

TEMA 5: CINÉTICA-EQUILIBRIO QUÍMICO-REACCIONES DE PRECIPITACIÓN

1. CINÉTICA QUÍMICA

En unidades anteriores, estudiamos la forma de deducir las cantidades de reactivos o productos implicados en una reacción química, así como la espontaneidad y energía de dichos procesos, sin embargo, hasta ahora, es imposible conocer si una reacción ocurrirá con o sin *rapidez*, siendo una predicción de vital importancia, y de aplicabilidad inmediata, sobre todo en la industria química.

La **cinética química** se ocupa del estudio de la velocidad con que transcurren los procesos químicos y la influencia de diversos factores (temperatura, naturaleza de los reactivos, acción de los catalizadores,...).

Una magnitud de crucial importancia es la **velocidad de reacción** de una sustancia: número de moles de esa sustancia transformados en la unidad de tiempo. Su unidad es **mol/s** o **mol·s⁻¹**. Se consideran velocidades **negativas** las cantidades de reactivos transformados, y **positivas** la de los productos obtenidos.

Ejercicio 1.- Se observa que 20,4 kg de agua oxigenada se descomponen, reduciéndose a la mitad en 100 s. ¿Cuál es la velocidad de este proceso?

Salvo ocasiones excepcionales, la velocidad no es *constante*, de ahí que sea más útil trabajar con la velocidad instantánea:

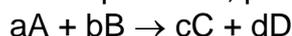
$$v = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta[c]}{\Delta t} = \frac{d[c]}{dt}$$

[c] es la **concentración molar** de la sustancia en cuestión, luego v vendrá expresada en mol·l⁻¹·s⁻¹

Para una reacción $A + B \rightarrow C + D$, se cumplirá que:

$$v_A = -\frac{d[A]}{dt}; v_B = -\frac{d[B]}{dt}; v_C = \frac{d[C]}{dt}; v_D = \frac{d[D]}{dt}$$

Con objeto de dar un significado unitario a la v_r (velocidad de reacción), y evitar que su valor dependa del reactivo o producto; para una reacción del tipo:

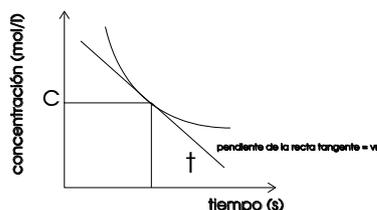
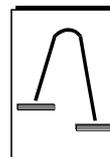


las distintas v_r (velocidades parciales) se expresarán como:

$$v_r = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt}$$

Ejercicio 2.- Para la reacción de síntesis del agua, expresar las distintas velocidades de reacción: $2 \text{ H}_2 + \text{ O}_2 \rightarrow 2 \text{ H}_2 \text{ O}$

Es útil reproducir la experiencia y anotar en intervalos de tiempo constantes, las concentraciones que presentan el reactivo y el producto. Los datos se recogen en una *gráfica de concentración frente tiempo*:



ORDEN DE UNA REACCIÓN

En la mayoría de las reacciones químicas, se cumple que la v_r es directamente proporcional al producto de las concentraciones de los reactivos elevadas a unos **exponentes** enteros o fraccionarios:

$aA + bB + cC + \dots \rightarrow \text{productos}; v_r = k [A]^\alpha \cdot [B]^\beta \cdot [C]^\gamma \dots$; donde $\alpha, \beta, \gamma, \dots$ son los exponentes, que no tienen por qué coincidir con los coeficientes estequiométricos a, b, c, \dots . Sólo coincidirán si la reacción transcurre en una sola etapa, pero si ésta transcurre en varias etapas, la velocidad total será, en la práctica, la velocidad de la etapa más lenta y corresponderá a la ecuación que represente a dicha etapa.

Cada exponente, pues, sólo indica el **orden de la reacción** respecto al reactivo. La suma de los exponentes determina el **orden total** de la reacción. En la reacción cuya velocidad es: $v_r = k [A]^2 \cdot [B]$; el orden total es 3.

Normalmente si estos exponentes son números enteros sencillos (1, 2, 3,...), que es lo más frecuente, de los datos obtenidos y tabulados podemos deducir el orden de la reacción respecto al reactivo.

A la ecuación $v_r = k [A]^\alpha \cdot [B]^\beta \cdot [C]^\gamma \dots$; se le llama **ecuación de velocidad**, y a k , constante de velocidad. Es importante señalar que dicha ecuación de velocidad depende sólo de las concentraciones de los reactivos (y puede que no de todos ellos), pero no de los productos.

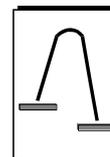
Se denomina **mecanismo de una reacción** al conjunto de reacciones sencillas, llamadas **etapas elementales**, que representan el avance de la reacción global a escala molecular. En cada una de estas etapas intervienen una, dos o tres moléculas de forma simultánea.

La **molecularidad** de una reacción o de cada etapa de un mecanismo es el número de especies químicas (moléculas, átomos o iones) que intervienen en ella como reactivos.

La velocidad de reacción en un proceso de varias etapas elementales está determinada por la velocidad de la etapa más lenta (**etapa determinante**).

Ejercicio 3.- En una reacción del tipo $aA + bB \rightarrow \text{productos}$, estudiada en el laboratorio, se obtuvieron los siguientes valores de concentraciones y velocidades:

Experiencia	Concentración de A ($\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$)	Concentración de B ($\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$)	v_r ($\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)
1ª	0,02	0,01	$4,4\cdot 10^{-4}$
2ª	0,02	0,02	$17,6\cdot 10^{-4}$
3ª	0,04	0,02	$35,2\cdot 10^{-4}$



Cinética-Equilibrio químico-Reacciones de precipitación

- Calcular: a.- El orden de la reacción respecto a A y a B, y el orden total.
b.- La constante de velocidad.
c.- La ecuación de la velocidad.

2. ¿CÓMO OCURREN LAS REACCIONES QUÍMICAS?

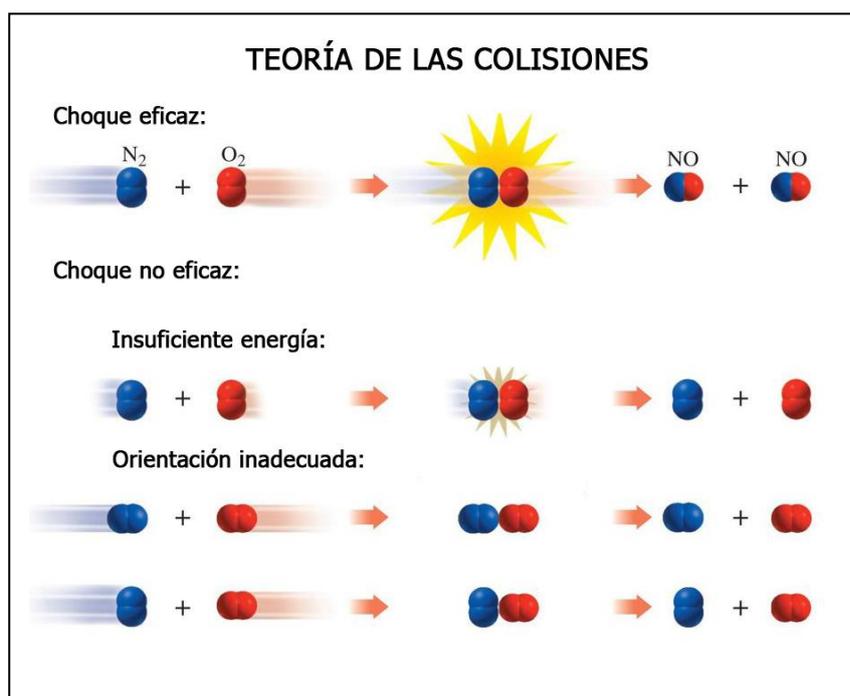
Para estudiar la cinética de las reacciones debemos conocer cómo tienen lugar a nivel molecular. Para ello, se han elaborado dos teorías: la teoría de las colisiones y la teoría del complejo activado.

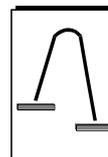
2.1 TEORÍA DE LAS COLISIONES

A través del estudio de los factores que afectan a la velocidad de una reacción química, en 1920 Gilbert N. Lewis y otros científicos propusieron que para que ésta tuviera lugar, las moléculas de los reactivos debían chocar unas con otras. Según la teoría cinético-molecular, en una reacción entre gases se producen del orden de 10^{30} colisiones por segundo. Si de todas estas colisiones se formara una molécula, las reacciones transcurrirían en una fracción de segundo. La experiencia nos dice que esto no es así, y no es así porque no todos los **choques** son **eficaces**.

¿Cuáles son las condiciones para que los choques sean eficaces?

- Las moléculas de los reactivos han de tener la energía cinética adecuada, para que en el choque se produzca la ruptura de los enlaces en las moléculas de los reactivos y la posterior formación de enlaces nuevos en las moléculas de los productos. La energía necesaria para que un choque sea efectivo y rompa los enlaces necesarios para que se produzca la reacción se conoce como **energía de activación**.
- Las moléculas de los reactivos deben colisionar con la **orientación adecuada** para que la reacción se produzca.



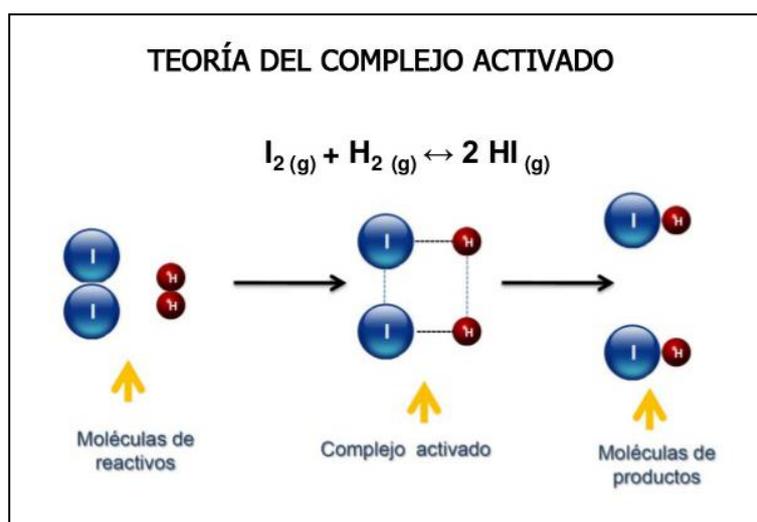


Cinética-Equilibrio químico-Reacciones de precipitación

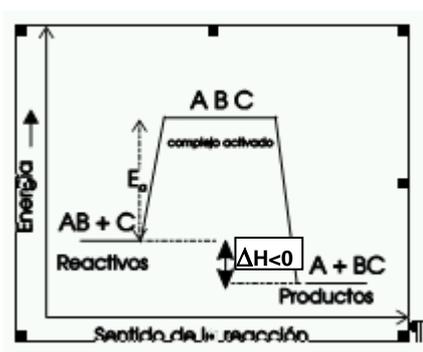
2.2 TEORÍA DEL COMPLEJO ACTIVADO

En 1935 Henry Eyring y otros científicos se basaron en la mecánica cuántica para elaborar esta teoría.

