

12 Equilibrio Químico

- 12.1 La constante de equilibrio
- 12.2 Equilibrios entre gases
- 12.3 Equilibrios en disolución
- 12.4 Equilibrios heterogéneos

12.1 La constante de equilibrio

Termodinámica y equilibrio químico. Una reacción química tiene una tendencia espontánea hacia el equilibrio que es medida por su energía libre (ΔG), la cual representa la cantidad de energía disponible para realizar trabajo (figura 12.1).

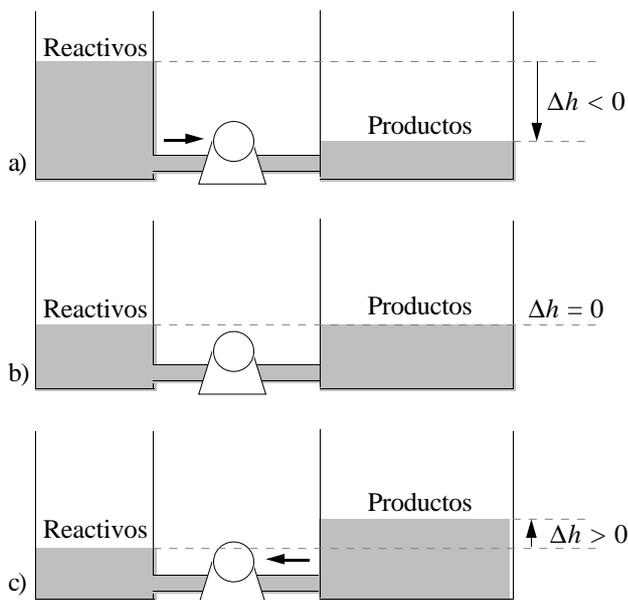


Figura 12.1. Analogía hidrostática de la energía libre de una reacción. Imagínese que se conectan dos depósitos de agua mediante una cañería que lleva intercalada una turbina para producir electricidad. La cantidad de trabajo eléctrico que puede realizar el sistema por metro cúbico de agua depende de Δh . a) El agua circula en el sentido en que Δh es negativo. b) Cuando el nivel de agua es el mismo en los dos depósitos, no se puede obtener trabajo. El sistema está en equilibrio. Obsérvese que en el equilibrio la cantidad total de agua no es la misma en ambos depósitos. c) Si empezamos en un punto donde Δh es positivo, el proceso discurriría espontáneamente en sentido contrario.

En una reacción química, ΔG depende de las actividades de acuerdo con la ecuación

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q \quad Q = \frac{\prod_{i=\text{prod}} a_i^{n_i}}{\prod_{i=\text{react}} a_i^{n_i}}$$

Cuando $\Delta G < 0$, la reacción evoluciona espontáneamente hacia la formación de productos. Al formarse productos y desaparecer reactivos, Q aumenta y ΔG también hasta que se hace cero.

Independientemente del punto de partida, el cociente de reacción en el equilibrio tiene, a cada temperatura, un valor constante al que se llama *constante de equilibrio* (K). La relación de la constante de equilibrio con la energía libre normal viene dada por la expresión:

$$\Delta G = 0 = \Delta G^\circ + RT \ln Q_{\text{equilibrio}} = \Delta G^\circ + RT \ln K \quad \Delta G^\circ = -RT \ln K \quad K = e^{-(\Delta G^\circ/RT)}$$

De manera que la variación de la energía libre con Q se puede expresar también de la forma:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q = -RT \ln K + RT \ln Q = RT \ln (Q/K)$$

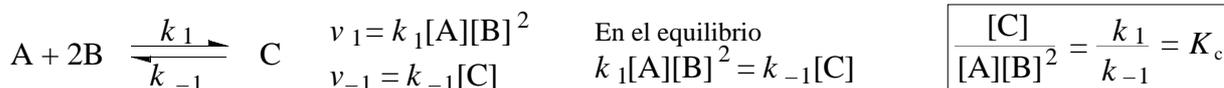
Proceso espontáneo hacia la formación de productos $\Delta G < 0 \quad Q < K$

Equilibrio químico entre reactivos y productos $\Delta G = 0 \quad Q = K$

Proceso espontáneo hacia la formación de reactivos $\Delta G > 0 \quad Q > K$

Cinética y equilibrio químico. La velocidad del proceso Reactivos \rightarrow Productos disminuye conforme se consumen los reactivos, al tiempo que aumenta la velocidad del proceso inverso Productos \rightarrow Reactivos. Cuando se igualan ambas velocidades, reactivos y productos se forman a la misma velocidad que se destruyen, alcanzándose el equilibrio. *Un equilibrio químico es dinámico.*

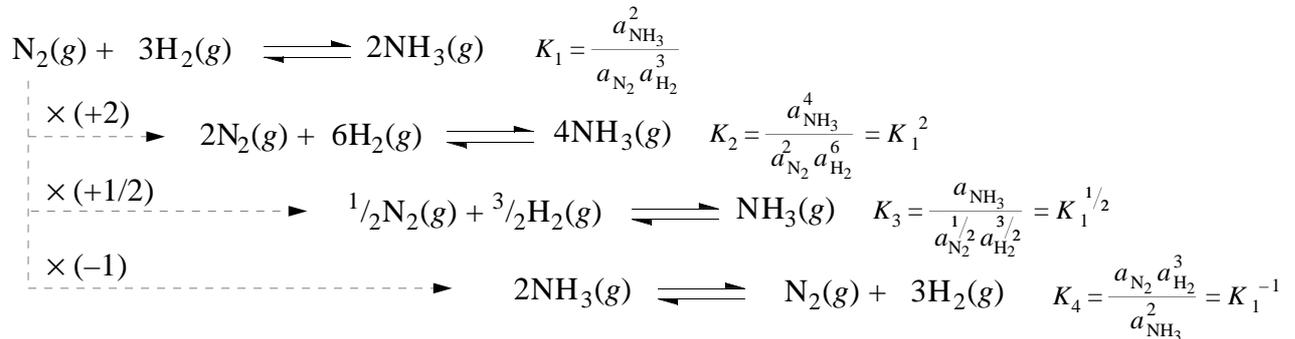
En un proceso en fase homogénea (mezcla gaseosa o disolución) cuyo mecanismo conste de una única etapa, la relación entre las concentraciones en el equilibrio debe ser igual a una constante K_c :



