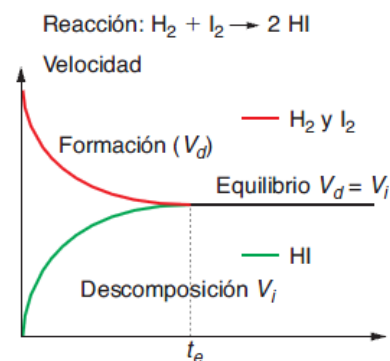


1 Introducción

El **equilibrio químico** es un estado de un sistema reaccionante en el que no se observan cambios a medida que transcurre el tiempo, a pesar de que siguen reaccionando entre sí las sustancias presentes.

La mayoría de las reacciones químicas (al menos en las que transcurren en un **recipiente cerrado**, si involucran a gases, o en disolución, de tal forma que los productos no escapen y estén en contacto con los reactivos) son **reversibles**¹, es decir, pueden ocurrir en ambos sentidos, de reactivos a productos y viceversa. Al inicio de un proceso reversible, la reacción lleva a la formación de productos. Tan pronto como se forman algunas moléculas de producto, comienza el proceso inverso: estas moléculas reaccionan y forman moléculas de reactivo. El equilibrio químico se alcanza cuando las velocidades de las reacciones en un sentido y en otro se igualan, y las **concentraciones de los reactivos y productos permanecen constantes**. El equilibrio, a pesar de esta invariancia, es un proceso **dinámico**, ya que continuamente se producen, a igual velocidad, las dos reacciones, la directa y la inversa.



Si lo miramos desde el punto de vista cinético, cuando ambas velocidades se igualan, se considera que el sistema está en equilibrio. Desde el punto de vista termodinámico, recordaremos aquí que se alcanza el equilibrio cuando $\Delta G = 0$.

El equilibrio entre dos fases de la misma sustancia se denomina **equilibrio físico** porque los cambios que suceden son procesos físicos. La evaporación de agua en un recipiente cerrado a una temperatura determinada es un ejemplo de equilibrio físico. En este caso, el número de moléculas de H_2O que dejan la fase líquida y las que vuelven a ella es el mismo:



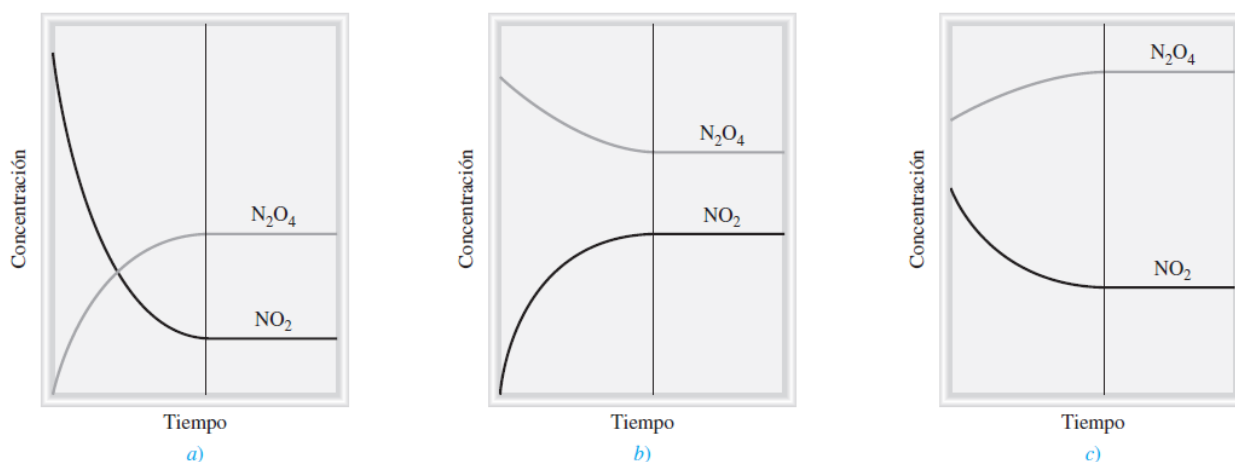
La existencia de esa fase gaseosa se puede medir cuantitativamente mediante la llamada **presión de vapor**.

Un **equilibrio químico** muy estudiado es el avance de esta reacción



ya que el N_2O_4 es un gas incoloro, en tanto que el NO_2 tiene un color marrón oscuro que a veces es visible en el aire contaminado. Si inyectamos N_2O_4 en un matraz al vacío el color marrón que aparece de inmediato indica que se han formado moléculas de NO_2 . El color se vuelve más intenso a medida que se disocia más N_2O_4 hasta que se logra el equilibrio. Más allá de este punto no hay cambios evidentes de color porque las concentraciones de N_2O_4 y NO_2 permanecen constantes. También es posible alcanzar un estado de equilibrio partiendo de NO_2 puro. En la medida que algunas moléculas de NO_2 se combinan para formar N_2O_4 , el color se desvanece. Otra forma de crear un estado de equilibrio es comenzar con una mezcla de NO_2 y N_2O_4 y seguir el curso de la reacción hasta que el color ya no cambie.

¹ El equilibrio sólo se produce en reacciones reversibles, es decir, que pueden ocurrir en ambos sentidos (se indican con el símbolo \leftrightarrow). Existen muchas que, o bien por el tipo de reacción (combustión, por ejemplo), o porque los productos se escapan del matraz de reacción, no son reversibles.



Cuando se alcanza el equilibrio, pueden predominar los productos (se dice que el equilibrio **está desplazado hacia la derecha**, en cuyo caso habrá mayores concentraciones de [C] y [D] que de [A] y [B]) o los reactivos (si hay más cantidad de reactivos [A] y [B] que de productos [C] y [D], diciéndose entonces que el equilibrio se encuentra **desplazado hacia la izquierda**). En el caso del equilibrio anterior vemos que siempre se encuentra desplazado hacia la izquierda, predominando el N_2O_4 frente al NO_2 .

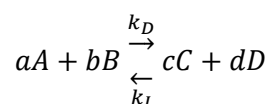
2 Constante de equilibrio

En el caso anterior, la reacción $N_2O_4(g) \leftrightarrow 2NO_2(g)$, aquí tenemos una tabla (Chang, Raymond. *Química*)

Concentraciones iniciales (M)		Concentraciones en el equilibrio (M)		Relación entre las concentraciones en equilibrio	
$[NO_2]$	$[N_2O_4]$	$[NO_2]$	$[N_2O_4]$	$\frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]}$	$\frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]}$
0,000	0,670	0,0547	0,643	0,0851	$4,65 \cdot 10^{-3}$
0,0500	0,446	0,0457	0,448	0,102	$4,66 \cdot 10^{-3}$
0,0300	0,500	0,0475	0,491	0,0967	$4,60 \cdot 10^{-3}$
0,0400	0,600	0,0523	0,594	0,0880	$4,60 \cdot 10^{-3}$
0,200	0,000	0,0204	0,0898	0,227	$4,63 \cdot 10^{-3}$

Vemos que el cociente entre la concentración de las especies, elevado a sus respectivos coeficientes estequiométricos, tiene un valor constante en el equilibrio, independientemente de las condiciones iniciales.

En general, si tenemos un equilibrio de la forma:



La velocidad de la reacción directa o hacia la derecha, si es un proceso elemental, será:

$$v_D = k_D[A]^a[B]^b$$

mientras que para la reacción inversa vale:

$$v_I = k_I[C]^c[D]^d$$

Obsérvese que la velocidad de la reacción inversa es proporcional a la concentración de sus "reactivos", que son los productos de la reacción.

En el equilibrio, ambas velocidades serán iguales, cumpliéndose:

$$v_D = k_D[A][B] = v_I = k_I[C][D]$$

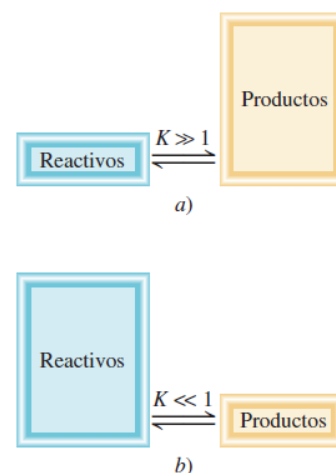
$$K_C = \frac{k_D}{k_I} = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}$$

Esta constante, ² K_C , es la que se denomina **constante de equilibrio**. K_C es siempre constante, independientemente de las concentraciones de las sustancias reaccionantes en el equilibrio. Siempre es igual a k_D/k_I , el cociente de dos cantidades que en sí mismas son constantes a una temperatura dada. Como las constantes de velocidad dependen de la temperatura **se deduce que la constante de equilibrio debe variar también con la temperatura**.

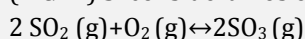
La ecuación anterior es la expresión matemática de la **ley de acción de masas**, propuesta por los químicos noruegos Cato **Guldberg** y Peter **Waage** (a veces se la denomina ley de Guldberg y Waage) en 1864. Esta ley establece que: **"para una reacción reversible en equilibrio y a una temperatura constante, la relación entre las concentraciones de reactivos y productos en el equilibrio elevadas a sus respectivos coeficientes estequiométricos tiene un valor constante K_C (la constante de equilibrio)"**.

El valor de K_C nos informa sobre la proporción entre reactivos y productos en el equilibrio químico, así:

- Cuando $K_C > 1$, en el equilibrio resultante la mayoría de los reactivos se han convertido en productos.
- Cuando $K_C \rightarrow \infty$, en el equilibrio prácticamente solo existen los productos.
- Cuando $K_C < 1$, indica que, cuando se establece el equilibrio, la mayoría de los reactivos quedan sin reaccionar, formándose solo pequeñas cantidades de productos.

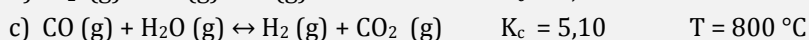
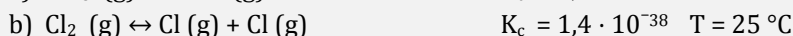
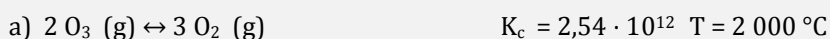


1.- (MGE1) Si consideramos el equilibrio:



0,34 M 0,17 M 0,06 M (en el equilibrio). Halla K_C

2.- (MGA1) Evalúa el rendimiento de los siguientes equilibrios (hacia donde se encontrarán desplazados) escribiendo las constantes:



2.1 Predicción del sentido de una reacción. Cociente de reacción

Se define el **cociente de reacción, Q**, de una reacción del tipo: $a \text{A} + b \text{B} \leftrightarrow c \text{C} + d \text{D}$, como

$$Q = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}$$

² Aunque hemos hecho un acercamiento cinético al problema suponiendo que las reacciones eran elementales, se obtiene el mismo resultado con argumentos termodinámicos, sea o no elemental la reacción.

siendo [] las concentraciones de las sustancias que participan en la reacción en un instante dado. Si el sistema está en equilibrio $Q=K_c$. Sin embargo, si el sistema no ha alcanzado aún el equilibrio el valor de Q nos permite ver hacia donde evolucionará el sistema.

