

## CINÉTICA Y EQUILIBRIO QUÍMICO

- 1.- Introducción a la Cinética química. Velocidad de reacción.
- 2.- Teorías de las colisiones y del estado de transición. Energía de activación.
- 3.- Factores que afectan a la velocidad de reacción. Ley de velocidad.
- 4.- Reacciones reversibles y equilibrio químico.
- 5.- Ley del equilibrio. Equilibrios homogéneos.
- 6.- Constantes de equilibrio:  $K_c$ ,  $K_p$  y  $K_x$ . Relación entre ellas.
- 7.- Equilibrios heterogéneos.
- 8.- Usos de las constantes de equilibrio.
- 9.- Factores que afectan al equilibrio. Ley de Le Chatelier.
- 10.- Aplicaciones a procesos de interés industrial.
- 11.- Reacciones de precipitación. Producto de solubilidad.

### 1.- INTRODUCCIÓN A LA CINÉTICA QUÍMICA. VELOCIDAD DE REACCIÓN.

La **Cinética química** es la Ciencia que estudia la velocidad con que transcurren las reacciones químicas.

La velocidad de una reacción no depende ni de  $\Delta H$  ni de  $\Delta G$ , ya que hay reacciones muy exotérmicas y espontáneas y sin embargo son lentas, como por ejemplo la combustión del Carbono:  $C + O_2 \rightarrow CO_2$

La velocidad de reacción representa la cantidad de reactivo que desaparece o la cantidad de producto formado por unidad de tiempo; si fuera constante se expresaría como:

$$v = \frac{\Delta c}{\Delta t}$$

Siendo  $c$  = concentración de un reactivo o producto (mol/l)

$t$  = tiempo (s)

$v$  = velocidad (mol/l.s), que indica el número de moles transformados o formados por unidad de volumen, en la unidad de tiempo.

Ahora bien, la velocidad de reacción no es constante, por lo que es necesario definir velocidades instantáneas: “Derivada de la concentración de cualquier reactivo o producto, respecto al tiempo”.

$$v = \frac{dc}{dt}$$

Expresada de esta forma, la  $v$  depende del reactivo o producto elegido, ya que por ejemplo en la reacción  $N_2 + 3 H_2 \rightarrow 2 NH_3$  se observa que la  $[N_2]$  y la  $[H_2]$  disminuyen con el tiempo, por lo que sus derivadas son negativas, mientras que la  $[NH_3]$  aumenta y su derivada es positiva, y además la velocidad de desaparición de  $H_2$  es triple que la del  $N_2$ , mientras que la velocidad de formación del  $NH_3$  es doble que la velocidad de desaparición del  $N_2$ . Con el fin de que la velocidad de reacción no dependa de la sustancia elegida para calcularla, se define la velocidad de reacción como la: “**Derivada de la concentración de cualquier reactivo o producto, respecto al tiempo, dividida por su correspondiente coeficiente estequiométrico y precedida de un signo positivo o negativo, para que sea positiva**”.

$$v = - \frac{d[N_2]}{dt} = - \frac{1}{3} \frac{d[H_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[NH_3]}{dt}$$

## 2.- TEORÍAS DE LAS COLISIONES Y DEL ESTADO DE TRANSICIÓN

Para explicar la velocidad de reacción surgieron varias teorías:

**Teoría de las colisiones:** Se basa en la teoría cinético-molecular de los gases.

Puesto que en una reacción química tiene lugar la ruptura de enlaces entre los átomos de las moléculas de los reactivos y la formación de nuevos enlaces para originar las moléculas de los productos, es necesario que las moléculas reaccionantes entren en contacto, “choquen”, por lo que a mayor número de choques, mayor velocidad de reacción.

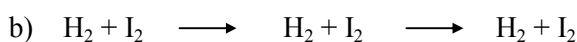
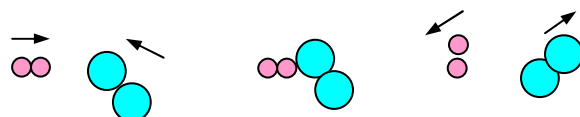
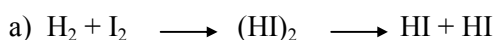
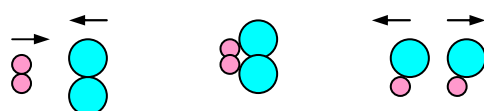
Ahora bien, no todos los choques son eficaces (se rompen los enlaces), para esto se requiere:

- Las moléculas han de tener suficiente energía cinética para que al chocar, los enlaces se rompan o se debiliten. Esta mínima  $E_c$  se llama **Energía de activación**, y las moléculas que la poseen se llaman moléculas activadas.
- El choque tiene que producirse en la dirección adecuada.

La Energía de activación representa una barrera energética: si la  $E_a$  es pequeña habrá muchas moléculas con  $E_c$  mayor que la  $E_a$ , por lo que habrá muchos choques eficaces y la velocidad de reacción será grande, pero si la  $E_a$  es elevada, habrá pocas moléculas que puedan remontar la barrera, por lo que casi todos los choques serán ineficaces y la velocidad de reacción será pequeña.

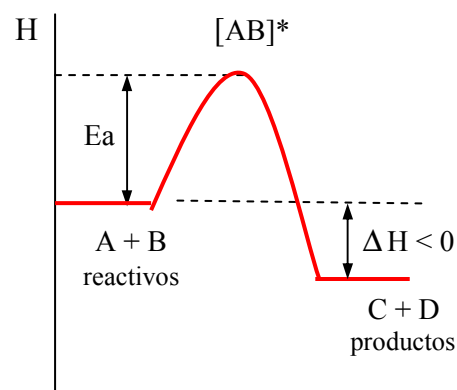
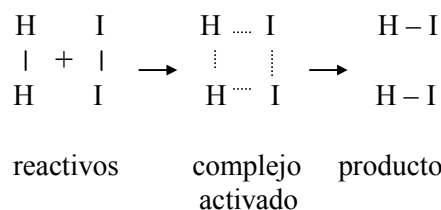
Ejemplo: Para la reacción:  $H_2(g) + I_2(g) \rightarrow 2 HI(g)$ , a  $25^\circ C$  se considera que tan sólo 1 de cada  $10^{17}$  choques es eficaz.

### Teoría de las colisiones



- a) Choque eficaz  
b) Choque no eficaz

### Teoría del estado de transición

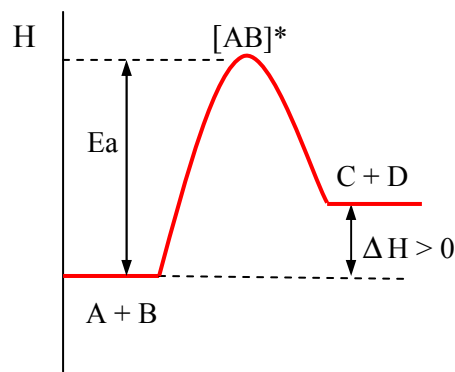
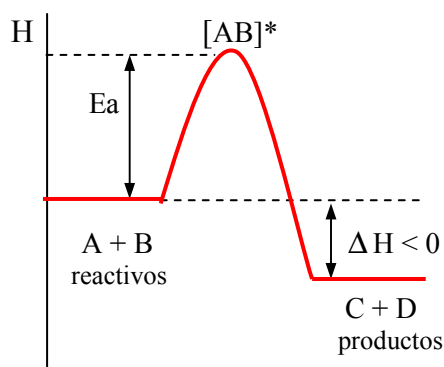


Esta teoría se modificó y complementó con la **Teoría del estado de transición**, según la cual, la reacción pasa por un estado intermedio o de transición con la formación del llamado **complejo activado o de transición**, constituido por moléculas reaccionantes en las que algunos enlaces se han roto o debilitado a la vez que han empezado a formarse otros nuevos. El complejo activado es muy energético y por tanto muy inestable, por lo que inmediatamente se descompone formando los productos de la reacción.

La diferencia energética entre el complejo activado y los reactivos es la **Energía de activación** ( $E_a$ ), cuyo valor es independiente de  $\Delta H$  (puede ocurrir que  $E_a$  sea elevada y que  $\Delta H$  sea pequeño y viceversa). Se puede imaginar que la reacción transcurre por un cierto camino (parecido a un camino o carretera ordinaria), que presenta una elevación intermedia (un puerto de montaña), y en cuya cima se encuentra el complejo activado.

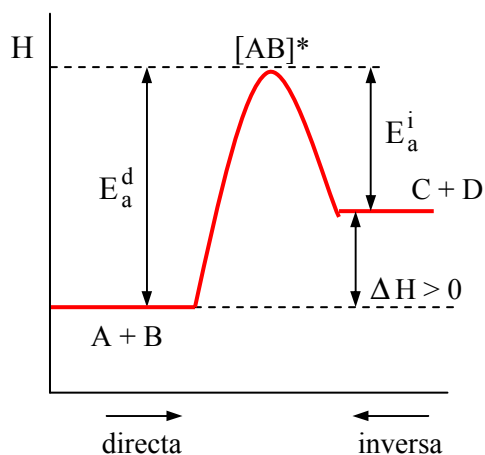
**Nota:** Con la teoría del estado de transición se puede explicar:

- En algunas reacciones **exotérmicas** (combustión del butano), hay que suministrar energía para iniciar la reacción, aunque una vez iniciada la reacción transcurre por sí sola; sin embargo, en las reacciones **endotérmicas** (vaporización del agua) hay que suministrar energía durante todo el proceso.



No se puede asociar velocidad de reacción rápida con proceso exotérmico y velocidad de reacción lenta con proceso endotérmico, lo que determina que la velocidad de reacción sea lenta o rápida es la  $E_a$ .