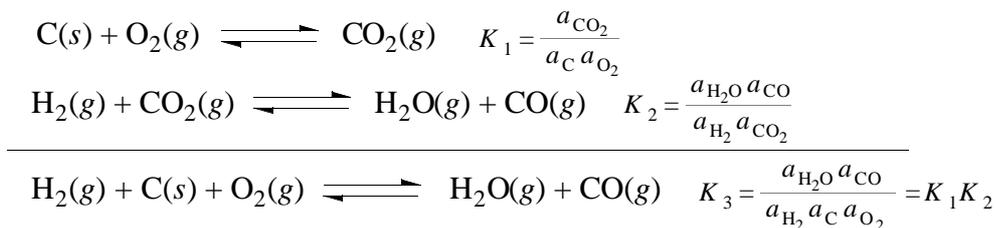
Puede demostrarse que esto también es cierto para los procesos que se dan en varias etapas. La relación

entre K_c y K se verá más adelante.

Constante de equilibrio y estequiometría. La expresión de la constante de equilibrio y su valor numérico depende de la manera en que se escriba la reacción:



La constante de equilibrio de un proceso suma de otros dos es igual al producto de sus constantes:



Constante de equilibrio y temperatura. Como $\Delta G^\circ = -RT \ln K$ y $\Delta G^\circ = \Delta H + T\Delta S^\circ$, y considerando ΔH° y ΔS° invariables con la temperatura, se deduce que:

$$\ln K = \frac{-\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad \ln \frac{K_{T_2}}{K_{T_1}} = \frac{-\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (\text{ecuación de van't Hoff})$$

12.2 Equilibrios entre gases

Constantes de equilibrio en base a las presiones y a las concentraciones. En un equilibrio en el que sólo intervienen gases, y *si el comportamiento es ideal*, el cociente de las presiones parciales en el equilibrio K_p , es una constante relacionada con la constante de equilibrio termodinámica K por la ecuación:

$$K = \frac{\prod_{i=\text{prod}} a_i^{n_i}}{\prod_{i=\text{react}} a_i^{n_i}} = \frac{\prod_{i=\text{prod}} \left(\frac{p_i}{p^\circ} \right)^{n_i}}{\prod_{i=\text{react}} \left(\frac{p_i}{p^\circ} \right)^{n_i}} = \frac{\prod_{i=\text{prod}} p_i^{n_i}}{\prod_{i=\text{react}} p_i^{n_i}} (p^\circ)^{-\Delta n} = K_p (p^\circ)^{-\Delta n}$$

Contrariamente a K , K_p sí tiene unidades. Como $p^\circ = 1 \text{ atm}$, si las presiones se expresan en atmósferas, el valor numérico de K_p coincide con el de K . El cociente de las concentraciones es también una constante relacionada con K_p mediante la ecuación:

$$K_c = \frac{\prod_{i=\text{prod}} c_i^{n_i}}{\prod_{i=\text{react}} c_i^{n_i}} = \frac{\prod_{i=\text{prod}} \left(\frac{p_i}{RT} \right)^{n_i}}{\prod_{i=\text{react}} \left(\frac{p_i}{RT} \right)^{n_i}} = \frac{\prod_{i=\text{prod}} p_i^{n_i}}{\prod_{i=\text{react}} p_i^{n_i}} (RT)^{-\Delta n} = K_p (RT)^{-\Delta n}$$

Al igual que K_p , K_c tiene unidades. Sólo la constante de equilibrio termodinámica K puede emplearse en las ecuaciones termodinámicas vistas anteriormente.

Aplicaciones de la constante de equilibrio. (Problemas)

12.3 Equilibrios en disolución

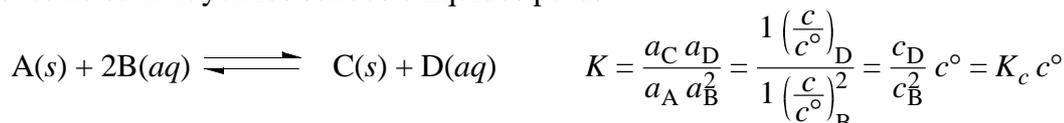
Constante de equilibrio en base a las concentraciones. En un equilibrio en disolución, y *si el comportamiento es ideal*, el cociente de las concentraciones en el equilibrio K_c , es una constante relacionada con la constante de equilibrio termodinámica K por la ecuación:

$$K = \frac{\prod_{i=\text{prod}} a_i^{n_i}}{\prod_{i=\text{react}} a_i^{n_i}} = \frac{\prod_{i=\text{prod}} \left(\frac{c}{c^\circ}\right)_i^{n_i}}{\prod_{i=\text{react}} \left(\frac{c}{c^\circ}\right)_i^{n_i}} = \frac{\prod_{i=\text{prod}} c_i^{n_i}}{\prod_{i=\text{react}} c_i^{n_i}} (c^\circ)^{-\Delta n} = K_c (c^\circ)^{-\Delta n}$$

Contrariamente a K , K_c sí tiene unidades. Como $c^\circ = 1 \text{ mol l}^{-1}$, si las concentraciones se expresan en moles por litro, el valor numérico de K_c coincide con el de K . Si uno de los reactivos es el disolvente de una disolución diluida, como $a_{\text{disolvente}} = 1$, su concentración *no* interviene en la expresión de K_c .

