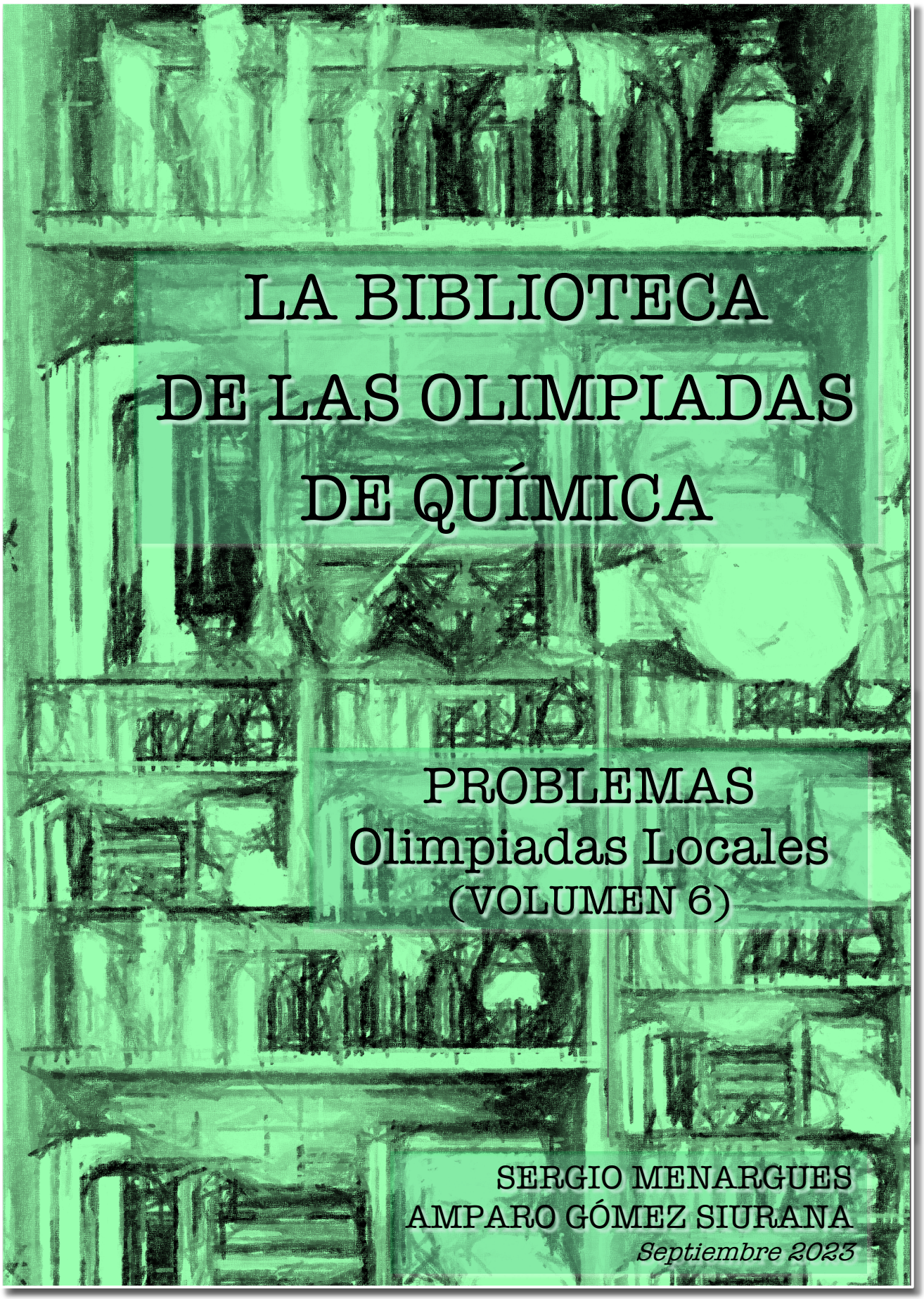


# LA BIBLIOTECA DE LAS OLIMPIADAS DE QUÍMICA

## PROBLEMAS Olimpiadas Locales (VOLUMEN 6)

SERGIO MENARGUES
AMPARO GÓMEZ SIURANA

*Septiembre 2023*

*"La química, lengua común de todos los pueblos".*

## *INTRODUCCIÓN*

*Hace ya más de 20 años que los autores de este trabajo comenzaron a recopilar problemas y cuestiones propuestos en las diferentes pruebas de Olimpiadas de Química, con el fin de utilizarlos como material de apoyo en sus clases de Química. Inicialmente se incluyeron solo los correspondientes a las Olimpiadas Nacionales de Química y más tarde se fueron incorporando los de algunas fases locales de diferentes Comunidades Autónomas. Así se ha llegado a recopilar una colección de más de 8.000 cuestiones y problemas, que se presentan resueltos y explicados, que se ha podido realizar gracias a la colaboración de colegas y amigos que se citan al final de esta introducción y que, año a año, hacen llegar a los autores los enunciados de las pruebas en sus comunidades autónomas.*

*En las anteriores versiones de este material, las cuestiones y los problemas, se clasificaron por materias, indicado su procedencia y año. Dado el elevado número de ejercicios recopilados hasta la fecha, en esta nueva versión se ha modificado la forma de clasificación y se han organizado por temas, y dentro de cada tema, por subapartados, siguiendo la misma estructura que los libros de texto de Química convencionales. También hemos añadido un libro más y cambiado el título de colección por uno más sugerente, "La Biblioteca de las Olimpiadas de Química", que se le ocurrió a nuestro colega y amigo Juan Sanmartín.*

*Cada curso, los profesores de Química de 2° de bachillerato se enfrentan al reto de buscar la forma más eficaz para explicar esta disciplina y, al mismo tiempo, hacer que sus estudiantes sean conscientes del papel que juega la Química en la vida y en el desarrollo de las sociedades humanas. En este contexto, las Olimpiadas de Química suponen una herramienta muy importante ya que ofrecen un estímulo, al fomentar la competición entre estudiantes procedentes de diferentes centros y con distintos profesores y estilos o estrategias didácticas. Esta colección de ejercicios se propone como un posible material de apoyo para desarrollar esta labor.*

*Los autores reconocen y agradecen la participación de Fernando Latre David en las primeras fases de desarrollo de este Material. Desde el Colegio de Químicos y Asociación de Químicos de la Comunidad Valenciana, Fernando Latre David desarrolló durante muchos años una abnegada e impagable labor como impulsor y defensor de las Olimpiadas de Química.*

*Los enunciados de los problemas y cuestiones recogidos en este trabajo han sido enviados por:*
*Juan A. Domínguez (Canarias), Juan Rubio (Murcia), Luis F. R. Vázquez, Cristina Pastoriza y Juan Sanmartín (Galicia), José Miguel Martín, Fernando Villafañe, José A. Cruz, Nieves González, Gonzalo Isabel y Ana Bayón (Castilla y León), Ana Tejero, José A. Díaz-Hellín y Mª Antonia Herrero (Castilla-La Mancha), Pedro Márquez, Octavio Sánchez, Victoria Gil, Evaristo Ojalvo y Maribel Rodríguez (Extremadura), Pilar González y Manuel Manzano (Cádiz), Ángel F. Sáenz de la Torre (La Rioja), José Luis Rodríguez y Miguel Ferrero (Asturias), Matilde Fernández y Agustí Vergés (Baleares), Fernando Nogales (Málaga), Joaquín Salgado (Cantabria), Efraím Reyes, Pascual Román y Xabier Egaña (País Vasco), Bernardo Herradón, Mercedes Bombín y Benigno Palacios (Madrid), Eva Herrera y Miguel Ternero (Sevilla), Antonio Marchal (Jaén), Diego Navarrete y Natalia Navas (Granada).*

*Los autores agradecen a Humberto Bueno su ayuda en la realización de algunas de las figuras incluidas en este trabajo, así como a todos aquéllos que, con sus comentarios y correcciones, contribuyen a que este material pueda ir mejorando día a día, especialmente a Xabier Egaña por su exhaustiva revisión y ayuda en la detección de errores.*

*Los autores*

# *ÍNDICE*


I. PROPIEDADES COLIGATIVAS DE LAS DISOLUCIONES
1. Presión de vapor, presión osmótica y crioscopia y ebulloscopia 1

II. CINÉTICA QUÍMICA
1. Dependencia de la velocidad con la concentración 7
2. Dependencia de la velocidad con la temperatura. Ecuación de Arrhenius 16

III. EQUILIBRIO QUÍMICO
1. Constantes de equilibrio 23
2. Modificación de las condiciones de equilibrio. Principio de Le Châtelier 52
3. Cociente de reacción 58
4. Cálculos en equilibrios homogéneos 92
5. Cálculos en equilibrios heterogéneos 191

IV. ÁCIDOS Y BASES
1. Teorías ácido-base 227
2. Ácidos y bases fuertes 231
3. Ácidos y bases débiles 241
4. Ácidos polipróticos 269
5. Hidrólisis 277
6. Disoluciones reguladoras 293
7. Valoraciones ácido-base. Indicadores 300

V. REACCIONES DE PRECIPITACIÓN
1. Relación entre solubilidad y producto de solubilidad 355
2. Solubilidad y efecto ion común 368
3. Formación de precipitados 373
4. Precipitación fraccionada 384
5. Solubilidad y pH 395

VI. ESPONTANEIDAD DE LAS REACCIONES QUÍMICAS
1. Entropía. Segunda ley de termodinámica 403
2. Energía de Gibbs y espontaneidad 404
3. Energía de Gibbs y constante de equilibrio 457
4. Dependencia de $K$ de la temperatura. Ecuación de van't Hoff 480

VII. ELECTROQUÍMICA
1. Espontaneidad de las reacciones de oxidación-reducción 503
2. Celdas electroquímicas 516
3. Electrólisis. Leyes de Faraday 528

VIII. QUÍMICA NUCLEAR
1. Emisiones radiactivas 541
2. Velocidad de desintegración 542

IX. QUÍMICA ORGÁNICA
1. Grupos funcionales. Nomenclatura y formulación 545
2. Isomería 548
3. Reacciones de los compuestos orgánicos 557

# I. PROPIEDADES COLIGATIVAS DE LAS DISOLUCIONES

## 1. PRESIÓN DE VAPOR, PRESIÓN OSMÓTICA Y CRIOSCOPÍA Y EBULLOSCOPÍA

**1.1. La presión de vapor de una disolución acuosa de etilenglicol, $C_2H_6O_2$, a 100 °C es igual a 0,970 atm y su densidad 1,004 g mL$^{-1}$. Calcule:**
**a) Su presión osmótica a 30 °C.**
**b) La temperatura de congelación.**
**(Dato. $K_f$ ($H_2O$) = 1,86 °C kg mol$^{-1}$).**

*(Castilla y León 1998)*

La presión parcial que ejerce el vapor procedente de un líquido en una mezcla, se calcula mediante la ley de Raoult (1882):

$$p = p^\circ\,(1 - x_s) \quad \rightarrow \quad \begin{cases} p = \text{presión de vapor de la disolución} \\ p^\circ = \text{presión de vapor del disolvente} \\ x_s = \text{fracción molar del soluto} \end{cases}$$

Los valores de las presiones permiten obtener el valor de la fracción molar del soluto:

$$0{,}970\ \text{atm} = 1{,}00\ \text{atm} \cdot (1 - x_s) \quad \rightarrow \quad x_s = 0{,}0300$$

En cualquier mezcla binaria se cumple que, $(x_{soluto} + x_{disolvente}) = 1$, por tanto, si la fracción molar de soluto es 0,0300 quiere decir que la disolución está formada por 0,0300 mol de soluto y 0,970 mol de disolvente.

a) En disoluciones diluidas, la presión osmótica, $\pi$, se calcula mediante la expresión:

$$\pi = M\,R\,T \quad \rightarrow \quad \begin{cases} M = \text{concentración molar} \\ R = \text{constante de los gases} \\ T = \text{temperatura} \end{cases}$$

Para calcular la concentración molar es conveniente pasar la fracción molar a fracción másica:

$$\omega_s = \frac{0{,}0300\ \text{mol}\ C_2H_6O_2 \cdot \dfrac{62{,}0\ \text{g}\ C_2H_6O_2}{1\ \text{mol}\ C_2H_6O_2}}{0{,}0300\ \text{mol}\ C_2H_6O_2 \cdot \dfrac{62{,}0\ \text{g}\ C_2H_6O_2}{1\ \text{mol}\ C_2H_6O_2} + 0{,}970\ \text{mol}\ H_2O \cdot \dfrac{18{,}0\ \text{g}\ H_2O}{1\ \text{mol}\ H_2O}} = 0{,}0963$$

La concentración molar de esta disolución es:

$$\frac{0{,}0963\ \text{g}\ C_2H_6O_2}{1\ \text{g disolución}} \cdot \frac{1\ \text{mol}\ C_2H_6O_2}{62{,}0\ \text{g}\ C_2H_6O_2} \cdot \frac{1{,}004\ \text{g disolución}}{1\ \text{mL disolución}} \cdot \frac{10^3\ \text{mL disolución}}{1\ \text{L disolución}} = 1{,}56\ \text{mol L}^{-1}$$

El valor de la presión osmótica es:

$$\pi = (1{,}56\ \text{mol L}^{-1}) \cdot (0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (30 + 273{,}15)\ \text{K} = 38{,}7\ \text{atm}$$

b) La temperatura de congelación de una disolución que contiene un soluto no volátil que no se disocia en iones se calcula mediante la expresión:

$$\Delta T = K_f\,m \quad \rightarrow \quad \begin{cases} \Delta T = \text{descenso del punto de congelación} \\ K_f = \text{constante crioscópica} \\ m = \text{concentración molal} \end{cases}$$

La concentración molal de esta disolución es:

$$\frac{0{,}0300\ \text{mol}\ C_2H_6O_2}{0{,}970\ \text{mol}\ H_2O} \cdot \frac{1\ \text{mol}\ H_2O}{18{,}0\ \text{g}\ H_2O} \cdot \frac{10^3\ \text{g}\ H_2O}{1\ \text{kg}\ H_2O} = 1{,}72\ \text{mol kg}^{-1}$$

El valor del descenso crioscópico es:

$$\Delta T = (1{,}86\ \text{°C kg mol}^{-1}) \cdot (1{,}72\ \text{mol kg}^{-1}) = 3{,}20\ \text{°C}$$