Estos autores postularon que cuando las moléculas de los reactivos se acercan, experimentan una deformación y dan lugar a un estado intermedio transitorio, denominado estado de transición, de alta energía y corta duración, donde se forma una especie, llamada **complejo activado**, en la que se están rompiendo y formando enlaces.



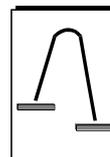
En todas las reacciones hay que suministrar una cierta energía de activación, pero mientras en las reacciones químicas exotérmicas (en la figura siguiente), sólo es necesaria al inicio, en las endotérmicas hay que suministrarle energía constantemente. Visualizamos mejor los aspectos anteriores en un diagrama entálpico:



Ejercicio 4.- Representar en un diagrama entálpico la reacción
 $H_2(g) + I_2(g) \rightarrow 2 HI(g)$; $\Delta H = -0,8 \text{ kcal}$.

3. FACTORES QUE INFLUYEN EN LA VELOCIDAD DE REACCIÓN

Para que se produzca una reacción química es necesario que se produzca rotura de enlaces. Pues bien, todos los factores que favorezcan dicha rotura y aumenten la eficacia de las colisiones, conllevarán un aumento de la v_r :



1. **De la naturaleza de los reactivos:** un trozo de hierro tarda meses en recubrirse de óxido, mientras el sodio se oxida en pocos minutos. Por otro lado, aquellas sustancias con enlaces intramoleculares fuertes (sustancias covalentes), originan reacciones lentas; mientras que las sustancias iónicas disueltas, suelen reaccionar rápidamente a temperatura ambiente.
2. **Del grado de división de los reactivos:** al aumentar el contacto entre los reactivos, aumenta la posibilidad de choque. Gases y líquidos reaccionan más rápido que sólidos, y éstos, cuanto más finamente divididos, reaccionan con más rapidez.
3. **De la concentración:** posibilita el aumento de colisiones, al ser mayor el número de partículas reactantes.
4. **De la presión:** entre sustancias gaseosas, un aumento de la presión parcial, provoca el aumento de concentración.
5. **De la temperatura:** al aumentar el grado de agitación térmica, provoca el aumento de colisiones.

La relación entre la constante de velocidad, la temperatura y la energía de activación fue deducida por el químico sueco Svante Arrhenius (1859-1927) a partir de hechos experimentales en la Ecuación de Arrhenius:

$$k = A \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}}$$

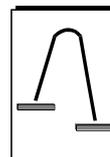
K: constante de velocidad
A: factor de frecuencia
E_a: energía de activación (J/mol)
R: constante de los gases ideales (J/mol K)
T: temperatura (K)

En ella, "A" representa el denominado factor de frecuencia, que recoge la proporción de choques que son eficaces (aquellos con la energía y la orientación adecuadas), mientras que el factor exponencial relaciona la constante de velocidad con la energía mínima necesaria (energía de activación) y con la temperatura. Observa que la velocidad de una reacción será mayor cuanto mayor sean el factor de frecuencia y la temperatura, y menor cuanto mayor sea la energía de activación.

Como regla general, la velocidad de reacción se duplica por cada 10 grados de aumento de la temperatura.

4. CATÁLISIS

Existen sustancias, ajenas a la reacción química, cuya presencia en dicha reacción, aun en pequeñas cantidades, modifica la velocidad de la misma. Se



Cinética-Equilibrio químico-Reacciones de precipitación

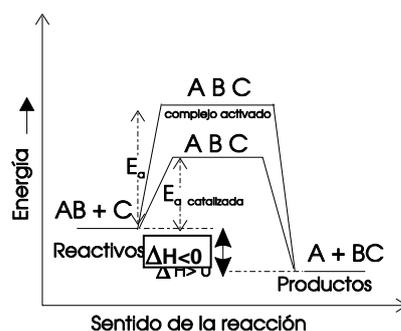
denominan **catalizadores**, y la acción que ejercen **catálisis** (del griego, descomponer).

Si la catálisis es positiva la velocidad de reacción aumenta, si por el contrario es negativa, disminuye.

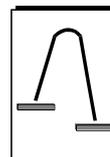
Los catalizadores presentan las siguientes características:

- 1.- Su composición no se altera.
- 2.- Pequeñas cantidades bastan para producir la transformación de grandes cantidades de reaccionantes.
- 3.- Su papel se reduce a modificar la v_r .

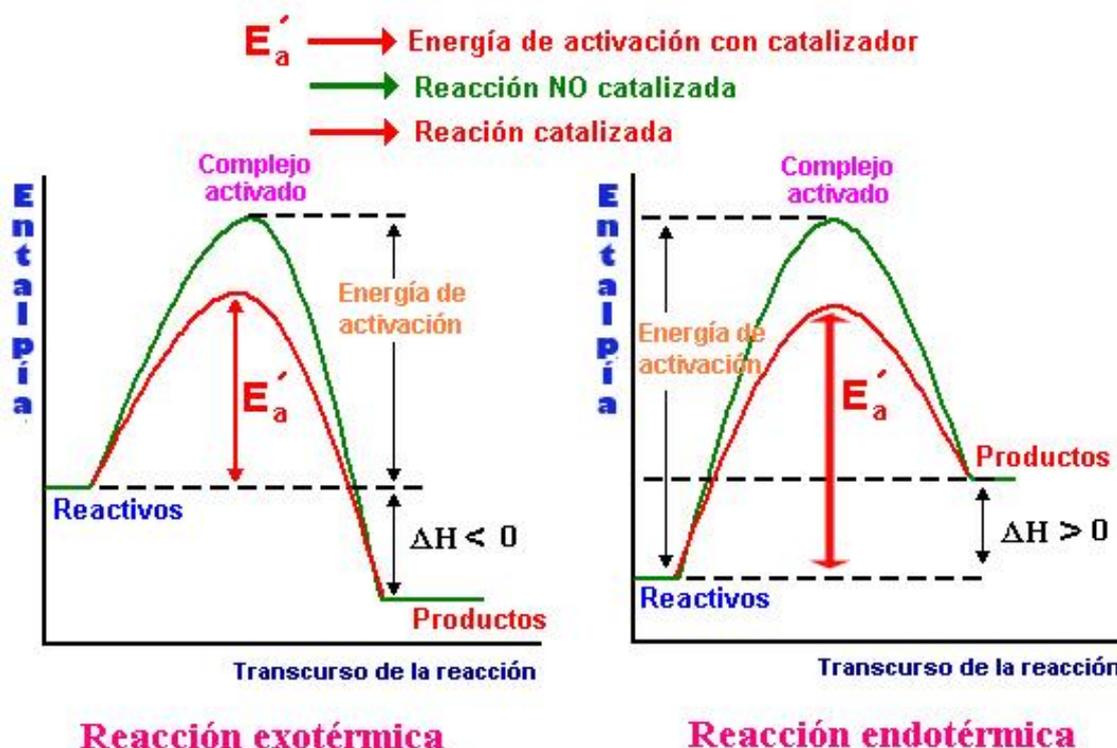
El fenómeno de la catálisis se interpreta suponiendo que el catalizador toma parte activa en la reacción, originándose un complejo activado distinto. En el gráfico observamos cómo la presencia del catalizador rebaja la energía de activación necesaria para que se produzca la reacción:



La variación de entalpía es la misma con o sin catalizador, igual que la energía de Gibbs, puesto que el catalizador permanece inalterado antes y después del proceso, no comunicando ni sustrayendo energía al proceso.



Cinética-Equilibrio químico-Reacciones de precipitación



4.1 TIPOS DE CATALIZADORES

Podemos considerar los distintos tipos de catalizadores:

a) **Catalizadores portadores:** Se denominan así aquellos catalizadores que modifican la v_r al actuar como portadores de átomos o grupos de átomos, que intervienen en la formación de algún compuesto intermedio:

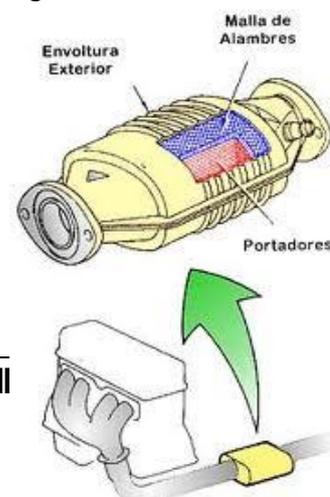
$2 \text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{SO}_3$ (*lenta*); si añadimos NO, la v_r aumenta considerablemente:

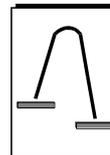
- $2 \text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{NO}_2$ (*rápida*)
- $2 \text{SO}_2 + 2 \text{NO}_2 \rightarrow 2 \text{SO}_3 + 2 \text{NO}$ (*rápida, regeneración del catalizador*)

El NO_2 actúa como portador de oxígeno.

Cuando, como en el ejemplo anterior, la reacción ocurre en una sola fase, estando reactivos y catalizadores en el mismo estado de agregación, la catálisis se denomina **homogénea**.

b) **Catalizadores de contacto:** sustancias como metales de transición (V, Pt, Pd, Ni, Fe,...) u óxidos de tales metales, que cuando se encuentran finamente divididos, *adsorben* en su superficie (*puntos activos*) moléculas de reactivos gaseosos, aumentando la concentración y superficie de contacto entre ellas. Al estar en distintos





Cinética-Equilibrio químico-Reacciones de precipitación

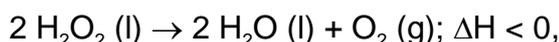
estados de agregación (los catalizadores son sólidos), la catálisis se denomina **heterogénea**.

En la figura se muestra un convertidor catalítico utilizado en los tubos de escape de los coches. Los catalizadores se encuentran en las celdillas y catalizan el paso de CO y C_xH_y a CO₂, por un lado y la descomposición de N_xO_y a N₂ y O₂ por otro.