Podemos comparar **Q con la K_c** para una reacción en las condiciones de presión y temperatura a que tenga lugar, con el fin de prever si la reacción se **desplazara hacia la derecha** (aumentando la concentración de reactivos) o **hacia la izquierda**.

- Así, por ejemplo, si en un momento determinado $Q < K_c$, eso significa que las concentraciones del denominador (reactivos) son mayores de las del equilibrio o las del numerador (productos) menor que las del equilibrio. Sea como fuere, como el sistema tiende por naturaleza al equilibrio, la reacción hacia la derecha se producirá en mayor medida que la que va hacia la izquierda.
- Al contrario, cuando $Q > K_c$, habrá mayor concentración de producto que la del equilibrio o menor concentración de reactivo que la del equilibrio, por lo que la reacción predominante será la inversa, es decir, de derecha a izquierda, hasta alcanzar el equilibrio.

Conocido el valor de K_c , podemos conocer el estado de la reacción calculando, si es posible, el valor de Q . De esta forma se puede determinar si el proceso ha alcanzado o no el equilibrio.



3.- (MGE3) Al comienzo de una reacción en un reactor de 3,5 L a una temperatura de 200 °C existen 0,249 moles de N_2 , $3,21 \cdot 10^{-2}$ moles de H_2 y $6,42 \cdot 10^{-4}$ moles de NH_3 . Si el valor de la constante de equilibrio para el proceso de formación del amoníaco vale a esa temperatura $K_c = 0,65$, indica si el sistema se encuentra en equilibrio y, en caso contrario, ¿qué es lo que debería ocurrir para que el sistema alcance el equilibrio?

2.2 La constante de equilibrio en función de la presión

Sea el equilibrio: $aA + bB \leftrightarrow cC + dD$, donde todas las especies son gaseosas. Para ese equilibrio K_c valdrá:

$$K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

Según la ecuación general de los gases perfectos, la presión parcial de un gas (la que ejercería si estuviese sólo en el recipiente) en la mezcla vale:

$$p_i = \frac{n_i}{V} RT = c_i RT$$

Siendo c_i la concentración del gas i , representada hasta ahora por $[i]$. Podemos definir una nueva constante de equilibrio basada en las presiones parciales. La llamaremos K_p .

$$K_p = \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b}$$

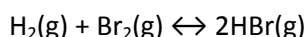
La relación entre K_p y K_c se halla fácilmente, usando la ecuación anterior de las presiones parciales:

$$K_p = \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b} = \frac{c_C^c c_D^d}{c_A^a c_B^b} (RT)^{c+d-a-b} = K_c RT^{\Delta n}$$

Donde Δn = moles de productos gaseosos - moles de reactivos gaseosos.

En general, K_p y K_c serán distintas (aunque para resolver los problemas de equilibrio podemos usar cualquiera de las 2, la que más nos convenga, según los datos disponibles, presiones o concentraciones),

salvo cuando $\Delta n=0$, como en la mezcla en equilibrio de hidrógeno molecular, bromo molecular y bromuro de hidrógeno:



En este caso, la ecuación anterior se escribe como $K_p = K_c(0.082 \cdot T)^0 = K_c$

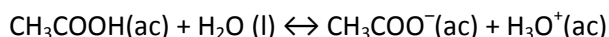


- 4.- (MGE6) Escribe la K_p para el equilibrio siguiente:
 $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \leftrightarrow 2\text{NH}_3(\text{g})$
- 5.- (MGE4) Para la reacción: $\text{A} + \text{B} \leftrightarrow \text{C} + \text{D}$, el valor de la constante de equilibrio a una determinada temperatura es $K_c = 50$. Si inicialmente se ponen 0,4 moles de A y 0,4 moles de B en un recipiente de 2,0 litros, ¿cuál será la concentración de todas las especies cuando se alcance el equilibrio a esa misma temperatura?
S: $[\text{A}] = [\text{B}] = 0,025 \text{ M}$; $[\text{C}] = [\text{D}] = 0,175 \text{ M}$. Desplazado hacia la derecha ($K_c \gg 1$)
- 6.- (MGE8) La constante de equilibrio a una temperatura de 800 °C para la reacción:
 $\text{CH}_4(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \leftrightarrow \text{CO}(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g})$ vale, $K_c = 18$. Calcula:
 a) El valor de K_p para la misma reacción.
 b) Si las presiones parciales del metano y del vapor de agua valen 15 atmósferas al comienzo del proceso, ¿cuáles serán las presiones parciales de todas las especies cuando se alcance el equilibrio?
S: $K_p = 1,4 \cdot 10^5$; $p(\text{CH}_4) = p(\text{H}_2\text{O}) = 2 \text{ atm}$; $p(\text{CO}) = 13 \text{ atm}$; $p(\text{H}_2) = 39 \text{ atm}$
- 7.- (MGA5) Calcula el valor de K_p suponiendo que a 250 °C el valor de K_c para la reacción de descomposición del tetraóxido de dinitrógeno $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \leftrightarrow 2\text{NO}_2(\text{g})$ vale 6.
S: $2,6 \cdot 10^2$
- 8.- (MGA6) En un reactor de 2,5 litros se introducen 72 gramos de SO_3 . Cuando se alcanza el equilibrio: $\text{SO}_3(\text{g}) \leftrightarrow \text{SO}_2(\text{g}) + 1/2 \text{O}_2(\text{g})$, y a 200 °C, se observa que la presión total del recipiente es de 18 atmósferas. Calcula K_c y K_p para el equilibrio anterior a 200 °C.
S: 2,7 y 0,43

2.3 Equilibrios homogéneos

El término equilibrio homogéneo se aplica a las reacciones en las que todas las especies reactivas se encuentran en la misma fase. La disociación del N_2O_4 o todas las reacciones de los ejercicios anteriores son un ejemplo de equilibrio homogéneo en fase gaseosa. Podemos usar para estudiarlos K_c o K_p , como hemos visto anteriormente.

La ionización del ácido acético (CH_3COOH) en agua es otro ejemplo de un equilibrio homogéneo:



La constante de equilibrio es

$$K_c' = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{H}_2\text{O}]}$$

(le llamamos "prima" para distinguirla de la siguiente, que será la que realmente usemos). En 1 L, o 1 000 g de agua, existen 1 000 g/(18.02 g/mol), o 55.5 moles de agua. En consecuencia, la "concentración" de agua, o $[\text{H}_2\text{O}]$, es de 55.5 mol/L, o 55.5 M. Ésta es una cantidad grande en comparación con la concentración de otras especies presentes en disolución (por lo general 1 M o menores), y suponemos que no cambia en forma apreciable durante el transcurso de una reacción. Así, la magnitud $[\text{H}_2\text{O}]$ la consideramos como una constante y la constante de equilibrio se reduce a

$$K_c = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

$K_c = K'_c [\text{H}_2\text{O}]$. Las disoluciones diluidas de ácidos se tratarán en el tema correspondiente.

2.4 Equilibrios heterogéneos

Se produce cuando tenemos una reacción reversible en la que intervienen reactivos y productos en distintas fases conduce. Entonces hablamos de un equilibrio heterogéneo. Por ejemplo, cuando el carbonato de calcio se calienta en un recipiente cerrado, se establece el siguiente equilibrio:



Los dos sólidos y el gas constituyen tres fases distintas. La constante de equilibrio se puede expresar como

$$K'_c = \frac{[\text{CaO}][\text{CO}_2]}{[\text{CaCO}_3]}$$

(De nuevo, la prima para K_c sirve para distinguirla de la forma final de la constante de equilibrio que se obtiene más adelante). Sin embargo, la "concentración" de un sólido o líquido puro, al igual que su densidad, es una propiedad intensiva y no depende de la cantidad de sustancia presente. Por ejemplo, la "concentración molar" del cobre (densidad = 8.96 g/cm³) a 20°C es la misma, ya sea para 1 gramo o 1 tonelada del metal:

$$[\text{Cu}] = \frac{8,96 \text{ g}}{1 \text{ cm}^3} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{63,55 \text{ g}} \cdot \frac{1000 \text{ cm}^3}{1 \text{ L}} = 141 \frac{\text{mol}}{\text{L}} = 141 \text{ M}$$

(Antes hallábamos los 55,55 M del agua pura). Por esta razón, los términos $[\text{CaCO}_3]$ y $[\text{CaO}]$ son en sí mismos constantes y se pueden combinar con la constante de equilibrio. En esta forma, la ecuación se simplifica así

$$K_c = [\text{CO}_2]$$

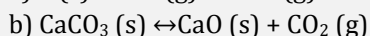
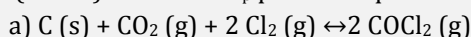
donde K_c , la "nueva" constante de equilibrio, queda expresada en términos de una sola concentración, la de CO_2 . Observar que el valor de K_c no depende de la cantidad de CaCO_3 y CaO presentes, siempre y cuando algo de cada uno de éstos se encuentre en el equilibrio (recipiente cerrado).

En general, en un equilibrio heterogéneo, **si un reactivo o producto es líquido o sólido puro**, lo podemos omitir en la expresión de la constante de equilibrio (ojo: si todos son líquidos, por ejemplo, ya no es heterogéneo).

En este último caso en la K_p solo intervienen las especies en **estado gaseoso** y $K_p = p(\text{CO}_2)$ y la relación K_c y K_p será $K_c = K_p(\text{RT})^{-1}$ ($\Delta n = \text{variación en el nº de moles gaseosos} = 1$)

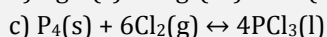
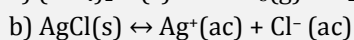
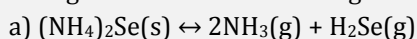


9.- (MGE7) Escribe la K_p para los equilibrios siguientes:



$$S: K_p = p(\text{COCl}_2)^2 / p(\text{CO}_2) \cdot p(\text{Cl}_2)^2; K_p = p(\text{CO}_2)$$

10.- (CHE14.5) Escriba las expresiones de las constantes de equilibrio K_c y K_p que correspondan a cada uno de los siguientes sistemas heterogéneos:



$$S: K_c = [\text{NH}_3]^2 [\text{H}_2\text{Se}]; K_p = p^2(\text{NH}_3) p(\text{H}_2\text{Se}); K_c = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]; \text{no hay } K_p; K_c = 1/[\text{Cl}_2]^6; K_p = 1/p(\text{Cl}_2)^6$$

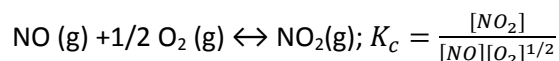
11.- (CHE14.6) En el siguiente equilibrio heterogéneo: $\text{CaCO}_3(\text{s}) \leftrightarrow \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$. La presión de CO_2 es de 0.236 atm a 800°C. Calcule: a) K_p y b) K_c para la reacción a esta temperatura.

$$S: K_p = 0,236; K_c = 2,68 \cdot 10^{-3}$$

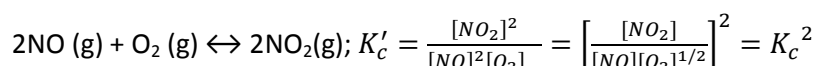
2.5 Aplicaciones de la constante de equilibrio

Acabamos de ver la forma de calcular el valor de K_c a partir de unos datos de concentraciones en equilibrio de las especies que intervienen en la reacción. Una vez conocido ese valor de la constante, el proceso puede invertirse: podemos calcular las concentraciones en equilibrio a partir del valor de la constante de equilibrio. Con frecuencia son conocidas las concentraciones Iniciales, y lo que deseamos saber es la cantidad de cada reactivo y de cada producto cuando se alcance el equilibrio.