Considerando que el disolvente es $H_2O$ que tiene una temperatura de congelación normal de 0,00 °C, la temperatura a la que congela la disolución es:

$$T_f = 0{,}00\ °C - \Delta T = -3{,}20\ °C$$

**1.2. Se dispone de 35,0 kg de una disolución que tiene la siguiente composición, fracción molar de etanol = 0,0200 y fracción molar de agua = 0,980.**
**a) Calcule la masa de agua que habrá que evaporar de la misma para convertirla en una disolución acuosa 2,00 m de etanol.**
**b) Sabiendo que la densidad de la disolución resultante es 0,987 g $cm^{-3}$, calcule su molaridad y su temperatura de ebullición.**
**(Dato. Constante ebulloscópica del agua = 0,52 °C kg $mol^{-1}$).**

*(Castilla y León 2000)*

a) Dadas las fracciones molares de los componentes de la disolución se pueden calcular la razón y la fracción másica de la misma:

$$\frac{0{,}0200\ \text{mol}\ C_2H_5OH}{0{,}980\ \text{mol}\ H_2O}\cdot\frac{46{,}0\ \text{g}\ C_2H_5OH}{1\ \text{mol}\ C_2H_5OH}\cdot\frac{1\ \text{mol}\ H_2O}{18{,}0\ \text{g}\ H_2O}=\frac{0{,}920\ \text{g}\ C_2H_5OH}{17{,}6\ \text{g}\ H_2O}\ \rightarrow\ \frac{0{,}920\ \text{g}\ C_2H_5OH}{18{,}5\ \text{g disolución}}$$

Las masas de $C_2H_5OH$ y de $H_2O$ contenidas en los 35,0 kg de disolución son:

$$35{,}0\ \text{kg disolución}\cdot\frac{10^3\ \text{g disolución}}{1\ \text{kg disolución}}\cdot\frac{0{,}920\ \text{g}\ C_2H_5OH}{18{,}5\ \text{g disolución}}=1{,}74\cdot10^3\ \text{g}\ C_2H_5OH$$

$$35{,}0\ \text{kg disolución}-1{,}74\cdot10^3\ \text{g}\ C_2H_5OH\cdot\frac{1\ \text{kg}\ C_2H_5OH}{10^3\ \text{g}\ C_2H_5OH}=33{,}3\ \text{kg}\ H_2O$$

Llamando $x$ a los kg de $H_2O$ a evaporar de la disolución anterior para que sea 2,00 molal:

$$2{,}00=\frac{1{,}74\cdot10^3\ \text{g}\ C_2H_5OH}{(33{,}3-x)\ \text{kg}\ H_2O}\cdot\frac{1\ \text{mol}\ C_2H_5OH}{46{,}0\ \text{g}\ C_2H_5OH}\qquad\rightarrow\qquad x=14{,}4\ \text{kg}\ H_2O$$

b) Si de la disolución anterior se han evaporado 14,4 kg de $H_2O$ quedan $(35{,}0-14{,}4)$ kg = 20,6 kg de disolución que contienen $1{,}74\cdot10^3$ g de $C_2H_5OH$.

La concentración molar de la disolución es:

$$\frac{1{,}74\cdot10^3\ \text{g}\ C_2H_5OH}{20{,}6\ \text{kg dis.}}\cdot\frac{1\ \text{mol}\ C_2H_5OH}{46{,}0\ \text{g}\ C_2H_5OH}\cdot\frac{1\ \text{kg dis.}}{10^3\ \text{g dis.}}\cdot\frac{1\ \text{kg dis.}}{10^3\ \text{g dis.}}\cdot\frac{0{,}987\ \text{g dis.}}{1\ \text{cm}^3\ \text{dis.}}\cdot\frac{10^3\ \text{cm}^3\ \text{dis.}}{1\ \text{L dis.}}=1{,}81\ \text{mol}\ L^{-1}$$

La temperatura de ebullición de una disolución que contiene un soluto no volátil que no se disocia en iones se calcula mediante la expresión:

$$\Delta T = k_e\, m\quad\rightarrow\quad\begin{cases}\Delta T = \text{aumento del punto de ebullición}\\ k_e = \text{constante ebulloscópica}\\ m = \text{concentración molal}\end{cases}$$

El valor del aumento del punto de ebullición es:

$$\Delta T = (0{,}52\ °C\ \text{kg}\ \text{mol}^{-1})\cdot(2{,}00\ \text{mol}\ \text{kg}^{-1}) = 1{,}0\ °C$$

Considerando que el disolvente es $H_2O$ que tiene una temperatura de ebullición normal de 100 °C, la temperatura a la que hierve la disolución es:

$$T_e = 100\ °C + \Delta T = 101\ °C$$

**1.3. Una muestra de 2,5 g de un compuesto orgánico se disuelve en 100 g de benceno. Determine la masa molar del compuesto si la disolución solidifica a 4,93 °C.**
**(Datos. Temperatura de congelación (benceno) = 5,46 °C; $k_f$ (benceno) = 5,12 °C kg mol$^{-1}$).**

*(Asturias 2001)*

La temperatura de congelación de una disolución que contiene un soluto no volátil que no se disocia en iones se calcula mediante la expresión:

$$\Delta T = k_f\, m \quad \rightarrow \quad \begin{cases} \Delta T = \text{descenso del punto de congelación} \\ k_f = \text{constante crioscópica} \\ m = \text{concentración molal} \end{cases}$$

A partir de los datos propuestos se puede calcular el valor de la masa molar de la sustancia X:

$$(5{,}46 - 4{,}93)\ °\text{C} = 5{,}12\ \frac{°\text{C kg}}{\text{mol}} \cdot \frac{2{,}50\ \text{g X}}{100\ \text{g benceno}} \cdot \frac{1\ \text{mol X}}{M\ \text{g X}} \cdot \frac{10^3\ \text{g benceno}}{1\ \text{kg benceno}}$$

Se obtiene, $M = 242\ \text{g mol}^{-1}$.

**1.4. Un vaso A contiene 1,68 g de sacarosa, $C_{12}H_{22}O_{11}$, en 20,0 g de agua; otro vaso B contiene 2,45 g de una sustancia X, no electrólito y no volátil en 24,0 g de agua. Los vasos se colocan juntos en un recipiente vacío y se espera. Al cabo de un cierto tiempo se encuentra que la masa total del vaso A es 24,9 g.**
**Calcule la masa molecular de la sustancia X.**

*(Castilla y León 2001)*

Al introducir ambas disoluciones en un recipiente vacío se produce el paso de $H_2O$ del vaso B al A hasta que en ambas disoluciones las presiones parciales que ejerce el vapor procedente del $H_2O$ son iguales. La masa de $H_2O$ transferida es:

$$m_{H_2O} = [24{,}9 - (20{,}0 + 1{,}68)]\ \text{g} = 3{,}22\ \text{g}$$

La presión parcial que ejerce el vapor procedente de un líquido en una mezcla, se calcula mediante la ley de Raoult (1882):

$$p = p°\ (1 - x_s) \quad \rightarrow \quad \begin{cases} p = \text{presión de vapor de la disolución} \\ p° = \text{presión de vapor del disolvente} \\ x_s = \text{fracción molar del soluto} \end{cases}$$

Cuando se alcanza el equilibrio se cumple que:

$$p_A = p_B \quad \rightarrow \quad p°\ (1 - x_{C_{12}H_{22}O_{11}}) = p°\ (1 - x_X)$$

Las masas de soluto y disolvente en ambos vasos son:

$$\text{Vaso A} \rightarrow \begin{cases} m_{H_2O} = (20{,}0 + 3{,}22)\ \text{g} = 23{,}22\ \text{g} \\ m_{C_{12}H_{22}O_{11}} = 1{,}68 \end{cases}$$

$$\text{Vaso B} \rightarrow \begin{cases} m_{H_2O} = (24{,}9 - 3{,}22)\ \text{g} = 20{,}8\ \text{g} \\ m_X = 2{,}45\ \text{g} \end{cases}$$

Las fracciones molares de los solutos en las dos disoluciones son:

$$x_{C_{12}H_{22}O_{11}} = \frac{1{,}68\ \text{g}\ C_{12}H_{22}O_{11} \cdot \dfrac{1\ \text{mol}\ C_{12}H_{22}O_{11}}{342{,}0\ \text{g}\ C_{12}H_{22}O_{11}}}{1{,}68\ \text{g}\ C_{12}H_{22}O_{11} \cdot \dfrac{1\ \text{mol}\ C_{12}H_{22}O_{11}}{342{,}0\ \text{g}\ C_{12}H_{22}O_{11}} + 23{,}22\ \text{g}\ H_2O \cdot \dfrac{1\ \text{mol}\ H_2O}{18\ \text{g}\ H_2O}} = 0{,}996$$

$$x_X = \frac{2{,}45\ \text{g X} \cdot \dfrac{1\ \text{mol X}}{M\ \text{g X}}}{2{,}45\ \text{g X} \cdot \dfrac{1\ \text{mol X}}{M\ \text{g X}} + 20{,}78\ \text{g}\ H_2O \cdot \dfrac{1\ \text{mol}\ H_2O}{18{,}0\ \text{g}\ H_2O}}$$

de donde se obtiene que el valor de la masa molar del soluto desconocido es:

$$(1 - 0{,}996) = \frac{2{,}45\ \text{g X} \cdot \dfrac{1\ \text{mol X}}{M\ \text{g X}}}{2{,}45\ \text{g X} \cdot \dfrac{1\ \text{mol X}}{M\ \text{g X}} + 20{,}8\ \text{g } H_2O \cdot \dfrac{1\ \text{mol } H_2O}{18{,}0\ \text{g } H_2O}} \quad \rightarrow \quad M = 528\ \text{g mol}^{-1}$$

**1.5. Una muestra de 50,00 g de una disolución de naftaleno, $C_{10}H_8(s)$, en benceno, $C_6H_6(l)$, tiene un punto de congelación de 4,45 °C.**
**a) Calcule el porcentaje en masa de naftaleno en la disolución.**
**Datos del $C_6H_6(l)$: $k_f = 5{,}12\ \text{°C kg mol}^{-1}$; temperatura de congelación = 5,53 °C.**
**b) Obtenga la molaridad y la fracción molar de naftaleno en la disolución si esta tiene una densidad de 0,920 g cm$^{-3}$.**
**c) Si se calienta la mezcla a 60 °C en un recipiente cerrado de 200 mL en el que previamente se ha hecho el vacío, parte de la disolución se evapora, reduciéndose su volumen un 4,00 %. ¿Cuál será la masa de naftaleno en el vapor si la presión total del vapor en el recipiente es de 309,84 mmHg?**
**Dato. $p°(C_6H_6, 60\ \text{°C}) = 308{,}00$ mmHg.**

*(Castilla y León 2023)*

a) La temperatura de congelación de una disolución que contiene un soluto no volátil que no se disocia en iones se calcula mediante la expresión:

$$\Delta T = k_f\, m \quad \rightarrow \quad \begin{cases} \Delta T = \text{descenso del punto de congelación} \\ k_f = \text{constante crioscópica} \\ m = \text{concentración molal} \end{cases}$$

A partir de los datos propuestos se puede calcular la masa de $C_{10}H_8$ disuelto:

$$(5{,}53 - 4{,}45)\ \text{°C} = 5{,}12\ \frac{\text{°C kg}}{\text{mol}} \cdot \frac{x\ \text{g } C_{10}H_8}{(50{,}00 - x)\ \text{g benceno}} \cdot \frac{1\ \text{mol } C_{10}H_8}{128{,}0\ \text{g } C_{10}H_8} \cdot \frac{10^3\ \text{g benceno}}{1\ \text{kg benceno}}$$

Se obtiene, $x = 1{,}31$ g $C_{10}H_8$.

La concentración de la disolución expresada como porcentaje en masa es:

$$\frac{1{,}31\ \text{g } C_{10}H_8}{50{,}00\ \text{g disolución}} \cdot 100 = 2{,}63\ \%$$

b) La concentración de la disolución expresada como concentración molar y fracción molar es:

$$\frac{1{,}31\ \text{g } C_{10}H_8}{50{,}00\ \text{g disolución}} \cdot \frac{1\ \text{mol } C_{10}H_8}{128{,}0\ \text{g } C_{10}H_8} \cdot \frac{0{,}920\ \text{g disolución}}{1\ \text{cm}^3\ \text{disolución}} \cdot \frac{10^3\ \text{cm}^3\ \text{disolución}}{1\ \text{L disolución}} = 0{,}188\ \text{mol L}^{-1}$$

$$\frac{1{,}31\ \text{g } C_{10}H_8 \cdot \dfrac{1\ \text{mol } C_{10}H_8}{128{,}0\ \text{g } C_{10}H_8}}{1{,}31\ \text{g } C_{10}H_8 \cdot \dfrac{1\ \text{mol } C_{10}H_8}{128{,}0\ \text{g } C_{10}H_8} + (50{,}00 - 1{,}31)\ \text{g } C_6H_6 \cdot \dfrac{1\ \text{mol } C_6H_6}{78{,}0\ \text{g } C_6H_6}} = 0{,}0161$$

c) La presión parcial que ejerce el vapor procedente de un líquido en una mezcla, se calcula mediante la ley de Raoult (1882) y permite calcular $p_{C_6H_6}$:

$$p = p°\,(1 - x_s) \quad \rightarrow \quad \begin{cases} p = \text{presión de vapor de la disolución} \\ p° = \text{presión de vapor del disolvente} \\ x_s = \text{fracción molar del soluto} \end{cases}$$

$$p_{C_6H_6} = 308{,}00\ \text{mmHg} \cdot (1 - 0{,}0161) = 303\ \text{mmHg}$$

De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1802):

$$p_t = p_{C_6H_6} + p_{C_{10}H_8}$$

La presión parcial del $p_{C_{10}H_8}$ es:

$$p_{C_{10}H_8} = (309{,}84 - 303) = 6{,}84 \text{ mmHg}$$

El volumen que ocupa el gas en la parte libre del recipiente es:

$$V_{gas} = 200 \text{ cm}^3 - \left(50{,}00 \text{ g disolución} \cdot \frac{1 \text{ cm}^3 \text{ disolución}}{0{,}920 \text{ g disolución}}\right) \cdot (1 - 0{,}0400) = 148 \text{ cm}^3$$

Considerando comportamiento ideal se puede calcular la cantidad de $C_{10}H_8$ en el vapor:

$$n = \frac{6{,}84 \text{ mmHg} \cdot 148 \text{ cm}^3}{(0{,}08206 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (60{,}0 + 273{,}15) \text{ K}} \cdot \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mmHg}} \cdot \frac{1 \text{ L}}{10^3 \text{ cm}^3} = 4{,}87 \cdot 10^{-5} \text{ mol } C_{10}H_8$$