12.4 Equilibrios heterogéneos

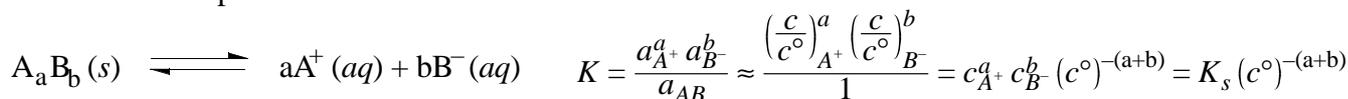
La constante K_c en equilibrios heterogéneos. En un equilibrio heterogéneo, en el cociente de las concentraciones no se incluyen los sólidos o líquidos puros.



Revisión de algunos equilibrios vistos anteriormente.

Equilibrio	Expresión termodinámica	Expresión vista antes	Relación
$\text{H}_2\text{O}(l) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(g)$	$K = \frac{a(\text{H}_2\text{O}(g))}{a(\text{H}_2\text{O}(l))} = \frac{p(\text{H}_2\text{O}(g))}{p^\circ(\text{H}_2\text{O}(g))}$	$p(\text{H}_2\text{O}(g)) = p_v(\text{H}_2\text{O})$	$p_v(\text{H}_2\text{O}) = K \cdot p^\circ(\text{H}_2\text{O}(g))$
$\text{CO}_2(s) \rightleftharpoons \text{CO}_2(g)$	$K = \frac{a(\text{CO}_2(g))}{a(\text{CO}_2(s))} = \frac{p(\text{CO}_2(g))}{p^\circ(\text{CO}_2(g))}$	$p(\text{CO}_2(g)) = p_v(\text{CO}_2)$	$p_v(\text{CO}_2) = K \cdot p^\circ(\text{CO}_2(g))$
$\text{I}_2(aq) \rightleftharpoons \text{I}_2(\text{CCl}_4)$	$K = \frac{a(\text{I}_2(\text{CCl}_4))}{a(\text{I}_2(aq))} = \frac{c(\text{I}_2(\text{CCl}_4))}{c(\text{I}_2(aq))}$	$\frac{s(\text{I}_2(\text{CCl}_4))}{s(\text{I}_2(aq))} = \frac{c(\text{I}_2(\text{CCl}_4))}{c(\text{I}_2(aq))}$	$K = \frac{s(\text{I}_2(\text{CCl}_4))}{s(\text{I}_2(aq))}$
$\text{CO}_2(g) \rightleftharpoons \text{CO}_2(aq)$	$K = \frac{a(\text{CO}_2(aq))}{a(\text{CO}_2(g))} = \frac{\frac{c(\text{CO}_2(aq))}{c^\circ(\text{CO}_2(aq))}}{\frac{p(\text{CO}_2(g))}{p^\circ(\text{CO}_2(g))}}$	$K_{\text{HENRY}} = \frac{c(\text{CO}_2(aq))}{p(\text{CO}_2(g))}$	$K_{\text{HENRY}} = K \frac{c^\circ(\text{CO}_2(aq))}{p^\circ(\text{CO}_2(g))}$

Equilibrio de disolución de un compuesto iónico poco soluble. En un equilibrio de disolución de una sal iónica, y si el comportamiento es ideal, el producto de las concentraciones de los iones en el equilibrio es una constante llamada *producto de solubilidad*, K_s , relacionada con la constante de equilibrio termodinámica K por la ecuación:



Contrariamente a K , K_s sí tiene unidades. Como $c^\circ = 1 \text{ mol l}^{-1}$, si las concentraciones se expresan en moles por litro, el valor numérico de K_s coincide con el de K . *El producto de solubilidad sólo puede emplearse en sales muy poco solubles*, en las que las concentraciones en el equilibrio son muy pequeñas y el comportamiento de la disolución se acerca al ideal.

Efecto del ion común. Es el efecto por el que la solubilidad de una sal es menor en una disolución que presenta un ion común con la sal que en el disolvente puro.

Efecto salino. (VER APUNTES)

Bibliografía

Atkins, págs. 477-509; Dickerson, págs. 611-638, 201-209; Masterton, págs. 418-446, 508-531; Russell, págs. 432-455, 498-506; Whitten, págs. 497-526, 580-599

Seminarios

12.1 Observa la ecuación $\Delta G^\circ = -RT \ln K$. ¿Por qué es lógico que K no tenga unidades?

12.2 ¿A qué equivale la actividad para: a) un gas ideal, b) un gas real, c) el soluto de una disolución ideal y d) el

soluta de una disolución real? ¿En qué circunstancias se acerca el valor numérico de la actividad a la presión de un gas en atmósferas y a la concentración de una disolución en moles por litro?

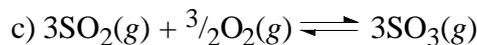
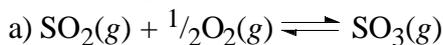
- 12.3 Si reaccionan hidrógeno y yodo a 300°C, la variación de la energía libre de la reacción depende de las concentraciones o presiones parciales de H₂, I₂ y HI. En contraste, si la reacción transcurre a temperatura ambiente, sólo tienen efecto sobre la variación de la energía libre de la reacción, las concentraciones de H₂ y HI. ¿Por qué?

constantes de equilibrio

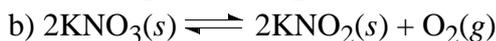
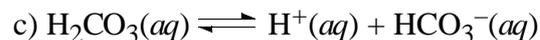
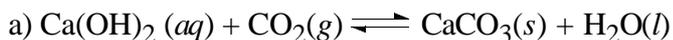
- 12.4 Para las siguientes reacciones escribe la expresión para las constantes de equilibrio K_p y K_c y señala sus unidades:



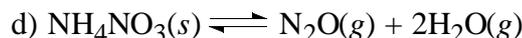
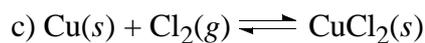
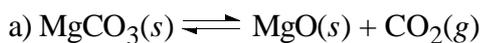
- 12.5 Para la reacción $2\text{SO}_2(g) + \text{O}_2(g) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(g)$, $K_p = 2,5 \cdot 10^{10} \text{ atm}^{-1}$ a 500 K. Encuentra los valores (a la misma temperatura) de las constantes de equilibrio para las reacciones:



- 12.6 Clasifica los siguientes equilibrios como homogéneos o heterogéneos y escribe la expresión para K_c :



- 12.7 Para las siguientes reacciones escribe la expresión para la constante de equilibrio K_c y señala sus unidades:

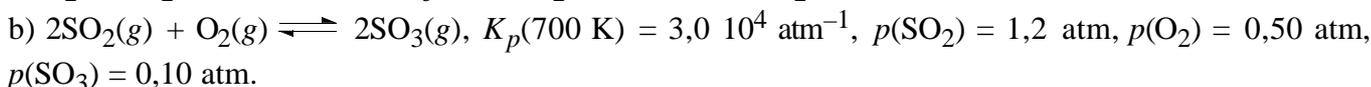


- 12.8 Expresa K_p para el equilibrio $\text{NH}_4\text{HS}(s) \rightleftharpoons \text{NH}_3(g) + \text{H}_2\text{S}(g)$ en función de la presión total del sistema cuando la cantidad de ambos gases es idéntica.

- 12.9 La expresión de K_c para equilibrios heterogéneos no incluye la concentración de las sustancias sólidas o líquidas puras. Para el equilibrio $\text{NH}_4\text{HS}(s) \rightleftharpoons \text{NH}_3(g) + \text{H}_2\text{S}(g)$ escribe una expresión que sí incluya la concentración de $\text{NH}_4\text{HS}(s)$ y compárala con K_c .

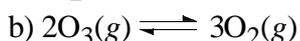
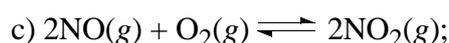
cociente de reacción y equilibrio químico

- 12.10 En cada uno de los siguientes casos determina cuando la mezcla tiene tendencia a formar reactivos y cuando productos:



principio de le Châtelier

- 12.11 En los siguientes casos, señala cuando un aumento de la presión favorece a los reactivos y cuando a los productos:



- 12.12 La densidad del fósforo rojo es 2,34 g cm⁻³ mientras que la del alótropo blanco es 1,82 g cm⁻³. ¿Qué variedad del fósforo será favorecida por un aumento en la presión?

- 12.13 Indica cómo influye cada uno de los siguientes cambios en la concentración de H₂ para el equilibrio $\text{H}_2(g) + \text{CO}_2(g) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(g) + \text{CO}(g)$ cuya entalpía normal de reacción es $\Delta H^\circ_{298} = 41 \text{ kJ}$:

a) adición de CO₂, b) adición de H₂O, c) adición de un catalizador, d) aumento de la temperatura, e) disminución del volumen.

- 12.14 Indica cómo influye cada uno de los siguientes cambios sobre el grado de disociación del PCl₅ para el

equilibrio $\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$ cuya entalpía normal de reacción es $\Delta H^\circ_{298} = 92,6 \text{ kJ}$:

a) adición de un catalizador, b) disminución del volumen del recipiente, c) adición de gas cloro a presión constante, d) aumento de la temperatura, e) adición de gas nitrógeno a presión constante, f) adición de gas nitrógeno a volumen constante.

12.15 La reacción exotérmica para la síntesis de amoníaco es $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$. Esta reacción fue de gran interés durante la primera Guerra Mundial, puesto que se utilizaba NH_3 no sólo para la fabricación de abonos, sino también de explosivos. El Dr. Fritz Haber encontró las condiciones de temperatura y presión que producían el máximo rendimiento de NH_3 según esta reacción, resolviendo para Alemania su propio suministro de este producto. ¿Qué condiciones podrían predecirse?

a) Baja T , baja p ; b) Baja T , alta p ; c) Alta T , baja p ; d) Alta T , alta p .

la ecuación de Van't Hoff

12.16 Para una reacción $\text{A}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{B}(\text{g})$ cuyo mecanismo consta de una sola etapa:

a) deduce la relación entre las constantes de velocidad en ambos sentidos (k_1 y k_{-1}) y la constante K , recordando que en el equilibrio las velocidades de reacción en ambos sentidos son iguales.

b) a partir de la ecuación de Arrhenius que relaciona k con la temperatura y la energía de activación, deduce la ecuación de Van't Hoff que relaciona K con la temperatura y la entalpía normal de reacción.

12.17 A partir de la ecuación de Van't Hoff, deduce la ecuación de Clausius–Clapeyron que relaciona la presión de vapor de un líquido con la temperatura y la entalpía normal de vaporización.

Problemas

equilibrios en fase gaseosa

12.1 La constante de equilibrio (K_c) para la reacción $\text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}(\text{g})$ vale $8,8 \cdot 10^{-4}$ a 2200 K. Si 2,0 mol de N_2 y 1,0 mol de O_2 se introducen en un recipiente de 2 litros y se calientan a 2200 K, calcula:

a) la cantidad de sustancia, en moles, de cada una de las especies en el equilibrio.

b) K_c y K_c' para los equilibrios $2\text{NO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ y $1/2\text{N}_2(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NO}(\text{g})$.

12.2 En un recipiente de 1,00 litros se introducen 2,00 moles de N_2 y 6,00 moles de H_2 a 400°C, estableciéndose el equilibrio $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$. Si la presión del gas en el equilibrio es 288,2 atm, calcula el valor de K_c a esa temperatura ($R = 0,0821 \text{ atm l mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$).

12.3 Para la reacción en fase gaseosa $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HI}(\text{g})$, las concentraciones encontradas en el equilibrio a 490 °C en cierto experimento son, en mol l^{-1} , $[\text{H}_2] = 8,62 \cdot 10^{-4}$, $[\text{I}_2] = 2,63 \cdot 10^{-3}$, $[\text{HI}] = 1,02 \cdot 10^{-2}$. Calcula:

a) la constante de equilibrio K_c ,

b) la constante de equilibrio para la reacción $2\text{HI} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{I}_2$.