Es importante hacer notar que la expresión de la constante de equilibrio, y por tanto su valor, viene determinado por la expresión de la ecuación química que representa a una reacción. Así, si tenemos:



Pero si multiplicamos por 2 a la reacción anterior (por ejemplo, para evitar el $\frac{1}{2}$ del O_2)



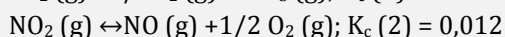
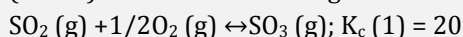
La ecuación de la constante de equilibrio, y por tanto, su valor, queda elevado al cuadrado. Al multiplicar una reacción, se eleva al mismo factor la K_c .

Podemos comprobar fácilmente que:

- Si invertimos la reacción (es decir, colocamos los productos como reactivos y éstos como productos), la K_c de esta reacción será la inversa de la de la reacción original.
- Si una reacción se puede expresar como la suma de dos o más reacciones, la constante de equilibrio para la reacción global estará dada por el producto de las constantes de equilibrio de las reacciones individuales. En el próximo ejercicio puedes comprobar esta propiedad escribiendo la expresión de las 3 constante de equilibrio, viendo que la K_c pedida es la de la reacción suma de las otras 2 y que al multiplicando $K_c(1)$ por $K_c(2)$ se obtiene justo la expresión de K_c pedida.



12.- (MGE5) Consideremos las siguientes reacciones efectuadas a 800 °C:



Halla la K_c de $\text{SO}_2 \text{ (g)} + \text{NO}_2 \text{ (g)} \leftrightarrow \text{SO}_3 \text{ (g)} + \text{NO (g)}$

$$S: K_c = K_c(1) \cdot K_c(2)$$

2.6 Características del equilibrio

De lo anteriormente visto se puede deducir:

1. El estado de equilibrio se caracteriza porque sus propiedades **macroscópicas** (concentración de reactivos y productos, presión de vapor, etc.) **no varían con el tiempo**.
2. El estado de equilibrio no intercambia materia con el entorno (**sistema cerrado**). Si la descomposición de carbonato cálcico, $\text{CaCO}_3 \text{ (s)} \leftrightarrow \text{CaO (s)} + \text{CO}_2 \text{ (g)}$, la hiciéramos en un recipiente abierto nunca se alcanzaría el equilibrio, pues el $\text{CO}_2 \text{ (g)}$ se escaparía.
3. El equilibrio es un estado **dinámico** en el que se producen continuas transformaciones, en ambos sentidos, a la misma velocidad, y por eso no varían sus propiedades macroscópicas. Así, si en el ejemplo de la descomposición del CaCO_3 , sustituimos una pequeña parte del CO_2 , por otra igual pero marcada con ^{14}C (al ser radiactivo podemos hacer un seguimiento de en qué moléculas se encuentra), al cabo de cierto tiempo observaremos la existencia de $\text{Ca}^{14}\text{CO}_3$.

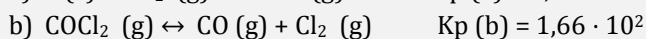
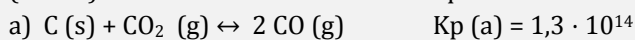
- La **temperatura** es la variable fundamental que controla el equilibrio. Así, por ejemplo, a 450 °C la constante de equilibrio para la formación del HI es 57, sea cual fuere la concentración de las especies reaccionantes, y a 425 °C vale 54,5.
- La K_c corresponde al equilibrio expresado de **una forma determinada**, de manera que si se varía el sentido del mismo, o su **ajuste estequiométrico**, cambia también el valor de la nueva constante, aunque su valor esté relacionado con la anterior.
- Una última nota culta: habrás visto que en el valor de la constante de equilibrio no incluimos unidades. En termodinámica, K se define en términos de **actividades**³ en vez de concentraciones. Para un sistema ideal, la actividad de una sustancia es la proporción de su concentración (o presión parcial) en relación con un valor estándar, el cual es 1 M (o 1 atm). Este procedimiento elimina todas las unidades pero no modifica la magnitud de la concentración o de la presión.



13.- (MGA2) Se coloca una mezcla de 0,500 moles de H_2 y 0,500 moles de I_2 en un recipiente de acero inoxidable de 1,0 litros de capacidad a 430 °C. Calcula las concentraciones de H_2 , I_2 y HI en el equilibrio. La constante de equilibrio para la reacción $H_2 + I_2 \leftrightarrow 2 HI$ es de 54,3 a esa temperatura.

S: 0,786 mol L⁻¹ y 0,107 mol L⁻¹.

14.- (MGA4) Conocidas las constantes de equilibrio a una determinada temperatura, de las reacciones:



Calcula a la misma temperatura la K_p para la reacción: $C(s) + CO_2(g) + 2 Cl_2(g) \leftrightarrow 2 COCl_2(g)$. AYUDA: Escribe la constante de equilibrio de la última reacción y de las otras 2 y encuentra una relación entre ambas.

S: 4,83 10⁹

3 Relación entre las constantes de equilibrio y el grado de disociación

Una de las grandes aplicaciones de la ley del equilibrio químico es, precisamente, el cálculo del rendimiento de una reacción química, es decir, el grado de desplazamiento del equilibrio hacia los productos.

Se puede asegurar que un alto valor de K_c implica un elevado desplazamiento del equilibrio hacia los productos y, por contra, un bajo valor de K_c implicaría que la evolución del equilibrio químico ha sido desfavorable para los productos. Por ello, es importante definir el grado de disociación, en tanto por uno o en tanto por ciento de la siguiente forma:

El grado de disociación en tanto por uno de un proceso químico es el cociente entre el número de moles disociados dividido entre el número total de moles iniciales.

$$\alpha = \frac{x}{c_0} = \frac{n^\circ \text{ de moles que se han disociado}}{n^\circ \text{ de moles iniciales}}$$

Multiplicando el cociente anterior por cien, obtendríamos el grado de disociación, α , expresado en porcentaje, lo cual daría una idea de la evolución del equilibrio.

	A	\leftrightarrow	2B	A	\leftrightarrow	B	+	C	2A	\leftrightarrow	B	+	C
Ejemplo	$N_2O_4(g)$	\leftrightarrow	$2NO_2(g)$	$PCl_5(g)$	\leftrightarrow	$PCl_3(g)$	+	$Cl_2(g)$	$2HI(g)$	\leftrightarrow	$H_2(g)$	+	$I_2(g)$
I=Inicial	c_0		-	c_0		-		-	c_0		-		-
G=Gastado	x		-	x		-		-	x		-		-
F=Formado	-		2x	-		x		x	-		x/2		x/2
Equilibrio=I+F-G	c_0-x		2x	c_0-x		x		x	c_0-x		x/2		x/2
	$c_0(1-\alpha)$		$2c_0\alpha$	$c_0(1-\alpha)$		$c_0\alpha$		$c_0\alpha$	$c_0(1-\alpha)$		$c_0\alpha/2$		$c_0\alpha/2$

³ http://es.wikipedia.org/wiki/Constante_de_equilibrio y http://es.wikipedia.org/wiki/Actividad_qu%C3%ADmica

En algunos textos se habla también del caso $2A + B \leftrightarrow 2C$, pero estrictamente hablando no se puede considerar una disociación, ya que no hay un único compuesto en el lado de los reactivos. Si se desea medir el avance de la reacción en este último caso se llama x a lo descompuesto de B ($c_0(1-\alpha)$ en el equilibrio), para evitar las fracciones. Lo descompuesto de A será $2x$ ($c_0(1-2\alpha)$ en el equilibrio) y lo formado de C, $2x$ ($2c_0\alpha$ en el equilibrio).



15.- (MGE9) El equilibrio $\text{PCl}_5(\text{g}) \leftrightarrow \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$, se alcanza calentando 3 gramos de PCl_5 hasta 300°C en un recipiente de 0,5 litros, siendo la presión final de 2 atm. Calcula el grado de disociación del PCl_5 .

S: $\alpha=0,48$

16.- (MGA7) La K_p para la reacción de descomposición del $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ en $\text{NO}_2(\text{g})$ vale 0,32 a 308 K. Calcula la presión a la cual el $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ se halla disociado en un 25 %.

S: $p_0=0,96 \text{ atm}$ y $p_{\text{equilibrio}}=1,2 \text{ atm}$

17.- (MGE10) A 400°C y 1 atm de presión, el amoníaco se encuentra disociado un 40 % en nitrógeno e hidrógeno gaseosos, según la reacción: $2\text{NH}_3(\text{g}) \leftrightarrow 3\text{H}_2(\text{g}) + \text{N}_2(\text{g})$. Calcula:

- La presión parcial de cada uno de los gases en el equilibrio.
- El volumen de la mezcla si se parte de 170 gramos de amoníaco.
- K_p .
- K_c . Dato: $R = 0,082 \text{ atm L/mol K}$

S: $0,43, 0,43$ y $0,14 \text{ atm}$; 777 L ; $K_p=0,061$ y $K_c=2 \cdot 10^{-5}$

18.- (MGA8) El yoduro de hidrógeno se descompone a 400°C de acuerdo con la ecuación: $2\text{HI}(\text{g}) \leftrightarrow \text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g})$, siendo el valor de $K_c = 0,0156$. Una muestra de 0,6 moles de HI se introducen en un matraz de 1 L, y parte del HI se descompone hasta que el sistema alcanza el equilibrio. Calcula:

- La concentración de cada especie en el equilibrio.
- La K_p y la presión total en el equilibrio.