La masa correspondiente es:

$$4{,}87 \cdot 10^{-5} \text{ mol } C_{10}H_8 \cdot \frac{128{,}0 \text{ g } C_{10}H_8}{1 \text{ mol } C_{10}H_8} = 6{,}24 \cdot 10^{-3} \text{ g } C_{10}H_8$$

**1.6. Las presiones de vapor del clorobenceno, $C_6H_5Cl$, y del bromobenceno, $C_6H_5Br$, a 100 °C son, respectivamente, 28,5 y 13,7 mmHg. Si se tiene una disolución de ambos al 50,0 % en masa a 100 °C, calcule:**
**a) La presión de vapor parcial de cada compuesto.**
**b) La presión de vapor total de la disolución.**
**c) La composición en tanto por ciento en volumen del vapor.**

***(Castilla-La Mancha 2023)***

a) Las fracciones molares de los componentes de la mezcla líquida son:

$$x_{C_6H_5Cl} = \frac{50{,}0 \text{ g } C_6H_5Cl \cdot \frac{1 \text{ mol } C_6H_5Cl}{112{,}5 \text{ g } C_6H_5Cl}}{50{,}0 \text{ g } C_6H_5Cl \cdot \frac{1 \text{ mol } C_6H_5Cl}{112{,}5 \text{ g } C_6H_5Cl} + 50{,}0 \text{ g } C_6H_5Br \cdot \frac{1 \text{ mol } C_6H_5Br}{156{,}9 \text{ g } C_6H_5Br}} = 0{,}582$$

Como se trata de una mezcla binaria:

$$x_{C_6H_5Br} = 1 - 0{,}582 = 0{,}418$$

Considerando que la mezcla líquida es ideal, se cumple la ley de Raoult (1882):

$$p_i = p_i^o \, x_i$$

Las presiones parciales de cada uno de los componentes de la mezcla líquida son, respectivamente:

$$p_{C_6H_5Cl} = 28{,}50 \text{ mmHg} \cdot 0{,}582 = 16{,}6 \text{ mmHg}$$

$$p_{C_6H_5Br} = 13{,}7 \text{ mmHg} \cdot 0{,}418 = 5{,}72 \text{ mmHg}$$

b) De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales la presión total que ejerce la fase vapor es:

$$p_{total} = p_{C_6H_5Cl} + p_{C_6H_5Br} = 16{,}6 + 5{,}72 = 22{,}3 \text{ mmHg}$$

c) Como en la mezcla gaseosa se cumple la ley de Dalton de las presiones parciales (1801):

$$p_i = p \, y_i$$

a partir de las presiones se obtiene la composición de la fase vapor:

$$y_{C_6H_5Cl} = \frac{p_{C_6H_5Cl}}{p} = \frac{16{,}6 \text{ mmHg}}{22{,}3 \text{ mmHg}} = 0{,}744 \;\rightarrow\; 74{,}4 \text{ \% } C_6H_5Cl$$

Como se trata de una mezcla binaria:

$$y_{C_6H_5Br} = 1 - 0{,}744 = 0{,}256 \;\rightarrow\; 25{,}6 \text{ \% } C_6H_5Br$$

(Problema similar al propuesto en uno de los apartados de O.N.Q. Almería 1999).

# II. CINÉTICA QUÍMICA

## 1. DEPENDENCIA DE LA VELOCIDAD CON LA CONCENTRACIÓN. MÉTODO DE LA VELOCIDAD INICIAL

**1.1. Respecto de la reacción, A + 2 B → C + D, y a partir de los datos que se proporcionan en la tabla siguiente:**

| Experimento | Concentraciones iniciales $[A]_0$ (mol $L^{-1}$) | $[B]_0$ mol $L^{-1}$ | Velocidad de reacción inicial (mol $L^{-1}$ $s^{-1}$) |
|---|---|---|---|
| 1 | $2{,}0\cdot10^{-3}$ | $4{,}0\cdot10^{-3}$ | $5{,}7\cdot10^{-7}$ |
| 2 | $2{,}0\cdot10^{-3}$ | $8{,}0\cdot10^{-3}$ | $11{,}4\cdot10^{-7}$ |
| 3 | $4{,}0\cdot10^{-3}$ | $4{,}0\cdot10^{-3}$ | $22{,}8\cdot10^{-7}$ |

**¿Qué se puede deducir de los órdenes de reacción?**

***(Asturias 1997)***

La ecuación general de velocidad de la reacción es:

$$v = k\,[\mathrm{A}]^a\,[\mathrm{B}]^b$$

siendo $a$ y $b$ los órdenes parciales respecto a los reactivos A y B, respectivamente.

Relacionando las velocidades de las experiencias 1 y 2 se obtiene el orden parcial respecto de B:

$$\frac{v_2}{v_1} \rightarrow \frac{11{,}4\cdot10^{-7}\ \text{mol L}^{-1}\ \text{s}^{-1}}{5{,}7\cdot10^{-7}\ \text{mol L}^{-1}\ \text{s}^{-1}} = \frac{k\,(2{,}0\cdot10^{-3}\ \text{mol L}^{-1})^a\cdot(8{,}0\cdot10^{-3}\ \text{mol L}^{-1})^b}{k\,(2{,}0\cdot10^{-3}\ \text{mol L}^{-1})^a\cdot(4{,}0\cdot10^{-3}\ \text{mol L}^{-1})^b} \rightarrow 2^1 = 2^b \rightarrow b = 1$$

Relacionando las velocidades de las experiencias 3 y 1 se obtiene el orden parcial respecto de A:

$$\frac{v_3}{v_1} \rightarrow \frac{22{,}8\cdot10^{-7}\ \text{mol L}^{-1}\ \text{s}^{-1}}{5{,}7\cdot10^{-7}\ \text{mol L}^{-1}\ \text{s}^{-1}} = \frac{k\,(4{,}0\cdot10^{-3}\ \text{mol L}^{-1})^a\cdot(4{,}0\cdot10^{-3}\ \text{mol L}^{-1})^b}{k\,(2{,}0\cdot10^{-3}\ \text{mol L}^{-1})^a\cdot(4{,}0\cdot10^{-3}\ \text{mol L}^{-1})^b} \rightarrow 2^2 = 2^a \rightarrow a = 2$$

El orden total de la reacción es, $(2 + 1) = 3$.

La ecuación de velocidad de la reacción es:

$$v = k[\mathrm{A}]^2[\mathrm{B}]$$

**1.2. Dada la siguiente reacción:**

**$2\ NO(g) + 2\ H_2(g) \rightarrow N_2(g) + 2\ H_2O(g)$**

**Calcule:**

**a) La variación de entalpía estándar, así como el valor de esa entalpía para la reacción de 20,0 g de NO.**

**b) ¿Se trata de una reacción espontánea?**

**c) Si para la reacción anterior se han obtenido los siguientes datos:**

| Experiencia | [NO] mol $L^{-1}$ | $[H_2]$ mol $L^{-1}$ | velocidad inicial (mol $L^{-1}$ $s^{-1}$) |
|---|---|---|---|
| 1 | 0,100 | 0,100 | $1{,}35\cdot10^{-2}$ |
| 2 | 0,200 | 0,100 | $2{,}70\cdot10^{-2}$ |
| 3 | 0,200 | 0,200 | $5{,}40\cdot10^{-2}$ |

**Calcule la ecuación de velocidad, la constante cinética y la velocidad cuando $[NO] = [H_2] = 0{,}150$ M.**

**(Datos. $\Delta_f H°$ (kJ $mol^{-1}$): $NO(g) = 90{,}4$; $H_2O(g) = -241{,}8$.**

**$S°$(J $mol^{-1}$ $K^{-1}$): $NO(g) = 211$; $H_2O(g) = 188{,}7$; $H_2(g) = 131$; $N_2(g) = 192$).**

***(Asturias 2005)***

a) La entalpía de la reacción puede calcularse a partir de las entalpías de formación de productos y reactivos:

$$\Delta H° = \Sigma\,\nu_p\,\Delta_f H°(\text{productos}) - \Sigma\,\nu_r\,\Delta_f H°(\text{reactivos}) =$$

$$= 2\,\Delta_f H°(H_2O) - 2\,\Delta_f H°(NO) =$$

$$= \left(2\ \text{mol}\ H_2O\cdot\frac{-241{,}8\ \text{kJ}}{\text{mol}\ H_2O}\right) - \left(2\ \text{mol NO}\cdot\frac{90{,}4\ \text{kJ}}{\text{mol NO}}\right) = -664\ \text{kJ mol}^{-1}$$

No se tienen en cuenta los valores de $\Delta_f H°$ del $H_2(g)$ y $N_2(g)$ ya que por convenio estos valores son nulos.

Relacionando la cantidad de NO y la entalpía de la reacción:

$$20{,}0\ \text{g NO} \cdot \frac{1\ \text{mol NO}}{30{,}0\ \text{g NO}} \cdot \frac{-664{,}4\ \text{kJ}}{2\ \text{mol NO}} = -221\ \text{kJ}$$

b) La espontaneidad de un proceso la determina el valor de la energía de Gibbs, que se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S° \quad \rightarrow \quad \begin{cases} \Delta G° > 0 \text{ proceso no espontáneo} \\ \Delta G° < 0 \text{ proceso espontáneo} \end{cases}$$

La variación de entropía de la reacción anterior puede calcularse a partir de las entropías molares de los reactivos y productos:

$$\Delta S° = \Sigma\, \nu_p\, S°(\text{productos}) - \Sigma\, \nu_r\, S°(\text{reactivos}) =$$

$$= 2\, S°(H_2O) + S°(N_2)] - [2\, S°(NO) + 2\, S°(H_2)] =$$

$$= \left(2\ \text{mol } H_2O \cdot \frac{188{,}7\ \text{J}}{\text{K mol } H_2O}\right) + \left(1\ \text{mol } N_2 \cdot \frac{191{,}2\ \text{J}}{\text{K mol } N_2}\right) -$$

$$- \left(2\ \text{mol NO} \cdot \frac{211\ \text{J}}{\text{K mol NO}}\right) - \left(2\ \text{mol } H_2 \cdot \frac{131\ \text{J}}{\text{K mol } H_2}\right) = -115\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}$$

El valor de $\Delta G°$ para la reacción a 298 K es:

$$\Delta G° = (-664\ \text{kJ mol}^{-1}) - [298\ \text{K} \cdot (-115\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1})] \cdot \frac{1\ \text{kJ}}{10^3\ \text{J}} = -630\ \text{kJ mol}^{-1}$$

Se trata de un proceso espontáneo a 298 K ya que el valor de $\Delta G° < 0$. No obstante, a temperaturas elevadas se cumple que $|\Delta H°| < |T\Delta S°|$, entonces $\Delta G° > 0$ y el proceso se vuelve no espontáneo.

c) La ecuación general de velocidad de la reacción es:

$$v = k\,[\text{NO}]^a\,[H_2]^b$$

siendo $a$ y $b$ los órdenes parciales respecto a los reactivos NO y $H_2$, respectivamente.

Relacionando las velocidades de las experiencias 2 y 1 se obtiene el orden parcial respecto de NO:

$$\frac{v_2}{v_1} \rightarrow \frac{2{,}70{\cdot}10^{-2}\ \text{mol L}^{-1}\ \text{s}^{-1}}{1{,}35{\cdot}10^{-2}\ \text{mol L}^{-1}\ \text{s}^{-1}} = \frac{k\ (0{,}200\ \text{mol L}^{-1})^a \cdot (0{,}100\ \text{mol L}^{-1})^b}{k\ (0{,}100\ \text{mol L}^{-1})^a \cdot (0{,}100\ \text{mol L}^{-1})^b} \quad \rightarrow \quad 2^1 = 2^a \quad \rightarrow \quad a = 1$$

Relacionando las velocidades de las experiencias 3 y 2 se obtiene el orden parcial respecto de $H_2$:

$$\frac{v_3}{v_2} \rightarrow \frac{5{,}40{\cdot}10^{-2}\ \text{mol L}^{-1}\ \text{s}^{-1}}{2{,}70{\cdot}10^{-2}\ \text{mol L}^{-1}\ \text{s}^{-1}} = \frac{k\ (0{,}200\ \text{mol L}^{-1})^a \cdot (0{,}200\ \text{mol L}^{-1})^b}{k\ (0{,}200\ \text{mol L}^{-1})^a \cdot (0{,}100\ \text{mol L}^{-1})^b} \quad \rightarrow \quad 2^1 = 2^b \quad \rightarrow \quad b = 1$$

La ecuación general de velocidad de la reacción es:

$$v = k\,[\text{NO}][H_2]$$

Utilizando los datos del experimento 1 se puede obtener el valor de la constante cinética:

$$k = \frac{v}{[\text{NO}][H_2]} = \frac{1{,}35{\cdot}10^{-2}\ \text{mol L}^{-1}\ \text{s}^{-1}}{(0{,}100\ \text{mol L}^{-1}) \cdot (0{,}100\ \text{mol L}^{-1})} = 1{,}35\ \text{L mol}^{-1}\ \text{s}^{-1}$$

y procediendo de igual forma para el resto de los experimentos se obtiene el mismo valor.

El valor de la velocidad si $[\text{NO}] = [H_2] = 0{,}150\ \text{mol L}^{-1}$ es:

$$v = (1{,}35\ \text{L mol}^{-1}\ \text{s}^{-1}) \cdot (0{,}150\ \text{mol L}^{-1}) \cdot (0{,}150\ \text{mol L}^{-1}) = 2{,}70{\cdot}10^{-2}\ \text{mol L}^{-1}\ \text{s}^{-1}$$

**1.3. Para la reacción A + B → P, se han obtenido los siguientes datos:**

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| **[A] (M)** | **0,10** | **0,20** | **0,20** | **0,30** | **0,30** |
| **[B] (M)** | **0,20** | **0,20** | **0,30** | **0,30** | **0,50** |
| **$v_0$ (M s$^{-1}$)** | **0,030** | **0,059** | **0,060** | **0,090** | **0,089** |

**Calcule el orden de reacción con respecto tanto a A como a B, así como la constante de velocidad.**

***(Murcia 2007) (Granada 2013)***

La ecuación general de velocidad de la reacción es:

$$v = k\,[\mathrm{A}]^a\,[\mathrm{B}]^b$$

siendo $a$ y $b$ los órdenes parciales respecto a los reactivos A y B, respectivamente.