12.4 Con los datos del ejercicio anterior, calcula:

a) las concentraciones de H_2 , I_2 y HI en el equilibrio, cuando 1,00 mol de H_2 y 1,00 mol de I_2 se calientan a 490 °C en un volumen de 1,00 l.

b) el grado de disociación en el equilibrio, cuando se calientan 0,500 mol de HI a 490 °C.

c) las concentraciones en el equilibrio, cuando se añaden 0,200 mol de H_2 a la mezcla a).

12.5 A una temperatura de 27 °C y a una presión de 1,0 atm, el N_2O_4 está disociado en un 20% en NO_2 . Determina el porcentaje de disociación a 27 °C y una presión total de 0,10 atm.

12.6 Nos dan un recipiente que contiene en equilibrio, a 1000 K, 0,102 mol l^{-1} de NH_3 , 1,03 mol l^{-1} de N_2 , y 1,62 mol l^{-1} de H_2 . Calcula K_c y K_p para la reacción $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$ ($R = 0,0821 \text{ atm l mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$).

12.7 Calcula la K_c , a 1000 K, para el equilibrio $2\text{CO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{CO}_2(\text{g})$ sabiendo que K_p , a la misma temperatura, vale $2,73 \cdot 10^{20} \text{ atm}^{-1}$ ($R = 0,0821 \text{ atm l mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$).

- 12.8 El I_2 gaseoso se encuentra en equilibrio con sus correspondientes átomos según la ecuación $I_2(g) \rightleftharpoons 2I(g)$. A 1000 K y a 1,69 atm de presión total, y para una concentración inicial de I_2 de $2,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$, el grado de disociación es $2,14 \cdot 10^{-2}$. Calcula:
- el valor de K_c y K_p .
 - el grado de disociación del yodo para una concentración inicial de $5,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$.
- 12.9 A 500 K, 1,000 mol de PCl_5 ($M_r = 208,24$) se descompone dando 0,139 mol de PCl_3 y 0,139 mol de Cl_2 , cuando el volumen del recipiente es de 1,00 l. Calcula:
- la K_c para la reacción de descomposición $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$
 - la concentración de Cl_2 en el equilibrio, si $[PCl_5] = 0,0428 \text{ mol l}^{-1}$ y $[PCl_3] = 1,32 \text{ mol l}^{-1}$.
 - la concentración de PCl_5 en el equilibrio, si se introducen 1,50 g de PCl_5 en un tubo cerrado de 36,3 ml.
- 12.10 Para la reacción $SbCl_5(g) \rightleftharpoons SbCl_3(g) + Cl_2(g)$ a 182 °C, K_p vale $9,32 \cdot 10^{-2} \text{ atm}$. En un recipiente de 0,400 litros se introducen 0,200 moles de $SbCl_5$ y la temperatura se eleva a 182 °C. Calcula en el equilibrio:
- la concentración de las especies presentes ($R = 0,0821 \text{ atm l mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$).
 - la presión total de la mezcla gaseosa.
- 12.11 Se introducen 2,50 moles de $COBr_2$ en un recipiente cerrado de 2,00 litros y se calientan a 73 °C. A dicha temperatura, la K_c vale $0,19 \text{ mol l}^{-1}$ para el equilibrio $COBr_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + Br_2(g)$. Determina
- las concentraciones en el equilibrio y el grado de disociación (α).
 - las presiones parciales y la presión total en el equilibrio ($R = 0,0821 \text{ atm l mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$).
- 12.12 Para la reacción $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$, K_c vale $2,24 \cdot 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$ a 227 °C. En un recipiente de 10,0 litros se introducen 4,0 moles de PCl_5 , a una temperatura de 227 °C. Calcula:
- La concentración de las especies en el equilibrio.
 - La presión parcial de cada gas ($R = 0,0821 \text{ atm l mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$).
 - La cantidad de sustancia de PCl_5 , en moles, que queda sin descomponer, tras añadir 10,0 moles de Cl_2 .
- 12.13 Se establece el equilibrio $SbCl_5(g) \rightleftharpoons SbCl_3(g) + Cl_2(g)$ calentando 29,9 g de $SbCl_5$ ($M = 299,015 \text{ g mol}^{-1}$) a 182 °C en un recipiente de 3,00 litros. Calcula ($R = 0,0821 \text{ atm l mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$):
- Las concentraciones de las distintas especies en equilibrio si la presión total es de 1,54 atm.
 - Los valores de K_c y K_p .
 - Las concentraciones en el equilibrio, si la mezcla se comprime hasta un volumen de 1,00 litros.
 - El grado de disociación y la presión total, en el supuesto del apartado c.
- 12.14 El fosgeno, $COCl_2$ ($M_r = 98,917$), se descompone a elevada temperatura dando monóxido de carbono, CO, y cloro, Cl_2 . En una experiencia se inyecta 0,631 g de $COCl_2$ en un recipiente de 472,0 ml a 1000 K. Cuando se ha establecido el equilibrio, se observa que la presión total del recipiente es 2,175 atm. Calcula la K_c de la reacción $COCl_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + Cl_2(g)$ ($R = 0,08206 \text{ atm l mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$).
- 12.15 La entalpía normal (ΔH_{298}°) para la reacción $SO_2(g) + 1/2O_2(g) \rightleftharpoons SO_3(g)$ vale $-94,91 \text{ kJ mol}^{-1}$ y la entropía normal (ΔS_{298}°), $-94,82 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.
- ¿A qué temperatura se alcanzará el equilibrio, cuando todas las presiones parciales son igual a 1 atm?
 - ¿Cuánto valen K , K_p y K_c a 298 K? ($R = 0,0821 \text{ atm l mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 8,3144 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)

equilibrios heterogéneos

- 12.16 El carbamato de amonio sólido se disocia según la ecuación $NH_4CO_2NH_2(s) \rightleftharpoons 2NH_3(g) + CO_2(g)$. A 25 °C, la presión total de los gases en equilibrio con el sólido es 0,116 atm. Calcula:
- la constante de equilibrio (K_p) de la reacción.
 - la presión de $NH_3(g)$, si se introducen 0,100 atm de CO_2 .
- 12.17 La presión de descomposición del $NH_4HS(s)$ es de 502 Torr a 25 °C y de 356 Torr a 20 °C. Calcula la entalpía de la reacción $NH_4HS(s) \rightleftharpoons NH_3(g) + H_2S(g)$ ($R = 8,3144 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$).