S: $0,058 \text{ mol L}^{-1}$ y $0,484 \text{ mol L}^{-1}$. $K_p=0,0156$; $p=33 \text{ atm}$

4 Relación entre la K_p y la temperatura

En el tema de Termoquímica se vio la variación de la energía libre de Gibbs, G , con la temperatura y la presión:

$$G_p = G^0 + RT \ln p \quad (G^0 \text{ es la energía libre de Gibbs standard, a } p=1 \text{ atm})$$

Teniendo en cuenta que G es una función de estado

$$\Delta G = \Delta G_{\text{productos}} - \Delta G_{\text{reactivos}} = c(G_C^0 + RT \ln p_C) + d(G_D^0 + RT \ln p_D) - a(G_A^0 + RT \ln p_A) - b(G_B^0 + RT \ln p_B)$$

Si agrupamos obtendremos:

$$\Delta G = cG_C^0 + dG_D^0 - aG_A^0 - bG_B^0 + RT(c \cdot \ln p_C + d \cdot \ln p_D - a \cdot \ln p_A - b \cdot \ln p_B) = \Delta G^0 + RT \ln K_p$$

Si estamos en el equilibrio $\Delta G = 0$ y $\Delta G^0 = -RT \ln K_p$

Si tenemos en cuenta la relación entre ΔG^0 y ΔH^0 ($\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$).

$$\Delta H^0 - T\Delta S^0 = -RT \ln K_p; \ln K_p = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} = \frac{1}{R} \left(\Delta S^0 - \frac{\Delta H^0}{T} \right)$$

Podemos calcular el valor de K_p a dos temperaturas distintas y compararlos.

$$a T_1 \ln K_{p1} = \frac{1}{R} \left(\Delta S^0 - \frac{\Delta H^0}{T_1} \right)$$

$$a T_2 \ln K_{p2} = \frac{1}{R} (\Delta S^0 - \frac{\Delta H^0}{T_2})$$

Si restamos las dos ecuaciones anteriores:


$$\ln K_{p1} - \ln K_{p2} = \ln \frac{K_{p1}}{K_{p2}} = \frac{\Delta H^0}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Esta ecuación es conocida como la **ecuación de Van't Hoff** y nos permite conocer la K_p de una reacción a una temperatura si conocemos para esa misma reacción la K_p a otra temperatura, conociendo además la variación de entalpía del proceso ΔH .

Podemos ver las predicciones de esta ecuación en cuanto al aumento o disminución de K_p con la temperatura (y por tanto del desplazamiento del equilibrio) teniendo en cuenta si la reacción es exo- o endotérmica:

- Si la reacción es endotérmica ($\Delta H > 0$) cuando calentamos, $T_2 > T_1$, $1/T_2 < 1/T_1$ y su diferencia será negativa, que multiplicado por una fracción positiva nos dará negativo, es decir, $K_{p1} < K_{p2}$. En resumen, cuando **calentamos en una reacción endotérmica aumenta la constante de equilibrio** y por tanto éste se desplaza hacia la formación de productos (hacia la derecha), hacia el lado donde se absorbe el calor que estamos aportando.
- Si la reacción es exotérmica ($\Delta H < 0$) cuando calentamos, $T_2 > T_1$, $1/T_2 < 1/T_1$ y su diferencia será negativa, que multiplicado por una fracción negativa nos dará positivo, es decir, $K_{p1} > K_{p2}$. En resumen, cuando **calentamos en una reacción exotérmica disminuye la constante de equilibrio** y por tanto éste se desplaza hacia la formación de reactivos (hacia la izquierda), hacia el lado donde se absorbe el calor que estamos aportando (si es exotérmica, en sentido inverso será endotérmica).

Luego estudiaremos una regla muy sencilla para recordar esto, el principio de Le-Chatelier.

-  **19.-** Sabiendo que la K_p a 25 °C para la formación del amoníaco vale $6,8 \cdot 10^5$, calcula el valor de la nueva constante de equilibrio para una temperatura de 450 °C sabiendo que ΔH para ese proceso vale -92 kJ. Dato: $R = 8,31$ J/mol K. *ojo a los kJ y los J.*

S: $2,23 \cdot 10^{-4}$. Ha disminuido enormemente

5 Factores que modifican el equilibrio. Principio de Le Chatelier

Si en una reacción química en equilibrio se modifican la presión, la temperatura o la concentración de uno o varios de los reactivos o productos, la reacción evolucionará en uno u otro sentido hasta alcanzar un nuevo estado de equilibrio. Esto se utiliza habitualmente para aumentar el rendimiento de un proceso químico deseado o, por el contrario, disminuirlo si es una reacción indeseable (que interfiere o lentifica la reacción que nos interesa).

La influencia de los tres factores señalados anteriormente se puede predecir de una manera cualitativa por el Principio de Le Chatelier, enunciado por el químico francés Henri Louis Le Châtelier en 1888, que dice lo siguiente:

Si en un sistema en equilibrio se modifica alguno de los factores que influyen en el mismo (temperatura, presión o concentración), el sistema evoluciona de forma que se desplaza en el sentido que tienda a contrarrestar dicha variación.

Veremos cómo se aplica este principio a una reacción típica de ejemplo, la síntesis del amoníaco (denominada proceso de Haber-Bosch). Esta reacción, de enorme importancia industrial (es la fuente de nitrógeno de la industria), es un claro paradigma del compromiso cinética-equilibrio. La reacción es, como sabemos, $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \leftrightarrow 2 \text{NH}_3(\text{g})$. El nitrógeno se obtiene por destilación fraccionada del aire líquido y el hidrógeno haciendo reaccionar metano (principal componente del gas natural) con vapor de agua, lo que produce CO_2 e Hidrógeno ($\text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 4\text{H}_2(\text{g})$).

5.1 Efecto de la temperatura

Es la única variable que, además de influir en el equilibrio, modifica el valor de su constante. Si una vez alcanzado el equilibrio se aumenta la temperatura, el sistema, siguiendo el Principio de Le Chatelier, se opone a ese aumento de energía calorífica desplazándose en el sentido que absorba calor, es decir, hacia el sentido que marca la reacción endotérmica.

Por ejemplo: $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \leftrightarrow 2 \text{NH}_3(\text{g}) \Delta H = -46 \text{ kJ/mol}$. Si T aumenta la reacción se desplazará en el sentido donde absorbe el aumento de temperatura, el sentido endotérmico, hacia la izquierda. El problema cinético del proceso Haber es que a baja temperatura la reacción es muy lenta. A 25° y presión atmosférica la constante de equilibrio K_p vale $6,8 \cdot 10^5$ y favorece la producción de NH_3 , pero la velocidad de reacción es caso nula. A 450°C K_p vale $7,8 \cdot 10^{-5}$, pero esa temperatura es la empleada para hacerlo ya que la velocidad de reacción (usando como catalizadores⁴ el K_2O , Fe^{3+} y Al_2O_3) es apreciable.

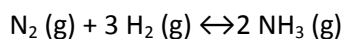
5.2 Efecto de la presión y del volumen

La variación de presión en un equilibrio químico influye solamente cuando en el mismo intervienen especies en estado gaseoso y hay variación en el número de moles ($\Delta n_{\text{gaseosos}} \neq 0$).

Si aumenta p y se produce una disminución del volumen V total de la mezcla, el sistema se desplazará hacia donde exista menor número de moles gaseosos (según la estequiometría de la reacción) ya que, al haber menor nº de moléculas habrá menor nº de moles y menor presión. El sistema absorberá ese aumento de presión. Si disminuye la presión y aumenta el volumen del sistema, el equilibrio se desplazará intentando contrarrestar esa disminución, es decir, hacia el lado donde halla, según la estequiometría de la reacción, mayor nº de moléculas que contrarresten la disminución de p⁵.

Si se trata de un sistema heterogéneo, el efecto de estas magnitudes sobre el desplazamiento del equilibrio solo depende del $\Delta n_{\text{gaseosos}}$ o disueltos que se produzca.

En la reacción de formación del amoníaco, ¿cómo influirá un aumento de presión en el rendimiento de la misma?



⁴ http://es.wikipedia.org/wiki/Proceso_de_Haber

⁵ Si aumentamos la presión parcial de uno de los gases que interviene en la reacción será equivalente a aumentar la concentración de ese componente, como se verá más adelante. Cuando hablamos de "aumento de presión" en realidad nos referimos a "disminución de volumen". Podemos aumentar la presión de un sistema en equilibrio sin cambiar su volumen, mediante la adición de un gas inerte a la mezcla, pero si T=cte y V=cte, no se modificarán las presiones parciales de dichos gases (aumenta la P total del sistema pero disminuyen las fracciones molares) y por lo tanto el cociente de reacción se mantendrá constante. Como consecuencia no se alterará el equilibrio. Ejemplo: Si tenemos un sistema formado por 1 atm de H_2 y 2 atm de O_2 , $p_{\text{total}}=3$, $X(\text{H}_2)=1/3$ y $X(\text{O}_2)=2/3$. Si añado 2 atm de He, la $p_{\text{Total}}=5$ y las $X(\text{H}_2)=1/5$ y $X(\text{O}_2)=2/5$, pero la $p(\text{H}_2)=1 \text{ atm}$ y $p(\text{O}_2)=2 \text{ atm}$.

Según el principio de Le Chatelier, al aumentar la presión total disminuye el volumen, y el equilibrio se desplazara hacia donde el número de moles sea menor. En nuestro caso hacia la derecha, pues en el término de la derecha hay dos moles, frente a los cuatro de la izquierda. También podemos demostrar dicho desplazamiento escribiendo la expresión de K_c :

$$K_c = \frac{[NH_3]^2}{[N_2] [H_2]^3} = \frac{\left(\frac{n_{NH_3}}{V}\right)^2}{\left(\frac{n_{N_2}}{V}\right) \left(\frac{n_{H_2}}{V}\right)^3} = \frac{n_{NH_3}^2}{n_{N_2} n_{H_2}^3} \cdot V^2$$

Como K_c solo depende de la temperatura, es evidente que al aumentar la presión disminuye el volumen y, por tanto, para que K_c permanezca constante debe aumentar en la misma proporción el término $\frac{n_{NH_3}^2}{n_{N_2} n_{H_2}^3}$, lo que se consigue incrementando el número de moles de NH_3 , así disminuye el número de moles de N_2 y de H_2 . En el proceso Haber se emplean presiones de entre 150 y 300 atmósferas.



- 20.- (MGA9) En un recipiente con volumen constante, se establece el equilibrio siguiente: $Sb_2O_5 (g) \leftrightarrow Sb_2O_3 (g) + O_2 (g)$; $\Delta H > 0$. Explica razonadamente dos formas de aumentar la cantidad de Sb_2O_3 y qué le sucede a la constante de equilibrio si se eleva la temperatura.
- 21.- (MGA10) Al calentar el dióxido de nitrógeno se disocia, en fase gaseosa, en monóxido de nitrógeno y oxígeno.
- Formula la reacción que tiene lugar.
 - Escribe la K_p para esta reacción.
 - Explica el efecto que producirá una disminución de la presión total sobre el equilibrio.
 - Explica cómo se verá afectada la constante de equilibrio al disminuir la temperatura sabiendo que la reacción es endotérmica.
- 22.- (MGA11) En el equilibrio: $2 NOBr (g) \leftrightarrow 2 NO (g) + Br_2 (g)$. Razona cómo variará el número de moles de Br_2 en el recipiente si:
- Se añade $NOBr$.
 - Se aumenta el volumen del recipiente.
 - Se añade NO .
 - Se pone un catalizador.

5.3 Efecto de un catalizador

Un catalizador acelera por igual las reacciones directa e inversa, por lo que hace que el equilibrio **se alcance antes**, pero no modifica ni la constante de equilibrio ni la composición del sistema en el equilibrio.