Los catalizadores de contacto tienen la desventaja de ser muy *específicos* (catalizan sólo reacciones químicas concretas), y de *envenenarse* fácilmente, pierden actividad al contaminarse con pequeñas cantidades de sustancias extrañas.

c) **Enzimas**: son *biocatalizadores*, acelerando los procesos químicos que tienen lugar en el organismo de los seres vivos. Son fundamentales para mantener la vida. Se designan con el nombre de la sustancia sobre la que actúan (sustrato), y el sufijo **-asa**: *carbohidrasas, esterases, nucleasas, proteasas*.

La reacción de descomposición del agua oxigenada:



es catalizada por la enzima **catalasa** de la sangre.

Otras sustancias con un efecto inverso a los catalizadores son los llamados **inhibidores**, que disminuyen la v_r . Por ejemplo, el arsénico, potente inhibidor de los catalizadores de contacto y enzimas.

La investigación en Cinética Química es uno de los campos de investigación más *punteros* de la Ciencia Química en la actualidad, dada su alta aplicabilidad en diversos campos (biológicos, industriales,...).

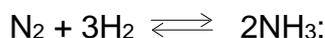
5. ESTUDIO CINÉTICO DEL EQUILIBRIO QUÍMICO

Existen reacciones químicas en las que los productos obtenidos son tan estables, en las condiciones del proceso, que no ofrecen nueva tendencia a reaccionar entre sí para *regenerar* los reactivos:

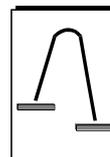


esta reacción química continúa hasta que todo el AgCl se forme y termine el proceso. Se les denomina reacciones **irreversibles**.

En otra reacción química, en cambio, los productos son capaces de reaccionar entre ellos, y regenerar los reactivos de partida:



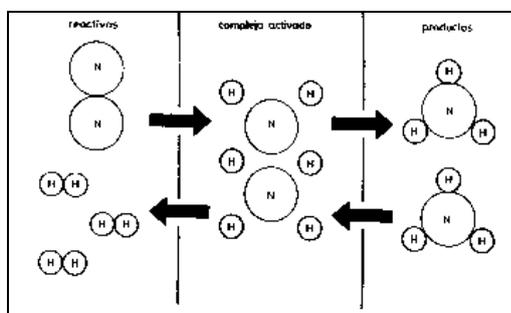
a este tipo de reacción química se les llama **reversibles**.



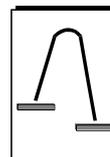
Cinética-Equilibrio químico-Reacciones de precipitación

Al comienzo de la reacción, cuando la concentración de reaccionantes es mayor que la de productos, la velocidad de reacción (v_r) será también mayor (*directa*, \rightarrow); pero a medida que vaya avanzando el proceso, y la concentración de productos sea mayor, irá aumentando también la v_r en sentido contrario (*inversa*, \leftarrow). Llegará un momento en que ambas velocidades se igualen, recomponiéndose tantas moléculas como se destruyen por unidad de tiempo, no variando las concentraciones de reactivos y productos. Nos encontramos en lo que se denomina **equilibrio dinámico**.

En un equilibrio como en la síntesis del amoníaco, de acuerdo con la Teoría de colisiones, el complejo activado puede conducir tanto a la formación de productos, como a la regeneración de reactivos:



En el instante de alcanzarse el equilibrio. Se formarán tantas moléculas de amoníaco como se descompongan por unidad de tiempo.



Cinética-Equilibrio químico-Reacciones de precipitación

6. EQUILIBRIO QUÍMICO

En primer lugar, vamos a estudiar el equilibrio químico en reacciones entre gases.

6.1 CONSTANTE DE EQUILIBRIO Y LEY DE ACCIÓN DE MASAS

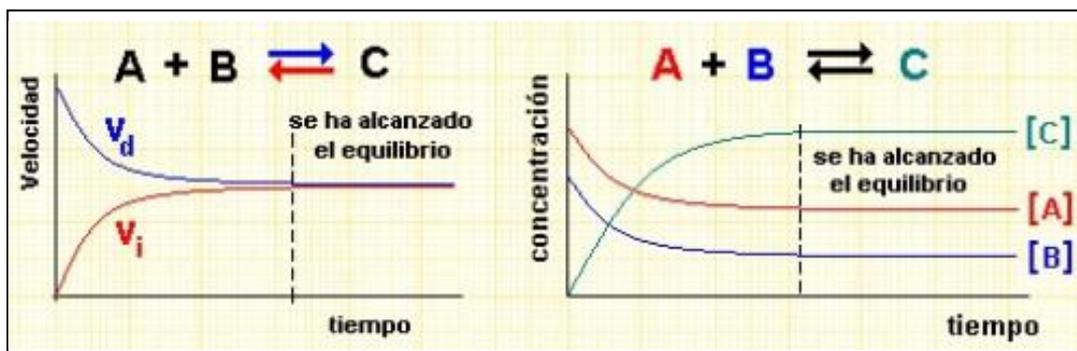
Sea una reacción reversible entre gases del tipo: $A + B \rightleftharpoons C$; para mayor sencillez, supondremos que transcurre en una sola etapa. La velocidad de reacción, para una temperatura dada, vendrá dada por: $v = k \cdot [A] \cdot [B]$, si consideramos el proceso directo, y por: $v' = k' \cdot [C]$, para la reacción inversa, donde k y k' , son constantes específicas de cada reacción, y dependientes de la temperatura.

Cuando se alcance el equilibrio, ambas velocidades serán iguales, $v = v'$, cumpliéndose:

$$k \cdot [A] \cdot [B] = k' \cdot [C]$$

$$\frac{k}{k'} = \frac{[C]}{[A] \cdot [B]} \quad \text{si denominados } K_c = \frac{k}{k'} \text{ tendremos}$$

$$K_c = \frac{[C]}{[A] \cdot [B]}$$

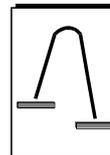


Expresión que indica que en toda reacción reversible, en fase homogénea y en una etapa, una vez alcanzado el equilibrio, es constante el cociente entre el producto de las concentraciones de productos y el de los reactivos. A K_c , se le llama constante de equilibrio referida a las concentraciones y depende de la temperatura a que se efectúe el proceso.

En general, para el proceso: $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$, la constante de equilibrio,

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

que es la expresión matemática de la llamada **ley de acción de masas** (LAM), establecida por Guldberg y Waage en 1864.

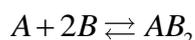


Cinética-Equilibrio químico-Reacciones de precipitación

Cuando una reacción se puede expresar como suma de varias reacciones parciales, su constante de equilibrio es igual al producto de las constantes de equilibrio de las reacciones parciales. Si alguna en lugar de sumar, resta, su constante de equilibrio, en lugar de multiplicar, divide.

6.2 DEDUCCIÓN CINÉTICA DE LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO

*Supongamos una reacción reversible que sucede mediante un solo paso elemental en los dos sentidos:



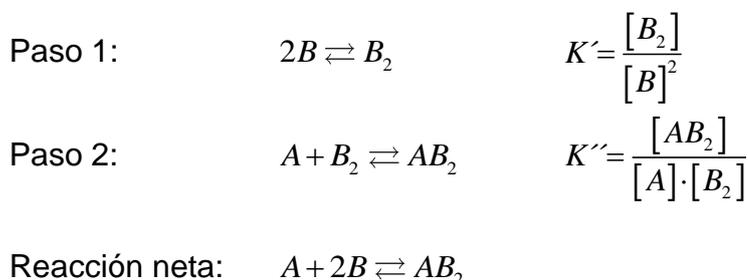
La velocidad de la reacción directa será: $v = k \cdot [A] \cdot [B]^2$, y la velocidad de la reacción inversa: $v' = k' \cdot [AB_2]$. En el equilibrio se cumplirá que $v = v'$, es decir:

$$k \cdot [A] \cdot [B]^2 = k' \cdot [AB_2]$$

La constante de equilibrio K_c viene dada por la expresión:

$$K_c = \frac{k}{k'} = \frac{[AB_2]}{[A] \cdot [B]^2}$$

*Podemos suponer también la situación más común: que la reacción conste de varios pasos elementales. Por ejemplo, la anterior reacción puede suceder mediante dos pasos elementales:

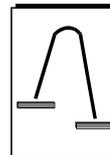


La constante K_c de esta última reacción se obtendrá multiplicando las dos constantes K' y K'' :

$$K_c = K' \cdot K'' = \frac{[B_2] \cdot [AB_2]}{[B]^2 \cdot [A] \cdot [B_2]} = \frac{[AB_2]}{[A] \cdot [B]^2}$$

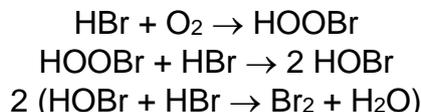
Independientemente de que la reacción tenga lugar en uno o en más pasos elementales, la constante de equilibrio se formula siempre mediante la ley de acción de masas correspondiente a la ecuación ajustada.

La deducción de la K_c aclara la aparente paradoja de que en la ecuación de velocidad los exponentes no sean necesariamente iguales a los coeficientes estequiométricos, mientras que sí coinciden en la constante de equilibrio, que tiene lugar cuando las velocidades directa e inversa son iguales.



Cinética-Equilibrio químico-Reacciones de precipitación

Ejercicio 5.- Comprobar que se cumple la ley de acción de masas en el proceso: $4\text{HBr} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Br}_2$, teniendo en cuenta que la reacción transcurre en tres etapas:



Ejercicio 6.- En un recipiente se introducen 2,94 moles de yodo y 8,1 moles de hidrógeno, estableciéndose el equilibrio cuando se han formado 5,60 moles de yoduro de hidrógeno. A la temperatura de la experiencia todas las sustancias son gases con moléculas diatómicas: Calcular: a) las cantidades de yodo e hidrógeno que han reaccionado. b) K_c de la reacción.

Ejercicio 7.- La constante de equilibrio del problema anterior vale 50 cuando la reacción tiene lugar a 448 °C. ¿Cuánto yoduro de hidrógeno se formará al calentar a esa temperatura 1 mol de yodo y 2 moles de hidrógeno?