- En una reacción **reversible**, el camino de la reacción inversa es el mismo que el de la reacción directa, pero recorrido en sentido contrario.



$$\Delta H = E_a^d - E_a^i$$

Reacción exotérmica ( $\Delta H < 0$ ):  $E_a^d < E_a^i$

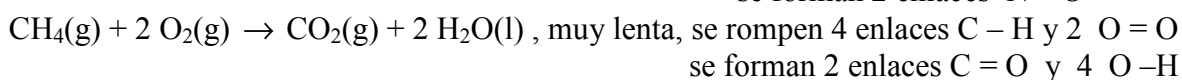
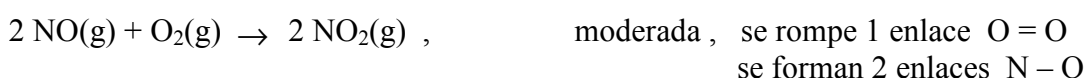
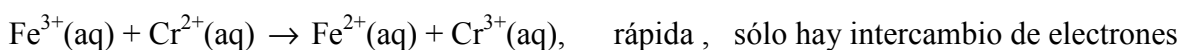
Reacción endotérmica ( $\Delta H > 0$ ):  $E_a^d > E_a^i$

### 3.- FACTORES QUE AFECTAN A LA VELOCIDAD DE REACCIÓN

#### 3.1. NATURALEZA DE LOS REACTIVOS

La naturaleza de los reactivos influye en la energía de activación; de forma aproximada, las reacciones en las que no hay reajuste de enlaces, como en algunas reacciones redox en las que sólo hay intercambio de electrones entre iones son rápidas, mientras que las reacciones en las que hay ruptura y formación de enlaces son lentas.

Ejemplos:



- Sin embargo, la estequiometría de la reacción no es indicativa de la velocidad de la reacción; por ejemplo, la reacción  $5 \text{Fe}^{2+} + \text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+ \rightarrow 5 \text{Fe}^{3+} + \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$  cabe esperar que fuese muy lenta, ya que debería darse el choque simultáneo de 14 “partículas” con la energía y la orientación adecuadas, lo que hace que la probabilidad de choques eficaces fuese prácticamente nula, sin embargo, es una reacción muy rápida. Esto se debe a que la reacción transcurre por varios procesos intermedios mucho más simples o reacciones elementales, cuyo conjunto constituye el llamado mecanismo de la reacción.

#### 3.2. CONCENTRACIÓN Y ESTADO FÍSICO DE LOS REACTIVOS

- De la teoría de las colisiones se deduce que a mayor concentración de los reactivos, mayor número de moléculas, por tanto, cabe esperar mayor número de choques eficaces y en consecuencia mayor velocidad de reacción.

Para una reacción cualquiera  $a\text{A} + b\text{B} \rightarrow c\text{C} + d\text{D}$ , experimentalmente se obtiene la llamada **ley o ecuación de velocidad**:

$$v = k \cdot [\text{A}]^\alpha \cdot [\text{B}]^\beta$$

K: constante de velocidad o velocidad específica. Su valor es característico de cada reacción y depende de la T pero no de las [ ].

$\alpha$ : orden o grado de la reacción respecto de A

$\beta$ : “ “ “ “ “ “ B

$\alpha + \beta$ : orden o grado total de la reacción

$\alpha$  y  $\beta$  se determinan experimentalmente, y en general  $\alpha \neq a$  y  $\beta \neq b$ , tan sólo en las reacciones elementales  $\alpha = a$  y  $\beta = b$ .

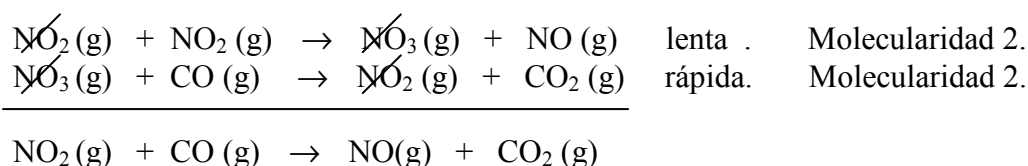
De esta expresión se deduce que el exceso de un reactivo, aumenta la velocidad de reacción, aunque lógicamente, no aumenta la cantidad de producto formado.

No hay que confundir el orden con la molecularidad de la reacción.

En una reacción elemental se llama **molecularidad** al número de moléculas de reactivos que intervienen para que se produzca la reacción.

Las reacciones unimoleculares (molecularidad 1) son las de descomposición o reorganización dentro de una misma molécula (Ejemplo:  $O_3 \rightarrow O_2 + O$ ). Generalmente, las reacciones son bimoleculares aunque hay algunas trimoleculares, mientras que valores superiores son prácticamente imposibles, ya que a pesar de que haya reacciones con más de tres moléculas de reactivos, muy probablemente la reacción no es un proceso elemental, sino una sucesión de etapas elementales. En general, tan solo en las reacciones elementales el orden de la reacción, que viene dado por la suma de los coeficientes estequiométricos de los reactivos, coincide con la molecularidad.

Ejemplo: La reacción  $NO_2(g) + CO(g) \rightarrow NO(g) + CO_2(g)$  transcurre en dos etapas:



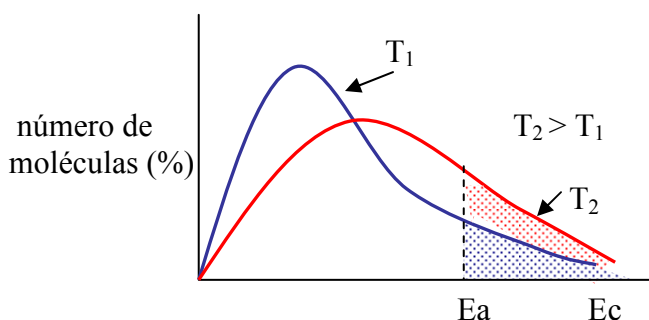
La velocidad de la reacción global coincide con la velocidad de la etapa lenta  $v = k [NO_2]^2$  y por tanto, el orden de la reacción es 2.

- Otro factor que influye en la velocidad de reacción es el estado físico de los reactivos. En general, las reacciones entre gases o entre sustancias en disolución son rápidas ya que las mismas están finamente divididas, mientras que las reacciones en las que aparece un sólido son lentas, ya que la reacción sólo tiene lugar en la superficie de contacto, de ahí que la trituración, la división de los reactivos aumenta la velocidad.

### 3.3. TEMPERATURA

Al aumentar la temperatura aumenta la velocidad y la  $E_c$  de las moléculas reaccionantes, por tanto, habrá mayor número de moléculas activadas, aumenta el número de choques eficaces y con ello la velocidad de la reacción.

En algunas reacciones, al aumentar la temperatura 10 °C aproximadamente se duplica la velocidad de reacción, a pesar de que la velocidad media de las moléculas sólo aumente un 2 %, pero el número de moléculas activadas ( $E_c > E_a$ ) aumenta mucho.



La razón radica en:

$$K = A \cdot e^{-E_a / RT} \quad (\text{Ecuación de Arrhenius})$$

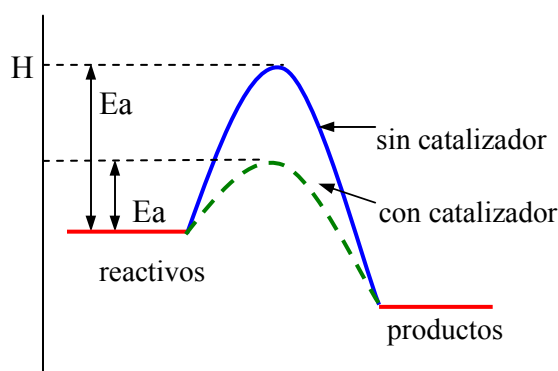
donde  $A$  es el factor de frecuencia, indica el nº de choques eficaces por unidad de tiempo y volumen, y está relacionado con la geometría de las moléculas. Si  $\uparrow$  la  $T \Rightarrow \uparrow$   $K$

### 3.4.- CATALIZADORES

Los catalizadores son sustancias que, incluso en cantidades muy pequeñas, aumentan la velocidad de reacción.

Participan activamente en la reacción, formando compuestos intermedios que se descomponen rápidamente, recuperándose íntegramente el catalizador al finalizar la reacción sin sufrir ninguna alteración. Los catalizadores, por tanto, modifican el camino de la reacción y en consecuencia la  $E_a$ , pero no modifican ni  $\Delta G$  ni  $\Delta H$ .

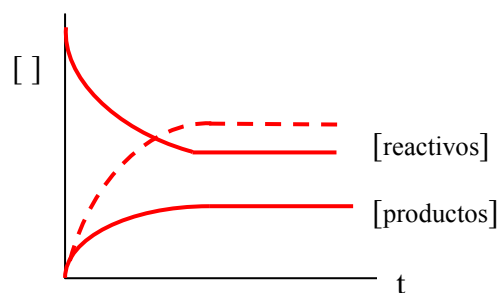
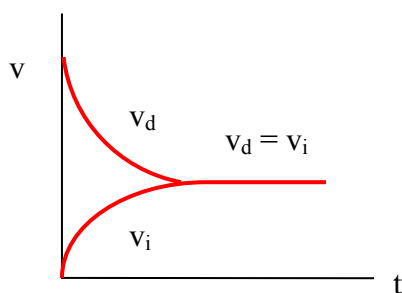
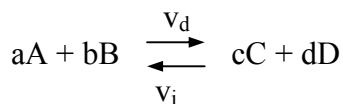
Antiguamente se hablaba de catalizadores positivos como aquellos que aumentan la velocidad de reacción. ( Ej: enzimas, fermentos, vitaminas, hormonas, etc. que son biocatalizadores específicos de las reacciones de los seres vivos) y catalizadores negativos los que la hacían más lenta. Actualmente se llama a estos últimos inhibidores, ya que no modifican el camino de reacción, sino que lo que hacen es bloquear a los reactivos (Ej: antioxidantes, conservantes,...), y se reserva el término catalizador, sin más, a los primeros.



### 4.- REACCIONES REVERSIBLES Y EQUILIBRIO QUÍMICO

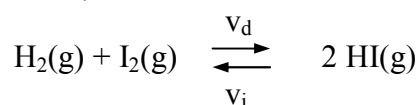
Algunas reacciones químicas son reversibles, tienen lugar en los dos sentidos, ya que conforme se van formando los productos, éstos se combinan entre sí, originando de nuevo los reactivos.