producto de solubilidad

- 12.18 Tratando de disolver sulfato de bario ($M = 233,4 \text{ g mol}^{-1}$) en agua, vemos que en 187 ml se disuelven 0,0017 g de BaSO_4 . ¿Cuál es el producto de solubilidad (K_s) del BaSO_4 ?
- 12.19 Calcula la solubilidad (s) del PbI_2 ($M = 461,0 \text{ g mol}^{-1}$) en g l^{-1} , si $K_s = 4,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol}^3 \text{ l}^{-3}$.
- 12.20 Calcula el producto de solubilidad del Cd(OH)_2 ($M = 146,41 \text{ g mol}^{-1}$) sabiendo que su solubilidad es $2,1 \cdot 10^{-3} \text{ g l}^{-1}$.
- 12.21 A temperatura ambiente, el producto de solubilidad del hexacianoferrato(II) de plata ($M = 642,53 \text{ g mol}^{-1}$) es $1,5 \cdot 10^{-41} \text{ mol}^5 \text{ l}^{-5}$. Calcula la masa de este compuesto que se disuelve en 250 ml de agua.
- 12.22 Dado que la K_s del yoduro de talio(I), TII ($M = 331,28 \text{ g mol}^{-1}$), es $8,9 \cdot 10^{-8} \text{ mol}^2 \text{ l}^{-2}$, calcula la masa de TII que se disuelve en 1,26 l de agua.
- 12.23 Dado que la K_s del acetato de plata, $\text{Ag(CH}_3\text{COO)}$ ($M = 166,92 \text{ g mol}^{-1}$), es $2,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^2 \text{ l}^{-2}$, calcula la masa de $\text{Ag(CH}_3\text{COO)}$ que se disuelve en 1,26 l de disolución acuosa de AgNO_3 0,150 M. (NOTA: se puede despreciar la hidrólisis del anión acetato en medio neutro).
- 12.24 Dado que la K_s del fluoruro de magnesio, MgF_2 ($M = 62,30 \text{ g mol}^{-1}$), es $8 \cdot 10^{-8} \text{ mol}^3 \text{ l}^{-3}$, calcula la masa de MgF_2 que se disuelve en 0,250 l de disolución acuosa de $\text{Mg(NO}_3)_2$ 0,100 M. (NOTA: se puede despreciar la hidrólisis del anión fluoruro en medio neutro).
- 12.25 En una disolución tenemos en equilibrio con Ag_2CrO_4 sólido, cationes Ag^+ en concentración $4,4 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ y aniones CrO_4^{2-} en concentración 0,100 M. ¿Cuál es el producto de solubilidad (K_s) del Ag_2CrO_4 ?
- 12.26 La concentración de iones calcio(2+) (Ca^{2+}) en una disolución es $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ M}$. Calcula la concentración mínima de iones fluoruro necesaria para la precipitación de CaF_2 ($K_s(\text{CaF}_2) = 3,9 \cdot 10^{-11} \text{ mol}^3 \text{ l}^{-3}$).
- 12.27 La K_s del SrSO_4 es $7,6 \cdot 10^{-7} \text{ mol}^2 \text{ l}^{-2}$. ¿Habrà precipitación al mezclar 25,0 ml de SrCl_2 $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ con 15,0 ml de Na_2SO_4 $2,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$?
- 12.28 Se mezclan 200 ml de $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ $9,0 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ y 100 ml de NaCl $3,0 \cdot 10^{-6} \text{ M}$. Determina si precipitará Hg_2Cl_2 ($K_s = 2,0 \cdot 10^{-8} \text{ mol}^3 \text{ l}^{-3}$).
- 12.29 Supón que se mezclan 40,0 ml de AgNO_3 0,10 M y 10,0 ml de NaBr 0,15 M. Calcula las concentraciones finales de Ag^+ y Br^- , y la cantidad de AgBr precipitado ($M = 187,77 \text{ g mol}^{-1}$), si $K_s(\text{AgBr}) = 5,0 \cdot 10^{-13} \text{ mol}^2 \text{ l}^{-2}$.
- 12.30 Se tiene una disolución $1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ en iones cadmio(2+) y en iones manganeso(2+). A esta disolución se le añade sulfuro de sodio hasta que, por precipitación de CdS ($K_s = 1 \cdot 10^{-28} \text{ mol}^2 \text{ l}^{-2}$) la concentración de Cd^{2+} desciende a $1 \cdot 10^{-6} \text{ M}$. Determina si precipitará también MnS ($K_s = 7,1 \cdot 10^{-16} \text{ mol}^2 \text{ l}^{-2}$).
- 12.31 Calcula la concentración de catión plata(1+) (Ag^+) disuelto y la masa de sulfuro de plata (Ag_2S , $M = 247,8 \text{ g mol}^{-1}$) precipitado, cuando a 1,00 litros de disolución de AgNO_3 0,010 M se le añade Na_2S hasta que la concentración de S^{2-} es 0,020 M ($K_s(\text{Ag}_2\text{S}) = 1,6 \cdot 10^{-49} \text{ mol}^3 \text{ l}^{-3}$).
- 12.32 La solubilidad del cloruro de plata vale $1,41 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ y la del yoduro de plata vale $1,0 \cdot 10^{-8} \text{ mol l}^{-1}$. Calcula las concentraciones de los iones Ag^+ , I^- y Cl^- , en una disolución acuosa saturada de ambas sales.
- 12.33 Un estudiante mezcla 0,100 litros de disolución de $\text{Sr(NO}_3)_2$ $12,00 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ con 0,100 litros de disolución de K_2CrO_4 $15,00 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, y adiciona agua hasta un volumen final de 0,300 litros. Determina:
 a) la concentración de iones estroncio(2+) y de iones de cromato(2-).
 b) si precipita o no, en esas condiciones, SrCrO_4 ($K_s = 4,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol}^2 \text{ l}^{-2}$).
- 12.34 Una disolución contiene aniones cloruro, Cl^- , y cromato, CrO_4^{2-} , ambos en una concentración de $0,050 \text{ mol l}^{-1}$. Se añade lentamente una disolución de nitrato de plata (desprecia el aumento del volumen).
 a) ¿Qué precipita primero, AgCl ó Ag_2CrO_4 ? [$K_s(\text{AgCl}) = 1,3 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2 \text{ l}^{-2}$, $K_s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 2,3 \cdot 10^{-12} \text{ mol}^3 \text{ l}^{-3}$].
 b) ¿Cuáles serán las concentraciones de Ag^+ , Cl^- y CrO_4^{2-} en el momento en que AgCl y Ag_2CrO_4