5.4 Efecto de las concentraciones

La variación de la concentración de cualquiera de las especies que intervienen en el equilibrio no afecta en absoluto al valor de la constante de equilibrio; no obstante, el valor de las concentraciones de las restantes especies en el equilibrio sí se modifica. Así, volviendo al equilibrio anterior:

$$K_c = \frac{[NH_3]^2}{[N_2] [H_2]^3}$$

Una disminución del NH_3 , retirándolo a medida que se va obteniendo, hará que el equilibrio se desplace hacia la derecha y se produzca más NH_3 , con el fin de que K_c siga permaneciendo constante. En el proceso Haber se enfrían los gases al final del proceso y el amoníaco se licua, reciclando el resto de gases para producir más amoníaco.



- 23.- (MGE14) En un reactor de 1 L, a temperatura constante, se establece el equilibrio: $\text{NO}_2 + \text{SO}_2 \leftrightarrow \text{NO} + \text{SO}_3$. Siendo las concentraciones molares en el equilibrio: $[\text{NO}_2] = 0,2$; $[\text{SO}_2] = 0,6$; $[\text{NO}] = 4,0$; $[\text{SO}_3] = 1,2$
- Calcula el valor de K_c .
 - ¿Cuál será la nueva concentración de reactivos y productos cuando se restablezca de nuevo el equilibrio, si se añaden 0,4 moles de NO_2 ?
- S: 40 ; $[\text{NO}] = 4,214 \text{ M}$; $[\text{NO}_2] = 0,386 \text{ M}$; $[\text{SO}_3] = 1,414 \text{ M}$; $[\text{SO}_2] = 0,386 \text{ M}$**
- 24.- (MGE15) En el sistema en equilibrio $\text{CO (g)} + \text{Cl}_2 \text{ (g)} \leftrightarrow \text{COCl}_2 \text{ (g)}$, las concentraciones son $[\text{CO}] = 2 \text{ mol/L}$, $[\text{Cl}_2] = 2 \text{ mol/L}$, $[\text{COCl}_2] = 20 \text{ mol/L}$. Calcula la concentración de todos los componentes cuando:
- Se añade 1 mol/L de cloro.
 - Se duplica el volumen respecto del caso inicial.
 - Se duplica la presión respecto del caso inicial.
- S: a) $[\text{CO}] = 1,58 \text{ M}$; $[\text{Cl}_2] = 2,58 \text{ M}$; $[\text{COCl}_2] = 20,42 \text{ M}$; b) $[\text{CO}] = 1,39 \text{ M}$; $[\text{Cl}_2] = 1,39 \text{ M}$ y $[\text{COCl}_2] = 9,61 \text{ M}$; c) $[\text{CO}] = [\text{Cl}_2] = 2,87 \text{ M}$ y $[\text{COCl}_2] = 41,13 \text{ M}$**
- 25.- (MGA12) Dada la siguiente reacción de equilibrio, razona si las afirmaciones son verdaderas o falsas:
- $$2 \text{SO}_2 \text{ (g)} + \text{O}_2 \text{ (g)} \leftrightarrow 2 \text{SO}_3 \text{ (g)}$$
- Un aumento de la presión conduce a una mayor formación de SO_3 .
 - Una vez alcanzado el equilibrio, dejan de reaccionar las moléculas de SO_2 y O_2 .
 - El valor de K_p es superior al de K_c a temperatura ambiente.
 - La expresión de la constante de equilibrio en función de las presiones parciales es: $K_p = \frac{p_{\text{SO}_2}^2 p_{\text{O}_2}}{p_{\text{SO}_3}}$

6 Equilibrios heterogéneos sólido-líquido

A continuación vamos a aplicar las leyes del equilibrio químico a un equilibrio heterogéneo, que es aquel que consta de dos fases: una sólida y otra en disolución acuosa que contiene iones que están presentes en la fase sólida. Una gran parte de los análisis químicos, tanto cualitativos como cuantitativos, se realizan por precipitación de sales poco solubles en un determinado disolvente, normalmente agua.

La clave para una buena separación es el control de las condiciones, de modo que en el equilibrio aparezca la mayor cantidad posible de uno de los compuestos que se quiere separar, bien en la fase sólida o en la fase líquida.

Las **reacciones de precipitación** se definen como aquellas que tienen lugar entre iones en disolución para formar sustancias insolubles.

Aunque se pueden estudiar procesos de disolución de compuestos en diversos disolventes, en nuestro caso trataremos de compuestos iónicos disueltos en agua. En esta parte del tema se estudiarán los principios básicos que siguen los procesos de separación por precipitación.

6.1 Revisión de conceptos

Vamos a hacer una revisión de algunos conceptos que ya se han estudiado en cursos anteriores, pero que conviene tener muy en cuenta en el presente tema.

Disolución, soluto y disolvente

Una disolución es un sistema homogéneo de más de un componente. Los componentes de la disolución que existen en menor proporción se denominan **solutos** y el que interviene en mayor proporción **disolvente**. En las disoluciones en las que está presente el agua se le suele asignar a ella el papel de disolvente.

Disolución saturada, solubilidad

Al ir añadiendo un compuesto iónico a una cierta cantidad de agua se disuelve, pero llega un momento en el que el agua ya no puede seguir disolviendo más cantidad de soluto y todo lo que se agregue de soluto precipita en el fondo del vaso. Se dice que la disolución está **saturada**, pues no admite más cantidad de soluto.

Entre el sólido precipitado en el fondo del vaso y los iones presentes en la disolución se establece un equilibrio disolución-precipitación que, como tal, tiene un carácter dinámico. El estudio de este equilibrio se realizará posteriormente.

COMPUESTO IÓNICO (SÓLIDO) \leftrightarrow IONES(DISOLUCIÓN ACUOSA)

Se entiende por **solubilidad** la concentración de soluto presente en la disolución **saturada**. Es por tanto la máxima cantidad que puede existir de soluto disuelto en un volumen determinado de disolución, a una temperatura dada.

Por ejemplo, el NaCl(sal) en agua, a 0°C, su solubilidad es 37,5 g por cada 100 mL de H₂O

Compuestos iónicos solubles e insolubles:

Todos los compuestos iónicos se disuelven en el agua, pero no existen sustancias iónicas solubles en cualquier proporción, ya que en todos los casos llegará un momento en el que se alcanzará la saturación; tampoco existen sustancias iónicas que con todo rigor sean insolubles en agua, pues algo, aunque sea muy poco, se disolverá. No obstante, teniendo en cuenta lo anterior, se dice (de forma más o menos arbitraria) que son:

- Compuestos iónicos **solubles** aquellos que tienen una solubilidad (s): $s \geq 2 \cdot 10^{-2}$ M (0,02 M)
- Compuestos iónicos **ligeramente solubles** los que tienen una solubilidad: 10^{-5} M \leq s \leq $2 \cdot 10^{-2}$ M
- Compuestos iónicos **insolubles** los que tienen una solubilidad: $s \leq 10^{-5}$ M

6.2 Factores de los que depende la solubilidad de los compuestos iónicos

Como acabamos de decir, existen unas sales que se disuelven más que otras. La solubilidad de un compuesto iónico depende de tres factores:

Temperatura

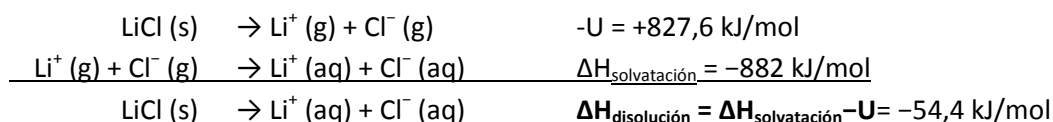
El aumento de temperatura proporciona una energía al cristal que favorece los procesos de vibraciones de sus iones, de manera que las fuerzas interiónicas que mantienen a los átomos unidos están debilitadas, por lo que resulta más sencillo para el disolvente vencerlas.

Factor energético

Los compuestos iónicos se disuelven preferentemente en los disolventes muy polares (agua, amoníaco líquido, ácido sulfúrico), propiedad que en química se recuerda con la frase "semejante disuelve a semejante": sustancia polar o iónica con disolvente polar y sustancia apolar (como las orgánicas, en general) con disolventes apolares (el tetracloruro de carbono, CCl₄, es muy usado). Esto es así porque para disolver un compuesto es necesario que las fuerzas nuevas que aparecen entre él y el líquido disolvente deben ser al menos de la misma magnitud, del mismo tipo, que las que existen entre las partículas del sólido entre sí. La estructura cristalina se desmorona y los iones se rodean de moléculas de disolvente, proceso conocido como **solvatación** (o **hidratación** si el disolvente es agua). En este proceso se desprende cierta cantidad de energía, que se conoce

como **entalpía de solvatación**, ΔH_s , a la vez que se debe suministrar a la red cristalina la energía necesaria para romperla, **la energía de red o reticular**, $-U$, que debe ser suministrada (en su definición era la energía liberada al formarse la red).

El balance de todo este proceso energético es la entalpia de disolución. Se define entalpia o **calor de disolución**, $\Delta H_{\text{disolución}}$, de una sustancia como la energía intercambiada cuando 1 mol de dicha sustancia se disuelve por completo en una cantidad suficiente de disolvente, de forma que por posterior dilución no se produzca ningún intercambio energético. Por ejemplo, para la disolución del LiCl:



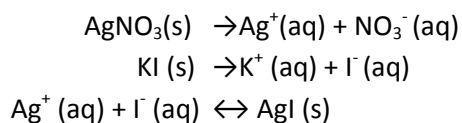
En este caso, el proceso de disolución es exotérmico y por tanto favorable. Pero, **en general**, la U es mayor, en valor absoluto, que la $\Delta H_{\text{solvatación}}$ y el balance es positivo, siendo la disolución un proceso **endotérmico**, absorbiendo calor del medio. Es por ello que cuando aumentamos la temperatura de la disolución el equilibrio se desplaza hacia el lado donde absorbe calor, el proceso de disolución, favoreciendo el aumento de temperatura dicho proceso (lo más habitual). A pesar de ser en general un proceso endotérmico ocurre porque siempre aumenta su entropía.

Factor entrópico

La disolución de una sustancia representa el paso de un sistema ordenado (cristal) a uno desordenado, por lo que el aumento de entropía (estado de desorden) favorece el proceso de disolución. El conjunto de ambos factores, energético y entrópico, determinará la solubilidad mayor o menor de una sal.

6.3 Producto de solubilidad

Cuando mezclamos dos disoluciones en las que existen iones susceptibles de formar una sal insoluble y en concentración suficiente, se observa que la precipitación se produce instantáneamente. Por ejemplo, si mezclamos dos disoluciones compuestas por nitrato de plata [trioxonitrato (V) de plata] y yoduro potásico, observamos un precipitado blanco lechoso de yoduro de plata que se produce al instante.



Este precipitado de yoduro de plata esta en equilibrio con sus iones I^- y Ag^+ , de modo que la concentración de estos en la disolución acuosa dependerá de su solubilidad. Se puede demostrar que la relación entre la solubilidad del sólido y sus iones en la disolución es un equilibrio químico. Así, si introdujéramos en la disolución una pequeña cantidad de yodo radiactivo (I^*), observaríamos como al cabo de un cierto tiempo, el I^* no solamente está en la disolución sino que aparece también en el precipitado.