En estas reacciones llega un momento en el que las velocidades de los procesos contrarios se igualan, alcanzándose un estado de equilibrio dinámico ( $\Delta G = 0$ ), a partir del cual, las concentraciones de todas las sustancias que intervienen en la reacción, permanecen inalterables. Es un equilibrio dinámico porque siguen dándose los dos procesos, pero, a la misma velocidad.



## 5.- LEY DEL EQUILIBRIO. EQUILIBRIOS HOMOGÉNEOS

Consideremos una reacción en la que todas las sustancias sean gases (equilibrio homogéneo gaseoso) o se encuentren en disolución (equilibrio homogéneo líquido):



Inicialmente:  $v_d = k_d \cdot [\text{H}_2]_0 \cdot [\text{I}_2]_0$  y  $v_i = k_i \cdot [\text{HI}]_0^2 = k_i \cdot 0 = 0$

Conforme transcurre el tiempo, la  $v_d$  disminuye y la  $v_i$  aumenta, hasta que  $v_d = v_i$ , alcanzándose el equilibrio dinámico con la  $v_{\text{neta}} = v_d - v_i = 0$ .

En el equilibrio:  $v_d = k_d \cdot [\text{H}_2]_e \cdot [\text{I}_2]_e$  y  $v_i = k_i \cdot [\text{HI}]_e^2$ , como  $v_d = v_i$

$k_d \cdot [\text{H}_2]_e \cdot [\text{I}_2]_e = k_i \cdot [\text{HI}]_e^2$ , de donde se deduce:

$$\frac{k_d}{k_i} = \frac{[\text{HI}]_e^2}{[\text{H}_2]_e \cdot [\text{I}_2]_e} = K_c$$

a  $K_c$  se llama constante de equilibrio.

Se puede demostrar que para una reacción cualquiera:  $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ , en el equilibrio se cumple la llamada **ley del equilibrio químico, ley de acción de masas (L.A.M.) o ley de Guldberg y Waage**, que se enuncia:

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

*“En una reacción reversible en equilibrio, el producto de las concentraciones de los productos de reacción, elevados a sus respectivos coeficientes estequiométricos, dividido por el producto de las concentraciones de los reactivos, elevados a sus correspondientes coeficientes estequiométricos, es una constante para cada temperatura”.*

## 6.- CONSTANTES DE EQUILIBRIO: $K_C$ , $K_P$ y $K_X$ . RELACIÓN ENTRE ELLAS

La constante de equilibrio  $K_c$  de la L.A.M., en función de las concentraciones:

- Es característica de cada reacción.
- Depende de los coeficientes estequiométricos empleados en la ecuación, pero no depende de las concentraciones iniciales.
- Varía con la temperatura.

En las reacciones entre gases, es útil escribir la constante de equilibrio en función de las presiones parciales:

$$K_p = \frac{(pC)_e^c \cdot (pD)_e^d}{(pA)_e^a \cdot (pB)_e^b}$$

$K_p$  = constante de equilibrio de las presiones parciales que tiene las mismas características que  $K_c$ .

$$P_A = X_A \cdot P_T \quad (\text{ley de Dalton})$$

A veces también se utiliza  $K_x$ :

$$K_x = \frac{(x_C)_e^c \cdot (x_D)_e^d}{(x_A)_e^a \cdot (x_B)_e^b}$$

Notas:

- En lo sucesivo omitiremos el subíndice e de las [ ], porque se sobreentiende.
- $K_c$  y  $K_p$  no tienen siempre las mismas unidades, depende de los valores de los exponentes. Si las [ ] se expresan en mol/l y las P en atm, se suelen omitir las unidades.

• Relación entre  $K_c$  y  $K_p$ :

Suponiendo comportamiento ideal para los gases,  $P \cdot V = n \cdot R \cdot T$ , se deduce:

$$P = \frac{n}{V} \cdot R \cdot T \quad ; \quad P = [ ] \cdot R \cdot T \quad , \quad \text{sustituyendo en } K_p:$$

$$K_p = \frac{(p_C)^c \cdot (p_D)^d}{(p_A)^a \cdot (p_B)^b} = \frac{([C] \cdot R \cdot T)^c \cdot ([D] \cdot R \cdot T)^d}{([A] \cdot R \cdot T)^a \cdot ([B] \cdot R \cdot T)^b} = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} \cdot (R \cdot T)^{(c+d)-(a+b)}$$

llamando  $\Delta n = (c+d) - (a+b)$ , se deduce que

$$K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n}$$

## 7.- EQUILIBRIOS HETEROGÉNEOS

Si en una reacción entre gases hay una sustancia sólida o líquida (equilibrio heterogéneo), su concentración no se indica en la expresión de  $K_c$ , ya que es constante y su valor va incluido en el valor de  $K_c$ .

$$[ ] = \frac{\text{moles}}{l} = \frac{\frac{m}{M_{\text{mol}}}}{V} = \frac{m}{V \cdot M_{\text{mol}}} = \frac{d}{M_{\text{mol}}} = \frac{\text{cte}}{\text{cte}} = \text{cte}$$

Ejemplo:  $3 \text{ Fe(s)} + 4 \text{ H}_2\text{O(g)} \rightleftharpoons \text{Fe}_3\text{O}_4\text{(s)} + 4 \text{ H}_2\text{(g)}$

$$K = \frac{[\text{Fe}_3\text{O}_4] \cdot [\text{H}_2]^4}{[\text{Fe}]^3 \cdot [\text{H}_2\text{O}]^4} = \frac{[\text{Fe}_3\text{O}_4]}{[\text{Fe}]^3} \cdot \frac{[\text{H}_2]^4}{[\text{H}_2\text{O}]^4} = \text{cte} \cdot \frac{[\text{H}_2]^4}{[\text{H}_2\text{O}]^4} \quad , \quad \text{de donde se deduce:}$$

$$\frac{K}{\text{cte}} = \frac{[\text{H}_2]^4}{[\text{H}_2\text{O}]^4} = K_c$$

$$K_c = \frac{[\text{H}_2]^4}{[\text{H}_2\text{O}]^4}$$



## 8.- USOS Y APLICACIONES DE LAS CONSTANTES DE EQUILIBRIO

a) La constante de equilibrio informa de la situación en la que se encuentra una reacción reversible en un instante determinado.

$Q_c$  y  $Q_p$  se llaman cocientes de concentraciones y de presiones, de expresiones semejantes a  $K_c$  y  $K_p$ , pero las [ ] y las P no son las del equilibrio sino las de ese instante.

Si  $Q_c = K_c$  o bien  $Q_p = K_p$ , la reacción está en equilibrio.

Si  $Q_c < K_c$  o bien  $Q_p < K_p$ , no se ha alcanzado el equilibrio y la reacción está sufriendo un desplazamiento neto hacia los productos para alcanzarlo.

Si  $Q_c > K_c$  o bien  $Q_p > K_p$ , se ha sobrepasado el equilibrio y la reacción está sufriendo un desplazamiento neto hacia los reactivos para alcanzarlo.

b) Los valores de  $K_c$  y  $K_p$  indican si se ha consumido mucho reactivo cuando se ha alcanzado el equilibrio.

- Un valor elevado de K indica que se ha consumido mucho reactivo para alcanzar el equilibrio, es decir, el equilibrio está muy desplazado hacia los productos ( $\longrightarrow$ ).

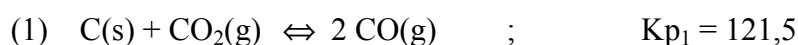
- Un valor pequeño de K indica que se ha consumido poco reactivo para alcanzar el equilibrio, es decir, el equilibrio está muy desplazado hacia los reactivos ( $\longleftarrow$ ).

c) Si una ecuación se puede poner como suma ( o diferencia ) de otras varias, su constante de equilibrio es el producto ( o cociente ) de las constantes de equilibrio parciales.

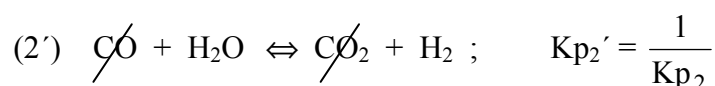
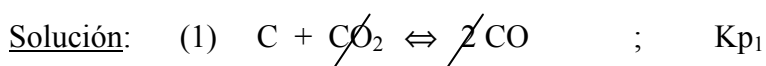
d) Si una reacción se multiplica por un número n, la constante de equilibrio se eleva a n.

e) Si una reacción se invierte su constante de equilibrio es la inversa.

**Ejercicio resuelto:** A la temperatura de 1.000°C se conocen las constantes de equilibrio de las reacciones:



Calcula la cte de equilibrio de : (3)  $C(s) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2(g)$



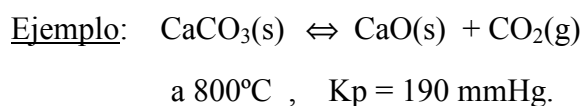
Comprobación: De las expresiones de las ecuaciones estequiométricas se deduce:

$$K_{p1} = \frac{(p_{CO})^2}{(p_{CO_2})} \quad ; \quad K_{p2} = \frac{(p_{CO}) \cdot (p_{H_2O})}{(p_{CO_2}) \cdot (p_{H_2})} \quad ; \quad K_{p2'} = \frac{(p_{CO_2}) \cdot (p_{H_2})}{(p_{CO}) \cdot (p_{H_2O})} = \frac{1}{K_{p2}}$$

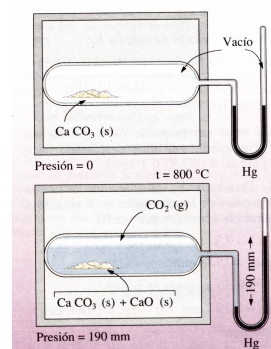
$$K_{p3} = \frac{(p_{CO}) \cdot (p_{H_2})}{(p_{H_2O})} \quad ; \quad \text{por tanto: } \boxed{K_{p3} = K_{p1} \cdot K_{p2'} = K_{p1} \cdot \frac{1}{K_{p2}}}, \text{ en efecto:}$$

$$\frac{(p_{CO})^{\cancel{2}}}{(p_{CO})^{\cancel{2}}} \cdot \frac{(p_{CO_2})^{\cancel{1}} \cdot (p_{H_2})}{(p_{CO})^{\cancel{1}} \cdot (p_{H_2O})} = \frac{(p_{CO}) \cdot (p_{H_2})}{(p_{H_2O})}$$

f) Cuando en una reacción tan sólo interviene un gas, la  $K_p$  indica cuándo se alcanza el equilibrio.