6. 3 CONSTANTE DE EQUILIBRIO REFERIDO A LAS PRESIONES

Para la reacción $a\text{A} + b\text{B} \rightleftharpoons c\text{C} + d\text{D}$

La constante de equilibrio referida a las concentraciones es:

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

Por otro lado la ecuación de los gases perfectos:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow P = \frac{n}{V} \cdot R \cdot T \Rightarrow P = c \cdot R \cdot T \Rightarrow c = \frac{P}{R \cdot T}$$

Sustituyendo el valor de la concentración molar en la expresión de la K_c :

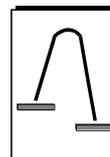
$$K_c = \frac{[\text{C}]^c \cdot [\text{D}]^d}{[\text{A}]^a \cdot [\text{B}]^b} = \frac{\left[\frac{P_C}{R \cdot T}\right]^c \cdot \left[\frac{P_D}{R \cdot T}\right]^d}{\left[\frac{P_A}{R \cdot T}\right]^a \cdot \left[\frac{P_B}{R \cdot T}\right]^b} = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} \cdot (R \cdot T)^{a+b-c-d} = K_p \cdot (R \cdot T)^{-\Delta n}$$

Siendo $K_p = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b}$ y $\Delta n = c + d - a - b$

Por lo que tenemos la relación entre K_c y K_p :

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

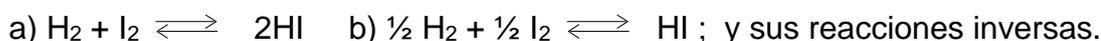
$$K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n}$$



Cinética-Equilibrio químico-Reacciones de precipitación

K_p sólo depende de la naturaleza de los productos, los reactivos y de la temperatura. Conviene recordar aquí el concepto de presión parcial de un gas: Cuando en un recipiente se encuentran mezclados varios gases, cada uno de ellos ejerce una presión parcial sobre el recipiente, tal y como ocurriría si se encontrase solo en el recipiente, independientemente del comportamiento de los demás. Dicha presión parcial se calcula como producto de la fracción molar del gas multiplicada por la presión total en el recipiente: $P_i = X_i \cdot P_T$. Como es natural, la suma de todas las presiones parciales será igual a la presión total. $\sum P_i = \sum (X_i \cdot P_T) = 1 \cdot P_T = P_T$.

Ejercicio 8.- Las presiones parciales de hidrógeno, yodo y yoduro de hidrógeno, en equilibrio a 400 °C, son respectivamente, 0,150, 0,384 y 1,850 atm. Calcular las constantes K_p a esa temperatura para las reacciones:



Ejercicio 9.- La disociación del dióxido de nitrógeno en monóxido de nitrógeno y oxígeno se realiza en un recipiente cerrado a 327 °C. Las concentraciones de los tres gases en el equilibrio son 0,0146, 0,00382 y 0,00191 mol/l, respectivamente. Calcular las constantes K_c y K_p a esa temperatura.

Ejercicio 10.- A 21 °C la constante de disociación para $N_2O_4 \rightleftharpoons 2 NO_2$ es 4,48. Calcular la concentración de NO_2 en equilibrio con 0,36 mol/l de N_2O_4 a 21 °C.

6.4 GRADO DE DISOCIACIÓN

En muchos equilibrios químicos una especie química se disocia en otras más sencillas; en ellos se suele utilizar el concepto de grado de disociación, que está relacionado con la constante de equilibrio, la concentración inicial de la especie y la estequiometría de la reacción, e indica la extensión en que tiene lugar el proceso directo. El grado de disociación es la fracción de mol que se ha disociado o reaccionado cuando se alcanza el equilibrio. Se designa con la letra α y se calcula dividiendo los moles (o mol/L) que han reaccionado, x , entre los moles (o mol/L) iniciales, n o c .

Su valor está comprendido entre 0 cuando no hay reacción y 1 cuando la reacción es completa.

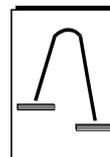
$$\alpha = \frac{x}{n} \quad (x \text{ y } n \text{ en moles})$$

$$\alpha = \frac{x}{c} \quad (x \text{ y } c \text{ en mol/L}).$$

A veces se suele expresar en porcentaje: $\alpha \% = \frac{x}{n} \cdot 100 = \frac{x}{c} \cdot 100$

Ejercicio 11.- A 400 °C y 10 atm el amoníaco está disociado en un 98 % en sus elementos. Hallar K_p y K_c para ese equilibrio: $2 NH_3 \rightleftharpoons N_2 + 3 H_2$

Ejercicio 12.- El pentacloruro de fósforo se descompone al calentarlo, en tricloruro de fósforo y cloro. Calcular el grado de disociación y la presión parcial de

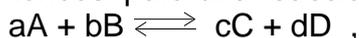


Cinética-Equilibrio químico-Reacciones de precipitación

las tres sustancias, si la densidad de la mezcla en el equilibrio es 3,5 g/l a 200 °C y a 1 atm técnica de presión. (1 atm técnica = 0,96778 atm).

7. REACCIONES ENTRE LÍQUIDOS

Cuando las reacciones tienen lugar entre sustancias en estado líquido o en disolución, se admite que existe una analogía con las expresiones deducidas para los procesos en fase gaseosa. Entonces para una reacción general del tipo:



se cumple para el estado de equilibrio que:

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

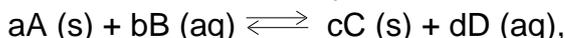
Ejercicio 13.- Cuando el ácido benzoico (C₇H₆O₂) reacciona con el etanol (C₂H₆O), forma benzoato de etilo (C₉H₁₀O₂) y agua, permaneciendo todos en equilibrio. A cierta temperatura se mezcla 1 mol de ácido y 1 mol de etanol, obteniéndose sólo medio mol de éster:

- Calcular la constante de equilibrio K_c a esa temperatura.
- Determinar la composición de equilibrio si se mezclan inicialmente 6 moles de ácido y 4 moles de etanol. Designar por V el volumen total durante el proceso

Ejercicio 14.- Cuando el ácido acético (CH₃COOH) reacciona con el alcohol etílico (CH₃CH₂OH) se forman acetato de etilo (CH₃COOCH₂CH₃) y agua. Se conoce el valor de la constante de equilibrio a la temperatura que ocurre la reacción, K_c = 4,0. Calcula el número de moles de acetato de etilo que se formarán, cuando se alcance el equilibrio, en una mezcla que contiene inicialmente dos moles de ácido acético, un mol de alcohol etílico y un mol de agua.

8 REACCIONES EN FASE HETEROGÉNEA

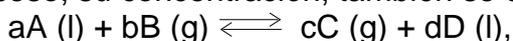
En las **reacciones entre sólidos y líquidos**, mientras exista el compuesto en fase sólida se puede considerar su concentración constante, de manera que puede englobarse en la constante K_c:



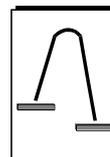
$$\text{se tiene que: } K_c = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} = \frac{k' \cdot [D]^d}{k'' \cdot [B]^b}$$

y llamando a: $K_c \cdot k'/k'' = K_c'$, se tiene: $K_c' = \frac{D^d}{B^b}$, lo que nos indica que la mayor o menor cantidad de sustancia sólida no influye en la constante de equilibrio.

En **reacciones entre líquidos y gases**, si el líquido es puro y se encuentra en exceso, su concentración, también se considera constante:



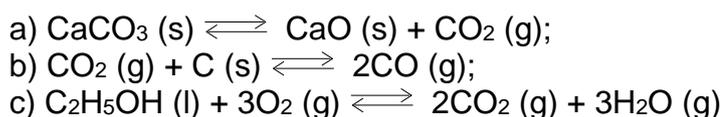
las constantes de equilibrio vendrán dadas por: $K_p = \frac{P_C^c}{P_B^b}$; $K_c = \frac{[C]^c}{[B]^b}$.



Cinética-Equilibrio químico-Reacciones de precipitación

En resumen: en los procesos heterogéneos, una vez conseguido el equilibrio, las concentraciones de sólidos y líquidos puros no influyen en modo alguno en la constante de equilibrio.

Ejercicio 15.- Determinar K_p y K_c para los siguientes equilibrios:



9 COCIENTE DE REACCIÓN

El cociente de reacción nos permite determinar hacia dónde se desplazará la reacción cuando los reactivos y los productos se encuentran en unas concentraciones cualesquiera diferentes a las que tienen en el equilibrio, mediante la comparación de su valor con el de la constante de equilibrio.

Cociente de reacción, Q_c , tiene la misma forma que la expresión de la constante de equilibrio y es la razón matemática de las concentraciones iniciales de reactivos y productos elevados a sus respectivos coeficientes estequiométricos.

Para la reacción: $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$, el cociente de reacción es:

$$Q_c = \frac{[C]_{\text{inicial}}^c \cdot [D]_{\text{inicial}}^d}{[A]_{\text{inicial}}^a \cdot [B]_{\text{inicial}}^b}$$

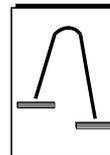
- Si $Q = K_c$ la reacción está en equilibrio.
- Si $Q > K_c$, la reacción evolucionará de derecha a izquierda para aumentar las concentraciones de los reactivos.
- Si $Q < K_c$, la reacción evolucionará de izquierda a derecha para aumentar así las concentraciones de los productos.

También se puede expresar el cociente de reacción, Q_p , de la siguiente forma:

$$Q_p = \frac{[P_C]_{\text{inicial}}^c \cdot [P_D]_{\text{inicial}}^d}{[P_A]_{\text{inicial}}^a \cdot [P_B]_{\text{inicial}}^b}$$

y es análogo a K_p , pero las presiones parciales que la conforman son las que existen en un instante dado, no las del equilibrio.

- Si $Q = K_p$ la reacción está en equilibrio.
- Si $Q > K_p$, la reacción evolucionará de derecha a izquierda para aumentar las presiones de los reactivos.
- Si $Q < K_p$, la reacción evolucionará de izquierda a derecha para aumentar así las presiones de los productos.



Cinética-Equilibrio químico-Reacciones de precipitación

Ejercicio 16.- a) Si se colocan en un matraz de 1 litro $1,0 \cdot 10^{-2}$ moles de cada gas, hidrógeno y yodo, a $448 \text{ }^\circ\text{C}$, con $2,0 \cdot 10^{-3}$ moles de HI, ¿se formará más HI?

b) ¿Y si $I_2 = H_2 = 10^{-3}$ moles y $HI = 2 \cdot 10^{-3}$ moles?

c) ¿Y en el caso de $I_2 = H_2 = 10^{-3}$ y $HI = 2 \cdot 10^{-2}$ moles? $K_c = 50,53$.

10 FACTORES QUE INFLUYEN EN EL EQUILIBRIO: LEY DE LE CHATELIER

La velocidad de reacción depende del número de colisiones eficaces que realicen entre sí las moléculas reaccionantes, que a su vez depende de la concentración de estas sustancias, de la temperatura, de la presión y, por tanto, del volumen. Podemos deducir que el estado de equilibrio de una reacción puede modificarse variando algunos (o todos) de los factores anteriores: concentración de reactivos y de productos, presión, temperatura y volumen.