De esta manera, aplicando la ley del equilibrio químico estudiada anteriormente a este equilibrio, tenemos:

$$\text{AgI}(\text{s}) \leftrightarrow \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{I}^-(\text{aq})$$

$$K_c' = \frac{[\text{Ag}^+(\text{aq})][\text{I}^-(\text{aq})]}{[\text{AgI}(\text{s})]}$$

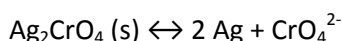
Como la concentración de la sal sin disolver es constante (ya que su concentración será n/V , pero como $n=m/M$ y $m=d \cdot V$, $n=d \cdot V/M$, de donde su concentración será $n/V=dV/MV=d/M$, que será constante para **cada compuesto en el mismo estado**, ya que su densidad no cambia), decimos que: $K_c'[\text{AgI}] = K_s$.

Y, por tanto, la expresión anterior toma la siguiente forma: $K_s = [\text{Ag}^+(\text{aq})][\text{I}^-(\text{aq})]$. A la constante K_s se la denomina **producto de solubilidad** de la sal y a veces lo representaremos por K_{ps} .

Ahora, pueden ocurrir dos circunstancias:


1. $[\text{Ag}^+(\text{aq})][\text{I}^-(\text{aq})] < K_s$. En ese caso no se producirá precipitado y, por tanto, no existirá equilibrio.
2. $[\text{Ag}^+(\text{aq})][\text{I}^-(\text{aq})] > K_s$. En este caso se producirá precipitado de AgI hasta que se igualen ambos términos; entonces se mantendrá el equilibrio entre los iones en disolución acuosa y el precipitado, cumpliéndose la ecuación: $K_s = [\text{Ag}^+][\text{I}^-]$.

Si el sólido que precipita tuviera otra fórmula, el producto de solubilidad K_s se expresaría, siguiendo la LAM del equilibrio, como:



$$K_s = [\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}]$$

Recuerda que las constantes, incluidos los productos de solubilidad, tienen normalmente unidades pero que, al ser distintas de unas reacciones a otras, habitualmente prescindimos de ellas. De todas maneras, en cálculos como el de la solubilidad que veras a continuación, debes saber poner las unidades de la solubilidad, aunque no te den las de los productos de solubilidad. Estas siempre son moles/L, elevado a un número entero.

-  26.- (MGA13) Escribe la expresión del producto de solubilidad, K_s , de las siguientes sales: PbI_2 ; $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$; $\text{Al}(\text{OH})_3$; Ag_2S .

6.4 Relación entre solubilidad y producto de solubilidad

Una sal poco soluble en agua y que está en equilibrio con sus iones en disolución tiene una relación con los mismos que llamaremos solubilidad, siendo la solubilidad la cantidad de la sal precipitada que pasa a la disolución. Si añadimos una cantidad de sal a nuestro disolvente de tal forma que la concentración inicial, c_0 , sea mayor que la solubilidad, parte de la sal, concretamente s , se disolverá, y el resto, $c_0 - s$, quedará sin disolver, en equilibrio. Podemos hacer nuestra característica tabla para estudiar el equilibrio:

[] moles/L (M)	$\text{AgI}(\text{sólido}) \leftrightarrow \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{I}^-(\text{aq})$		
Inicial	c_0	-	-
balance	$-s$	$+s$	$+s$
equilibrio	c_0-s	s	s

siendo s la solubilidad, que se expresa normalmente en g soluto/100 mL de disolución o en moles/L (**solubilidad molar**). Ésta última será la que debemos emplear en la expresión anterior, pues partimos de c_0 en moles/L (M) y no podemos mezclar unidades.

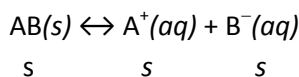
Compuesto	K_s	Compuesto	K_s
AgI	$8,3 \cdot 10^{-17}$	BaSO ₄	$1,1 \cdot 10^{-10}$
AgCl	$1,7 \cdot 10^{-10}$	BaCO ₃	$1,6 \cdot 10^{-9}$
AgBr	$5,2 \cdot 10^{-13}$	BaF ₂	$1,7 \cdot 10^{-6}$
Ag ₂ S	$5,5 \cdot 10^{-51}$	Al(OH) ₃	$2,0 \cdot 10^{-33}$
CaF ₂	$3,4 \cdot 10^{-11}$	Cu(OH) ₂	$1,0 \cdot 10^{-19}$
Ca(OH) ₂	$8,0 \cdot 10^{-6}$	CuS	$4,0 \cdot 10^{-38}$
CaSO ₄	$2,5 \cdot 10^{-5}$	Fe(OH) ₃	$1,1 \cdot 10^{-36}$
Ca ₃ (PO ₄) ₂	$1,3 \cdot 10^{-32}$	FeS	$1,0 \cdot 10^{-19}$
Mg(OH) ₂	$1,2 \cdot 10^{-11}$	Hg ₂ Cl ₂	$2,0 \cdot 10^{-18}$
MgCO ₃	$2,6 \cdot 10^{-5}$	HgS	$2,0 \cdot 10^{-52}$
Zn(OH) ₃	$1,8 \cdot 10^{-14}$	PbSO ₄	$2,0 \cdot 10^{-8}$
ZnS	$4,0 \cdot 10^{-24}$	PbS	$1,0 \cdot 10^{-29}$
ZnCO ₃	$2,0 \cdot 10^{-10}$	PbCl ₂	$1,6 \cdot 10^{-5}$
Ag ₂ CrO ₄	$1,0 \cdot 10^{-12}$	PbBr ₂	$5,0 \cdot 10^{-6}$
BaCrO ₄	$1,9 \cdot 10^{-12}$	Ni(OH) ₂	$1,0 \cdot 10^{-16}$
PbI ₂	$1,0 \cdot 10^{-8}$	-	-

La $K_s = [Ag^+(ac)][I^-(ac)] = s \cdot s = s^2$. Para la sal AgI, la relación entre K_s y s (**molar**) es $K_s = s^2$.

De esta manera podemos estudiar los diferentes casos con que nos vamos a encontrar:

- **Sal de tipo AB (ej: AgI)**

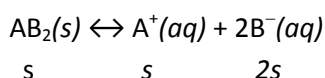
En un electrolito de tipo AB el equilibrio de solubilidad viene determinado por:



La constante de equilibrio tiene la expresión:

$$K_S = [A^+][B^-] = s \cdot s; s = \sqrt{K_S}$$

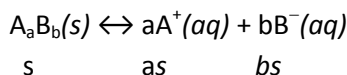
- **Sal de tipo AB₂ (ej: ZnCl₂)**




La constante de equilibrio tiene la expresión:

$$K_S = [A^+][B^-]^2 = s \cdot 4s^2 = 4s^3; s = \sqrt[3]{\frac{K_S}{4}}$$

- **Sal de tipo general A_aB_b (ej: Fe₂O₃)**



$$K_S = [A^+]^a[B^-]^b = (as)^a \cdot (bs)^b = a^a b^b s^{a+b}; s = \sqrt[a+b]{\frac{K_S}{a^a b^b}}$$

 27.- (MGE17) Calcula la solubilidad del cromato de plata Ag₂CrO₄ [tetraoxocromato (VI) de plata], sabiendo que su producto de solubilidad a 25 °C es $K_s = 1 \cdot 10^{-12}$.

$$S: s = 6,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

28.- (MGA14) ¿Cuál será la relación de s con K_s en una sal del tipo A₃B₂, por ejemplo el fosfato de calcio Ca₃(PO₄)₂ [tetraoxofosfato (V) de calcio]?

29.- (MGA15) Escribe la relación que existirá entre la solubilidad y el producto de solubilidad en los siguientes compuestos: hidróxido de aluminio, carbonato de cinc y sulfuro de plata.

30.- (MGE16) El producto de solubilidad del cloruro de plata (AgCl) vale $1,7 \cdot 10^{-10}$ a 25 °C. Calcula si se formará precipitado cuando añadamos, a 1,00 L de disolución 0,01 M de AgNO₃, 100 mL de una disolución 1,00 M de NaCl.

$$S: \text{ como } Q = 8,3 \cdot 10^{-4} > 1,7 \cdot 10^{-10} \text{ precipitará}$$

7 Factores que afectan a la solubilidad de precipitados.

En cualquier proceso analítico el químico necesita disolver precipitados para poder continuar con su análisis químico o provocar que precipite todo el producto para determinar la composición del mismo en la muestra. Ello nos obliga a utilizar convenientemente las leyes que regulan el equilibrio para conseguir los resultados deseados.

Hay varios efectos que nos van a ayudar en este cometido, de los que ahora estudiaremos sólo uno, el efecto de ion común.

La manera más sencilla de entender este efecto es, partiendo de la disolución que usábamos para establecer la relación entre el producto de solubilidad, K_s y la solubilidad molar, s . Si suponemos que cuando añadimos el AgI al agua, ésta ya contiene, como concentración inicial c_0 uno de los iones comunes a nuestra sal (supondremos Ag^+ , por ejemplo, procedente de haber disuelto en esa agua previamente AgNO_3), entonces nuestros cálculos del equilibrio se ven modificados de la siguiente manera:

[] moles/L (M)	AgI (sólido)	\leftrightarrow	Ag^+ (aq)	+	I^- (aq)
Inicial	c_0		$[\text{Ag}^+]_0$		-
gastado	s'		-		-
formado	-		s'		s'
equilibrio	$c_0 - s'$		$[\text{Ag}^+]_0 + s'$		s'


Ahora, el K_s del AgI, que valdrá lo mismo, se expresará como:

$$K_s = ([\text{Ag}^+]_0 + s') \cdot s'$$

Como K_s no cambia, es evidente que la solubilidad ahora, s , debe ser menor que si no hubiera ese ion común. Recordemos que si $[\text{Ag}^+]_0 = 0$ (agua pura, sin ion común), $K_s = s^2$ y ahora hay un término, $[\text{Ag}^+]_0 > 0$, que hace que $s' < s$. La solubilidad disminuye por el hecho de que en la disolución haya un ion común. Este efecto es el que se conoce como **efecto de ion común**.

Podemos llegar a este mismo resultado, pero observándolo de manera distinta. Podemos suponer que tenemos disuelta la máxima cantidad de AgI posible, la solubilidad molar, s , y añadimos una cierta cantidad de AgNO_3 que aumentará la concentración de Ag^+ . Como hemos visto hasta ahora, la solubilidad de AgI disminuirá a un valor $s' < s$. ¿Qué podemos esperar?. Que parte del AgI que se había disuelto previamente precipite ahora, al añadir el ion común. Este efecto es de gran utilidad en análisis químico, y se usa para reducir la solubilidad de muchos precipitados, o para precipitar totalmente un ion usando un exceso de agente precipitante.

Podemos ver también el efecto del ion común como una consecuencia del principio de Le Châtelier. Al añadir más producto, en este caso el ion común, el equilibrio se desplaza hacia los reactivos, hacia la precipitación. También es importante darse cuenta de que, cuando tenemos como ion común el catión plata $[\text{Ag}^+]$, por ejemplo, ya no coinciden $[\text{Ag}^+]$ con la de $[\text{Cl}^-]$ en el equilibrio, sino que $[\text{Ag}^+] > [\text{Cl}^-]$.