comiencen a precipitar conjuntamente?

Soluciones a los Seminarios

- 12.1 Porque está operado por un logaritmo.
- 12.2 Gas ideal: al valor numérico de la presión en atmósferas.
Gas real: *aproximadamente* al valor numérico de la presión en atmósferas.
Disolución ideal: al valor numérico de la concentración en moles por litro.
Disolución real: *aproximadamente* al valor numérico de la concentración en moles por litro.
En disoluciones diluidas y en gases a baja presión y alta temperatura.
- 12.3 Porque a temperatura ambiente el I₂ es sólido.
- 12.4 a) $K_p = p(\text{COCl})p(\text{Cl})/p(\text{CO})p(\text{Cl}_2)$, sin unidades; $K_c = [\text{COCl}][\text{Cl}]/[\text{CO}][\text{Cl}_2]$, sin unidades.
b) $K_p = p(\text{SO}_3)^2/p(\text{O}_2)p(\text{SO}_2)^2$, atm⁻¹; $K_c = [\text{SO}_3]^2/[\text{O}_2][\text{SO}_2]^2$, 1 mol⁻¹.
c) $K_p = p(\text{HBr})^2/p(\text{H}_2)p(\text{Br}_2)$, sin unidades; $K_c = [\text{HBr}]^2/[\text{H}_2][\text{Br}_2]$, sin unidades.
d) $K_p = p(\text{O}_2)^3/p(\text{O}_3)^2$, atm; $K_c = [\text{O}_2]^3/[\text{O}_3]^2$, mol l⁻¹.
- 12.5 a) $(2,5 \cdot 10^{10})^{1/2}$ atm^{-1/2}; b) $[1/(2,5 \cdot 10^{10})^{1/2}]$ atm^{1/2}; c) $(2,5 \cdot 10^{10})^{3/2}$ atm^{-3/2}.
- 12.6 a) Heterogéneo. $K_c = 1/[\text{Ca}(\text{OH})_2]_{\text{en disolución}}[\text{CO}_2]_{\text{en fase gaseosa}}$
b) Heterogéneo. $K_c = [\text{O}_2]$.
c) Homogéneo. $K_c = [\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]/[\text{H}_2\text{CO}_3]$.
d) Homogéneo. $K_c = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$.
- 12.7 a) $K_c = [\text{CO}_2]$; mol l⁻¹; b) $K_c = [\text{Br}_2]_{\text{en fase gaseosa}}[\text{Cl}^-]_{\text{en disolución}}^2/[\text{Cl}_2]_{\text{en fase gaseosa}}[\text{Br}^-]_{\text{en disolución}}^2$; sin unidades;
c) $K_c = 1/[\text{Cl}_2]$; 1 mol⁻¹; d) $K_c = [\text{N}_2\text{O}][\text{H}_2\text{O}]^2$; mol³ l⁻³.
- 12.8 $K_p = p(\text{NH}_3)p(\text{H}_2\text{S}) = (p/2)(p/2) = p^2/4$.
- 12.9 $K_c = [\text{NH}_3(\text{g})][\text{H}_2\text{S}(\text{g})]$; $K'_c = [\text{NH}_3(\text{g})][\text{H}_2\text{S}(\text{g})]/[\text{NH}_4\text{HS}(\text{s})]$; $K_c = K'_c [\text{NH}_4\text{HS}(\text{s})]$.
- 12.10 a) $Q_c = 0,50 < K_c$, se formarán más productos; b) $Q_p = 1,4 \cdot 10^{-2} < K_p$, se formarán más productos.
- 12.11 Se favorece el lado donde la cantidad total de moles de gases es inferior. a) Reactivos; b) reactivos; c) productos; d) reactivos.
- 12.12 La del fósforo rojo ya que es más densa (ocupa menos volumen).
- 12.13 a) Disminuye; b) aumenta; c) invariable; d) disminuye; e) invariable.
- 12.14 a) Invariable; b) desplaza el equilibrio hacia la izquierda; c) desplaza el equilibrio hacia la izquierda; d) desplaza el equilibrio hacia la derecha; e) desplaza el equilibrio hacia la derecha (estamos *diluyendo* la muestra); f) si el comportamiento es ideal, ninguno.
- 12.15 Las señaladas en b).
- 12.16 a) $K_c = k_1/k_{-1}$.
- 12.17 La ecuación de van't Hoff aplicada al equilibrio $A(l) \rightleftharpoons A(g)$ es análoga a la de Clausius-Clapeyron, teniendo en cuenta que la constante de equilibrio K es igual numéricamente a la presión de vapor expresada en atmósferas.