Relacionando las velocidades de las experiencias 1 y 2 se obtiene el orden parcial respecto de A:

$$\frac{v_2}{v_1} \rightarrow \frac{0{,}059\ \mathrm{M\ s^{-1}}}{0{,}030\ \mathrm{M\ s^{-1}}} = \frac{k\,(0{,}02\ \mathrm{M})^a \cdot (0{,}02\ \mathrm{M})^b}{k\,(0{,}01\ \mathrm{M})^a \cdot (0{,}02\ \mathrm{M})^b} \quad \rightarrow \quad 2^1 = 2^a \ \rightarrow\ a = 1$$

Relacionando las velocidades de las experiencias 3 y 2 se obtiene el orden parcial respecto de B:

$$\frac{v_3}{v_2} \rightarrow \frac{0{,}060\ \mathrm{M\ s^{-1}}}{0{,}059\ \mathrm{M\ s^{-1}}} = \frac{k\,(0{,}02\ \mathrm{M})^a \cdot (0{,}03\ \mathrm{M})^b}{k\,(0{,}02\ \mathrm{M})^a \cdot (0{,}02\ \mathrm{M})^b} \quad \rightarrow \quad 1 = 1{,}5^b \ \rightarrow\ b = 0$$

La ecuación de velocidad de la reacción es:

$$v = k[\mathrm{A}]$$

A partir de los datos del experimento 1 se puede obtener el valor de la constante de velocidad:

$$k = \frac{v_1}{[\mathrm{A}]} = \frac{0{,}030\ \mathrm{M\ s^{-1}}}{0{,}10\ \mathrm{M}} = 0{,}30\ \mathrm{s^{-1}}$$

Procediendo de igual forma para el resto de los experimentos se obtienen valores similares de la constante.

**1.4. Se ha medido la velocidad en la reacción: A + 2 B → C a 25 °C, para lo que se han diseñado cuatro experimentos, obteniéndose como resultados la siguiente tabla de valores:**

| Experimento | $[\mathrm{A}]_0$ mol L$^{-1}$ | $[\mathrm{B}]_0$ mol L$^{-1}$ | $v_0$ (mol L$^{-1}$ s$^{-1}$) |
|---|---|---|---|
| **1** | **0,10** | **0,10** | **$5{,}50\cdot10^{-6}$** |
| **2** | **0,20** | **0,10** | **$2{,}20\cdot10^{-5}$** |
| **3** | **0,10** | **0,30** | **$1{,}65\cdot10^{-5}$** |
| **4** | **0,10** | **0,60** | **$3{,}30\cdot10^{-5}$** |

**Determine los órdenes de reacción parciales y total, la constante de velocidad y la velocidad cuando las concentraciones de A y B sean ambas $5{,}0\cdot10^{-2}$ M.**

***(Canarias 2012)***

La ecuación general de velocidad de la reacción es:

$$v = k\,[\mathrm{A}]^a\,[\mathrm{B}]^b$$

siendo $a$ y $b$ los órdenes parciales respecto a los reactivos A y B, respectivamente.

Relacionando las velocidades de los experimentos 1 y 2 se obtiene el orden parcial respecto de A:

$$\frac{v_2}{v_1} \rightarrow \frac{2{,}20\cdot10^{-5}\ \mathrm{mol\ L^{-1}\ s^{-1}}}{5{,}50\cdot10^{-6}\ \mathrm{mol\ L^{-1}\ s^{-1}}} = \frac{k\,(0{,}20\ \mathrm{mol\ L^{-1}})^a \cdot (0{,}10\ \mathrm{mol\ L^{-1}})^b}{k\,(0{,}10\ \mathrm{mol\ L^{-1}})^a \cdot (0{,}10\ \mathrm{mol\ L^{-1}})^b} \quad \rightarrow \quad 2^2 = 2^a \ \rightarrow\ a = 2$$

Relacionando las velocidades de las experiencias 3 y 4 se obtiene el orden parcial respecto de B:

$$\frac{v_4}{v_3} \rightarrow \frac{3{,}30\cdot10^{-5}\ \mathrm{mol\ L^{-1}\ s^{-1}}}{1{,}65\cdot10^{-5}\ \mathrm{mol\ L^{-1}\ s^{-1}}} = \frac{k\,(0{,}10\ \mathrm{mol\ L^{-1}})^a \cdot (0{,}60\ \mathrm{mol\ L^{-1}})^b}{k\,(0{,}10\ \mathrm{mol\ L^{-1}})^a \cdot (0{,}30\ \mathrm{mol\ L^{-1}})^b} \quad \rightarrow \quad 2^1 = 2^b \ \rightarrow\ b = 1$$

El orden total de la reacción es, $(2 + 1) = 3$.

La ecuación de velocidad de la reacción es:

$$v = k\,[\mathrm{A}]^2\,[\mathrm{B}]$$

A partir de los datos del experimento 1 se puede obtener el valor de la constante de velocidad:

$$k = \frac{v_1}{[\mathrm{A}]^2[\mathrm{B}]} = \frac{5{,}5{\cdot}10^{-6}\ \mathrm{mol\ L^{-1}\ s^{-1}}}{(0{,}10\ \mathrm{mol\ L^{-1}})^2 \cdot (0{,}10\ \mathrm{mol\ L^{-1}})} = 5{,}5{\cdot}10^{-3}\ \mathrm{L^2\ mol^{-2}\ s^{-1}}$$

y procediendo de igual forma para el resto de los experimentos se obtiene el mismo valor.

El valor de la velocidad si $[\mathrm{A}] = [\mathrm{B}] = 5{,}0{\cdot}10^{-2}\ \mathrm{mol\ L^{-1}}$ es:

$$v = (5{,}5{\cdot}10^{-3}\ \mathrm{L^2\ mol^{-2}\ s^{-1}}) \cdot (5{,}0{\cdot}10^{-2}\ \mathrm{mol\ L^{-1}})^3 = 6{,}9{\cdot}10^{-7}\ \mathrm{mol\ L^{-1}\ s^{-1}}$$

**1.5. En la siguiente tabla se indican las velocidades iniciales que se midieron, en una disolución de metanol, para la reacción:**

**$C_2H_4Br_2 + 3\ I^- \rightarrow C_2H_4 + 2\ Br^- + I_3^-$**

| Exp. | $[C_2H_4Br_2]$ inicial (M) | $[I^-]$ inicial (M) | velocidad inicial de formación de $I_3^-$ (M $s^{-1}$) |
|---|---|---|---|
| 1 | 0,127 | 0,102 | $6{,}45{\cdot}10^{-5}$ |
| 2 | 0,343 | 0,102 | $1{,}74{\cdot}10^{-4}$ |
| 3 | 0,203 | 0,125 | $1{,}26{\cdot}10^{-4}$ |

**Responda a las siguientes cuestiones:**
**a) ¿Cuál es el valor de la constante de velocidad?**
**b) ¿Cuál es la ley de velocidad?**
**c) ¿Cuál es la velocidad cuando la concentración decada uno de los reactivos es 0,150 M?**

***(Castilla y León 2019)***

a-b) La ecuación general de velocidad de la reacción es:

$$v = k\,[\mathrm{C_2H_4Br_2}]^a\,[\mathrm{I^-}]^b$$

siendo $a$ y $b$ los órdenes parciales respecto a los reactivos $C_2H_4Br_2$ y $I^-$, respectivamente.

Relacionando las velocidades de las experiencias 2 y 1 se obtiene el orden parcial respecto de $C_2H_4Br_2$:

$$\frac{v_2}{v_1} \rightarrow \frac{1{,}74{\cdot}10^{-4}\ \mathrm{M\ s^{-1}}}{6{,}45{\cdot}10^{-5}\ \mathrm{M\ s^{-1}}} = \frac{k\ (0{,}343\ \mathrm{M})^a \cdot (0{,}102\ \mathrm{M})^b}{k\ (0{,}127\ \mathrm{M})^a \cdot (0{,}102\ \mathrm{M})^b} \quad \rightarrow \quad 2{,}70^1 = 2{,}70^a \quad \rightarrow \quad a = 1$$

Relacionando las velocidades de las experiencias 3 y 1 se obtiene el orden parcial respecto de $I^-$:

$$\frac{v_3}{v_1} \rightarrow \frac{1{,}26{\cdot}10^{-4}\ \mathrm{M\ s^{-1}}}{6{,}45{\cdot}10^{-5}\ \mathrm{M\ s^{-1}}} = \frac{k\ (0{,}200\ \mathrm{M}) \cdot (0{,}125\ \mathrm{M})^b}{k\ (0{,}127\ \mathrm{M}) \cdot (0{,}102\ \mathrm{M})^b} \quad \rightarrow \quad 1{,}23^1 = 1{,}23^b \quad \rightarrow \quad b = 1$$

La ecuación general de velocidad de la reacción es:

$$v = k\,[\mathrm{C_2H_4Br_2}]\,[\mathrm{I^-}]$$

Utilizando los datos del experimento 1 se puede obtener el valor de la constante cinética:

$$k = \frac{v}{[\mathrm{C_2H_4Br_2}][\mathrm{I^-}]} = \frac{6{,}45{\cdot}10^{-5}\ \mathrm{M\ s^{-1}}}{(0{,}127\ \mathrm{M}) \cdot (0{,}102\ \mathrm{M})} = 4{,}98{\cdot}10^{-3}\ \mathrm{M^{-1}\ s^{-1}}$$

y procediendo de igual forma para el resto de los experimentos se obtiene el mismo valor.

c) El valor de la velocidad cuando $[\mathrm{C_2H_4Br_2}] = [\mathrm{I^-}] = 0{,}150$ M es:

$$v = (4{,}98{\cdot}10^{-3}\ \mathrm{M^{-1}\ s^{-1}}) \cdot (0{,}150\ \mathrm{M}) \cdot (0{,}150\ \mathrm{M}) = 1{,}12{\cdot}10^{-4}\ \mathrm{M\ s^{-1}}$$

**1.6. Para la reacción: A + B → C + D, se sabe que es de orden 2 con respecto del reactivo A y de orden 0 con respecto al reactivo B. Determine:**
**a) La ecuación de velocidad de la reacción.**
**b) Conocido el valor de $k = 0{,}012\ \text{M}^{-1}\ \text{min}^{-1}$, calcule la velocidad de la reacción cuando [A] = 0,125 M y [B] = 0,435 M.**

***(Canarias 2020)***

a) La ecuación general de velocidad de la reacción es:

$$v = k\,[\text{A}]^2$$

b) El valor de la velocidad de la reacción en las condiciones propuestas es:

$$v = (0{,}012\ \text{M}^{-1}\ \text{s}^{-1}) \cdot (0{,}125\ \text{M})^2 = 1{,}9\cdot10^{-4}\ \text{M s}^{-1}$$

**1.7. La reacción de los iones bromato y bromuro en disolución ácida sigue la siguiente ecuación química:**

$$5\ \text{Br}^-(\text{aq}) + \text{BrO}_3^-(\text{aq}) + 6\ \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) \rightarrow 3\ \text{Br}_2(\text{aq}) + 9\ \text{H}_2\text{O}(\text{l})$$

**Para medir la velocidad de la reacción se preparó una disolución de $\text{Br}^-$ 1,37 M, otra de $\text{BrO}_3^-$ $7{,}10\cdot10^{-3}$ M y otra de $\text{H}_3\text{O}^+$ 0,573 M. Para realizar los experimentos se mezclaron los volúmenes especificados en la tabla (se supone que los volúmenes son aditivos) y se midió la velocidad inicial de descomposición del ion bromato, con los siguientes resultados:**

| Exp | Vol. $\text{Br}^-$ (mL) | Vol. $\text{BrO}_3^-$ (mL) | Vol. $\text{H}_3\text{O}^+$ (mL) | Vol. $\text{H}_2\text{O}$ (mL) | $v_0$ desaparición $\text{BrO}_3^-$ (mol $\text{L}^{-1}$ $\text{s}^{-1}$) |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 0,100 | 0,500 | 1,000 | 1,400 | $5{,}63\cdot10^{-6}$ |
| 2 | 0,200 | 0,500 | 1,000 | 1,300 | $1{,}09\cdot10^{-5}$ |
| 3 | 0,100 | 1,000 | 1,000 | 0,900 | $1{,}13\cdot10^{-5}$ |
| 4 | 0,200 | 0,500 | 0,700 | 1,600 | $5{,}50\cdot10^{-6}$ |

**a) Calcule la velocidad de aparición de $\text{Br}_2(\text{aq})$ en el experimento 1.**
**b) Escriba la ley de velocidad para esta reacción y calcule el valor de la constante de velocidad, *k*.**
**c) El mecanismo propuesto para esta reacción es el siguiente:**

I) $\text{BrO}_3^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{HBrO}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
II) $\text{HBrO}_3(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{H}_2\text{BrO}_3^+(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
III) $\text{H}_2\text{BrO}_3^+(\text{aq}) \rightarrow \text{BrO}_2^+(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
IV) $\text{BrO}_2^+(\text{aq}) + \text{Br}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{BrOBrO}(\text{aq})$
V) $\text{BrOBrO}(\text{aq}) + \text{Br}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{Br}_2(\text{aq}) + \text{BrO}_2^-(\text{aq})$

**(Las siguientes reacciones de $\text{BrO}_2^-(\text{aq})$ son rápidas).**
**Dada la ley de velocidad que determinó en el apartado b), razone cuál de los pasos del (I) al (V) puede ser potencialmente el limitante de la velocidad.**

***(Castilla y León 2020)***

a) La velocidad de la reacción es:

$$v = \frac{1}{5}\frac{d[\text{Br}^-]}{dt} = \frac{d[\text{BrO}_3^-]}{dt} = \frac{1}{6}\frac{d[\text{H}_3\text{O}^+]}{dt} = \frac{1}{3}\frac{d[\text{Br}_2]}{dt} = \frac{1}{9}\frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt}$$

La relación entre las velocidades de desaparición del $\text{BrO}_3^-$ y formación de $\text{Br}_2$ es:

$$\frac{d[\text{BrO}_3^-]}{dt} = \frac{1}{3}\frac{d[\text{Br}_2]}{dt} \quad \rightarrow \quad \frac{d[\text{Br}_2]}{dt} = 3\,\frac{d[\text{BrO}_3^-]}{dt}$$

La velocidad de formación del $\text{Br}_2$ en el experimento 1 es:

$$\frac{d[\text{Br}_2]}{dt} = 3 \cdot (5{,}63\cdot10^{-6}\ \text{mol L}^{-1}\ \text{s}^{-1}) = 1{,}69\cdot10^{-5}\ \text{mol L}^{-1}\ \text{s}^{-1}$$

b) La ecuación general de velocidad de la reacción es:

$$v = k\,[\text{Br}^-]^a\,[\text{BrO}_3^-]^b\,[\text{H}_3\text{O}^+]^c$$

siendo $a$, $b$ y $c$ los órdenes parciales respecto a los reactivos $Br^-$, $BrO_3^-$ y $H_3O^+$, respectivamente.