Como  $K_p = p_{CO_2}$ , ponemos en un recipiente cerrado  $CaCO_3$ , hacemos el vacío y calentamos a  $800^\circ C$ , se alcanzará el equilibrio cuando la presión en el interior sea de 190 mmHg.



### 9.- FACTORES QUE AFECTAN AL EQUILIBRIO. LEY DE LE CHATELIER

Son la presión (el volumen), la temperatura y las concentraciones de las sustancias que intervienen en la reacción. Si en una reacción en equilibrio se modifica alguno de los factores anteriores, se rompe el equilibrio y la reacción evoluciona espontáneamente en un sentido u en otro, hasta alcanzar un nuevo estado de equilibrio ( con nuevas concentraciones).

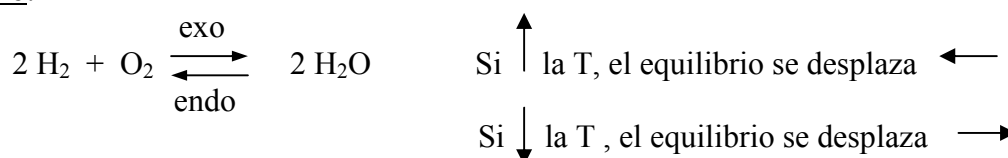
El sentido del desplazamiento del equilibrio se puede determinar de forma cualitativa, por el **principio de Le Chatelier**, que dice:

*“Si en una reacción en equilibrio se modifica algún factor ( P, V, T, [ ] ), la reacción se desplaza espontáneamente para contrarrestar dicha variación.”*

a) Efecto de la temperatura:

- Si se aumenta la temperatura, el equilibrio se desplaza en el sentido en el que la reacción es endotérmica.
- Si se disminuye la temperatura, el equilibrio se desplaza en el sentido exotérmico.

Ejemplo:



La razón de este desplazamiento reside en la dependencia de la constante de equilibrio con la  $T$ , ya que en una reacción exotérmica aumenta la  $K$  al disminuir la  $T$ , mientras que en una reacción endotérmica ocurre al contrario: aumenta la  $K$  al aumentar la  $T$ , es decir, se favorece la reacción exotérmica al bajar la  $T$ .

$$\ln \frac{K_{p2}}{K_{p1}} = - \frac{\Delta H}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (\text{Ecuación de Van t'Hoff})$$

**b) Efecto de la presión (volumen):**

La presión sólo afecta al equilibrio cuando al menos hay una sustancia gaseosa.

- Al aumentar la presión, el equilibrio se desplaza hacia donde disminuya el número de moles gaseosos.
- Al disminuir la presión, el equilibrio se desplaza hacia donde aumente el número de moles gaseosos.
- Si no hay variación en el número de moles gaseosos, la variación de la presión no afecta al equilibrio.

Ejemplo:



Si  $\uparrow$  la  $P$ , el equilibrio se desplaza  $\leftarrow$   
(por cada 2 moles de  $\text{NO}_2$  que reaccionan, se forma 1 mol de  $\text{N}_2\text{O}_4$ )

Si  $\downarrow$  la  $P$ , el equilibrio se desplaza  $\rightarrow$   
(por cada mol de  $\text{N}_2\text{O}_4$  que reacciona, se forman 2 moles de  $\text{NO}_2$ )

La razón del desplazamiento radica en que  $K_c$  no depende de la  $P$ , sino tan sólo de la  $T$ :

$$K_c = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} = \frac{\left(\frac{n \text{NO}_2}{V}\right)^2}{\left(\frac{n \text{N}_2\text{O}_4}{V}\right)} = \frac{(n \text{NO}_2)^2}{n \text{N}_2\text{O}_4} \cdot \frac{1}{V}$$

manteniendo constante la  $T$ , al  $\uparrow$  la  $P$  ( lo cual se consigue  $\downarrow$  el  $V$ ),  $1/V \uparrow$  y como  $K_c$  no varía ( $T$  es cte), es necesario que  $\downarrow \frac{(n \text{NO}_2)^2}{n \text{N}_2\text{O}_4}$  y para ello que  $\downarrow n \text{NO}_2$  y que  $\uparrow n \text{N}_2\text{O}_4$ , es decir, que la reacción se desplace hacia la izquierda (disminuye el número de moles).

- El efecto del volumen sobre el equilibrio, es análogo al de la presión pero opuesto, ya que  $\uparrow V \Rightarrow \downarrow P$ .

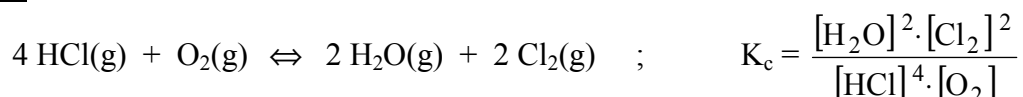
Al aumentar el  $V$ , el equilibrio se desplaza hacia donde aumente el número de moles.  
Al disminuir el  $V$ , el equilibrio se desplaza hacia donde disminuya el número de moles.

Si se varía el volumen, manteniendo la  $P$  y la  $T$  constantes, es necesario que varíe el número de moles, lo cual se traduce en una variación de la concentración.

c) Efecto de las concentraciones:

- Si se aumenta la [ ] de un reactivo, el equilibrio se desplaza hacia los productos.
- Si se aumenta la [ ] de un producto, el equilibrio se desplaza hacia los reactivos.
- Si se disminuye la [ ] de un reactivo, el equilibrio se desplaza hacia los reactivos.
- Si se disminuye la [ ] de un producto, el equilibrio se desplaza hacia los productos.

La razón del desplazamiento se debe a que  $K_c$  no depende de la [ ], sino tan sólo de la T.

Ejemplo:

Si la T es constante,  $K_c$  no varía, por lo que :

- Si  $\uparrow$   $[\text{O}_2]$  o  $[\text{HCl}]$ , para que  $K_c$  permanezca constante, es necesario que  $\uparrow$   $[\text{H}_2\text{O}]$  y  $[\text{Cl}_2]$ , es decir, que el equilibrio se desplace hacia la derecha.
- Si  $\downarrow$   $[\text{H}_2\text{O}]$  o  $[\text{Cl}_2]$ , para que  $K_c$  permanezca constante, es necesario que  $\downarrow$   $[\text{HCl}]$  y  $[\text{O}_2]$ , es decir, que el equilibrio se desplace hacia la izquierda.

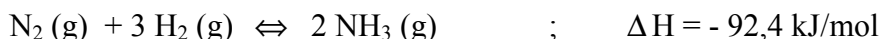
**Nota:** Los catalizadores no afectan al equilibrio (que se desplace en un sentido o en otro), tan sólo hacen que se alcance más rápidamente.

**10.- APLICACIONES A PROCESOS DE INTERÉS INDUSTRIAL**

En los procesos industriales se persigue la máxima rentabilidad de una reacción, es decir, la mayor cantidad de producto en el menor tiempo, por lo que hay que deducir la P y la T más adecuadas para llevarla a cabo, teniendo presente los aspectos termodinámicos y cinéticos.

**10.1.- SÍNTESIS DEL AMONIACO**

El amoniaco se obtiene en la industria por el **proceso (síntesis) Haber:**



Para conseguir un alto rendimiento en  $\text{NH}_3$ , el equilibrio debe estar muy desplazado hacia la derecha.

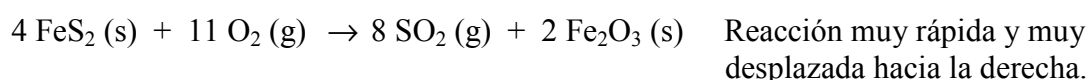
- Al ser la reacción exotérmica ( $\Delta H < 0$ ), se debe trabajar a bajas T. De igual forma, se debe trabajar a altas presiones, porque un aumento de presión favorece el desplazamiento hacia la derecha, ya que disminuye el número de moles.
- Sin embargo, si la reacción se lleva a cabo a bajas T ( $\approx 25^\circ\text{C}$ ), la velocidad de reacción es muy pequeña y no se producirían cantidades apreciables de  $\text{NH}_3$  en tiempos razonables y el proceso no sería rentable económicamente, de ahí que para aumentar la velocidad de reacción se trabaje a temperaturas moderadas o altas, alrededor de  $500^\circ\text{C}$ , añadiendo además un catalizador ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), pues aunque esta T disminuya el rendimiento de la reacción, se puede compensar eliminando el  $\text{NH}_3$  que se va formando, licuándolo. Por todo lo anterior se deduce que el proceso debe efectuarse a temperaturas próximas a  $500^\circ\text{C}$  y a presiones muy altas (100 a 200 atm).

## 10.2.- SÍNTESIS DEL ÁCIDO SULFÚRICO

El ácido sulfúrico es el compuesto químico de mayor importancia industrial, casi todas las industrias lo utilizan en alguna fase de preparación de sus productos.

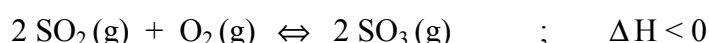
Antiguamente se obtenía por el método de las cámaras de plomo, pero hoy en día se obtiene por el **método de contacto**, que consta de tres etapas:

1ª etapa. Obtención del SO<sub>2</sub>: Por combustión del S o por tostación de piritita (FeS<sub>2</sub>).



2ª etapa. Oxidación del SO<sub>2</sub>:

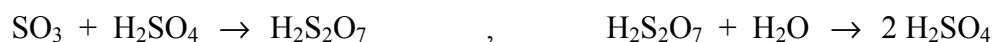
El SO<sub>2</sub> obtenido en la etapa anterior se purifica y se oxida con oxígeno del aire.