Los valores de K_p y K_c son siempre constantes a una temperatura dada, y cualquier variación de presión o de la concentración no alterará el valor de K , pero sí supondrá una alteración de Q , lo que obligará al sistema a evolucionar espontáneamente, hasta que $K = Q$, o sea, restablecer el equilibrio.

El anterior razonamiento justifica el llamado Principio de Le Chatelier-Braun, quienes en 1885 y 1886, respectivamente, enunciaron una ley que permite predecir *cuantitativamente* la influencia de factores externos en un estado de equilibrio: **siempre que se modifiquen las condiciones de un sistema en equilibrio se produce un desplazamiento del mismo en el sentido que restablezca las condiciones iniciales**. Para no ser repetitivos, analizaremos de forma *cuantitativa* la influencia de los distintos factores.

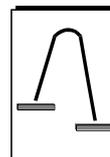
10.1 INFLUENCIA DE LA PRESIÓN Y DEL VOLUMEN

El efecto de la presión sobre el equilibrio de un proceso solamente es apreciable, prácticamente, si alguno o todos de los reactivos y/o productos están en fase gaseosa. A partir de las expresiones de K_p y K_c :

$$K_p = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b}; K_c = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}; \text{ y su relación: } K_p = K_c (RT)^{\Delta n}; \text{ deducimos que:}$$

una modificación en la presión parcial de algunas de las sustancias en el estado de equilibrio (P_C), supone que se modifiquen los valores de las presiones parciales de las demás (P_A , P_B , y P_D), con el fin de que Q vuelva a alcanzar el valor de K_p , lo que obliga a que varíen, también, las concentraciones.

Si varía la P total, el sistema evolucionará **espontáneamente** en el sentido de contrarrestar el efecto producido, originando sustancias que ocupen **menor volumen** (se consigue en el sentido que conduce a la formación de un número menor de moles) **si la presión aumenta**, y formando sustancias que ocupen **más volumen** (donde el número de moles sea mayor), si la **presión disminuye**.



Cinética-Equilibrio químico-Reacciones de precipitación

Si el número de moles de los reactivos es igual al número de moles de productos, entonces la variación de la presión no afecta al equilibrio.

Ejercicio 17.- En la reacción $2\text{CO (g)} + \text{O}_2 \text{(g)} \rightleftharpoons 2\text{CO}_2 \text{(g)}$, ¿cómo afecta al equilibrio un aumento en la concentración de CO_2 ? ¿Y un aumento en la presión total?

Ejercicio 18.- Sea la reacción: $\text{NO (g)} + \text{CO}_2 \text{(g)} \rightleftharpoons \text{CO (g)} + \text{NO}_2 \text{(g)}$, ¿cómo afectará al equilibrio un aumento en la presión parcial de NO_2 ? ¿Y un aumento de la presión total exterior?

Una variación de presión supone una variación inversa del volumen; de tal manera que, si éste se altera, el equilibrio se verá afectado en el sentido que produciría la correspondiente modificación inversa de la presión, así:

Si el volumen aumenta, el equilibrio se desplaza en el mismo sentido que lo haría con una disminución de presión.

Si el volumen disminuye, el equilibrio se desplaza en el mismo sentido que lo haría con un aumento de presión.

Si se modifica el volumen manteniendo constante la presión, el equilibrio no se ve afectado.

10.2 INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN

En el valor de K_c sólo influye la temperatura a la que se efectúa la reacción, cualquier variación en la concentración de algunos de los reactivos o de los productos supondrá una variación en la de los demás, para reestablecer el valor de $Q = K_c$.

En una reacción del tipo: $a\text{A (g)} + b\text{B (g)} \rightleftharpoons c\text{C (g)} + d\text{D (g)}$, $K_c = \frac{C^c \cdot D^d}{A^a \cdot B^b}$;

si se elimina o disminuye la concentración de C, el sistema evoluciona hacia la derecha: \rightarrow ; y viceversa.

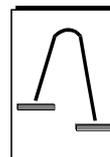
10.3 INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA

Para modificar la temperatura de un sistema en equilibrio existen dos posibilidades:

- Suministrar calor, con lo que aumenta la temperatura.
- Extraer calor, con lo que se disminuye.

Es fácil comprender que un suministro de calor favorece el sentido en que la reacción absorbe calor (endotérmica) y, por el contrario, una extracción de calor favorece el sentido en el que la reacción desprende calor (exotérmica). Por lo tanto:

- Un aumento de temperatura favorece el sentido en que la reacción es endotérmica. $\Delta T > 0 \Rightarrow \Delta H > 0$



Cinética-Equilibrio químico-Reacciones de precipitación

- Una disminución de temperatura favorece el sentido en el que la reacción es exotérmica. $\Delta T < 0 \Rightarrow \Delta H < 0$

En general:

En una **reacción exotérmica**, una disminución de la temperatura, desplazará el equilibrio hacia la derecha, con el fin de liberar más calor, y contrarrestar el efecto del enfriamiento. Un aumento de la temperatura, provocará el efecto contrario.

En una **reacción endotérmica**, un aumento de la temperatura, desplazará el equilibrio hacia la derecha. Una disminución de temperatura, provocará el efecto contrario.

Ejercicio 19.- Analizar la influencia de la presión, las concentraciones y la temperatura, en la producción industrial del amoníaco mediante síntesis de sus elementos, si la reacción del equilibrio es:



10.4 INFLUENCIA DE LOS CATALIZADORES

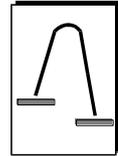
El efecto de los catalizadores se reduce a modificar la velocidad de reacción, favoreciendo la formación de un complejo activado menos energético, pero **no altera las condiciones de equilibrio**.

Un catalizador actúa haciendo que el equilibrio se alcance con más rapidez.

Ejercicio 20.- La síntesis del amoníaco, a bajas temperaturas, es un proceso tan lento, que, desde el punto de vista industrial resulta poco rentable, incluso a altas presiones. Fritz Haber (1868-1934) y Karl Bosch (1874-1940), a comienzos de siglo, idearon un método que aumentaba el rendimiento de la reacción. Con posterioridad, Georges Claude (1870-1960) propuso un nuevo método de mejor rendimiento. En la tabla siguiente se indican las características de cada método:

	Haber y Bosch	Claude
Temperatura (°C)	400-500	400-500
Presión (atm)	200	900-1 000
Equilibrio	20 % vol de NH ₃	58 % vol de NH ₃
Catalizador	Fe, Mo, Al ₂ O ₃	Cianuros de Fe y de Al
Rendimiento alcanzado	8,5 % vol NH ₃	29 % vol de NH ₃

¿Qué conclusiones sacaríamos a la vista de los resultados de ambos métodos?



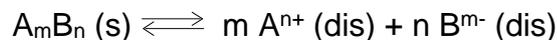
11 REACCIONES DE PRECIPITACIÓN

Un caso particular de equilibrio heterogéneo se presenta cuando, en el transcurso de una reacción en disolución acuosa, se forma un compuesto iónico poco soluble, por lo que aparece una fase sólida, denominada **precipitado**, que estará en equilibrio con una disolución muy diluida de los iones constitutivos del sólido.

Este tipo de reacción se produce cuando, en el seno de una disolución acuosa, se adiciona un reactivo químico (usualmente una especie química de naturaleza iónica) que interacciona con otra especie química disuelta de carga opuesta a la del reactivo añadido, formándose un compuesto neutro insoluble, el cual es perceptible de forma visible.

Cuando el sólido está en equilibrio con sus iones constitutivos en disolución a una temperatura determinada, se dice que esa disolución está **saturada**, y a la concentración de soluto disuelto se le denomina **solubilidad** de esa especie química, a esa temperatura.

La existencia de un compuesto insoluble en disolución da lugar, inmediatamente, al establecimiento de un equilibrio entre el compuesto en estado sólido y la parte del mismo que se disuelve, estando completamente disociado el compuesto disuelto, tal como se indica en la siguiente expresión:



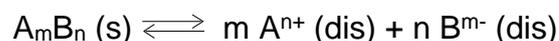
En este caso particular, a la constante de equilibrio se le denomina **producto de solubilidad, K_s** , y tal como se ha indicado anteriormente, las especies sólidas no aparecen en la expresión de la constante.

$$K_s = [A^{n+}]^m \cdot [B^{m-}]^n$$

En lo que sigue utilizaremos el valor de K_s a partir de las concentraciones molares de las especies disueltas.

11.1 EXPRESIÓN DE LA SOLUBILIDAD

Si se dispone de una disolución saturada de la sustancia $A_m B_n$ se tiene el equilibrio dado por:



concentración en el equilibrio: $m \cdot s$ $n \cdot s$

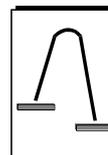
en la que si la concentración de compuesto disuelta es s , las concentraciones de sus iones vienen dadas por $m \cdot s$ y $n \cdot s$ para $A^{n+} (dis)$ y $B^{m-} (dis)$, respectivamente. Sustituyendo estos valores en la expresión de K_s :

$$K_s = (m \cdot s)^m \cdot (n \cdot s)^n = m^m \cdot n^n \cdot s^{m+n}$$

y, despejando, llegamos al valor del parámetro de la solubilidad en función de K_s

$$s = (K_s / m^m \cdot n^n)^{1/(m+n)}$$

En la siguiente tabla se incluyen algunos ejemplos típicos:



Cinética-Equilibrio químico-Reacciones de precipitación

SUSTANCIA	K_s	s
AgCl	$[Ag^+] \cdot [Cl^-] = s \cdot s$	$K_s^{1/2}$
BaSO ₄	$[Ba^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] = s \cdot s$	$K_s^{1/2}$
AlPO ₄	$[Al^{3+}] \cdot [PO_4^{3-}] = s \cdot s$	$K_s^{1/2}$
Ag ₂ S	$[Ag^+]^2 \cdot [S^{2-}] = (2 \cdot s)^2 \cdot s$	$(K_s/4)^{1/3}$
Tl ₂ CrO ₄	$[Tl^+]^2 \cdot [CrO_4^{2-}] = (2 \cdot s)^2 \cdot s$	$(K_s/4)^{1/3}$
PbCl ₂	$[Pb^{2+}] \cdot [Cl^-]^2 = s \cdot (2 \cdot s)^2$	$(K_s/4)^{1/3}$
CaF ₂	$[Ca^{2+}] \cdot [F^-]^2 = s \cdot (2 \cdot s)^2$	$(K_s/4)^{1/3}$
As ₂ S ₃	$[As^{3+}]^2 \cdot [S^{2-}]^3 = (2 \cdot s)^2 \cdot (3 \cdot s)^3$	$(K_s/108)^{1/5}$
NH ₄ MgPO ₄	$[NH_4^+] \cdot [Mg^{2+}] \cdot [PO_4^{3-}] = s \cdot s \cdot s$	$K_s^{1/3}$

Ejercicio 21.- Para los compuestos poco solubles CuBr, Ba(IO₃)₂ y Fe(OH)₃;

- Escriba la ecuación de equilibrio de solubilidad en agua.
- La expresión del producto de solubilidad.
- El valor de la solubilidad en función del producto de solubilidad.