 31.- (CHE16.12) Calcule la solubilidad de cloruro de plata (en g/L) en una disolución de nitrato de plata $6.5 \cdot 10^{-3}$ M. DATO: $K_{ps} = 1,7 \cdot 10^{-10}$

S: $s = 2,5 \times 10^{-8}$ M; $s = 3,3 \cdot 10^{-6}$ g/L, en agua pura es $1,9 \cdot 10^{-3}$ g/L

EJERCICIOS DE LA PAU CYL 2007-14

7.1 Cinética:

32. (29-J08) Indique, justificando la respuesta, si las siguientes proposiciones son verdaderas o falsas:
- Cuando se añade un catalizador a una reacción, ésta se hace más exotérmica y su velocidad aumenta. (0,5 puntos)
 - En general, las reacciones químicas aumentan su velocidad cuanto más alta es su temperatura. (0,5 puntos)
 - Las reacciones químicas entre compuestos iónicos en disolución suelen ser más rápidas que en fase sólida. (0,5 puntos)

7.2 Cálculos con las constantes de equilibrio

33. **(102-J11)** En un recipiente de 5 L, se produce la reacción $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \leftrightarrow 2\text{HI}(\text{g})$. A 397 °C se encuentran en equilibrio 0,02 moles de H_2 , 0,02 moles de I_2 y 0,16 moles de HI. Calcule y responda razonadamente:
- Las constantes de equilibrio K_c y K_p . (0,8 puntos)
 - La presión parcial de cada componente en el equilibrio. (0,4 puntos)
 - ¿Cómo evoluciona el equilibrio al aumentar la presión total del sistema, si mantenemos constante la temperatura? (0,4 puntos)
 - ¿Cómo evoluciona el sistema al añadir hidrógeno, suponiendo constante la temperatura? (0,4 puntos)
- S: a) $K_c = K_p = 64$; b) $p(\text{H}_2) = p(\text{I}_2) = 0,22 \text{ atm}$; $p(\text{HI}) = 1,76 \text{ atm}$.**
34. **(13-S07)** El SO_3 se obtiene por reacción de SO_2 y O_2 . Una mezcla de 0,80 moles de SO_2 y 0,80 moles de O_2 , se introducen en un recipiente vacío de 4 L a la temperatura de 727 °C. Una vez alcanzado el equilibrio un análisis de la mezcla indica que la concentración de SO_3 es 0,17 M. Calcular K_c y K_p a la temperatura de 727 °C. (1,5 y 0,5 puntos)
- S: $K_p=437,5$; $K_c=3,5 \cdot 10^4$**
35. **(77-JE10)** En un recipiente de 1,41 litros de capacidad a la temperatura de 600 K, se introduce 1 gramo de cada una de las siguientes especies en estado gaseoso: CO, H_2O y H_2 . Calcule una vez alcanzado el equilibrio y para todas las especies presentes:
- Los gramos presentes de cada uno de los componentes en la mezcla, al alcanzarse el equilibrio. (1,0 puntos).
 - La presión total del sistema. (0,5 puntos).
 - ¿Qué opinaría Lavoisier si hubiera tenido la ocasión de resolver este problema. (0,5 puntos).
- DATOS:** $\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \leftrightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$ $K_c = 23,2$.
- S: a) $\text{CO} = 0,3977 \text{ g}$; $\text{H}_2\text{O} = 0,6128 \text{ g}$; $\text{CO}_2 = 0,9465 \text{ g}$; $\text{H}_2 = 1,0430 \text{ g}$ b) $p_T = 20,63 \text{ atm}$.**
36. **(128-J12)** La constante de equilibrio K_p para la reacción $\text{PCl}_5(\text{g}) \leftrightarrow \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$ es de 1,05 a la temperatura de 250 °C. La reacción se inicia con una mezcla de PCl_5 , PCl_3 y Cl_2 cuyas presiones parciales son 0,177 atm, 0,223 atm y 0,111 atm respectivamente. Determine:
- El valor de K_c a dicha temperatura. (0,5 puntos)
 - Las concentraciones de todas las especies presentes una vez alcanzado el equilibrio. (1,5 puntos)
- S: $K_c = 0,0245$; $[\text{PCl}_5] = 1,61 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; $[\text{PCl}_3] = 7,72 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; $[\text{Cl}_2] = 5,11 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.**
37. **(63-J10)** En un matraz de 4 litros se introducen 4 moles de N_2 y 12 moles de H_2 , calentándose la mezcla hasta 371 °C. A esta temperatura se establece el equilibrio:
- $$\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3(\text{g})$$
- Si la reacción tiene lugar en un 60 %, calcule:
- La concentración de cada especie en el equilibrio. (0,6 puntos).
 - Las constantes K_c y K_p para ese equilibrio. (1,0 puntos).
 - ¿Cómo afecta al equilibrio un aumento de la presión? Justifique la respuesta. (0,4 puntos).
- S: a) $[\text{N}_2] = 0,4 \text{ M}$; $[\text{H}_2] = 1,2 \text{ M}$; $[\text{NH}_3] = 1,2 \text{ M}$; b) $K_c = 2,08$; $K_p = 8,59 \cdot 10^{-4}$; c) Hacia la formación de NH_3**
38. **(18-S07)** El yodo sólido sublima por debajo de 114 °C. Un trozo de yodo sólido se encuentra en un recipiente cerrado en equilibrio con su vapor a una temperatura para la que su presión de vapor es de 30 mm Hg. De forma repentina y a temperatura constante, el volumen del recipiente se duplica:
- Cuál es la presión en el interior del recipiente una vez producida la variación de volumen. (0,6 puntos)
 - Qué cambio ha de ocurrir para que se reestablezca el equilibrio. (0,7 puntos)
 - Si la temperatura permanece constante durante todo el proceso, cuál será la presión en el interior del recipiente una vez reestablecido el equilibrio. (0,7 puntos)
- S: a) $p/2 = 15 \text{ mm Hg}$; b) sublimar más I_2 ; c) 30 mm Hg**

39. (48-J09) a. La reacción $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \leftrightarrow 2 \text{NO}_2(\text{g})$ transcurre a 150 °C con una $K_c = 3,20$. ¿Cuál debe ser el volumen del reactor en la que se realiza la reacción para que estén en equilibrio 1 mol de $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ con 2 moles de $\text{NO}_2(\text{g})$? (1,0 punto)
- b. Responda, razonadamente, si la siguiente proposición es cierta o falsa: "Un cambio de presión en cualquier reacción química en equilibrio modifica siempre las concentraciones de los componentes" (1,0 punto)

S: 1,25 L; Falsa

40. (148-J13) La constante de equilibrio, K_c , a 0 °C para la reacción $\text{PCl}_5(\text{g}) \leftrightarrow \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$ es 0,015. En un recipiente cerrado de 10 L se introducen, a dicha temperatura, 5 moles de PCl_5 y 1 mol de PCl_3 . El sistema evoluciona hasta alcanzar el equilibrio a la misma temperatura. Calcule:
- a) Las concentraciones de cada especie en el equilibrio. (1,2 puntos)
- b) El valor de K_p . (0,4 puntos)
- c) La presión total en el equilibrio. (0,4 puntos)
- S: a) $[\text{PCl}_5] = 0,45 \text{ M}$; $[\text{PCl}_3] = 0,1465 \text{ M}$; $[\text{Cl}_2] = 0,0465 \text{ M}$; b) $K_p = 0,58$; c) 25,075 atm.**

41. (172-S14) En un matraz de 1 litro de capacidad se introducen 0,5 moles de HI y parte del mismo se descompone según la reacción: $2\text{HI}(\text{g}) \leftrightarrow \text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g})$. Si cuando se alcanza el equilibrio a una temperatura de 400 °C, el valor de K_c es $1,56 \cdot 10^{-2}$, calcule:
- a. El valor de K_p . (0,5 puntos)
- b. La concentración de cada especie en el equilibrio. (1,0 puntos)
- c. La presión total en el equilibrio. (0,5 puntos)

42. (168-J14) Dentro de un recipiente de 10 litros de capacidad se hacen reaccionar 0,50 moles de $\text{H}_2(\text{g})$ y 0,50 moles de $\text{I}_2(\text{g})$ según la reacción $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \leftrightarrow 2 \text{HI}(\text{g})$. A 448 °C, la constante K_c del equilibrio es 50. Calcule:
- a. El valor de K_p a esa temperatura. (0,6 puntos)
- b. Los moles de yodo que quedan sin reaccionar cuando se ha alcanzado el equilibrio. (0,6 puntos)
- c. Si partimos inicialmente de 0,25 moles de $\text{H}_2(\text{g})$, 0,25 moles de $\text{I}_2(\text{g})$ y 4 moles de $\text{HI}(\text{g})$, ¿cuántos moles de yodo habrá ahora en el equilibrio a la misma temperatura? (0,8 puntos)
- S: $K_p = K_c = 50$; moles de $\text{I}_2 = 0,11$ moles; $Q = 256 > K_c$. Se desplaza hacia reactivos. Moles de $\text{I}_2 = 0,5$ moles**

7.3 Principio de Le Chatelier:

43. (71-JE10) Responda razonadamente a las siguientes cuestiones:
- a) En la reacción exotérmica $2 \text{A}(\text{g}) \leftrightarrow 2 \text{B}(\text{g}) + \text{C}(\text{g})$, indique cuatro formas de aumentar la concentración de C en el equilibrio. (1,2 puntos).
- b) Indique los valores posibles de los números cuánticos n, l, m y s para un electrón situado en un orbital 4f. (0,8 puntos).
44. (3-J07) En un cilindro metálico cerrado, se tiene el siguiente proceso químico en equilibrio:
- $$2 \text{A}(\text{g}) + \text{B}(\text{s}) \leftrightarrow 2 \text{C}(\text{s}) + 2 \text{D}(\text{g}) \quad \Delta H^0 < 0 \text{ kJ/mol.}$$
- Justifique de un modo razonado el sentido hacia donde se desplazará el equilibrio si:
- a) Se duplica la presión en el sistema. (0,6 puntos)
- b) Se reduce a la mitad la concentración de los reactivos B y C. (0,7 puntos)
- c) Se incrementa la temperatura. (0,7 puntos)