- A bajas T ( 25°C ) la reacción está desplazada hacia la derecha, pero es lenta, por lo que se trabaja a T moderadas (400°C ), utilizando además un catalizador de contacto (heterogéneo) como Pt o V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (sólidos), de ahí el nombre del método.
- El rendimiento se favorece a altas P, aunque a la P atmosférica también es alto.
- Se suele realizar a 400°C y presiones no altas, incluso a la presión atmosférica, obteniéndose un rendimiento cercano al 98%.

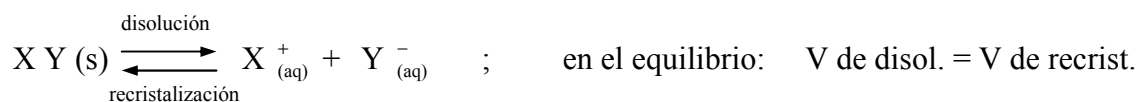
3ª etapa. Hidratación del SO<sub>3</sub>:

- No se hace directamente sobre agua:  $\text{SO}_3 (\text{g}) + \text{H}_2\text{O} (\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{l})$  ;  $\Delta H < 0$ , ya que es una reacción muy lenta incluso a altas T y no resulta rentable.
- Lo que se hace es disolver el SO<sub>3</sub> en ácido sulfúrico concentrado ( del 98 % ) , formándose ácido sulfúrico fumante u óleum que contiene fundamentalmente H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (ácido piro-sulfúrico o disulfúrico), que al disolverlo en agua forma el H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de riqueza cercana al 100 %.



## 11.- REACCIONES DE PRECIPITACIÓN. PRODUCTO DE SOLUBILIDAD.

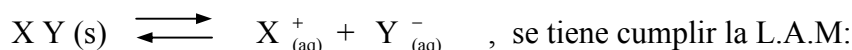
En el tema del enlace consideramos que las sales y los hidróxidos, por ser sustancias iónicas, se disuelven completamente en agua (disolvente polar), sin embargo, algunas tan sólo son solubles parcialmente, ya que los iones resultantes se unen de nuevo para formar el sólido, es decir, también se da el proceso contrario llamado recristalización, llegando un momento en el que la velocidad de ambos procesos se iguala, alcanzándose un estado de equilibrio dinámico y la disolución se dice que está **saturada**:



Se llama **solubilidad** a la concentración de la disolución saturada, es decir, la máxima cantidad de soluto (sal) que se puede disolver en una determinada cantidad de disolvente (agua) o de disolución. Atendiendo a la misma las sustancias se consideran:

Solubles:  $S > 0,1 \text{ M}$  , Poco solubles:  $0,1 \text{ M} > S > 0,01 \text{ M}$  , Insolubles:  $S < 0,01 \text{ M}$

- Si consideremos la disolución saturada de la sal (o hidróxido) parcialmente soluble, XY, en equilibrio con sus iones:



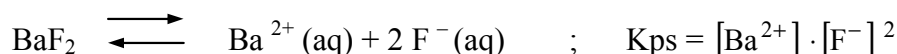
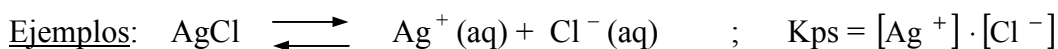
$$K = \frac{[X^+_{(aq)}]_e \cdot [Y^-_{(aq)}]_e}{[XY(s)]_e} ; \text{ como XY es un sólido: } [XY] = \text{cte} \quad , \text{ por tanto:}$$

$$K \cdot [XY] = K \cdot \text{cte} = K_s = [X^+_{(aq)}] \cdot [Y^-_{(aq)}] ;$$

$$K_s = [X^+_{(aq)}] \cdot [Y^-_{(aq)}]$$

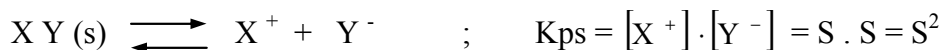
**Ks = Kps = Ps** se llama **producto de solubilidad** o constante del producto de solubilidad, que como todas las constantes de equilibrio depende de la temperatura.

*“En una disolución saturada de una sal ( o hidróxido) poco soluble, el producto de las concentraciones de los iones elevadas a una potencia igual al número de iones que se forme de cada uno de ellos es una constante”.*



- El valor de Kps indica si la sal es soluble o no. Un valor elevado de Kps significa que el equilibrio (disolución saturada) está muy desplazado hacia la derecha, y por tanto, es muy soluble y, al contrario, un valor pequeño de Kps significa que el equilibrio está muy desplazado hacia la izquierda, y por tanto, es muy poco soluble.

Veamos la **relación** entre **Ps** y **S** en dos ejemplos:



[ ] <sub>e</sub>	-	S	S
------------------	---	---	---

$$S = \sqrt{K_{ps}}$$



[ ] <sub>e</sub>	-	2S	S
------------------	---	----	---

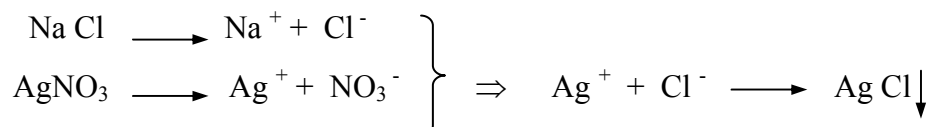
$$S = \sqrt[3]{K_{ps}/4}$$

**Ejercicio:** Deduce la relación entre Kps y S para el BaCO<sub>3</sub> , el Ag<sub>2</sub>S y el Al(OH)<sub>3</sub>

• Aplicaciones del producto de solubilidad:

➤ Formación de precipitados. Se llama precipitado a la aparición de un sólido en el seno de una disolución. Se forma al mezclarse dos disoluciones de sales totalmente solubles, cada una de las cuales posee un ion ( $X^+$  e  $Y^-$ ) de una sal insoluble, XY.

Ejemplo: al mezclar una disolución de cloruro de sodio con otra de nitrato de plata, como los iones  $Ag^+$  y  $Cl^-$  al entrar en contacto originan una sal insoluble, si las concentraciones son lo suficientemente elevadas puede producirse un precipitado de cloruro de plata, AgCl:

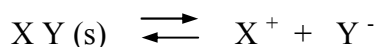


En general, al mezclar dos disoluciones de sales solubles se pueden presentar 3 situaciones, en función del valor del **producto iónico**:  $[X^+] \cdot [Y^-]$

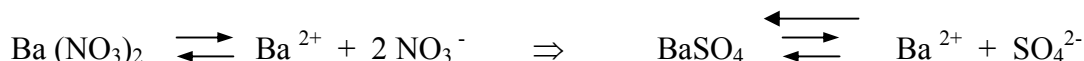
- a)  $[X^+] \cdot [Y^-] < P_s$  . No se ha alcanzado el equilibrio, y no se forma precipitado.
- b)  $[X^+] \cdot [Y^-] = P_s$  . Se ha alcanzado el equilibrio, la disolución está saturada.
- c)  $[X^+] \cdot [Y^-] > P_s$  . La disolución está sobresaturada, por lo que el exceso de iones precipitará, formándose XY (s) hasta que se alcance el equilibrio.

➤ Modificación de la solubilidad:

La solubilidad de una sustancia se puede aumentar o disminuir por aplicación del principio de Le Chatelier.



- Si añadimos iones  $X^+$  o  $Y^-$  (Efecto del ion común) el equilibrio se desplaza hacia la izquierda, disminuyendo la solubilidad. Por ejemplo: Si a una disolución saturada de sulfato de bario se añade una disolución de ácido sulfúrico o de nitrato de bario, aumenta  $[SO_4^{2-}]$  o  $[Ba^{2+}]$ , respectivamente, disminuye la solubilidad y precipita más  $BaSO_4$



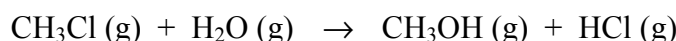
- Disminuyendo  $[X^+]$  o  $[Y^-]$  el equilibrio se desplaza hacia la derecha, aumentando la solubilidad. Por ejemplo, se puede conseguir oxidando o reduciendo tales iones.

Solubilidad de algunas sustancias
- Son solubles todas las sales de los metales alcalinos y de amonio
- Casi todos los nitratos, cloratos y acetatos son solubles
- Todos los sulfatos son solubles, excepto los de $Sr^{2+}$ , $Ba^{2+}$ y $Pb^{2+}$
- Todos los cloruros, bromuros y yoduros son solubles, excepto los de $Ag^+$ , $Pb^{2+}$ , $Cu^+$ y $Hg_2^{2+}$
- Los carbonatos y fosfatos son todos insolubles menos los alcalinos, los de amonio y $Mg^{2+}$
- Son insolubles todos los hidróxidos, menos los alcalinos, los de amonio, $Sr^{2+}$ , $Ba^{2+}$ y $Zn^{2+}$

Ps (25°C)	
Ca(OH) <sub>2</sub>	$1,3 \cdot 10^{-6}$
BaCO <sub>3</sub>	$1,6 \cdot 10^{-9}$
AgCl	$1,8 \cdot 10^{-10}$
BaSO <sub>4</sub>	$1,1 \cdot 10^{-10}$
AgBr	$5,2 \cdot 10^{-13}$
PbS	$1,0 \cdot 10^{-29}$
Al(OH) <sub>3</sub>	$2,0 \cdot 10^{-33}$

## PROBLEMAS

1.- El clorometano  $\text{CH}_3\text{Cl}$  puede reaccionar con agua para dar metanol y cloruro de hidrógeno:



La determinación de la velocidad inicial en tres experiencias diferentes a la misma  $T$ , permitió obtener los siguientes resultados:

Experiencia	$[\text{CH}_3\text{Cl}]_0$ (mol/l)	$[\text{H}_2\text{O}]_0$ (mol/l)	$V_0$ (mol/l.s)
1	0,25	0,25	2,83
2	0,50	0,25	5,66
3	0,25	0,5	11,32

Se pide: a) Determina la ecuación de velocidad inicial, e indica el orden de la reacción.

b) Calcula el valor de la constante de velocidad.