Igual que en los equilibrios homogéneos, podemos definir un producto iónico, Q, como el producto de las concentraciones molares de los iones presentes en una disolución dada, elevados a sus correspondientes coeficientes estequiométricos.

$$Q = [A^{n+}]^m \cdot [B^{m-}]^n$$

Para una sal poco soluble se cumple:

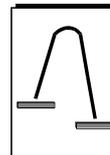
- $Q=K_s$: se trata de una disolución saturada; el sistema está en equilibrio.
- $Q>K_s$: se trata de una disolución sobresaturada y el exceso de sal precipitará hasta que $Q=K_s$. Es la condición necesaria para que una sal precipite.
- $Q<K_s$: se trata de una disolución insaturada y se podrá disolver más sólido. Es la condición necesaria para que una sal se disuelva.

11.2 EFECTO DEL IÓN COMÚN

Es la influencia que ejerce la disolución de un ión sobre una disolución saturada de un compuesto insoluble, uno de cuyos iones debe ser el mismo, cuando se le adiciona a la disolución saturada. El efecto producido es el de la disminución de la solubilidad, es decir, el desplazamiento del equilibrio hacia la izquierda, o sea, hacia la formación de más compuesto insoluble, tal como se puede deducir de la aplicación del principio de Le Chatelier.

Supongamos que disponemos de una disolución saturada del compuesto insoluble, veamos cómo varía la solubilidad cuando a la suspensión se le añade una disolución de A^{n+} o del ion B^{m-} , es decir, uno de los iones que forma la fase sólida.

Estimemos que adicionamos B^{m-} hasta una concentración x M, entonces el sistema ya no está en equilibrio, con lo que



Cinética-Equilibrio químico-Reacciones de precipitación

$$[A^{n+}] = m \cdot s \quad \text{y} \quad [B^{m-}] = n \cdot s + x$$

y el sistema se habrá desplazado hacia la formación de más cantidad de compuesto insoluble y, en consecuencia, la solubilidad disminuye.

En el caso de que $n \cdot s$ sea inferior al 5% de x , puede despreciarse $n \cdot s$ frente a x , con lo que las concentraciones de los iones serán:

$$[A^{n+}] = m \cdot s \quad \text{y} \quad [B^{m-}] \approx x$$

y sustituyendo

$$K_s = (m \cdot s)^m \cdot x^n = m^m \cdot s^m \cdot x^n \quad \text{y de aquí} \quad s = (K_s / m^m \cdot x^n)^{1/m}$$

Si hubiéramos añadido A^{n+} hasta una concentración x M y también hubiera ocurrido que $0,05 \cdot x > m \cdot s$, entonces: $s = (K_s / n^n \cdot x^m)^{1/n}$

Ejercicio 22.- Cómo se modificará la solubilidad del carbonato de calcio (sólido blanco insoluble, CaCO_3) si a una disolución saturada de esta sal se le adiciona:

- Una disolución de carbonato de sodio (Na_2CO_3).
- $\text{CaCO}_3(\text{s})$
- Una disolución de cloruro de calcio.

11.3 FORMACIÓN DE PRECIPITADOS

Cuando se mezclan dos disoluciones con iones que pueden dar lugar a un compuesto insoluble, se formará o no éste, dependiendo de las concentraciones actuales de los iones que forman la sustancia insoluble.

Si el producto de las concentraciones es mayor que K_s se formará precipitado, si es igual se formará una disolución saturada y si es menor no se formará precipitado.

Ejercicio 23.- Determine si se produce un precipitado (aparición de una fase sólida en el seno de una disolución) cuando se mezclan dos volúmenes iguales de disoluciones 0,0002 M de un catión (ion cargado positivamente) y un anión (ion cargado negativamente) de las siguientes especies:

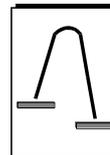
- Ag^+ y Cl^- .
- Pb^{2+} y I^- .
- Bi^{3+} y S^{2-} .

Datos; $K_s(\text{AgCl}) = 2,8 \cdot 10^{-10}$; $K_s(\text{PbI}_2) = 1,4 \cdot 10^{-8}$; $K_s(\text{Bi}_2\text{S}_3) = 1,5 \cdot 10^{-72}$.

Ejercicio 24.- A 25°C el producto de solubilidad del MgF_2 es $8 \cdot 10^{-8}$.

- ¿Cuántos gramos de MgF_2 pueden disolverse en 250 mL de agua?
- ¿Cuántos gramos de MgF_2 se disuelven en 250 mL de disolución 0,1 M de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$?

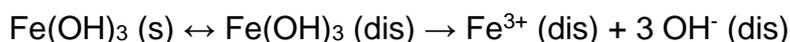
Datos: Masas atómicas Mg = 24; F = 19.



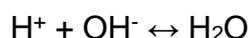
11.4 DISOLUCIÓN DE PRECIPITADOS

La solubilidad de un compuesto insoluble puede aumentar por medio de la ejecución de diversos tipos de reacciones en las disoluciones saturadas de los compuestos insolubles. Entre ellas, podemos citar las reacciones ácido-base, precipitación, complejación y redox. De ellas, vamos a examinar muy brevemente y de forma cualitativa la disolución de compuestos insolubles por medio de una reacción ácido-base.

Sea un compuesto insoluble tal como el $\text{Fe}(\text{OH})_3$, cuya ecuación de equilibrio con el hidróxido sólido en disolución acuosa es:



Si se añade un ácido (H^+) éste reaccionará con la base presente, según



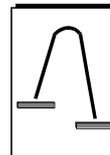
con lo que el equilibrio se desplaza a la derecha para restablecer la concentración de iones OH^- del medio, disolviéndose más precipitado.

Algo similar ocurre si en un equilibrio de un compuesto insoluble como el CaCO_3 añadimos un ácido: los protones reaccionarán con los iones carbonato presentes para formar ion bicarbonato y posteriormente ácido carbónico, con lo que tiende a disolverse más carbonato de calcio para restablecer la concentración de carbonato del medio.

11.5 ORDEN DE PRECIPITACIÓN

Cuando se dispone de una disolución que contiene dos iones con cargas de igual signo y se adiciona una disolución de otro ion cuya carga sea de signo contrario a la de los iones existentes en la disolución y que formen sales insolubles, es de interés, en muchos casos, conocer cuál de los iones inicialmente presentes en la disolución empieza a precipitar primero.

La condición que debe probarse para averiguar qué ion precipita primero es: Aquel que necesita menos concentración del ion añadido para alcanzar el producto de solubilidad.



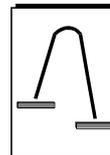
ANEXO

Según la solubilidad que presenten, podemos dividir las sustancias en tres tipos:

- **Solubles:** solubilidad $> 0,02$ mol/L.
- **Ligeramente solubles:** solubilidad $\cong 0,02$ mol/L.
- **Poco solubles:** solubilidad $< 0,02$ mol/L.

SOLUBILIDADES RELATIVAS DE SALES IÓNICAS EN AGUA

SALES CON	SOLUBILIDAD	EXCEPCIONES
Cationes: Na^+ , K^+ y NH_4^+	Solubles	-
Aniones: $(\text{NO}_3)^-$	Solubles	-
Aniones: Cl^-	Solubles	Poco solubles: AgCl , Hg_2Cl_2 , PbCl_2 y CuCl
Aniones: $(\text{SO}_4)^{2-}$	Solubles	Poco solubles: CaSO_4 , SrSO_4 , BaSO_4 , PbSO_4 , Hg_2SO_4 , HgSO_4 y Ag_2SO_4 ,
Aniones: $(\text{OH})^-$	Poco solubles	Solubles: $\text{Sr}(\text{OH})_2$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$ y NH_4OH
Aniones: $(\text{CO}_3)^{2-}$	Poco solubles	Solubles: Alcalinos y NH_4^+
Aniones: S^{2-}	Poco solubles	Solubles: Alcalinos, alcalinotérreos y NH_4^+

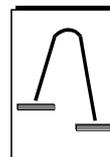


PREGUNTAS DE SELECTIVIDAD

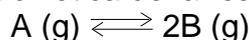
- 1º) Indique, razonadamente, si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas:
- La velocidad de una reacción aumenta al disminuir la temperatura a la que se realiza.
 - La velocidad de una reacción aumenta al disminuir la energía de activación.
 - La velocidad de una reacción disminuye al aumentar las concentraciones de los reactivos.
- 2º) Razone la veracidad o falsedad de las siguientes afirmaciones:
- Al añadir un catalizador a una reacción química, la velocidad de reacción se modifica.
 - Al añadir un catalizador a un equilibrio químico, éste se desplaza.
 - Los catalizadores modifican la entalpía de reacción.
- 3º) Para una reacción hipotética: $A + B \rightleftharpoons C$, en unas determinadas condiciones, la energía de activación de la reacción es 31 kJ, mientras que la energía de activación de la reacción inversa es 42 kJ.
- Represente, en un diagrama energético, las energías de activación de la reacción directa e inversa.
 - La reacción directa, ¿es exotérmica o endotérmica? Razone la respuesta.
 - Indique cómo influirá en la velocidad de reacción la utilización de un catalizador.
- 4º) A 523 K las concentraciones de PCl_5 , PCl_3 y Cl_2 en equilibrio para la reacción:
- $$\text{PCl}_5 (\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3 (\text{g}) + \text{Cl}_2 (\text{g})$$
- son 0,809 M, 0,190 M y 0,190 M, respectivamente. Calcule a esa temperatura:
- las presiones parciales de las tres especies en el equilibrio,
 - la constante K_p de la reacción.
- 5º) En un recipiente se introduce una cierta cantidad de SbCl_5 y se calienta a 182 °C, alcanzando la presión de una atmósfera y estableciéndose el equilibrio:
- $$\text{SbCl}_5 (\text{g}) \rightleftharpoons \text{SbCl}_3 (\text{g}) + \text{Cl}_2 (\text{g})$$
- Sabiendo que en las condiciones anteriores el SbCl_5 se disocia en un 29,2 %. Calcule:
- las constantes de equilibrio K_c y K_p ;
 - la presión total necesaria para que, a esa temperatura, el SbCl_5 se disocie en un 60 %.