▪ Relacionando las velocidades de los experimentos 2 y 1 se obtiene el orden parcial respecto de $Br^-$:

$$\frac{1{,}09\cdot10^{-5}\ \text{mol L}^{-1}\ \text{s}^{-1}}{5{,}63\cdot10^{-6}\ \text{mol L}^{-1}\ \text{s}^{-1}} = \frac{k\left(\frac{0{,}200\ \text{mL}\cdot 1{,}37\ \text{M}}{3{,}00\ \text{mL}}\right)^a\cdot\left(\frac{0{,}500\ \text{mL}\cdot 7{,}10\cdot10^{-3}\ \text{M}}{3{,}00\ \text{mL}}\right)^b\cdot\left(\frac{1{,}000\ \text{mL}\cdot 0{,}573\ \text{M}}{3{,}00\ \text{mL}}\right)^c}{k\left(\frac{0{,}100\ \text{mL}\cdot 1{,}37\ \text{M}}{3{,}00\ \text{mL}}\right)^a\cdot\left(\frac{0{,}500\ \text{mL}\cdot 7{,}10\cdot10^{-3}\ \text{M}}{3{,}00\ \text{mL}}\right)^b\cdot\left(\frac{1{,}000\ \text{mL}\cdot 0{,}573\ \text{M}}{3{,}00\ \text{mL}}\right)^c}$$

Se obtiene $1{,}94 = 2^a \quad \rightarrow \quad a \approx 1$

▪ Relacionando las velocidades de los experimentos 3 y 1 se obtiene el orden parcial respecto de $BrO_3^-$:

$$\frac{1{,}13\cdot10^{-5}\ \text{mol L}^{-1}\ \text{s}^{-1}}{5{,}63\cdot10^{-6}\ \text{mol L}^{-1}\ \text{s}^{-1}} = \frac{k\left(\frac{0{,}100\ \text{mL}\cdot 1{,}37\ \text{M}}{3{,}00\ \text{mL}}\right)^a\cdot\left(\frac{1{,}000\ \text{mL}\cdot 7{,}10\cdot10^{-3}\ \text{M}}{3{,}00\ \text{mL}}\right)^b\cdot\left(\frac{1{,}000\ \text{mL}\cdot 0{,}573\ \text{M}}{3{,}00\ \text{mL}}\right)^c}{k\left(\frac{0{,}100\ \text{mL}\cdot 1{,}37\ \text{M}}{3{,}00\ \text{mL}}\right)^a\cdot\left(\frac{0{,}500\ \text{mL}\cdot 7{,}10\cdot10^{-3}\ \text{M}}{3{,}00\ \text{mL}}\right)^b\cdot\left(\frac{1{,}000\ \text{mL}\cdot 0{,}573\ \text{M}}{3{,}00\ \text{mL}}\right)^{\square\square}}$$

Se obtiene $2 = 2^b \quad \rightarrow \quad b = 1$

▪ Relacionando las velocidades de los experimentos 2 y 4 se obtiene el orden parcial respecto de $H_3O^+$:

$$\frac{1{,}09\cdot10^{-5}\ \text{mol L}^{-1}\ \text{s}^{-1}}{5{,}50\cdot10^{-6}\ \text{mol L}^{-1}\ \text{s}^{-1}} = \frac{k\left(\frac{0{,}200\ \text{mL}\cdot 1{,}37\ \text{M}}{3{,}00\ \text{mL}}\right)^a\cdot\left(\frac{0{,}500\ \text{mL}\cdot 7{,}10\cdot10^{-3}\ \text{M}}{3{,}00\ \text{mL}}\right)^b\cdot\left(\frac{1{,}000\ \text{mL}\cdot 0{,}573\ \text{M}}{3{,}00\ \text{mL}}\right)^c}{k\left(\frac{0{,}200\ \text{mL}\cdot 1{,}37\ \text{M}}{3{,}00\ \text{mL}}\right)^a\cdot\left(\frac{0{,}500\ \text{mL}\cdot 7{,}10\cdot10^{-3}\ \text{M}}{3{,}00\ \text{mL}}\right)^b\cdot\left(\frac{0{,}700\ \text{mL}\cdot 0{,}573\ \text{M}}{3{,}00\ \text{mL}}\right)^c}$$

Se obtiene $1{,}98 = 1{,}43^c \quad \rightarrow \quad c \approx 2$

La ecuación general de velocidad de la reacción es:

$$v = k\,[Br^-]\,[BrO_3^-]\,[H_3O^+]^2$$

Utilizando los datos del experimento 1 se puede obtener el valor de la constante cinética:

$$k = \frac{v}{[Br^-]\,[BrO_3^-]\,[H_3O^+]^2} = \frac{5{,}63\cdot10^{-6}\ \text{mol L}^{-1}\ \text{s}^{-1}}{\frac{0{,}100\ \text{mL}\cdot 1{,}37\ \text{M}}{3{,}00\ \text{mL}}\cdot\frac{0{,}500\ \text{mL}\cdot 7{,}10\cdot10^{-3}\ \text{M}}{3{,}00\ \text{mL}}\cdot\left(\frac{1{,}000\ \text{mL}\cdot 0{,}573\ \text{M}}{3{,}00\ \text{mL}}\right)^2}$$

Se obtiene, $k = 2{,}86\ \text{L}^3\ \text{mol}^{-3}\ \text{s}^{-1}$

Procediendo de igual forma para el resto de los experimentos se obtienen valores similares.

c) En un mecanismo de reacción la etapa más lenta es la determinante de la velocidad de la reacción. En este caso, es la etapa I la determinante de la velocidad ya que depende de las concentraciones de $BrO_3^-$ y $H_3O^+$, mientras que en el resto, aparecen intermedios de reacción cuyas vidas son muy cortas.

**1.8. Para la reacción: A(g) + B(g) → X(g), se obtiene experimentalmente los siguientes datos cinéticos:**

| Experimento | Concentraciones iniciales $[A]_0$ (mol $L^{-1}$) | $[B]_0$ mol $L^{-1}$ | Velocidad de reacción inicial (M $s^{-1}$) |
|---|---|---|---|
| 1 | 0,60 | 0,60 | $2{,}7\cdot10^{-5}$ |
| 2 | 1,20 | 0,60 | $5{,}4\cdot10^{-5}$ |
| 3 | 1,20 | 1,20 | $1{,}08\cdot10^{-4}$ |

**a) Escriba la ecuación de velocidad de esta reacción. ¿Cuál es el orden total de la reacción?**
**b) Calcule el valor de la constante específica de la velocidad, *k*, indicando las unidades.**

***(Canarias 2022)***

a) La ecuación general de velocidad de la reacción es:

$$v = k\,[A]^a\,[B]^b$$

siendo $a$ y $b$ los órdenes parciales respecto a los reactivos A y B, respectivamente.

Relacionando las velocidades de las experiencias 2 y 3 se obtiene el orden parcial respecto de B:

$$\frac{v_3}{v_2} \rightarrow \frac{1{,}08\cdot10^{-4}\ \text{mol L}^{-1}\ \text{s}^{-1}}{5{,}4\cdot10^{-5}\ \text{mol L}^{-1}\ \text{s}^{-1}} = \frac{k\ (1{,}20\ \text{mol L}^{-1})^a \cdot (1{,}20\ \text{mol L}^{-1})^b}{k\ (1{,}20\ \text{mol L}^{-1})^a \cdot (0{,}60\ \text{mol L}^{-1})^b} \rightarrow 2^1 = 2^b \rightarrow b = 1$$

Relacionando las velocidades de las experiencias 1 y 2 se obtiene el orden parcial respecto de A:

$$\frac{v_2}{v_1} \rightarrow \frac{5{,}4\cdot10^{-5}\ \text{mol L}^{-1}\ \text{s}^{-1}}{2{,}7\cdot10^{-5}\ \text{mol L}^{-1}\ \text{s}^{-1}} = \frac{k\ (1{,}20\ \text{mol L}^{-1})^a \cdot (0{,}60\ \text{mol L}^{-1})^b}{k\ (0{,}60\ \text{mol L}^{-1})^a \cdot (0{,}60\ \text{mol L}^{-1})^b} \rightarrow 2^1 = 2^a \rightarrow a = 1$$

El orden total de la reacción es, $(1 + 1) = 2$.

La ecuación de velocidad de la reacción es:

$$v = k[\text{A}]\ [\text{B}]$$

b) Utilizando los datos del experimento 1 se puede obtener el valor de la constante cinética:

$$k = \frac{v}{[\text{A}]\ [\text{B}]} = \frac{2{,}7\cdot10^{-5}\ \text{mol L}^{-1}\ \text{s}^{-1}}{(0{,}60\ \text{mol L}^{-1}) \cdot (0{,}60\ \text{mol L}^{-1})} = 7{,}5\cdot10^{-5}\ \text{s}^{-1}$$

y procediendo de igual forma para el resto de los experimentos se obtiene el mismo valor.

**1.9. La destrucción de la capa de ozono es debida, entre otras, a la siguiente reacción:**

$$\text{NO(g)} + \text{O}_3\text{(g)} \rightarrow \text{NO}_2\text{(g)} + \text{O}_2\text{(g)}$$

**Las velocidades de reacción que se han obtenido en tres experimentos en los que se han variado las concentraciones iniciales de los reactivos son las siguientes:**

| Experimento | $[\text{NO}]_0$ mol L$^{-1}$ | $[\text{O}_3]_0$ mol L$^{-1}$ | $v_0$ (mol L$^{-1}$ s$^{-1}$) |
|---|---|---|---|
| 1 | $1{,}0\cdot10^{-6}$ | $3{,}0\cdot10^{-6}$ | $6{,}60\cdot10^{-5}$ |
| 2 | $1{,}0\cdot10^{-6}$ | $9{,}0\cdot10^{-6}$ | $1{,}98\cdot10^{-4}$ |
| 3 | $3{,}0\cdot10^{-6}$ | $9{,}0\cdot10^{-6}$ | $5{,}94\cdot10^{-4}$ |

**a) Determine la ecuación de velocidad de esta reacción. ¿Cuál es el orden total de la misma?**
**b) Calcule el valor de la constante específica de velocidad, *k*, indicando las unidades.**

***(Canarias 2023)***

La ecuación general de velocidad de la reacción es:

$$v = k\ [\text{NO}]^a\ [\text{O}_3]^b$$

siendo $a$ y $b$ los órdenes parciales respecto a los reactivos A y B, respectivamente.

Relacionando las velocidades de los experimentos 1 y 2 se obtiene el orden parcial respecto del $\text{O}_3$:

$$\frac{v_2}{v_1} \rightarrow \frac{1{,}98\cdot10^{-4}\ \text{mol L}^{-1}\ \text{s}^{-1}}{6{,}60\cdot10^{-5}\ \text{mol L}^{-1}\ \text{s}^{-1}} = \frac{k\ (1{,}0\cdot10^{-6}\ \text{mol L}^{-1})^a \cdot (9{,}0\cdot10^{-6}\ \text{mol L}^{-1})^b}{k\ (1{,}0\cdot10^{-6}\ \text{mol L}^{-1})^a \cdot (3{,}0\cdot10^{-6}\ \text{mol L}^{-1})^b} \rightarrow 3 = 3^b \rightarrow b = 1$$

Relacionando las velocidades de las experiencias 2 y 3 se obtiene el orden parcial respecto del NO:

$$\frac{v_3}{v_2} \rightarrow \frac{5{,}94\cdot10^{-4}\ \text{mol L}^{-1}\ \text{s}^{-1}}{1{,}98\cdot10^{-4}\ \text{mol L}^{-1}\ \text{s}^{-1}} = \frac{k\ (3{,}0\cdot10^{-6}\ \text{mol L}^{-1})^a \cdot (9{,}0\cdot10^{-6}\ \text{mol L}^{-1})^b}{k\ (1{,}0\cdot10^{-6}\ \text{mol L}^{-1})^a \cdot (9{,}0\cdot10^{-6}\ \text{mol L}^{-1})^b} \rightarrow 3 = 3^a \rightarrow a = 1$$

El orden total de la reacción es, $(1 + 1) = 2$.

La ecuación de velocidad de la reacción es:

$$v = k\ [\text{NO}]\ [\text{O}_3]$$

A partir de los datos del experimento 1 se puede obtener el valor de la constante de velocidad:

$$k = \frac{v_1}{[\text{NO}]\ [\text{O}_3]} = \frac{6{,}60\cdot10^{-5}\ \text{mol L}^{-1}\ \text{s}^{-1}}{(1{,}0\cdot10^{-6}\ \text{mol L}^{-1}) \cdot (3{,}0\cdot10^{-6}\ \text{mol L}^{-1})} = 2{,}2\cdot10^{-7}\ \text{L mol}^{-1}\ \text{s}^{-1}$$

y procediendo de igual forma para el resto de los experimentos se obtiene el mismo valor.

**1.10. El monóxido de bromo en fase gas, BrO, se descompone de dos formas posibles:**

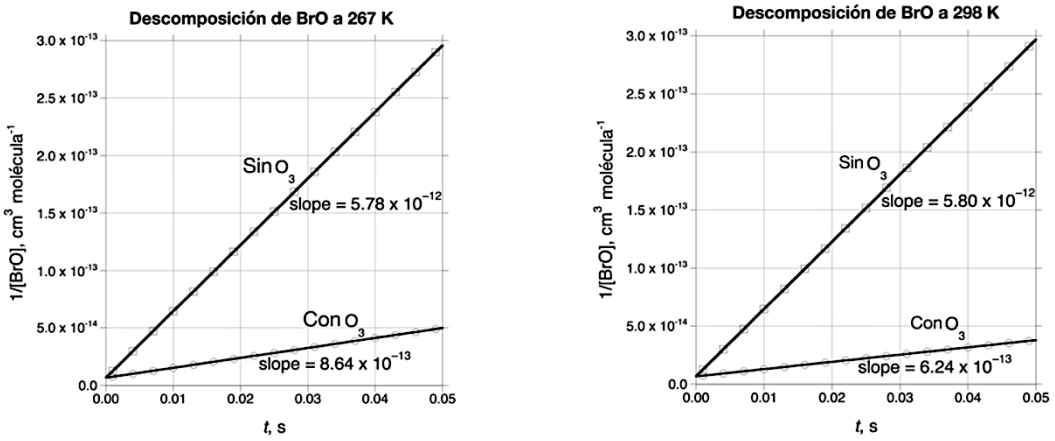
$$2\ BrO(g) \rightarrow O_2(g) + 2\ Br(g) \quad (2a)$$

$$2\ BrO(g) \rightarrow O_2(g) + Br_2(g) \quad (2b)$$

**La reacción se puede estudiar generando BrO(g) con un láser. Si esta reacción se lleva a cabo en presencia de un exceso de ozono, cualquier cantidad de Br(g) que haya presente reacciona con el ozono para producir monóxido de bromo mucho más rápidamente que cualquiera de las reacciones 2a o 2b.**

$$Br(g) + O_3(g) \rightarrow BrO(g) + O_2(g) \text{ (reacción rápida)}$$

**La desaparición de BrO(g) se estudia espectrofotométricamente a las temperaturas de 267 K y 298 K, tanto en ausencia como en presencia de un exceso de ozono. En las gráficas siguientes se representa el inverso de la concentración de BrO en función del tiempo, para los cuatro experimentos.**




(slope = pendiente)

**a) ¿Cuál es el orden de reacción en BrO para su descomposición en ausencia de $O_3$? Justifique su respuesta basándose en los datos experimentales.**

**b) Se prepara una muestra de BrO en $N_2$ a 298 K con una concentración inicial de $4{,}0 \cdot 10^{14}$ moléculas $cm^{-3}$. ¿Cuánto tiempo tardará la concentración de BrO en hacerse la mitad de su valor original?**

**c) La descomposición de BrO ¿es más rápida o más lenta en presencia de ozono? Justifique su respuesta basándose en los datos experimentales y dé una explicación química a la diferencia observada.**

**d) Calcule los valores de $k_{2a}$ y $k_{2b}$ a 298 K.**

***(Castilla y León 2023)***

a) La descomposición del BrO tiene lugar a través de las dos reacciones propuestas. En presencia de ozono, todo el BrO que evoluciona por la reacción 2a, da lugar a Br que, inmediatamente, vuelve a formar BrO. Por tanto, en presencia de ozono, no hay descomposición neta a través de 2a y la disminución de la concentración de BrO se debe a 2b.

