04 \text{ M}$, $[\text{MX}_3] = 0'40 \text{ M}$ y $[\text{X}_2] = 0'20 \text{ M}$. **a)** Razone si, en esas condiciones, el sistema está en equilibrio. En el caso en que no estuviera en equilibrio ¿cómo evolucionaría para alcanzarlo?. **b)** Discuta cómo afectaría un cambio de presión al sistema en equilibrio.

20.- Para el sistema: $\text{SnO}_2(\text{s}) + 2 \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{Sn}(\text{s})$, el valor de la constante K_p es 1'5 a 900 K y 10 a 1.100 K. Razone si para conseguir una mayor producción de estaño deberá: **a)** Aumentar la temperatura. **b)** Aumentar la presión. **c)** Añadir un catalizador.

21.- Indique, razonadamente, si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas: **a)** Para una reacción exotérmica, la energía de activación de la reacción directa es menor que la energía de activación de la reacción inversa. **b)** La velocidad de la reacción no depende de la temperatura. **c)** La acción de un catalizador no influye en la velocidad de reacción.

22.- En un recipiente cerrado se establece el equilibrio: $2 \text{C}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{CO}(\text{g})$ $\Delta H^\circ = -221 \text{ kJ/mol}$. Razone cómo varía la concentración de oxígeno: **a)** Al añadir C(s). **b)** Al aumentar el volumen del recipiente. **c)** Al elevar la temperatura.

23.- Considérese el siguiente sistema en equilibrio: $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{C}(\text{s}) \rightleftharpoons 2 \text{CO}(\text{g})$. **a)** Escriba las expresiones de las constantes K_c y K_p . **b)** Establezca la relación entre ambas constantes de equilibrio.

24.- A una hipotética reacción química, $\text{A} + \text{B} \rightleftharpoons \text{C}$, le corresponde la siguiente ecuación de velocidad: $v = k \cdot [\text{A}] \cdot [\text{B}]$. Indique: **a)** El orden de la reacción respecto de A. **b)** El orden total de la reacción. **c)** Las unidades de la constante de la velocidad.

25.- Al calentar cloruro de amonio en un recipiente cerrado se establece el siguiente equilibrio: $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{HCl}(\text{g}) + \text{NH}_3(\text{g})$. Justifique cómo afectará a la posición del equilibrio: **a)** Una disminución de la presión total. **b)** La extracción de amoniaco del recipiente. **c)** La adición de NH_4Cl sólido.

26.- Escriba las expresiones de las constantes K_c y K_p y establezca la relación entre ambas para los siguientes equilibrios: **a)** $\text{CO}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{COCl}_2(\text{g})$; **b)** $2 \text{HgO}(\text{s}) \rightleftharpoons 2 \text{Hg}(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g})$.

26.- Se dispone de una disolución acuosa saturada de $\text{Fe}(\text{OH})_3$, compuesto poco soluble. **a)** Escriba la expresión del producto de solubilidad para este compuesto. **b)** Deduzca la expresión que permite conocer la solubilidad del hidróxido a partir del producto de solubilidad. **c)** Razone cómo varía la solubilidad del hidróxido al aumentar el pH de la disolución.

28.- Al calentar yodo en una atmósfera de dióxido de carbono, se produce monóxido de carbono y pentóxido de diyodo: $\text{I}_2(\text{g}) + 5 \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 5 \text{CO}(\text{g}) + \text{I}_2\text{O}_5(\text{s})$ $\Delta H^\circ = 1.175 \text{ kJ/mol}$. Justifique el efecto que tendrán los cambios que se proponen: **a)** Disminución del volumen sobre el valor de la constante K_c . **b)** Adición de I_2 sobre la cantidad de CO; **c)** Reducción de la temperatura sobre la cantidad de CO_2 .

29.- Se dispone de una disolución acuosa saturada de Ag_2CrO_4 con una pequeña cantidad de precipitado en el fondo. Razone cómo afecta a la cantidad de precipitado la adición de: **a)** Agua. **b)** Una disolución acuosa de cromato de sodio. **c)** Una disolución acuosa de nitrato de plata.

30.- A 25°C la constante del equilibrio de solubilidad del $\text{Mg}(\text{OH})_2$ sólido es, $K_s = 3'4 \cdot 10^{-11}$. **a)** Establezca la relación que existe entre la constante K_s y la solubilidad (s) del $\text{Mg}(\text{OH})_2$. **b)** Explique, razonadamente, cómo se podría disolver, a 25 °C y mediante procedimientos químicos un precipitado de $\text{Mg}(\text{OH})_2$. **c)** ¿Qué efecto tendría sobre la solubilidad del $\text{Mg}(\text{OH})_2$ a 25 °C la adición de cloruro de magnesio? Razone la respuesta.