Datos: $R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

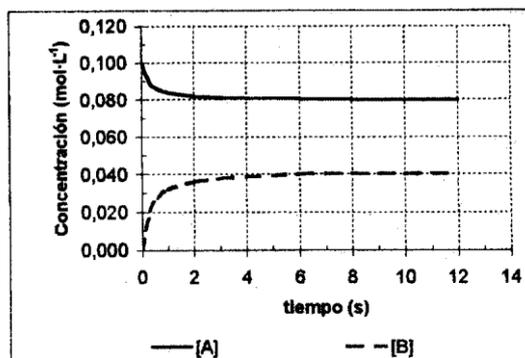
Cinética-Equilibrio químico-Reacciones de precipitación



6º) Se ha estudiado, a 298 K, la cinética de la reacción química

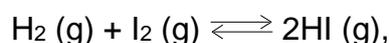


Para ello, se han medido las concentraciones de las sustancias A y B a lo largo del tiempo. Los datos obtenidos se han representado gráficamente en la figura adjunta.



- Calcule la constante de equilibrio de la reacción anterior;
- Explique, de forma razonada, cómo afectaría al equilibrio un aumento de la presión;
- Describa, razonadamente, cómo se modificaría la gráfica anterior si la reacción se llevara a cabo en presencia de un catalizador.

7º) Para el equilibrio



la constante de equilibrio K_c es 54,8 a 425 °C. Calcule:

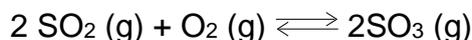
- las concentraciones de todas las especies en el equilibrio si se calientan, a la citada temperatura, 0,60 moles de HI y 0,10 moles de H_2 en un recipiente de un litro de capacidad,
- el porcentaje de disociación del HI.

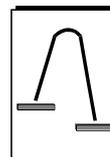
8º) En la tabla adjunta se recogen los valores, a distintas temperaturas, de la constante del equilibrio químico:



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

- Justifique si la reacción anterior es endotérmica o exotérmica;
- Explique cómo afecta al equilibrio un aumento de la presión, manteniendo constante la temperatura;
- Calcule, a 298 K, la constante K_p del equilibrio:





Cinética-Equilibrio químico-Reacciones de precipitación

9º) En un recipiente de 2 litros se introduce una cierta cantidad de NaHCO_3 , se extrae el aire existente en el mismo, se cierra y se calienta a 400°C produciéndose la reacción de descomposición siguiente.

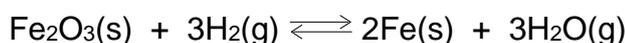


Una vez alcanzado el equilibrio, la presión dentro del recipiente es de $0,962$ atm. Calcula:

- la constante de equilibrio K_p de esa reacción;
- la cantidad de NaHCO_3 que se ha descompuesto expresada en gramos y en moles.

Masas atómicas: $\text{H} = 1$; $\text{C} = 12$; $\text{O} = 16$; $\text{Na} = 23$.

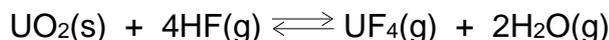
10º) A 613 K , el valor de K_c para la reacción:



es $0,064$. Si en el equilibrio anterior, la presión parcial del hidrógeno es de una atmósfera, calcule:

- La concentración de hidrógeno.
- La presión total.

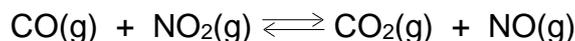
11º) Suponga el siguiente en equilibrio:



Explique hacia dónde se desplaza el equilibrio cuando:

- Se adiciona $\text{UO}_2(\text{s})$ al sistema.
- Se elimina $\text{HF}(\text{g})$.
- Se aumenta la capacidad del recipiente de reacción.

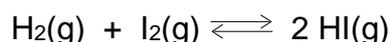
12º) Dada la reacción:



Dibuje el diagrama de entalpía teniendo en cuenta que las energías de activación para la reacción directa e inversa son 134 kJ/mol y 360 kJ/mol .

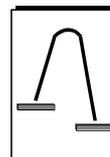
Justifique si la reacción directa es exotérmica o endotérmica.

13º) A partir de la composición de mezclas gaseosas de I_2 y H_2 a diferentes temperaturas se han obtenido los siguientes valores de K_p para la reacción:



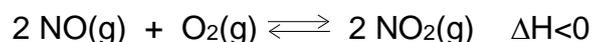
T($^\circ\text{C}$)	340	360	380	400	420	440	460	480
K_p	70,8	66,0	61,9	57,7	53,7	50,5	46,8	43,8

- Calcule K_c a 400°C .
- Justifique por qué esta reacción es exotérmica.
- ¿Variará K_p si se altera la concentración de H_2 ? Razone la respuesta.



Cinética-Equilibrio químico-Reacciones de precipitación

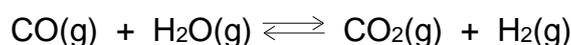
14º) Las especies químicas NO, O₂ y NO₂ se encuentran en equilibrio gaseoso a una determinada temperatura, según la siguiente reacción:



Justifique en qué sentido se desplazará el equilibrio cuando:

- Se eleva la temperatura.
- Se retira parte del O₂.
- Se añade un catalizador.

15º) Se añade un número igual de moles de CO y H₂O a un recipiente cerrado de 5 L que se encuentra a 327°C, estableciéndose el siguiente equilibrio:



Una vez alcanzado éste, se encuentra que la concentración de CO₂ es 4,6 M y el valor de K_c es 302.

- ¿Cuáles son las concentraciones de CO, H₂ y H₂O en el equilibrio?
- Calcule la presión total del sistema en el equilibrio.

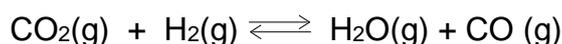
16º) Se establece el siguiente equilibrio:



Razone si la concentración de O₂ aumenta, disminuye o permanece invariable:

- Al añadir C(s).
- Al aumentar el volumen del recipiente.
- Al elevar la temperatura.

17º) En un recipiente de 1 L, a 2000 K, se introducen 6,1 · 10⁻³ moles de CO₂ y una cierta cantidad de H₂, produciéndose la reacción:



Si cuando se alcanza el equilibrio, la presión total es de 6 atm, calcule:

- los moles iniciales de H₂.
- Los moles en el equilibrio de todas las especies químicas presentes.

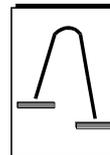
Datos: 0,082 atm·L·K⁻¹·mol⁻¹. K_c = 4,4.

18º) Dado el equilibrio:



Señale, razonadamente, cuál de las siguientes medidas produce un aumento de la concentración de monóxido de carbono:

- Elevar la temperatura.
- Retirar vapor de agua de la mezcla en el equilibrio.
- Introducir H₂ en la mezcla en equilibrio.



Cinética-Equilibrio químico-Reacciones de precipitación

19º) La solubilidad del hidróxido de magnesio, $Mg(OH)_2$, en agua es de 9,6 mg/L a 25°C. Calcule:

- El producto de solubilidad del este hidróxido insoluble a esa temperatura.
- La solubilidad a 25°C, en una disolución 0,1 M de $Mg(NO_3)_2$.

Datos: Masas atómicas: H = 1; O = 16; Mg = 24,3.

20º) El $SbCl_5$ se descompone, a 200 °C con una $K_c=2,2 \cdot 10^{-2}$, según el siguiente proceso:

$$SbCl_5(g) \rightleftharpoons SbCl_3(g) + Cl_2(g)$$

En un recipiente de 1 L se introducen, a esa temperatura, 0,1 mol de $SbCl_3$, 0,1 mol de Cl_2 y 1 mol de $SbCl_5$. Determina:

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

ACTIVIDADES DE AMPLIACIÓN

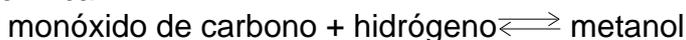
A1.- A 300 °C y a 15 atm de presión, el pentacloruro de fósforo está disociado en un 80 %.

- Hallar la densidad del sistema a la temperatura y presión dadas.
- ¿Cuánto vale K_p a dicha presión y temperatura?

A2.- A 900 °C K_p del proceso: $I_2(g) \rightleftharpoons 2I(g)$, es $4,74 \cdot 10^{-2}$. ¿Cuáles serán las presiones a las que el yodo está disociado en un 10,8 % y en un 32,5 %?

A3.- En una reacción $aA + bB \rightarrow$ productos, estudiada en el laboratorio, se observa que si se duplica la concentración inicial de A, manteniendo la de B constante, la velocidad inicial de la reacción queda multiplicada por 8, mientras que si se triplica la concentración de B, manteniendo constante la de A, la velocidad de reacción se triplica. Calcular el orden de reacción.

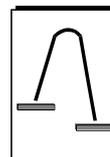
A4.- En la reacción exotérmica:



A 300 °C las presiones parciales en el equilibrio son $P(\text{monóxido de carbono}) = 4,2$ atm, $P(\text{hidrógeno}) = 1,75$ atm y $P(\text{metanol}) = 0,12$ atm. Calcula los valores de K_p y K_c a esa temperatura e indica hacia dónde se desplaza el equilibrio si disminuye: a) la temperatura; b) la presión total; c) la presión parcial del metanol; d) la presión parcial del monóxido de carbono. Justifica tus respuestas.

A5.- En un recipiente vacío se introduce $NaHCO_3$ sólido. Se cierra y se calienta a 120 °C. Cuando se alcanza el equilibrio, la presión es de 1720 mm de Hg. Calcula K_p y K_c para el proceso: $2 NaHCO_3(s) \rightleftharpoons Na_2CO_3(s) + CO_2(g) + H_2O(g)$

A6.- En un matraz de 1 litro, en el que se ha hecho el vacío, se introducen 0,0724 moles de N_2O_4 y se calienta a 35 °C. Parte del N_2O_4 se disocia en NO_2 . Cuando se alcanza el equilibrio la presión total es 2,1718 atm. Calcula:



Cinética-Equilibrio químico-Reacciones de precipitación

a) el grado de disociación b) la presión parcial del dióxido de nitrógeno en el equilibrio c) el valor de K_c

A7.- El tetróxido de dinitrógeno es un gas incoloro que se descompone parcialmente en dióxido de nitrógeno gaseoso, que es de color rojizo. Sabiendo que la constante $K_c = 0,125$ a 25°C , calcula el porcentaje de tetróxido disociado en dióxido cuando se encierran $0,03$ moles de tetróxido de dinitrógeno en un recipiente de 1 litro a 25°C .