Si se considera que ambas reacciones son etapas elementales, en ausencia de ozono:

$$v_{\text{sin } O_3} = \frac{d[\text{BrO}]}{dt} = 2k_{2a}\,[\text{BrO}]^2 + 2k_{2b}\,[\text{BrO}]^2 = (2k_{2a} + 2k_{2b})\,[\text{BrO}]^2$$

$$v_{\text{con } O_3} = \frac{d[\text{BrO}]}{dt} = 2k_{2b}\,[\text{BrO}]^2$$

En ambos casos, al integrar la ecuación cinética se obtiene la siguiente ecuación de velocidad:

$$\frac{1}{[\text{BrO}]} - \frac{1}{[\text{BrO}]_0} = k\,t$$

Donde $k$ es la constante de velocidad específica:

$k = 2k_{2a} + 2k_{2b}$ (en ausencia de ozono) $\qquad$ $k = 2k_{2b}$ (en presencia de ozono)

Por tanto, si al representar 1/[BrO] frente al tiempo se obtiene una línea recta, como es el caso de las figuras que se muestran, quiere decir las reacciones estudiadas son de segundo orden, siendo $k$ igual al valor de la pendiente de la recta.

b) La vida media, $t_{½}$, se define como el tiempo que tarda la concentración inicial de sustancia en reducirse a la mitad:

$$[\mathrm{BrO}] = \frac{[\mathrm{BrO}]_0}{2}$$

Sustituyendo en la ecuación de velocidad integrada:

$$\frac{2}{[\mathrm{BrO}]_0} - \frac{1}{[\mathrm{BrO}]_0} = k\, t_{½} \qquad \text{se obtiene} \qquad t_{½} = \frac{1}{k\,[\mathrm{BrO}]_0}$$

De acuerdo con la gráfica a 298 K, en ausencia de ozono $k = 5{,}80{\cdot}10^{-12}$ cm$^3$ molécula$^{-1}$ s$^{-1}$, por lo qque el valor de la vida media en estas condiciones es:

$$t_{½\ (\mathrm{sin\ O_3},298\ \mathrm{K})} = \frac{1}{(5{,}80{\cdot}10^{-12}\ \mathrm{cm^3\ molécula^{-1}\ s^{-1}}) \cdot (4{,}0{\cdot}10^{14}\ \mathrm{moléculas\ cm^{-3}})} = 4{,}3{\cdot}10^{-4}\ \mathrm{s}$$

c-d) La velocidad de reacción aumenta al aumentar la constante de velocidad específica, que se corresponde con la pendiente de las rectas que aparecen en las gráficas. Por tanto, la velocidad de reacción es menor en presencia de ozono que en su ausencia.

La justificación química es que, tal y como se establece en el apartado a), en ausencia de ozono el BrO se descompone a través de 2a y 2b, mientras que cuando hay ozono, solo lo hace a través de 2b y todo lo que va por el camino de la 2a vuelve al principio, lo que provoca que el proceso sea más lento.

▪ En presencia de ozono, el BrO se transforma solo según la reacción 2b. El valor de su constante de velocidad a 298 K es:

$$k_{2b\ (298\ \mathrm{K})} = \frac{1}{2}\, k_{(\mathrm{con\ O_3},298\ \mathrm{K})} = 3{,}12{\cdot}10^{-13}\ \mathrm{cm^3\ molécula^{-1}\ s^{-1}}$$

El factor se debe a que la reacción consume 2 moles de BrO.

▪ En ausencia de ozono, una parte del BrO se transforma según la reacción 2b y otra parte, según la 2a, a una velocidad tal que la suma de ambas hace que la constante velocidad de la reacción global a 298 K sea $5{,}80{\cdot}10^{-12}$.

En este caso, hay dos vías de descomposición del BrO y, en ambas, la velocidad depende de [BrO]:

$$k_{2a\ (298\ \mathrm{K})} = \frac{1}{2}\, k_{(\mathrm{sin\ O_3},298\ \mathrm{K})} - \frac{1}{2}\, k_{(\mathrm{con\ O_3},298\ \mathrm{K})} = \frac{1}{2}\, k_{(\mathrm{sin\ O_3},298\ \mathrm{K})} - k_{2b\ (298\ \mathrm{K})}$$

$$k_{2a\ (\mathrm{con\ O_3},298\ \mathrm{K})} = \left(\frac{1}{2} \cdot 5{,}80{\cdot}10^{-12} - 3{,}12{\cdot}10^{-13}\right) = 2{,}59{\cdot}10^{-12}\ \mathrm{cm^3\ molécula^{-1}\ s^{-1}}$$

## 2. DEPENDENCIA DE LA VELOCIDAD CON LA TEMPERATURA. ECUACIÓN DE ARRHENIUS

**2.1. Con el objeto de identificar la cinética de una reacción del tipo:**

**$aA + bB \rightarrow$ Productos**

**se determinaron en el laboratorio las velocidades iniciales de la reacción para distintos valores de concentración de los reactivos, siempre en las mismas condiciones de *p* y *T*. La siguiente tabla muestra los valores de cada uno de los parámetros medidos.**

| Experiencia | $[A]_0$ (M) | $[B]_0$ (M) | velocidad inicial (M $s^{-1}$) |
|---|---|---|---|
| 1 | 0,020 | 0,010 | 0,00044 |
| 2 | 0,020 | 0,020 | 0,00176 |
| 3 | 0,040 | 0,020 | 0,00352 |
| 4 | 0,040 | 0,040 | 0,01408 |

**a) Encuentre el valor del orden de la reacción respecto del reactivo A, del B, y el total.**

**b) Determine la constante de velocidad de esta reacción.**

**c) Sabiendo que la constante de velocidad se multiplica por 74 cuando la temperatura a la que se realiza la reacción pasa de 300 a 400 K, calcule la energía de activación.**

***(Murcia 2001) (Granada 2016)***

a) La ecuación general de velocidad de la reacción es:

$$v = k\,[A]^a\,[B]^b$$

siendo $a$ y $b$ los órdenes parciales respecto a los reactivos A y B, respectivamente.

Relacionando las velocidades de las experiencias 4 y 3 se obtiene el orden parcial respecto de B:

$$\frac{v_4}{v_3} \rightarrow \frac{0{,}01408\ \text{M s}^{-1}}{0{,}00352\ \text{M s}^{-1}} = \frac{k\,(0{,}040\ \text{M})^a \cdot (0{,}040\ \text{M})^b}{k\,(0{,}040\ \text{M})^a \cdot (0{,}020\ \text{M})^b} \quad \rightarrow \quad 2^2 = 2^b \quad \rightarrow \quad b = 2$$

Relacionando las velocidades de las experiencias 3 y 2 se obtiene el orden parcial respecto de A:

$$\frac{v_3}{v_2} \rightarrow \frac{0{,}00352\ \text{M s}^{-1}}{0{,}00176\ \text{M s}^{-1}} = \frac{k\,(0{,}040\ \text{M})^a \cdot (0{,}020\ \text{M})^b}{k\,(0{,}020\ \text{M})^a \cdot (0{,}020\ \text{M})^b} \quad \rightarrow \quad 2^1 = 2^a \quad \rightarrow \quad a = 1$$

Orden total de la reacción es, $(a + b) = 1 + 2 = 3$

La ecuación de velocidad de la reacción es:

$$v = k[A][B]^2$$

b) A partir de los datos del experimento 4 se puede obtener el valor de la constante de velocidad:

$$k = \frac{v_4}{[A][B]^2} = \frac{0{,}01408\ \text{M s}^{-1}}{(0{,}040\ \text{M}) \cdot (0{,}040\ \text{M})^2} = 2{,}2{\cdot}10^2\ \text{M}^{-2}\ \text{s}^{-1}$$

y procediendo de igual forma para el resto de los experimentos se obtiene:

| Experiencia | $[A]_0$ (M) | $[B]_0$ (M) | velocidad inicial (M $s^{-1}$) | $k$ ($M^{-2}$ $s^{-1}$) |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 0,020 | 0,010 | 0,00044 | $2{,}2{\cdot}10^2$ |
| 2 | 0,020 | 0,020 | 0,00176 | $2{,}2{\cdot}10^2$ |
| 3 | 0,040 | 0,020 | 0,00352 | $2{,}2{\cdot}10^2$ |
| 4 | 0,040 | 0,040 | 0,01408 | $2{,}2{\cdot}10^2$ |

En el caso de que los valores obtenidos en cada experimento para la constante de velocidad no hubiesen sido los mismos, se habría calculado el valor medio.

c) De acuerdo con la ecuación de Arrhenius (1889), conociendo las constantes de velocidad de una reacción a dos temperaturas diferentes, se puede obtener su energía de activación:

$$\ln\frac{k_2}{k_1} = \frac{E_A}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

El valor de la energía de activación de la reacción es:

$$\ln 74 = \frac{E_A}{8{,}31\cdot10^{-3}\ \text{kJ mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}}\cdot\left(\frac{1}{300\ \text{K}}-\frac{1}{400\ \text{K}}\right) \quad \rightarrow \quad E_A = 42{,}9\ \text{kJ mol}^{-1}$$

**2.2. En la descomposición del $N_2O_5$ se ha medido la constante de velocidad a temperaturas de 25,0 °C y 55,0 °C, encontrándose valores de $3{,}46\cdot10^{-5}$ y $1{,}50\cdot10^{-3}$ $s^{-1}$, respectivamente. Determine la energía de activación y la constante de velocidad a una temperatura de 0 °C.**

*(Galicia 2003)*

De acuerdo con la ecuación de Arrhenius (1889), conociendo las constantes de velocidad de una reacción a dos temperaturas diferentes, se puede obtener su energía de activación:

$$\ln\frac{k_2}{k_1} = \frac{E_A}{R}\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right)$$

El valor de la energía de activación de la reacción es:

$$\ln\left(\frac{1{,}50\cdot10^{-3}\ \text{s}^{-1}}{3{,}46\cdot10^{-5}\ \text{s}^{-1}}\right) = \frac{E_A}{8{,}31\cdot10^{-3}\ \text{kJ mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}}\cdot\left(\frac{1}{(25{,}0+273{,}15)\ \text{K}}-\frac{1}{(55{,}0+273{,}15)\ \text{K}}\right)$$

Se obtiene, $E_A = 102\ \text{kJ mol}^{-1}$.

Para obtener el valor de la constante de velocidad a 0 °C, se sustituye el valor obtenido de $E_A$ en la ecuación de Arrhenius:

$$\ln\left(\frac{3{,}46\cdot10^{-5}\ \text{s}^{-1}}{k_{(273)}}\right) = \frac{102\ \text{kJ mol}^{-1}}{8{,}31\cdot10^{-3}\ \text{kJ mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}}\cdot\left(\frac{1}{273{,}15\ \text{K}}-\frac{1}{(25{,}0+273{,}15)\ \text{K}}\right)$$

Se obtiene, $k_{(273)} = 7{,}99\cdot10^{-7}\ \text{s}^{-1}$.

**2.3. Los siguientes datos corresponden a cuatro reacciones químicas del tipo general, A + B → C + D.**

| | $E_A$ (kJ mol$^{-1}$) | $\Delta G$ (kJ mol$^{-1}$) | $\Delta H$ (kJ mol$^{-1}$) |
|---|---|---|---|
| **Reacción 1** | **1,0** | **–2,0** | **0,20** |
| **Reacción 2** | **0,5** | **5,0** | **–0,80** |
| **Reacción 3** | **0,7** | **0,70** | **0,60** |
| **Reacción 4** | **1,5** | **–0,50** | **–0,30** |

**a) ¿Cuál es la reacción más rápida?**
**b) ¿Qué reacciones son espontáneas?**
**c) ¿Qué valores de la tabla se pueden modificar mediante la adición de un catalizador en cualquiera de las condiciones anteriores?**

*(Canarias 2007) (Canarias 2022)*

a) La reacción más rápida es aquella que tiene menor energía de activación, $E_A$. Por tanto, la reacción más rápida es la 2.

b) Una reacción es espontánea cuando en unas determinadas condiciones de presión y temperatura se cumple que $\Delta G < 0$. Como muestra la tabla, las reacciones 1 y 4 cumplen esa condición. Por tanto, las reacciones 1 y 4 son espontáneas.

c) La presencia de un catalizador en proceso produce un descenso en valor de la energía de activación sin modificar el valor de ninguna de las funciones termodinámicas. Por tanto, solo modifica el valor de la energía de activación, $E_A$.