S: a) No se desplazará ($\Delta n = 0$); b) No se desplazará (sólidos); c) l

45. **(58-S09)** Para el equilibrio: $2 \text{H}_2\text{S}(\text{g}) + 3 \text{O}_2(\text{g}) \leftrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + 2 \text{SO}_2(\text{g})$ $\Delta H = -1036 \text{ kJ}$. Predecir hacia donde se desplazará el equilibrio si:
- Aumentamos el volumen del recipiente a temperatura constante. (0,4 puntos)
 - Extraemos $\text{SO}_2(\text{g})$. (0,4 puntos)
 - Aumentamos la temperatura. (0,4 puntos)
 - Absorbemos el vapor de agua. (0,4 puntos)
 - Añadimos 10 moles de helio. (0,4 puntos)
- S: I; D; I; D; No se deslaza**
46. **(130-J12)** El tricloruro de fósforo reacciona con cloro para dar pentacloruro de fósforo según la siguiente reacción: $\text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \leftrightarrow \text{PCl}_5(\text{g})$ $\Delta H^\circ = -88 \text{ kJ/mol}$.
Una vez alcanzado el equilibrio químico, explique cómo se modificará el mismo si:
- Se aumenta la temperatura. (0,5 puntos)
 - Se disminuye la presión total. (0,5 puntos)
 - Se añade gas cloro. (0,5 puntos)
 - Se introduce un catalizador adecuado. (0,5 puntos)
47. **(137-S12)** Para el proceso de equilibrio: $2 \text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \leftrightarrow 2 \text{SO}_3(\text{g})$; $\Delta H < 0$; explique razonadamente:
- ¿Hacia qué lado se desplazará el equilibrio cuando se aumente la temperatura? (0,5 puntos)
 - ¿Hacia qué lado se desplazará el equilibrio cuando se disminuya la presión total? (0,5 puntos)
 - ¿Cómo afectará a la cantidad de producto obtenido la presencia de un catalizador? (0,5 puntos)
 - ¿Cómo afectará a la cantidad de producto obtenido la adición de oxígeno? (0,5 puntos)
48. **(157-S13)** En un matraz vacío se introducen igual número de moles de H_2 y N_2 , que reaccionan según la ecuación: $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \leftrightarrow 2 \text{NH}_3(\text{g})$
Justifique si, una vez alcanzado el equilibrio, las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas:
- Hay doble número de moles de amoníaco de los que había inicialmente de N_2 . (0,7 puntos)
 - La presión parcial de nitrógeno será mayor que la presión parcial de hidrógeno. (0,7 puntos)
 - La presión total será igual a la presión de amoníaco elevada al cuadrado. (0,6 puntos)
49. **(170-J14)** La descomposición del hidrogenocarbonato sódico tiene lugar según la reacción:
 $2 \text{NaHCO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$; $\Delta H^\circ = 129 \text{ kJ}$ (Así figuraba en la PAU. ¿Quizás \leftrightarrow ?)
Conteste razonadamente:
- Si la presión no varía ¿favorece la descomposición un aumento de la temperatura? (0,5 puntos)
 - ¿Favorece la descomposición un aumento de la presión? (0,5 puntos)
 - ¿Favorece la descomposición la adición de más NaHCO_3 ? (0,5 puntos)
 - ¿Favorece la descomposición la retirada de CO_2 y H_2O ? (0,5 puntos)
50. **(178-S14)** Para el proceso $\text{N}_2\text{O}(\text{g}) + 3/2 \text{O}_2(\text{g}) \leftrightarrow 2 \text{NO}_2(\text{g})$ a 298 K, calcule:
- La entalpía de reacción indicando si es un proceso exotérmico o endotérmico. (Hasta 0,5 puntos)
 - La variación de entropía y energía libre. Indique si se trata de un proceso espontáneo en estas condiciones, y en qué intervalo de temperaturas lo será (suponga que la entalpía y la entropía no varían con la temperatura). (1,0 puntos)
 - En qué sentido se desplazaría el equilibrio si:
 - Se aumentase la temperatura a presión constante.
 - Se disminuyese la presión total a temperatura constante. (0,5 puntos)
- Datos: $\Delta H^\circ_f \text{N}_2\text{O} = 81,6 \text{ kJ/mol}$; $\Delta H^\circ_f \text{NO}_2 = 33,2 \text{ kJ/mol}$
 $S^\circ \text{N}_2\text{O} = 220,1 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$; $S^\circ \text{NO}_2 = 240,1 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$; $S^\circ \text{O}_2 = 205,2 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$

7.4 Solubilidad:

51. (62-J10) Responda razonadamente a las siguientes cuestiones:

- a) Escriba la configuración electrónica de las siguientes especies; H, He⁺, Li²⁺, F, Na, Se, Cs y I. (0,8 puntos).
 b) A 25 °C la solubilidad del bromuro de plata es $5,74 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Calcule el producto de solubilidad de dicha sal a esa temperatura. (1,2 puntos).

$$\text{Resultado: } K_{ps} = 3,295 \cdot 10^{-13}$$

52. (173-S14) A 25 °C, el valor de la constante del producto de solubilidad del bromuro de plata es de $7,7 \cdot 10^{-13}$

- a. Calcule la solubilidad del bromuro de plata en agua pura a esa temperatura, expresada en mg/L. (1,0 puntos)
 b. Explique cómo afectaría a la solubilidad de la misma, la adición de bromuro de sodio sólido. (1,0 puntos)

53. (76-JE10) El producto de solubilidad del hidróxido de hierro(II) es $1,6 \cdot 10^{-14}$. Calcule:

- a) La solubilidad molar del hidróxido de hierro(II) en agua. (1,0 puntos).
 b) El pH de una disolución saturada de esta sal. (1,0 puntos).

$$\text{S: a) } s = 1,59 \cdot 10^{-5}; \text{ b) } \text{pH} = 9,5.$$

54. (82-S10) La solubilidad del Cr(OH)₃ es 0,13 mg/100 mL:

- a. Determine la constante de solubilidad K_s del hidróxido de cromo. (1,0 puntos).
 b. Se tiene una disolución de CrCl₃ de concentración 10^{-2} M y se añade NaOH sólido hasta que el pH es igual a 6,5. Calcule si precipitará Cr(OH)₃ suponiendo que el volumen de la disolución permanece constante. (1,0 puntos).

$$\text{S: a) } K_{ps} = 6,85 \cdot 10^{-11}; \text{ b) No hay precipitado.}$$

55. (90-S10) A 10 mL de una disolución de sulfato de cromo(III), Cr₂(SO₄)₃, 0,3 M, se le añaden 50 mL de cloruro cálcico, CaCl₂, 0,1 M para formar un precipitado de sulfato cálcico, CaSO₄.

- a. Escriba la reacción que tiene lugar. (0,4 puntos).
 b. Calcule la cantidad en gramos de sulfato cálcico que se obtienen. (0,8 puntos).
 c. Determine la concentración de los iones que permanecen disueltos, suponiendo que los volúmenes son aditivos, después de tener lugar la reacción de precipitación. (0,8 puntos).

$$\text{S: a) } \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 3 \text{CaCl}_2 \rightarrow 3 \text{CaSO}_4 + 2 \text{CrCl}_3; \text{ b) } 0,68 \text{ g CaSO}_4; \text{ c) } [\text{Cr}^{3+}] = 0,1 \text{ M}; [\text{SO}_4^{2-}] = 0,066 \text{ M};$$

$$[\text{Cl}^-] = 0,17 \text{ M.}$$

56. (97-SE10) El producto de solubilidad del hidróxido de plomo, Pb(OH)₂ es igual a $2,5 \cdot 10^{-13}$. Calcule:

- a. La solubilidad del hidróxido de plomo, expresada en g/L. (1,0 puntos).
 b. El pH de la disolución saturada. (1,0 puntos).

$$\text{S: a) } s = 9,57 \cdot 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}; \text{ b) } \text{pH} = 9,6.$$

57. (109-J11) Un residuo industrial que contiene una concentración de Cd²⁺ de 1,1 mg/L se vierte en un depósito, con objeto de eliminar parte del Cd²⁺ precipitándolo con un hidróxido, en forma de Cd(OH)₂. Calcule:

- a) El pH necesario para iniciar la precipitación. (1,2 puntos)
 b) La concentración de Cd²⁺, en mg/L, cuando el pH es igual a 12. (0,8 puntos)
 Datos: K_s Cd(OH)₂ = $1,2 \cdot 10^{-14}$

$$\text{S: a) } \text{pH} = 9,544; \text{ b) } 1,35 \cdot 10^{-5} \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$$

58. (119-S11) La constante del producto de solubilidad del hidróxido de cobre (II) a 25 °C es $2,1 \cdot 10^{-20}$.

Determine la solubilidad del compuesto en agua y exprese el resultado en g/L. (2,0 puntos)

$$\text{S: } s = 1,7 \cdot 10^{-5} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}.$$

59. (127-J12) Para una disolución saturada de hidróxido de cinc, calcule:

- a) El pH de dicha disolución saturada. (1,0 puntos)
 b) La solubilidad en g/L de dicho hidróxido. (1,0 puntos)

Datos: $K_s [\text{Zn}(\text{OH})_2] = 1,8 \cdot 10^{-14}$

S: a) pH = 9,52; b) $1,64 \cdot 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$

60. (133-S12) Si a 25 °C el producto de solubilidad del ZnS es $1,1 \cdot 10^{-21}$, explique, razonando la respuesta, si las siguientes propuestas son verdaderas o falsas para una disolución acuosa de ZnS:

- a) En el equilibrio, la concentración del ión Zn^{2+} será igual que la del ión S^{2-} si no existe ninguna otra sal disuelta. (0,5 puntos)
 b) El número de moles de ZnS que puede haber disueltos en un litro de agua será, como máximo, $3,3 \cdot 10^{-11}$. (0,5 puntos)
 c) Si se adicionan iones Zn^{2+} a la disolución, aumentará la solubilidad del ZnS. (0,5 puntos)
 d) Si se aumenta la temperatura se disolverá mayor cantidad de ZnS. (0,5 puntos)

S: a) V; b) V; c) F; d) depende del signo de $\Delta H_{\text{disolución}}$ que suele ser >0 (endotérmica)

61. (149-J13) La constante del producto de solubilidad del hidróxido de magnesio $\text{Mg}(\text{OH})_2$ es

$K_s = 1,5 \cdot 10^{-11}$. Calcule:

- a) La solubilidad del hidróxido de magnesio. (0,8 puntos)
 b) El pH de una disolución saturada de $\text{Mg}(\text{OH})_2$. (0,6 puntos)
 c) La concentración máxima de Mg^{2+} en una disolución de $\text{Mg}(\text{OH})_2$, si el pH es igual a 9. (0,6 puntos)

S: a) $S = 1,55 \cdot 10^{-4} \text{ M}$; b) pH = 9,5; c) $[\text{Mg}^{2+}] = 0,15 \text{ M}$.

62. (160-S13) Conteste a las siguientes cuestiones:

- a. Calcule los gramos de sulfato de sodio, Na_2SO_4 , que se necesitan para preparar 100 mL de una disolución 0,01 M. Indique el material que utilizaría y describa las operaciones a realizar en el laboratorio para preparar dicha disolución. (1,0 puntos)
 b. Justifique si se producirá precipitado cuando se mezclan 80 cm^3 de una disolución 0,01 M de sulfato de sodio, Na_2SO_4 , con 120 cm^3 de otra disolución 0,02 M de nitrato de bario, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$. Suponga que los volúmenes son aditivos. (1,0 puntos)

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

S: 0,142 g de Na_2SO_4 ; $[\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = 4,8 \cdot 10^{-5} > K_{ps}$, precipitará