A8.- A temperatura próxima a 400°C se mezclan $0,062$ moles de hidrógeno y $0,042$ moles de yodo. Al establecer el equilibrio se forman $0,076$ moles de yoduro de hidrógeno. Calcula: a) las constantes de equilibrio K_c y K_p b) el número de moles de yoduro de hidrógeno que se formarían al mezclar a la misma temperatura $0,08$ moles de hidrógeno con $0,08$ moles de yodo.

Pesos atómicos: Iodo ($126,90$ u) Hidrógeno (1 u)

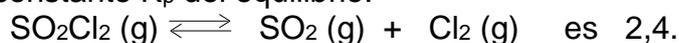
A9.- En una vasija de 200 ml en la que se encuentra azufre sólido, se introducen un gramo de hidrógeno y $3,2$ gramos de H_2S . Se calienta el sistema a 380 K con lo que se establece el equilibrio



Halla la presión parcial de ambos gases en el equilibrio.

(Datos: A_r : S= $32,06$; H= $1,01$)

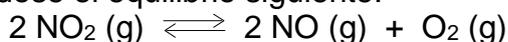
A10.- A 375°C , la constante K_p del equilibrio:



Suponga que se colocan $6,7$ g de SO_2Cl_2 en un recipiente de 1 litro y se aumenta la temperatura a 375°C . a) ¿Cuál sería la presión de SO_2Cl_2 si nada de él se disociara? b) En el equilibrio, ¿cuáles son las presiones de SO_2 , Cl_2 y SO_2Cl_2 ?

Pesos atómicos: S= 32 u; O= 16 u; Cl= $35,5$ u

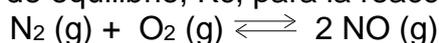
A11.- Un recipiente de 1 litro contiene $5,0 \cdot 10^{-2}$ moles de NO_2 y se calienta hasta 327°C , estableciéndose el equilibrio siguiente:



La constante K_c para el equilibrio a 327°C vale $1,56 \cdot 10^{-6}$. Calcula:

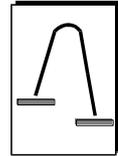
- El porcentaje de disociación en esas condiciones.
- La concentración de los componentes de la mezcla en equilibrio.
- La concentración de cada especie en el nuevo equilibrio si se hubiera empezado la reacción con $5,0 \cdot 10^{-2}$ moles de NO_2 y 1 mol de O_2 .

A12.- La constante de equilibrio, K_c , para la reacción:



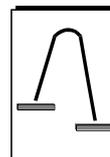
es $8,8 \cdot 10^{-4}$ a 2200 K. Se introducen 2 mol de N_2 y 1 mol de O_2 en un recipiente de 2 litros y se calienta a 2200 K. Calcula:

- Las cantidades, en moles, de cada una de las especies en el equilibrio.
- Las nuevas concentraciones si al equilibrio anterior se añade 2 mol de O_2 .



SOLUCIONES A LOS EJERCICIOS DEL TEMA 5

- 1- -3 mol/s
- 2- $v_r = -\frac{1}{2} \frac{d[H_2]}{dt} = -\frac{d[O_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[H_2O]}{dt}$
- 3- a) Orden 1 respecto a A; orden 2 respecto a B; Orden total 3 b) $220 \text{ l}^3 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$ c) $v_r = 220[A][B]^2$
- 5- $K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 = K_c$
- 6- a) 2,8 mol de I_2 y 2,8 mol de H_2 b) 42,26
- 7- 1,87 mol
- 8- a) 59,42 y 0,017 b) 7,7 y 0,13
- 9- $K_c = 0,0114 \text{ (mol} \cdot \text{l)}^{1/2}$; $K_p = 0,08 \text{ atm}^{1/2}$
- 10- 1,27 mol/l
- 11- $K_c = 32,94 \text{ (mol} \cdot \text{l)}^2$; $K_p = 100318,6 \text{ atm}^2$
- 12- $\alpha = 0,49$; $P_{(PCl_5)} = 0,331 \text{ atm}$; $P_{(PCl_3)} = P_{(Cl_2)} = 0,318 \text{ atm}$
- 13- a) $K_c = 1$ b) 3,6 mol de ácido; 1,6 mol de etanol; 2,4 mol de éster; 2,4 mol de agua.
- 14- 0,74 mol
- 15- a) $K_p = P_{CO_2}$; $K_c = [CO_2]$ b) $K_p = \frac{(P_{CO})^2}{P_{CO_2}}$; $K_c = \frac{[CO]^2}{[CO_2]}$
- c) $K_p = \frac{(P_{CO_2})^2 \cdot (P_{H_2O})^3}{(P_{O_2})^3}$; $K_c = \frac{[CO_2]^2 \cdot [H_2O]^3}{[O_2]^3}$
- 16- a) Sí ($Q < K_c$) b) Sí ($Q < K_c$) c) No ($Q > K_c$)
- 17- El equilibrio se desplaza hacia la izquierda; el equilibrio se desplaza hacia la derecha
- 18- El equilibrio se desplaza hacia la izquierda; No afecta al equilibrio
- 19- Desplazamiento en el equilibrio: Si $P \uparrow \Rightarrow$ hacia la derecha; Si $[N_2] \uparrow \Rightarrow$ hacia la derecha; Si $[H_2] \uparrow \Rightarrow$ hacia la derecha; Si $[NH_3] \uparrow \Rightarrow$ hacia la izquierda; Si $T \uparrow \Rightarrow$ hacia la izquierda
- 20- A mayor presión, mayor rendimiento
- 21- $CuBr$: a) $K_s = [Cu^+] \cdot [Br^-]$ b) $K_s = s^2$ c) $s = \sqrt{K_s}$; $Ba(IO_3)_2$: a) $[Ba^{2+}] \cdot [IO_3^-]^2$ b) $K_s = 4s^3$ c) $s = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}}$; $Fe(OH)_3$: a) $[Fe^{3+}] \cdot [OH^-]^3$ b) $K_s = 27s^4$ c) $s = \sqrt[4]{\frac{K_s}{27}}$
- 22- a) la solubilidad del $CaCO_3$ disminuye b) la solubilidad no cambia c) la solubilidad del $CaCO_3$ disminuye
- 23- a) Sí b) No c) Sí
- 24- a) $4,21 \cdot 10^{-2} \text{ g}$ de MgF_2 b) $6,93 \cdot 10^{-3} \text{ g}$ de MgF_2

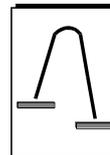


PREGUNTAS DE SELECTIVIDAD

- S1- a) F b) V c) F
S2- a) V b) F c) F
S3- b) exotérmica c) aumentaría
S4- a) $P_{(PCl_5)}=34,69$ atm ; $P_{(PCl_3)}= P_{(Cl_2)}= 8,15$ atm b) $K_p = 1,915$ atm
S5- a) $K_c = 2,53 \cdot 10^{-3}$ mol/l ; $K_p = 0,094$ atm b) 0,168 atm
S6- a) 0,02 mol/l b) el equilibrio se desplaza hacia la izquierda c) las concentraciones en el equilibrio se alcanzarían antes
S7- a) $[HI] = 0,527$ mol/l ; $[H_2] = 0,137$ mol/l ; $[I_2] = 0,037$ mol/l b) 13,3% ($\alpha=0,133$)
S8- a) endotérmica b) se desplaza hacia la izquierda c) $3,55 \cdot 10^{24}$ atm
S9- a) $K_p = 0,2314$ atm² b) 2,9286 g ; 0,03486 mol
S10- a) 0,0199 M b) 1,4 atm
S11- a) No le afectaría (es un sólido) b) se desplazaría hacia la izquierda c) si $V \uparrow \Rightarrow P \downarrow \Rightarrow$ el equilibrio se desplazaría hacia la izquierda
S12- exotérmica
S13- a) 57,5 b) si $T \uparrow$ y $K_p \downarrow \Rightarrow$ reacción exotérmica c) No, K_p sólo cambia si varía la temperatura
S14- a) el equilibrio se desplaza hacia la izquierda b) el equilibrio se desplaza hacia la izquierda c) sería el mismo equilibrio aunque se alcance antes
S15- a) $[CO_2] = [H_2] = 4,6$ M ; $[CO] = [H_2O] = 0,265$ M b) 478,7 atm
S16- a) No cambia b) si $V \uparrow \Rightarrow P \downarrow \Rightarrow$ se desplaza hacia la derecha c) se desplaza hacia la izquierda
S17- a) 0,0305 mol b) $[CO_2] = 3,088 \cdot 10^{-4}$ M ; $[H_2] = 0,0247$ M ; $[H_2O] = [CO] = 5,79 \cdot 10^{-3}$ M
S18- a) Sí b) No c) No
S19- a) $1,79 \cdot 10^{-11}$ b) $6,68 \cdot 10^{-6}$ M
S20- a) $Q < K_c$ (el sistema evolucionará hacia la derecha) b) $c(SbCl_3) = c(Cl_2) = 0,145$ M ; $c(SbCl_5) = 0,955$ M

ACTIVIDADES DE AMPLIACIÓN

- A1.- a) 36,99 g/l b) 26,67 atm
A2.- 1 atm ; 0,1 atm
A3.- Orden 4
A4.- $K_p = 9,33 \cdot 10^{-3}$ atm⁻² ; $K_c = 20,6$ (mol · l)⁻² a) hacia la derecha b) hacia la izquierda c) hacia la derecha d) hacia la izquierda
A5.- $K_p = 1,28$ atm ; $K_c = 1,23 \cdot 10^{-3}$ mol/l
A6.- a) 0,188 b) 1,485 atm c) 0,0126 mol/l
A7.- 62,5%
A8.- a) $K_c = K_p = 60,2$ b) 0,127 mol
A9.- $P(H_2S) = 85,7$ atm ; $P(H_2) = 6,1$ atm
A10.- a) 2,64 atm b) $P(SO_2) = P(Cl_2) = 1,58$ atm ; $P(SO_2Cl_2) = 1,04$ atm



Cinética-Equilibrio químico-Reacciones de precipitación

A11.- a) 4% b) $c(\text{NO}_2)=4,8 \cdot 10^{-2} \text{ M}$; $c(\text{NO})=2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; $c(\text{O}_2)=10^{-3} \text{ M}$

b) $c(\text{NO}_2)=5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$; $c(\text{NO})=6,26 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; $c(\text{O}_2)=1 \text{ M}$

A12.- a) $c(\text{N}_2)=1,98 \text{ mol}$; $c(\text{O}_2)= 0,98 \text{ mol}$; $c(\text{NO})=4,13 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$

b) $c(\text{N}_2)=0,98 \text{ M}$; $c(\text{O}_2)= 1,48 \text{ M}$; $c(\text{NO})=3,6 \cdot 10^{-2} \text{ M}$