Sol: a)  $v = k \cdot [\text{CH}_3\text{Cl}]_0 \cdot [\text{H}_2\text{O}]_0^2$ , b)  $k = 181,4 \text{ mol}^{-2} \text{ l}^2 \text{ s}^{-1}$

2.- La ecuación de velocidad de una ecuación química  $2\text{A} + \text{B} \longrightarrow \text{C} + 2\text{D}$  viene dada por la expresión  $V = K [\text{A}]^2 \cdot [\text{B}]$ . Con este dato podemos afirmar que dicha reacción es:

- De orden 3 con respecto a A
- De orden 3 con respecto a B
- De orden 1 con respecto a B
- De orden total 3.

3.- La velocidad de la reacción  $\text{A}(\text{g}) \longrightarrow \text{B}(\text{g})$  vale  $0,2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  cuando la concentración de A es  $0,15 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ . Si la reacción es de segundo orden con respecto a A, ¿cuánto valdrá la velocidad cuando la concentración sea  $0,30 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ?

Sol:  $0,8 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

4.- Señala cuál o cuáles de las siguientes afirmaciones referidas a la constante de velocidad de una reacción,  $K$ , son válidas:

- Varía al cambiar la concentración de los reactivos.
- Varía al cambiar la temperatura.
- Depende de la naturaleza de los reactivos.
- Es tanto mayor cuanto más grande sea la energía de activación.

5.- ¿Cuáles de las siguientes afirmaciones acerca de un catalizador son válidas?

- No interviene, en absoluto, en la reacción.
- Interviene activamente en la reacción aunque no se consume en el transcurso de la misma.
- Disminuye la energía de activación.
- Necesariamente tiene que presentar el mismo estado de agregación (sólido, líquido o gas) que los reactivos.

6.- En un recipiente de 10 litros se introducen 0,1 mol de  $\text{H}_2$  y 0,1 mol de  $\text{I}_2$  a 698 K. Calcular las concentraciones en el equilibrio, sabiendo que la  $K_c$  de formación del HI a dicha  $T$  es 7,376.

Sol:  $[\text{H}_2] = [\text{I}_2] = 0,00213 \text{ mol/l}$ ,  $[\text{HI}] = 0,0157 \text{ mol/l}$ .



7.- Un matraz de 10 litros se llenó con 0,2 moles de HI a 698 K, ¿cuáles serán las concentraciones en el equilibrio, si la  $K_c$  de formación del HI es 7,376 a 698 K?

Sol:  $[H_2] = [I_2] = 0,00213 \text{ mol/l}$  ,  $[HI] = 0,0157 \text{ mol/l}$ .

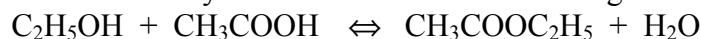
8.- Calcula los valores de  $K_c$  y  $K_p$  en la reacción de formación del HI, sabiendo que si partimos de 2 moles de  $I_2$  y 4 moles de  $H_2$ , se obtienen 3 moles de HI. El volumen del recipiente es de 10 litros.

Sol:  $K_c = K_p = 2,683$

9.- En un matraz de 2 litros se introducen 0,2 moles de HI y se calienta a 450°C. Una vez alcanzado el equilibrio de disociación del HI en  $H_2$  y  $I_2$  se analiza la muestra, encontrándose que contiene 0,021 moles de  $I_2$ . Calcula la constante de formación del HI en estas condiciones.

Sol:  $K_c = 7,52$

10.- El alcohol etílico y el ácido acético reaccionan según la ecuación:



Si se mezclan 1 mol de alcohol y 1 mol de ácido, el equilibrio se alcanza cuando se han formado 2/3 mol de éster y 2/3 mol de agua. Calcula: a) La  $K_c$  del equilibrio, b) ¿Qué resultado se obtiene si se mezclan 1 mol de éster y 1 mol de agua a la misma temperatura?.

Sol: a)  $K_c = 4$  , b)  $n \text{ ácido} = n \text{ alcohol} = 1/3 \text{ mol}$  ,  $n \text{ éster} = n \text{ agua} = 2/3 \text{ mol}$

11.- La constante de equilibrio  $K_c$  para la reacción  $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2 HI(g)$  vale 55,3 a 700 K. Se pide: a) ¿Qué ocurrirá al mezclar a dicha temperatura en un recipiente cerrado, las tres sustancias a las presiones parciales:  $p_{HI} = 0,7 \text{ atm}$ ,  $p_{H_2} = 0,02 \text{ atm}$ ,  $p_{I_2} = 0,02 \text{ atm}$ . b) ¿Cuáles serán las respectivas presiones parciales en el equilibrio?.

Sol: b)  $p_{HI} = 0,583 \text{ atm}$  ,  $p_{H_2} = p_{I_2} = 0,0784 \text{ atm}$ .

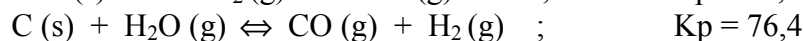
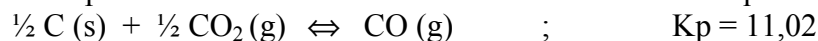
12.- Calcula el grado de disociación, a 30 °C y 5 atm de presión, del tetróxido de dinitrógeno en dióxido de nitrógeno, según la reacción  $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2 NO_2(g)$ , si se sabe que en esas condiciones el valor de  $K_p$  es de 0,15 atm.

Sol:  $\alpha = 0,0863$

13.- A 50 °C y 1 atm de presión, el  $N_2O_4$  se disocia en dióxido de nitrógeno en un 40%, según la reacción  $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2 NO_2(g)$ . Calcula: a) el valor de  $K_p$  a esta temperatura. b) El grado de disociación a la misma temperatura pero a la presión de 10 atm.

Sol: a)  $K_p = 0,762$  , b)  $\alpha = 0,137$

14.- A la temperatura de 1000 °C se conocen las constantes de equilibrio de las reacciones:



Calcula, a la misma T, la constante de equilibrio de  $CO_2(g) + H_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2O(g)$

Sol:  $K_p = 1,59$

15.- Una mezcla gaseosa constituida inicialmente por siete moles de hidrógeno y cinco moles de yodo en estado gaseoso se calienta a 400 °C , con lo que se forman nueve moles de HI. Calcula: a)  $K_c$  de formación del HI. b) Cómo se modificará el estado de equilibrio al aumentar la temperatura y la presión, sabiendo que  $\Delta H$  de la reacción es -10,5 kJ

Sol: a)  $K_c = 8,05$

16.- Para el equilibrio:  $2 \text{SO}_2 (\text{g}) + \text{O}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{SO}_3 (\text{g}) + \text{calor}$ , supuesto comportamiento ideal, se pide: a) Escribe la expresión de  $K_c$  y  $K_p$ . b) ¿Qué influencia ejercerá en el desplazamiento del equilibrio el aumento de las concentraciones del  $\text{SO}_2$  y del  $\text{SO}_3$ ? ¿y el aumento de la temperatura?. c) En este equilibrio se emplean catalizadores, ¿cuál es su papel?.

17.- El cloro se obtiene por la oxidación del cloruro de hidrógeno, a  $150^\circ\text{C}$ , según la reacción:  $4 \text{HCl} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2 \text{Cl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ , siendo  $\Delta H = -115 \text{ kJ}$ . Discute cómo afectan los siguientes cambios al rendimiento en cloro: a) aumentar la temperatura, b) aumentar la presión total, c) aumentar la concentración de oxígeno, d) eliminar vapor de agua, e) añadir un catalizador.

18.- La síntesis del amoníaco tiene lugar según la reacción:  $\text{N}_2 (\text{g}) + 3 \text{H}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3 (\text{g})$  con  $\Delta H = -92,4 \text{ kJ}$ . Predice las condiciones más favorables de presión y temperatura para obtener el mayor rendimiento en amoníaco. En la industria (proceso Haber) se suele trabajar a unos  $450^\circ\text{C}$  y hasta  $1000 \text{ atm}$ , utilizando además catalizadores, ¿por qué?.

19.- Para la descomposición térmica del carbonato cálcico  $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$   $\Delta H = +175 \text{ kJ}$ , la presión de equilibrio es  $1,04 \text{ atm}$  a  $900^\circ\text{C}$ . Si se eleva la temperatura a  $1100^\circ\text{C}$ , dicha presión será ¿mayor o menor?.

20.- Para la constante de equilibrio de la reacción de disociación del  $\text{PCl}_5 (\text{g})$  en  $\text{PCl}_3 (\text{g})$  y  $\text{Cl}_2 (\text{g})$ , se han obtenido los valores:  $K_p = 2,24$  a  $500 \text{ K}$  y  $K_p = 33,5$  a  $700 \text{ K}$ . Deduce si la reacción es exotérmica o endotérmica.

21.- En un recipiente de  $10 \text{ litros}$  se introducen  $0,61 \text{ mol}$  de  $\text{CO}_2$  y  $0,39 \text{ moles}$  de  $\text{H}_2$  y se calienta a  $1250^\circ\text{C}$ . Una vez alcanzado el equilibrio de la reacción:  $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$  se analiza la muestra, encontrándose que hay  $0,35 \text{ moles}$  de  $\text{CO}_2$ , calcula los moles de los otros gases en el equilibrio y el valor de  $K_c$ .

Sol:  $n \text{ CO} = n \text{ H}_2\text{O} = 0,26 \text{ moles}$ ,  $n \text{ H}_2 = 0,13 \text{ moles}$ ;  $K_c = 1,486$

22.- Una vez alcanzado el equilibrio de la reacción anterior, se añaden  $0,22 \text{ moles}$  de  $\text{H}_2$  manteniendo constante la temperatura. Calcula la composición de la mezcla cuando se alcance de nuevo el equilibrio.

Sol:  $n \text{ CO}_2 = n \text{ H}_2 = 0,275 \text{ moles}$ ,  $n \text{ CO} = n \text{ H}_2\text{O} = 0,335 \text{ moles}$ .