**2.4. El ácido sulfúrico puede obtenerse a partir de la tostación de la blenda (mineral cuyo principal componente es sulfuro de zinc), según el proceso:**

**sulfuro de zinc + oxígeno → óxido de zinc + dióxido de azufre (1)**
**dióxido de azufre + oxígeno → trióxido de azufre (2)**
**trióxido de azufre + agua → ácido sulfúrico (3)**

**a) ¿Cuántos kilogramos de blenda, con un 53,0 % de sulfuro de zinc se necesitan para obtener 200 kg de ácido sulfúrico 3,15 M? (Densidad del ácido sulfúrico 1,19 g $cm^{-3}$).**
**b) ¿Qué volumen ocupa el oxígeno necesario en la primera etapa, o de tostación, medido a 20 °C y 3,0 atm?**
**c) ¿Cuál es la molalidad y tanto por ciento en peso del ácido sulfúrico obtenido?**
**d) En la reacción (2) se observa que, si la concentración inicial de dióxido de azufre se duplica, manteniendo constante la de oxígeno, la velocidad de reacción se multiplica por 8, mientras que si se mantiene constante la de dióxido de azufre y se triplica la de oxígeno, la velocidad de reacción se triplica. Calcule el orden de la reacción.**
**e) Si los valores de las constantes de velocidad de la reacción (2) son 0,550 a 600 K y 1,50 a 625 K, respectivamente, expresadas en las mismas unidades. ¿Cuál es la energía de activación de la reacción en el intervalo de temperaturas considerado?**

*(Asturias 2009) (Granada 2011)*

a) Las ecuaciones químicas correspondientes a las reacciones del proceso son:

$$2\ ZnS(s) + 3\ O_2(g) \rightarrow 2\ ZnO(s) + 2\ SO_2(g)$$

$$2\ SO_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2\ SO_3(g)$$

$$2\ SO_3(g) + 2\ H_2O(l) \rightarrow 2\ H_2SO_4(aq)$$

La ecuación global del proceso es:

$$ZnS(s) + 2\ O_2(g) + H_2O(l) \rightarrow ZnO(s) + H_2SO_4(aq)$$

La masa de la disolución ácida es:

$$200\ kg\ H_2SO_4\ 3{,}15\ M \cdot \frac{10^3\ g\ H_2SO_4\ 3{,}15\ M}{1\ kg\ H_2SO_4\ 3{,}15\ M} \cdot \frac{1\ cm^3\ H_2SO_4\ 3{,}15\ M}{1{,}19\ g\ H_2SO_4\ 3{,}15\ M} = 1{,}68{\cdot}10^5\ cm^3\ H_2SO_4\ 3{,}15\ M$$

La cantidad de $H_2SO_4$ que contiene la misma es:

$$1{,}68{\cdot}10^5\ cm^3\ H_2SO_4\ 3{,}15\ M \cdot \frac{1\ L\ H_2SO_4\ 3{,}15\ M}{10^3\ cm^3\ H_2SO_4\ 3{,}15\ M} \cdot \frac{3{,}15\ mol\ H_2SO_4}{1\ L\ H_2SO_4\ 3{,}15\ M} = 529\ mol\ H_2SO_4$$

Relacionando $H_2SO_4$ con ZnS y blenda:

$$529\ mol\ H_2SO_4 \cdot \frac{1\ mol\ ZnS}{1\ mol\ H_2SO_4} = 529\ mol\ ZnS$$

$$529\ mol\ ZnS \cdot \frac{97{,}4\ g\ ZnS}{1\ mol\ ZnS} \cdot \frac{1\ kg\ ZnS}{10^3\ g\ ZnS} \cdot \frac{100\ kg\ blenda}{53{,}0\ kg\ ZnS} = 97{,}2\ kg\ blenda$$

b) Relacionando blenda con $O_2$:

$$529\ mol\ ZnS \cdot \frac{3\ mol\ O_2}{2\ mol\ ZnS} = 794\ mol\ O_2$$

Considerando comportamiento ideal, el volumen ocupado por el gas es:

$$V = \frac{(794\ mol\ O_2) \cdot (0{,}08206\ atm\ L\ mol^{-1}\ K^{-1}) \cdot (20 + 273{,}15)\ K}{3{,}0\ atm} = 6{,}4{\cdot}10^3\ L\ O_2$$

c) Tomando como base de cálculo 1,00 L de disolución 3,15 M se obtiene el porcentaje de $H_2SO_4$:

$$\frac{3{,}15\ mol\ H_2SO_4}{1\ L\ H_2SO_4\ 3{,}15\ M} \cdot \frac{1\ L\ H_2SO_4\ 3{,}15\ M}{10^3\ cm^3\ H_2SO_4\ 3{,}15\ M} \cdot \frac{1\ cm^3\ H_2SO_4\ 3{,}15\ M}{1{,}19\ g\ H_2SO_4\ 3{,}15\ M} \cdot \frac{98{,}1\ g\ H_2SO_4}{1\ mol\ H_2SO_4} \cdot 100 = 25{,}9\ \%\ H_2SO_4$$

Las masas de disolución, soluto y disolvente de un litro disolución son, respectivamente:

$$1\ \text{L}\ \text{H}_2\text{SO}_4\ 3{,}15\ \text{M} \cdot \frac{10^3\ \text{cm}^3\ \text{H}_2\text{SO}_4\ 3{,}15\ \text{M}}{1\ \text{L}\ \text{H}_2\text{SO}_4\ 3{,}15\ \text{M}} \cdot \frac{1{,}19\ \text{g}\ \text{H}_2\text{SO}_4\ 3{,}15\ \text{M}}{1\ \text{cm}^3\ \text{H}_2\text{SO}_4\ 3{,}15\ \text{M}} = 1{,}19{\cdot}10^3\ \text{g}\ \text{H}_2\text{SO}_4\ 3{,}15\ \text{M}$$

$$3{,}15\ \text{mol}\ \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \frac{98{,}1\ \text{g}\ \text{H}_2\text{SO}_4}{1\ \text{mol}\ \text{H}_2\text{SO}_4} = 309\ \text{g}\ \text{H}_2\text{SO}_4$$

$$1{,}19{\cdot}10^3\ \text{g}\ \text{H}_2\text{SO}_4\ 3{,}15\ \text{M} - 309\ \text{g}\ \text{H}_2\text{SO}_4 = 881\ \text{g}\ \text{H}_2\text{O}$$

La molalidad de la disolución es:

$$\frac{3{,}15\ \text{mol}\ \text{H}_2\text{SO}_4}{881\ \text{g}\ \text{H}_2\text{O}} \cdot \frac{10^3\ \text{g}\ \text{H}_2\text{O}}{1\ \text{kg}\ \text{H}_2\text{O}} = 3{,}57\ \text{mol kg}^{-1}$$

d) La ecuación general de velocidad para la reacción [2] viene dada por la expresión:

$$v = k\ [\text{SO}_2]^a\ [\text{O}_2]^b$$

siendo $a$ y $b$ los órdenes parciales respecto a los reactivos A y B, respectivamente.

Llamando x = $[\text{SO}_2]$ e y = $[\text{O}_2]$ se pueden escribir las siguientes ecuaciones para los diferentes experimentos:

- experimento 1: $v_1 = k\ (\text{x})^a \cdot (\text{y})^b = 1$
- experimento 2: $v_2 = k\ (2\text{x})^a \cdot (\text{y})^b = 8$
- experimento 3: $v_3 = k\ (\text{x})^a \cdot (3\text{y})^b = 3$

Relacionando las velocidades de los experimentos 1 y 2 se obtiene el orden parcial respecto de A:

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{k\ (2\text{x})^a \cdot (\text{y})^b}{k\ (\text{x})^a \cdot (\text{y})^b} = 8 \quad \rightarrow \quad 2^3 = 2^a \quad \rightarrow \quad a = 3$$

Relacionando las velocidades de las experiencias 1 y 3 se obtiene el orden parcial respecto de B:

$$\frac{v_3}{v_1} = \frac{k\ (\text{x})^a \cdot (3\text{y})^b}{k\ (\text{x})^a \cdot (\text{y})^b} = 3 \quad \rightarrow \quad 3^1 = 3^b \quad \rightarrow \quad b = 1$$

El orden total de la reacción es, $(a + b) = 3 + 1 = 4$

e) De acuerdo con la ecuación de Arrhenius (1889), conociendo las constantes de velocidad de una reacción a dos temperaturas diferentes, se puede obtener su energía de activación:

$$\ln\frac{k_2}{k_1} = \frac{E_\text{A}}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

El valor de la energía de activación de la reacción es:

$$\ln\left(\frac{1{,}50\ \text{mol}^{-3}\ \text{L}^3\ \text{s}^{-1}}{0{,}550\ \text{mol}^{-3}\ \text{L}^3\ \text{s}^{-1}}\right) = \frac{E_\text{A}}{8{,}31{\cdot}10^{-3}\ \text{kJ mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}} \cdot \left(\frac{1}{600\ \text{K}} - \frac{1}{625\ \text{K}}\right)$$

Se obtiene, $E_\text{A} = 125\ \text{kJ mol}^{-1}$.

(Los apartados de este problema están incluidos en el propuesto en O.N.Q. Murcia 2000. En Granada 2011 se omite el apartado e) y en Baleares 2008 se proponen solo los apartados a) y c).

**2.5. En una reacción del tipo A + B → C se obtiene experimentalmente que la ecuación de velocidad es: $v = k[\mathrm{A}][\mathrm{B}]$ donde $k = A\,\mathrm{e}^{-E_\mathrm{A}/RT}$**
**Se pide:**
**a) Explique qué representa cada uno de los términos de la ecuación $k = A\,\mathrm{e}^{-E_\mathrm{A}/RT}$.**
**b) ¿Cuál es el orden total de la reacción?**
**c) Indique de forma razonada tres formas para aumentar la velocidad de la reacción.**

***(Canarias 2009)***

a) En la expresión de Arrhenius (1889), $k = A\,\mathrm{e}^{-E_\mathrm{A}/RT}$

- $k$ es la constante de velocidad.
- $E_\mathrm{A}$ es la energía de activación que indica la barrera de energía que deben superar los reactivos para convertirse en productos.
- $A$ es el factor preexponencial o factor de frecuencia que está relacionado con la probabilidad de que el choque entre partículas se produzca con energía suficiente y orientación adecuada.
- $R$ es la constante de los gases.
- $T$ es la temperatura absoluta.

b) El orden total de una reacción es igual a la suma de los órdenes parciales que se indican en la ecuación. En este caso, el orden parcial respecto a cada reactivo es 1, por tanto, el orden total es 2.

c) La ecuación de velocidad es $v = k[\mathrm{A}][\mathrm{B}]$

- Si se aumenta [A] o [B], el valor de la velocidad aumenta.
- De acuerdo con la expresión de Arrhenius, si se aumenta la temperatura, el valor de $k$ aumenta y con ello también aumenta el valor de la velocidad.
- Si se añade un catalizador, la energía de activación disminuye y el valor de la velocidad aumenta.

**2.6. Para la reacción química dada por la ecuación:**
**$\mathrm{N_2O_5(g) \rightarrow 2\ NO_2(g) + ½\ O_2(g)}$**
**se sabe que la constante de velocidad toma, a dos temperaturas diferentes, los valores indicados en la tabla adjunta:**

| $k$ / s$^{-1}$ | $T$ / K |
|---|---|
| $7{,}87\cdot10^{-7}$ | 273 |
| $4{,}88\cdot10^{-3}$ | 338 |

**a) Determine la energía de activación del proceso.**
**b) Justifique cuál es el orden total de la reacción.**
**c) Escriba la ecuación de velocidad de este proceso.**

***(Castilla y León 2018)***

a) De acuerdo con la ecuación de Arrhenius (1889), conociendo las constantes de velocidad de una reacción a dos temperaturas diferentes, se puede obtener su energía de activación:

$$\ln\frac{k_2}{k_1} = \frac{E_\mathrm{A}}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

El valor de la energía de activación es:

$$\ln\left(\frac{4{,}88\cdot10^{-3}\ \mathrm{s^{-1}}}{7{,}87\cdot10^{-7}\ \mathrm{s^{-1}}}\right) = \frac{E_\mathrm{A}}{8{,}31\cdot10^{-3}\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}\ K^{-1}}}\cdot\left(\frac{1}{273\ \mathrm{K}} - \frac{1}{338\ \mathrm{K}}\right) \quad \rightarrow \quad E_\mathrm{A} = 103\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}}$$

b-c) Si la constante de velocidad tiene unidades de s$^{-1}$ quiere decir que se trata de una reacción de orden 1, por tanto, la ley de velocidad es:

$$v = k\,[\mathrm{N_2O_5}]$$

Las unidades de la constante de velocidad para este caso son:

$$k = \frac{v}{[N_2O_5]} \rightarrow \frac{\text{mol L}^{-1}\ \text{s}^{-1}}{\text{mol L}^{-1}} = \text{s}^{-1}$$

**2.7. Con el fin de comprobar el efecto que ejercen las concentraciones de los reactivos A y B en la velocidad de una reacción del tipo A + B → Productos, se llevaron a cabo los experimentos que se indican a continuación:**

| Experimento | [A] mol $L^{-1}$ | [B] mol $L^{-1}$ | $v$ (mol $L^{-1}$ $s^{-1}$) |
|---|---|---|---|
| 1 | 0,0100 | 0,0100 | $2{,}18\cdot10^{-4}$ |
| 2 | 0,0200 | 0,0100 | $4{,}36\cdot10^{-4}$ |
| 3 | 0,0200 | 0,0400 | $17{,}4\cdot10^{-4}$ |

**A partir de los resultados obtenidos, determine:**
**a) El orden de reacción parcial respecto a cada uno de los reactivos A y B, el orden de reacción total y la ecuación de velocidad de la reacción química estudiada.**
**b) La constante de velocidad.**
**c) Indique los factores que influyen en el valor de la constante de velocidad de una reacción química.**

***(Sevilla 2020)***

La ecuación general de velocidad de la reacción es:

$$v = k\ [\text{A}]^a\ [\text{B}]^b$$

siendo $a$ y $b$ los órdenes parciales respecto a los reactivos A y B, respectivamente.

Relacionando las velocidades de los experimentos 1 y 2 se obtiene el orden parcial respecto de A:

$$\frac{v_2}{v_1} \rightarrow \frac{4{,}36\cdot10^{-4}\ \text{mol L}^{-1}\ \text{s}^{-1}}{2{,}18\cdot10^{-4}\ \text{mol L}^{-1}\ \text{s}^{-1}} = \frac{k\ (0{,}020\ \text{mol L}^{-1})^a \cdot (0{,}010\ \text{mol L}^{-1})^b}{k\ (0{,}010\ \text{mol L}^{-1})^a \cdot (0{,}010\ \text{mol L}^{-1})^b} \quad \rightarrow \quad 2^1 = 2^a \quad \rightarrow \quad a = 1$$

Relacionando las velocidades de las experiencias 2 y 3 se obtiene el orden parcial respecto de B:

$$\frac{v_3}{v_2} \rightarrow \frac{17{,}4\cdot10^{-4}\ \text{mol L}^{-1}\ \text{s}^{-1}}{4{,}36\cdot10^{-4}\ \text{mol L}^{-1}\ \text{s}^{-1}} = \frac{k\ (0{,}020\ \text{mol L}^{-1})^a \cdot (0{,}040\ \text{mol L}^{-1})^b}{k\ (0{,}020\ \text{mol L}^{-1})^a \cdot (0{,}010\ \text{mol L}^{-1})^b} \quad \rightarrow \quad 4^1 = 4^b \quad \rightarrow \quad b = 1$$

El orden total de la reacción es, $(1 + 1) = 2$.