- 31.-** En una reacción endotérmica: **a)** Dibuja el diagrama entálpico de la reacción. **b)** ¿Cuál es mayor, la energía de activación directa o la inversa?. **c)** ¿Cómo afectará al diagrama anterior la adición de un catalizador?
- 32.-** Para la siguiente reacción en equilibrio: $2 \text{BaO}_2(\text{s}) \rightleftharpoons 2 \text{BaO}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \Delta H^\circ > 0$. **a)** Escriba la expresión de las constantes de equilibrio K_c y K_p . **b)** Justifique en qué sentido se desplazará el equilibrio si se eleva la temperatura. **c)** Justifique cómo evoluciona el equilibrio si se eleva la presión a temperatura constante.
- 33.-** Justifique la veracidad o falsedad de las siguientes afirmaciones: **a)** Como el producto de solubilidad del cloruro de plata es $2,8 \cdot 10^{-10}$, la solubilidad en agua de esta sal es $3 \cdot 10^{-3}$ M. **b)** En toda disolución saturada de hidróxido de magnesio se cumple: $K_s = [\text{OH}^-][\text{Mg}^{2+}]^2$. **c)** Todos los hidróxidos poco solubles se hacen aún más insolubles en medio básico.
- 34.-** Para la reacción $\text{A}(\text{g}) \rightarrow \text{B}(\text{g}) + \text{C}(\text{g})$ el valor de la constante de velocidad a una cierta temperatura es $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. **a)** ¿Cuál es el orden de la reacción?. **b)** ¿Cuál es la ecuación de velocidad?. **c)** A esa misma temperatura, ¿cuál será la velocidad de la reacción cuando la concentración de A sea 0,242 M?
- 35.-** A 298 K se establece el equilibrio químico: $2 \text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2(\text{g}) \Delta H^\circ < 0$. Razone la veracidad o falsedad de las siguientes afirmaciones: **a)** La relación entre K_c y K_p es $K_p = K_c \cdot R \cdot T$. **b)** Si se aumenta la temperatura K_c aumenta. **c)** El equilibrio se puede desplazar en el sentido de los productos con la adición de un catalizador adecuado.
- 36.-** Escriba la ecuación que relaciona la solubilidad (s) del Ag_2S con el producto de solubilidad (K_s) en los siguientes casos: **a)** En agua pura. **b)** En una disolución acuosa de AgNO_3 0,2 M totalmente dissociado. **c)** En una disolución acuosa 0,03 M de BaS totalmente dissociado.
- 37.-** Dada la reacción: $4 \text{NH}_3(\text{g}) + 3 \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{N}_2(\text{g}) + 6 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \Delta H^\circ = -80,4 \text{ kJ/mol}$. Razone: **a)** Cómo tendría que modificarse la temperatura para aumentar la proporción de nitrógeno molecular en la mezcla. **b)** Cómo influiría en el equilibrio la inyección de oxígeno molecular en el reactor en el que se encuentra la mezcla. **c)** Cómo tendría que modificarse la presión para aumentar la cantidad de NH_3 en la mezcla.
- 38.-** **a)** Escriba la ecuación de equilibrio de solubilidad en agua del $\text{Al}(\text{OH})_3$. **b)** Escriba la relación entre solubilidad y K_s para el $\text{Al}(\text{OH})_3$. **c)** Razone cómo afecta a la solubilidad del $\text{Al}(\text{OH})_3$ un aumento del pH.
- 39.-** En el equilibrio: $\text{C}(\text{s}) + 2 \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_4(\text{g}) \Delta H^\circ = -75 \text{ kJ/mol}$. Prediga, razonadamente, cómo se modificará el equilibrio cuando se realicen los siguientes cambios: **a)** Una disminución de la temperatura. **b)** La adición de $\text{C}(\text{s})$. **c)** Una disminución de la presión de H_2 , manteniendo la temperatura constante.
- 40.-** Razone si son verdaderas o falsas las siguientes afirmaciones: **a)** El producto de solubilidad de FeCO_3 disminuye si se añade Na_2CO_3 a una disolución acuosa de la sal. **b)** La solubilidad del FeCO_3 en agua pura ($K_s = 3,2 \cdot 10^{-11}$) es aproximadamente la misma que la del CaF_2 ($K_s = 5,3 \cdot 10^{-9}$). **c)** La solubilidad del FeCO_3 aumenta si se añade Na_2CO_3 a una disolución acuosa de la sal.
- 41.-** La ecuación de velocidad de cierta reacción es $v = k \cdot [\text{A}]^2 \cdot [\text{B}]$. Razone si las siguientes proposiciones son verdaderas o falsas: **a)** La unidad de la constante de velocidad es $\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}$. **b)** Si se duplican las concentraciones de A y B, en igualdad de condiciones, la velocidad de reacción será ocho veces mayor. **c)** Si se disminuye el volumen a la mitad, la velocidad de reacción será ocho veces mayor.