23.- En un matraz de  $1 \text{ litro}$  introducimos  $0,02 \text{ moles}$  de  $\text{PCl}_5$  sólido, cerramos el matraz, hacemos el vacío y lo calentamos a  $200^\circ\text{C}$ . El  $\text{PCl}_5$  se volatiliza y se descompone en un  $46\%$  en  $\text{PCl}_3$  y  $\text{Cl}_2$ . Calcula: a) La constante de equilibrio. b) Las nuevas concentraciones en el equilibrio si a la misma temperatura, añadimos  $0,01 \text{ mol}$  de  $\text{Cl}_2$ .

Sol: a)  $K_c = 7,84 \cdot 10^{-3}$ , b)  $[\text{PCl}_5] = 0,0136$ ,  $[\text{PCl}_3] = 0,00645$ ,  $[\text{Cl}_2] = 0,0165 \text{ mol/l}$

24.- La constante de equilibrio a  $25^\circ\text{C}$  para la reacción  $\text{N}_2\text{O}_4 (\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2 (\text{g})$  vale  $5,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ . Calcula el grado de disociación cuando la concentración inicial del  $\text{N}_2\text{O}_4$  es: a)  $0,01 \text{ mol/l}$ , b)  $0,02 \text{ mol/l}$ .

Sol: a)  $\alpha = 0,315$ , b)  $\alpha = 0,235$

25.- En un matraz de 1 litro de capacidad se colocan 6 gramos de pentacloruro de fósforo sólido. Se hace el vacío, se cierra el matraz y se calienta a 250°C, el pentacloruro pasa al estado vapor y se disocia parcialmente en cloro y tricloruro de fósforo. La presión de equilibrio es 2,078 atm. Halla el grado de disociación del pentacloruro de fósforo y la constante de equilibrio ( $K_p$ ) a dicha temperatura.

Datos: masas atómicas  $P = 31$  ,  $Cl = 35,5$       Sol:  $\alpha = 0,68$  ,  $K_p = 1,8$

26.- El pentacloruro de fósforo se disocia según la reacción:  $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$   
Si la densidad, a 250 °C y 1 atm, del pentacloruro parcialmente disociado es 2,695 g/l, determina el grado de disociación del  $PCl_5$  y la  $K_p$  a dicha temperatura.

Datos: masas atómicas  $P = 31$  ,  $Cl = 35,5$       Sol: a)  $\alpha = 0,8$  , b)  $K_p = 1,8$ .

27.- A partir de 150 gramos de ácido acético se desean obtener 176 g de acetato de etilo. Calcula los gramos de alcohol etílico que tendremos que utilizar, sabiendo que la  $K_c$  de la reacción de esterificación, a 25 °C, es 4.

Datos: masas atómicas  $C = 12$  ,  $O = 16$  ,  $H = 1$       Sol: 184 g.

28.- Cuando se calienta  $CaCO_3(s)$  a 600°C, se descompone hasta que la presión es de 5 atm Introduciendo en un horno cerrado una tonelada de piedra caliza, de riqueza 80 % y calentando a 600 °C, ¿ qué volumen mínimo debe tener el horno para que se descomponga todo el carbonato?. Datos: masas atómicas  $C = 12$  ,  $O = 16$  ,  $Ca = 40$  ;      Sol: 114,5 m<sup>3</sup>

29.- A 817 °C la constante  $K_p$  para la reacción entre el  $CO_2$  y el grafito caliente en exceso, es de 10 atm:  $CO_2(g) + C(s) \rightleftharpoons 2 CO(g)$  . Se pide: a) ¿Cuál es el grado de disociación, la fracción molar y  $K_x$  de los gases en equilibrio a 817 °C y a una presión total de 4 atm?. b) ¿Para qué presión total dará el análisis de los gases, un 6 % de  $CO_2$  en volumen, si no se modifica la temperatura?.

Sol: a)  $\alpha = 0,62$  ,  $X_{CO_2} = 0,235$  ,  $X_{CO} = 0,765$  ,  $K_x = 2,5$  ; b) 0,68 atm

30.- Señala razonadamente cuáles de las siguientes afirmaciones son correctas:

- Como el cloruro de plata es una sal muy insoluble, una disolución saturada de cloruro de plata es muy concentrada.
- En toda disolución saturada de hidróxido de magnesio se cumple:  $[Mg^{2+}]^2 \cdot [OH^-] = P_s$
- La solubilidad del hidróxido de magnesio es mayor en agua pura que en otra disolución que contenga hidróxido de sodio.

31.- Calcula la solubilidad y las concentraciones de los iones  $Ag^+$  y  $CrO_4^{2-}$  en una disolución saturada de cromato de plata ( $K_{ps} = 1,9 \cdot 10^{-12}$ ).

Sol:  $[Ag^+] = 15,6 \cdot 10^{-5} M$  ,  $[CrO_4^{2-}] = 7,8 \cdot 10^{-5} M$

32.- Una disolución saturada a 25 °C de hidróxido de plomo (II) tiene disueltos  $1,98 \cdot 10^{-4}$  gramos del mismo por cada 200 cc de disolución. Calcula el  $P_s$  del hidróxido de plomo (II)

Dato:  $M_r = 241,2$  ,

Sol:  $P_s = 2,8 \cdot 10^{-16}$

33.- ¿Precipitará  $Zn(OH)_2$  cuando a 150 cc de disolución 0,001 M de cloruro de cinc se le añaden 50 cc de disolución 0,001 M de hidróxido sódico?.

Dato:  $K_s$  del  $Zn(OH)_2 = 1,8 \cdot 10^{-14}$  .      Sol: sí

**PROBLEMAS COMPLEMENTARIOS DE P.A.U.**

1.- En un matraz de 1 litro y a 400°C se introducen 0,03 moles de yoduro de hidrógeno gaseoso y se cierra. Una vez alcanzado el equilibrio el yoduro de hidrógeno se ha descompuesto parcialmente según la ecuación:  $\text{HI(g)} \rightleftharpoons 1/2 \text{H}_2\text{(g)} + 1/2 \text{I}_2\text{(g)}$  siendo la fracción molar del yoduro de hidrógeno en el equilibrio igual a 0,80. Calcula:

a) La constante de equilibrio  $K_c$ . b) La presión total y la de cada componente en el equilibrio. c) El valor de  $K_p$ .

Sol:  $K_c = 0,125$  ,  $P_T = 1,66 \text{ atm}$  ,  $P(\text{I}_2) = P(\text{H}_2) = 0,166 \text{ atm}$  ,  $P(\text{HI}) = 1,328 \text{ atm}$  ,  $K_p = 0,125$

2.- A 473 K la constante de equilibrio  $K_c$  para la reacción:  $\text{N}_2\text{(g)} + 3 \text{H}_2\text{(g)} \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3\text{(g)}$  es 0,65. En un recipiente de 2 litros se introducen  $3,5 \cdot 10^{-2}$  moles de nitrógeno,  $2,8 \cdot 10^{-2}$  moles de hidrógeno y  $8,3 \cdot 10^{-2}$  moles de amoníaco. a) Indica si el sistema está en equilibrio. b) En caso negativo predice en que sentido se desplazará la reacción. Justifica las respuestas.

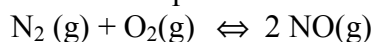
3.- Conocido el valor de  $K_c$  para el equilibrio:  $3\text{A(g)} + \text{B(g)} \rightleftharpoons 2\text{C(g)}$  ;  $K_c = 783$  Calcula, a la misma temperatura, el valor de  $K_c$  para las reacciones:

a)  $3/2 \text{A(g)} + 1/2 \text{B(g)} \rightleftharpoons \text{C(g)}$

b)  $2 \text{C(g)} \rightleftharpoons \text{B(g)} + 3 \text{A(g)}$

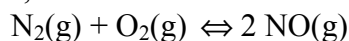
Sol:  $K_{c_a} = 28$  ,  $K_{c_b} = 1,28 \cdot 10^{-3}$

4.- En los motores de los automóviles se produce la reacción siguiente que provoca la contaminación atmosférica por óxidos de nitrógeno:



Esta reacción tiene una constante de equilibrio a 25 °C de  $10^{-30}$ , pero a temperaturas elevadas es mucho más alta. Razona si la reacción es endotérmica o exotérmica y como influye un incremento de presión sobre el equilibrio.

5.- El monóxido de nitrógeno es un contaminante atmosférico capaz de descomponer las moléculas de ozono en la alta atmósfera. La constante de equilibrio para la formación del NO tiene un valor de 0,10 a 2.000°C:



a) En un recipiente de 2 litros, en el que previamente se ha hecho el vacío, se colocan 0,060 moles de  $\text{N}_2$  y 0,020 moles de  $\text{O}_2$ , y se calienta a 2.000°C. Calcula las concentraciones de los tres gases en el equilibrio.

b) Explica razonadamente si se habría obtenido mayor cantidad de NO, en el apartado anterior, si el recipiente se hubiese comprimido hasta un volumen de 0,50 litros.

Sol: b)  $[\text{N}_2] = 0,0277 \text{ M}$  ,  $[\text{O}_2] = 0,0077 \text{ M}$  ,  $[\text{NO}] = 0,0046 \text{ M}$

6.- A una temperatura determinada se produce la reacción :  $\text{Xe(g)} + 2 \text{F}_2\text{(g)} \rightleftharpoons \text{XeF}_4\text{(g)}$

a) Se mezclan 0,4 moles de Xe con 0,8 moles de  $\text{F}_2$  en un recipiente de 2 litros. Cuando se alcanza el equilibrio el 60% de todo el Xe se ha convertido en  $\text{XeF}_4$ . Calcula  $K_c$ .

b) En otra experiencia se mezclan 0,4 moles de Xe con “y” moles de  $\text{F}_2$  en el mismo recipiente, y cuando se alcanza el equilibrio, a la misma temperatura anterior, el 75% de todo el Xe se ha convertido en  $\text{XeF}_4$ . Halla el valor de “y”.

Sol: a)  $K_c = 58,6$  , b)  $y = 1,05$  moles.

### AUTOEVALUACION

1.- Considera la reacción:  $2 \text{N}_2\text{O}_5 \longrightarrow 4 \text{NO}_2 + \text{O}_2$

¿Cuáles de las siguientes afirmaciones son válidas?