Soluciones a los Problemas

- 12.1 a) $n(\text{N}_2) = 1,98$ mol, $n(\text{O}_2) = 0,98$ mol, $n(\text{NO}) = 0,042$ mol; b) $K'_c = 1,14 \cdot 10^3$, $K''_c = 2,97 \cdot 10^{-2}$.
- 12.2 $K_c = 2,06$ mol⁻² l².
- 12.3 a) $K_c = 45,9$; b) $K_c = 2,18 \cdot 10^{-2}$.
- 12.4 $[\text{H}_2] = [\text{I}_2] = 0,228$ mol l⁻¹, $[\text{HI}] = 1,544$ mol l⁻¹;
b) $\alpha = 0,228$; c) $[\text{H}_2] = 0,366$ mol l⁻¹, $[\text{I}_2] = 0,166$ mol l⁻¹ $[\text{HI}] = 1,668$ mol l⁻¹.
- 12.5 54%.
- 12.6 $K_c = 2,38 \cdot 10^{-3}$ mol⁻² l², $K_p = 3,52 \cdot 10^{-7}$ atm⁻².
- 12.7 $K_c = 2,24 \cdot 10^{22}$ mol⁻¹ l.
- 12.8 a) $K_c = 3,85 \cdot 10^{-5}$ mol l⁻¹, $K_p = 3,08 \cdot 10^{-3}$ atm;
b) $\alpha = 0,128$.
- 12.9 a) $K_c = 0,0224$ mol l⁻¹; b) $[\text{Cl}_2] = 7,26 \cdot 10^{-4}$ mol l⁻¹; c) $[\text{PCl}_5] = 0,142$ mol l⁻¹.
- 12.10 a) $[\text{SbCl}_3] = [\text{Cl}_2] = 0,034$ mol l⁻¹, $[\text{SbCl}_5] = 0,466$ mol l⁻¹; b) $p = 19,92$ atm.
- 12.11 a) $[\text{CO}] = [\text{Br}_2] = 0,40$ mol l⁻¹, $[\text{COBr}_2] = 0,85$ mol l⁻¹, $\alpha = 0,32$; b) $p(\text{CO}) = p(\text{Br}_2) = 11$ atm, $p(\text{COBr}_2) = 24$ atm, $p = 47$ atm.
- 12.12 a) $[\text{PCl}_5] = 0,31$ mol l⁻¹, $[\text{PCl}_3] = [\text{Cl}_2] = 0,087$ mol l⁻¹; b) $p(\text{PCl}_5) = 12,7$ atm, $p(\text{PCl}_3) = p(\text{Cl}_2) = 3,6$ atm; c) $n(\text{PCl}_5) = 3,91$ mol.
- 12.13 a) $[\text{SbCl}_5] = 2,54 \cdot 10^{-2}$ mol l⁻¹, $[\text{SbCl}_3] = [\text{Cl}_2] = 7,9 \cdot 10^{-3}$ mol l⁻¹; b) $K_c = 2,47 \cdot 10^{-3}$ mol l⁻¹, $K_p = 0,092$ atm; c) $[\text{SbCl}_5] = 9,52 \cdot 10^{-2}$ mol l⁻¹, $[\text{SbCl}_3] = [\text{Cl}_2] = 1,4 \cdot 10^{-2}$ mol l⁻¹; d) $\alpha = 0,144$, $p = 4,27$ atm.
- 12.14 $K_c = 0,32$ mol l⁻¹.
- 12.15 a) $T = 1001$ K; b) $K = 4,81 \cdot 10^{11}$; $K_p = 4,81 \cdot 10^{11}$ atm^{1/2}; $K_c = 9,72 \cdot 10^{10}$ mol^{1/2} l^{-1/2}.
- 12.16 a) $K_p = 2,312 \cdot 10^{-4}$ atm³; b) $p(\text{NH}_3) = 4,36 \cdot 10^{-2}$ atm.
- 12.17 $\Delta H = 100$ kJ mol⁻¹.
- 12.18 $K_s = 1,5 \cdot 10^{-9}$ mol² l⁻².
- 12.19 $s = 9,93$ g l⁻¹.
- 12.20 $K_s = 1,18 \cdot 10^{-14}$ mol³ l⁻³.
- 12.21 $m = 3,36 \cdot 10^{-7}$ g.
- 12.22 $m = 0,12$ g.
- 12.23 $m = 2,9$ g.
- 12.24 $m = 0,007$ g.
- 12.25 $K_s = 1,9 \cdot 10^{-12}$ mol³ l⁻³.
- 12.26 $[\text{F}^-] = 6,24 \cdot 10^{-5}$ mol l⁻¹.
- 12.27 $[\text{Sr}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = 4,7 \cdot 10^{-7}$ mol² l⁻²; no habrá precipitación.
- 12.28 $Q_s = 5,99 \cdot 10^{-18}$ mol³ l⁻³, no precipitará.
- 12.29 $[\text{Ag}^+] = 0,050$ M, $[\text{Br}^-] = 1,0 \cdot 10^{-11}$ M;

precipitaron $2,8 \cdot 10^{-4}$ g de AgBr.

12.30 $Q_s = 10^{-25}$, no precipitará.

12.31 $[Ag^+] = 2,83 \cdot 10^{-24} \text{ mol l}^{-1}$, $m(Ag_2S) = 1,2 \text{ g}$.

12.32 $[Ag^+] = 1,41 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$, $[I^-] = 1,41 \cdot 10^{-12} \text{ mol l}^{-1}$, $[Cl^-] = 1,41 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$.

12.33 a) $[Sr^{2+}] = 4,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$, $[CrO_4^{2-}] = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$; b) $Q_s = 4,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol}^2 \text{ l}^{-2}$, no precipitará (disolución saturada).

12.34 a) AgCl; b) $[Ag^+] = 6,8 \cdot 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$, $[Cl^-] = 1,9 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$, $[Cr_2O_4^-] = 0,050 \text{ mol l}^{-1}$.