- a) La velocidad de aparición de  $\text{NO}_2$  es el doble que la velocidad de desaparición de  $\text{N}_2\text{O}_5$
- b) La velocidad de aparición de  $\text{O}_2$  es el doble que la velocidad de desaparición de  $\text{N}_2\text{O}_5$
- c) La velocidad de aparición de  $\text{O}_2$  es la mitad que la velocidad de desaparición de  $\text{N}_2\text{O}_5$
- d) La velocidad de aparición de  $\text{NO}_2$  es la mitad que la velocidad de aparición de  $\text{O}_2$

2.- La reacción  $a \text{A} + b \text{B} \longrightarrow \text{Productos}$ , es de primer orden con respecto a A y de segundo orden con respecto a B. ¿Cuál es la ecuación de velocidad de esta reacción?

- a)  $V = K [\text{A}] \cdot [\text{B}]^2$ , b)  $V = K [\text{A}]^2 \cdot [\text{B}]$ , c)  $V = K [\text{A}]^2 \cdot [\text{B}]^2$ , d)  $V = K [\text{A}] \cdot [\text{B}]$

3.- La velocidad de la reacción  $\text{A (g)} \longrightarrow \text{B (g)}$  vale  $0,2 \text{ mol.l}^{-1}.\text{s}^{-1}$  cuando la concentración de A es  $0,15 \text{ mol.l}^{-1}$ . Si la reacción es de orden cero con respecto a A, ¿cuánto valdrá la velocidad cuando la concentración sea  $0,30 \text{ mol.l}^{-1}$ ?

- a)  $0,2 \text{ mol.l}^{-1}.\text{s}^{-1}$ , b)  $0,4 \text{ mol.l}^{-1}.\text{s}^{-1}$ , c)  $0,1 \text{ mol.l}^{-1}.\text{s}^{-1}$ , d)  $0,8 \text{ mol.l}^{-1}.\text{s}^{-1}$

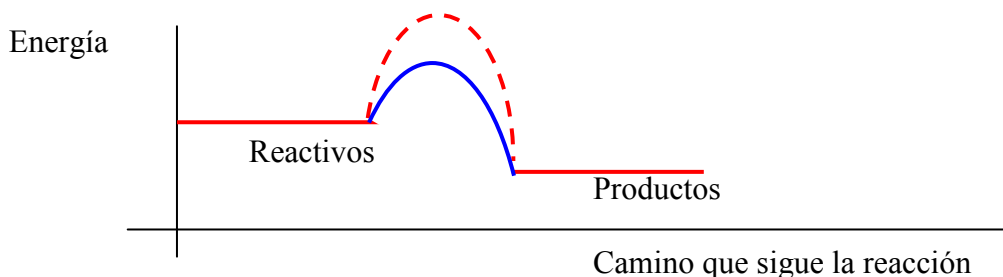
4.- La constante de velocidad de una reacción vale, a cierta temperatura,  $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ . Con este dato, podemos afirmar que el orden total de la reacción vale:

- a) 0 ; b) 1 ; c) 2 ; d) Se necesitan más datos para conocer el orden.

5.- La reacción  $2 \text{ClO}_2(\text{g}) + \text{F}_2 \longrightarrow 2 \text{FCLO}_2(\text{g})$  es de primer orden con respecto a cada reactivo. Si duplicáramos la concentración de ambos reactivos, la velocidad:

- a) Se duplicaría. c) Se cuadruplicaría.
- b) Permanecería constante. d) Se triplicaría.

6.- La siguiente figura muestra dos caminos posibles para una reacción, uno de los cuales corresponde a la reacción en presencia de un catalizador:



- a) El camino correspondiente a la reacción catalizada es el de trazo discontinuo.
- b) El camino correspondiente a la reacción catalizada es el de trazo continuo.
- c) La energía de activación es mayor por el camino discontinuo.
- d) La velocidad de reacción es mayor por el camino discontinuo.

7.- La reacción de formación del bromuro de hidrógeno a partir de sus elementos se encuentra en equilibrio cuando:

- a) La cantidad de hidrógeno se ha reducido a la mitad.
- b) La cantidad de bromuro de hidrógeno crece a un ritmo constante.
- c) La velocidad de la reacción directa e inversa son iguales.
- d) Hay mayor cantidad de HI que de  $\text{H}_2$ .

8.- El cociente de reacción,  $Q$ , coincide con el valor de la constante de equilibrio,  $K_c$ :

- Siempre.
- Nunca.
- Cuando la reacción no ha alcanzado el equilibrio químico.
- Cuando la reacción ha alcanzado el equilibrio químico.

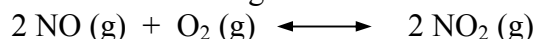
9.- El valor de la constante de equilibrio,  $K_c$ , depende:

- Únicamente de la temperatura.
- De la temperatura y las concentraciones iniciales.
- Sólo de las concentraciones iniciales.
- Es estrictamente una constante y no depende de ningún parámetro.

10.- Las constantes  $K_c$  y  $K_p$ :

- Tienen en todos los casos el mismo valor.
- El valor de una de ellas es inversamente proporcional al valor de la otra.
- Están relacionadas con la expresión  $K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta n}$
- No existe ninguna relación entre ellas.

11.- El monóxido de nitrógeno reacciona con el oxígeno molecular según la reacción:



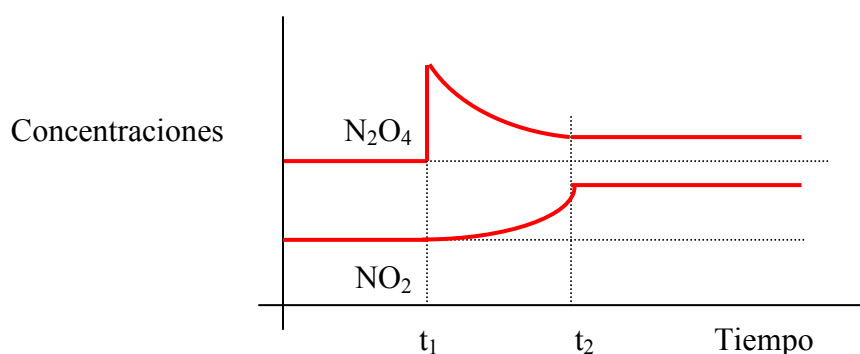
En un volumen de 1 litro, mezclamos 1 mol de NO, 2 moles de  $\text{O}_2$  y 10 moles de  $\text{NO}_2$ . El cociente de reacción,  $Q$ , vale inmediatamente después del mezclado:

- 20 ; b) 5 ; c) 1 ; d) 50.

12.- Las especies A, B, y C reaccionan según la ecuación:  $\text{A} + 2 \text{B} \rightleftharpoons 2 \text{C}$  ;  $K_c = 0,02$   
Si mezclamos cantidades de A, B y C tales que el cociente de reacción valga  $Q = 0,35$ .

- Las tres sustancias se encuentran en equilibrio.
- A reacciona con B formando C.
- C se descompone dando A y B.
- No es posible predecir si habrá una reacción neta en algún sentido.

13.- Teniendo en cuenta la concentración de  $\text{N}_2\text{O}_4$  y  $\text{NO}_2$  representada en la gráfica, indicar cuáles de las afirmaciones dadas son correctas:



- En el intervalo de tiempo de  $t_1$  a  $t_2$ , el sistema está en equilibrio.
- Desde  $t_2$  en adelante, el sistema está en equilibrio.
- En el instante  $t_1$ , se alteró el equilibrio adicionando  $\text{N}_2\text{O}_4$ .
- Entre  $t_1$  y  $t_2$ , parte de  $\text{N}_2\text{O}_4$  se descompone en  $\text{NO}_2$ .

14.- Dado el siguiente equilibrio:  $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3(\text{g})$  ;  $\Delta H = - 92,4 \text{ kJ}$   
 ¿Cuáles de las siguientes medidas desplazará el equilibrio hacia la formación de más  $\text{NH}_3$ ?

- Elevar la temperatura.
- Disminuir la temperatura.
- Reducir el volumen.
- Adicionar más  $\text{N}_2$

15.- Dado el siguiente equilibrio:  $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{C}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$  ;  $\Delta H > 0$   
 Señalar cuáles de las siguientes medidas produce un aumento de la concentración de  $\text{CO}$ :

- Elevar la temperatura.
- Introducir un catalizador.
- Retirar vapor de agua de la mezcla en equilibrio.
- Introducir más  $\text{H}_2$  en la mezcla en equilibrio.

16.- La constante de equilibrio,  $K_p$ , de la reacción



a)  $K_p = \frac{P_{\text{HF}}}{P_{\text{NaF}}}$  , b)  $K_p = \frac{P_{\text{HF}}}{P_{\text{H}_2\text{SO}_4}}$  , c)  $K_p = P_{\text{HF}}$  , d)  $K_p = \frac{1}{P_{\text{HF}}}$

SOLUCIONES: 1.a y c ; 2.a ; 3.a ; 4.c ; 5.c ; 6.a y d ; 7.c ; 8.d ; 9.a ; 10.c ; 11.d ; 12.c ; 13.b,c y d ; 14. b,c y d ; 15.a ; 16.c

### LA CINÉTICA Y EL EQUILIBRIO EN LA WEB:

<http://www.ucm.es/info/diciex/programas/quimica/html/veloreacci.html>

<http://www2.uah.es/biomodel/biomodel-misc/anim/enz/e-t.html>

[http://www.as-sl.com/pdf/info\\_catalizador.pdf](http://www.as-sl.com/pdf/info_catalizador.pdf)

<http://www.librosite.net/data/glosarios/petrucci/videos/contenidos.htm>

[http://www.fisicanet.com.ar/quimica/q1ap03/apq1\\_15a\\_Equilibrio\\_Quimico.html](http://www.fisicanet.com.ar/quimica/q1ap03/apq1_15a_Equilibrio_Quimico.html)

<http://www.terra.es/personal6/jgallego2/selectividad/quimica/cinetica%20y%20equilibrio.htm>