La ecuación de velocidad de la reacción es:

$$v = k\ [\text{A}]\ [\text{B}]$$

A partir de los datos del experimento 1 se puede obtener el valor de la constante de velocidad:

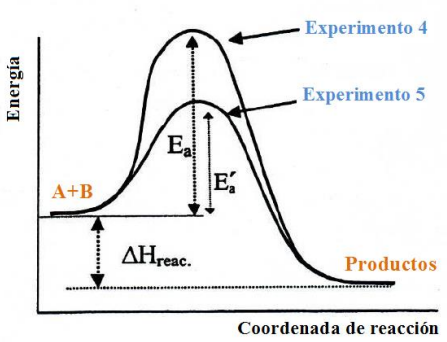
$$k = \frac{v_1}{[\text{A}]\ [\text{B}]} = \frac{2{,}18\cdot10^{-4}\ \text{mol L}^{-1}\ \text{s}^{-1}}{(0{,}010\ \text{mol L}^{-1}) \cdot (0{,}010\ \text{mol L}^{-1})} = 2{,}18\ \text{L mol}^{-1}\ \text{s}^{-1}$$

y procediendo de igual forma para el resto de los experimentos se obtiene el mismo valor.

c) De acuerdo con la expresión de Arrhenius (1889), $k = A\ \text{e}^{-E_\text{A}/RT}$

- $k$ es la constante de velocidad.
- $E_\text{A}$ es la energía de activación que indica la barrera de energía que deben superar los reactivos para convertirse en productos.
- $A$ es el factor preexponencial o factor de frecuencia que está relacionado con la probabilidad de que el choque entre partículas se produzca con energía suficiente y orientación adecuada.
- $R$ es la constante de los gases.
- $T$ es la temperatura absoluta, la única variable de la que depende la constante de velocidad.

**2.8. En la figura adjunta se muestran los diagramas de energía, para la reacción química, A + B → Productos, obtenidos en diferentes experimentos. Conteste breve y razonadamente a las siguientes cuestiones:**
**a) ¿Cuál puede ser la causa de la diferencia entre las curvas de energía de los experimentos 4 y 5?**
**b) ¿En cuál de estos dos experimentos la reacción ocurre a mayor velocidad?**
**c) ¿Cómo afectará un aumento de la temperatura a la constante de velocidad de la reacción estudiada?**
**d) ¿La reacción A+B → P es endotérmica o exotérmica?**




*(Sevilla 2020)*

a-b) La diferencia que existe entre los experimentos 4 y 5 es que, en el experimento 5 se ha añadido un catalizador que provoca que descienda la energía de activación de la reacción, $E_A'$, y, por tanto, aumente la velocidad de la misma.

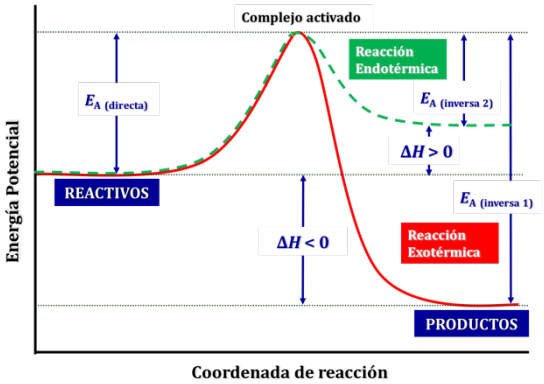
c) De acuerdo con la expresión de Arrhenius (1889):

$$k = A\ e^{-E_A/RT}$$

un aumento de la temperatura conlleva un aumento de la constante de velocidad, $k$, y, por tanto, un aumento de la velocidad de la reacción:

$$v = k\ [A]\ [B].$$

d) Como se observa en el diagrama de energía correspondiente al experimento 4, la entalpía de la reacción se obtiene a partir de la diferencia entre ambas energías de activación, directa e inversa:




$$\Delta H = E_{A\ (directa)} - E_{A\ (inversa)}$$

Aquí se cumple que la energía de activación de la reacción directa es menor que la energía de activación de la reacción inversa:

$$E_{A\ (directa)} < E_{A\ (inversa)}$$

por tanto, se obtiene que $\Delta H < 0$ y la reacción es exotérmica.

# III. EQUILIBRIO QUÍMICO

## 1. CONSTANTES DE EQUILIBRIO

**1.1. En un recipiente de 1,0 L, en el que previamente se ha hecho vacío, se introduce 0,013 mol de $PCl_5$ gaseoso y se calienta a 250 °C. A esa temperatura se produce la descomposición en $PCl_3$ y $Cl_2$ gaseosos y cuando se alcanza el equilibrio la presión en el interior del recipiente es de 1,0 atm. Calcule:**
**a) La presión parcial del $Cl_2$.**
**b) El valor de las constantes $K_c$ y $K_p$ a esa temperatura.**

***(Canarias 1995)***

a) El equilibrio a estudiar es:

$$PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$$

La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

| | $PCl_5$ | $PCl_3$ | $Cl_2$ |
|---|---|---|---|
| $n_{inicial}$ | 0,013 | — | — |
| $n_{transformado}$ | $x$ | — | — |
| $n_{formado}$ | — | $x$ | $x$ |
| $n_{equilibrio}$ | $0{,}013 - x$ | $x$ | $x$ |
| $n_{total}$ | $(0{,}013 - x) + x + x = (0{,}013 + x)$ | | |

La presión en el equilibrio permite calcular el valor del número de moles transformados. Considerando comportamiento ideal:

$$(0{,}013 + x)\ \text{mol} = \frac{1{,}0\ \text{atm} \cdot 1{,}0\ \text{L}}{(0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (250 + 273{,}15)\ \text{K}} \quad \rightarrow \quad x = 8{,}3{\cdot}10^{-3}\ \text{mol}$$

La estequiometría de la reacción permite escribir:

$$p_{Cl_2} = p_{PCl_3}$$

El valor de la presión del $Cl_2$ es:

$$p_{Cl_2} = p\ y_{Cl_2} = 1\ \text{atm} \cdot \frac{8{,}3{\cdot}10^{-3}\ \text{mol}}{(0{,}013 + 8{,}3{\cdot}10^{-3})\ \text{mol}} = 0{,}39\ \text{atm}$$

b) De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801), la presión del $PCl_5$ es:

$$p_{PCl_5} + p_{PCl_3} + p_{Cl_2} = 1{,}0\ \text{atm} \quad \rightarrow \quad p_{PCl_5} = 0{,}22\ \text{atm}$$

La expresión de la constante $K_p$ es:

$$K_p = \frac{(p_{PCl_3})\ (p_{Cl_2})}{(p_{PCl_5})}$$

El valor de la constante $K_p$ es:

$$K_p = \frac{0{,}39 \cdot 0{,}39}{0{,}22} = 0{,}69$$

La relación entre las constantes $K_c$ y $K_p$ viene dada por la expresión:

$$K_p = K_c\ (RT)^{\Delta\nu}$$

siendo, $\Delta\nu$ = Σ coef. esteq. productos gaseosos − Σ coef. esteq. reactivos gaseosos = 2 − 1 = 1

Se obtiene, $K_c = K_p\ (RT)^{-1}$

El valor de la constante $K_c$ es:

$$K_c = 0{,}69 \cdot [0{,}08206 \cdot (250 + 273{,}15)]^{-1} = 0{,}015$$

**1.2. Se quiere calcular la constante $K_c$ para el equilibrio:**

**$CH_3COOH(l) + CH_3CH_2OH(l) \rightleftharpoons CH_3COOCH_2CH_3(l) + H_2O(l)$**

**Para ello, se mezclan 6,0 mL de etanol absoluto con 4,0 mL de ácido acético glacial, añadiéndose a dicha mezcla 10 mL de ácido clorhídrico 3,00 M, que actúa como catalizador. Se deja que se alcance el equilibrio y se valoran (con NaOH y fenolftaleína como indicador) 5,0 mL de la disolución, gastándose 24,2 mL de hidróxido de sodio 0,90 M. Calcule el valor de la constante de equilibrio con los siguientes datos:**

**Densidades (g cm$^{-3}$): etanol = 0,79; ácido acético = 1,05.**

**Masa de 10 mL de HCl 3,00 M = 10,4 g.**

**Volumen total de la disolución en equilibrio = 19 cm$^3$. (Los volúmenes no son aditivos).**

**Puesto que el ácido clorhídrico actúa como catalizador, se recupera intacto en la mezcla en equilibrio. Así, al valorar con NaOH, se valora tanto el ácido acético como el ácido clorhídrico de la mezcla en equilibrio.**

***(Valencia 1998)***

Las concentraciones molares de las dos especies iniciales son:

$$[CH_3COOH] = \frac{4{,}0\ \text{mL}\ CH_3COOH}{19\ \text{mL mezcla}} \cdot \frac{1{,}05\ \text{g}\ CH_3COOH}{1\ \text{mL}\ CH_3COOH} \cdot \frac{1\ \text{mol}\ CH_3COOH}{60{,}0\ \text{g}\ CH_3COOH} \cdot \frac{10^3\ \text{mL mezcla}}{1\ \text{L mezcla}} = 3{,}7\ \text{M}$$

$$[CH_3CH_2OH] = \frac{6{,}0\ \text{mL}\ CH_3CH_2OH}{19\ \text{mL mezcla}} \cdot \frac{0{,}79\ \text{g}\ CH_3CH_2OH}{1\ \text{mL}\ CH_3CH_2OH} \cdot \frac{1\ \text{mol}\ CH_3CH_2OH}{46{,}0\ \text{g}\ CH_3CH_2OH} \cdot \frac{10^3\ \text{mL mezcla}}{1\ \text{L mezcla}} = 5{,}4\ \text{M}$$

La tabla de concentraciones correspondiente al equilibrio es:

| | $CH_3COOH$ | $CH_3CH_2OH$ | $CH_3COOCH_2CH_3$ | $H_2O$ |
|---|---|---|---|---|
| $c_{\text{inicial}}$ | 3,7 | 5,4 | — | — |
| $c_{\text{transformado}}$ | $x$ | $x$ | — | — |
| $c_{\text{formado}}$ | — | — | $x$ | $x$ |
| $c_{\text{equilibrio}}$ | $3{,}7 - x$ | $5{,}4 - x$ | $x$ | $x$ |

Las ecuaciones químicas correspondientes a las reacciones de neutralización de los dos ácidos con NaOH son, respectivamente:

$$CH_3COOH(l) + NaOH(aq) \rightarrow NaCH_3COO(aq) + H_2O(l)$$

$$HCl(aq) + NaOH(aq) \rightarrow NaCl(aq) + H_2O(l)$$

La mezcla en el equilibrio contendrá todo el HCl, que no se consume por actuar como catalizador, y el $CH_3COOH$ que ha quedado sin reaccionar.

La cantidad de HCl que se neutraliza es:

$$10\ \text{mL HCl 3,00 M} \cdot \frac{3{,}00\ \text{mmol HCl}}{1\ \text{mL HCl 3,00 M}} = 30\ \text{mmol HCl}$$

La cantidad total de NaOH empleada en la neutralización de todo el ácido presente en el equilibrio son:

$$19\ \text{mL mezcla} \cdot \frac{24{,}2\ \text{mL NaOH 0,90 M}}{5{,}0\ \text{mL mezcla}} \cdot \frac{0{,}90\ \text{mmol NaOH}}{1\ \text{mL NaOH 0,90 M}} = 83\ \text{mmol NaOH}$$

La cantidad de NaOH que se neutraliza con HCl es:

$$30\ \text{mmol HCl} \cdot \frac{1\ \text{mmol NaOH}}{1\ \text{mmol HCl}} = 30\ \text{mmol NaOH}$$

Relacionando la cantidad de NaOH restante con el $CH_3COOH$ que se neutraliza se obtiene la cantidad de este que ha quedado sin reaccionar al alcanzarse el equilibrio:

$$(83 - 30)\ \text{mmol NaOH} \cdot \frac{1\ \text{mmol}\ CH_3COOH}{1\ \text{mmol NaOH}} = 53\ \text{mmol}\ CH_3COOH$$

La concentración de $CH_3COOH$ en el equilibrio es:

$$[CH_3COOH] = \frac{53 \text{ mmol } CH_3COOH}{19 \text{ mL mezcla}} = 2{,}8 \text{ M}$$

Este valor permite calcular la concentración molar correspondiente a la cantidad transformada, $x$:

$$(3{,}7 - x) \text{ M} = 2{,}8 \text{ M} \quad \rightarrow \quad x = 0{,}90 \text{ M}$$

La expresión de la constante $K_c$ es:

$$K_c = \frac{[CH_3COOCH_2CH_3]\,[H_2O]}{[CH_3COOH]\,[CH_3CH_2OH]}$$

El valor de la constante $K_c$ es:

$$K_c = \frac{x^2}{2{,}8 \cdot (5{,}4 - x)} = \frac{(0{,}90)^2}{2{,}8 \cdot (5{,}4 - 0{,}90)} = 0{,}064$$

**1.3. En un recipiente a 227 °C, en el que se ha hecho previamente el vacío, se introduce cloruro de nitrosilo, NOCl, y se deja que se alcance el equilibrio. La presión total en el equilibrio es 1,50 atm. Si la cantidad de $Cl_2$ en la mezcla es el 10,8 % en volumen, calcule la constante de equilibrio para el proceso: $2\,NOCl(g) \rightleftharpoons Cl_2(g) + 2\,NO(g)$**

***(Valencia 1998)***

De acuerdo con la ley de Avogadro (1811), para una mezcla gaseosa la composición volumétrica coincide con la composición molar. Si la mezcla en equilibrio contiene un 10,8 % en volumen (moles) de $Cl_2$, de acuerdo con la estequiometría de la reacción la cantidad de NO presente en el equilibrio es el doble, es decir, 21,6 % en moles. El resto de la mezcla gaseosa en equilibrio, 67,6 %, corresponde al NOCl.

A partir de la composición molar se obtienen las correspondientes fracciones molares que permiten calcular las respectivas presiones parciales:

$$10{,}8\ \%\ Cl_2 \quad \rightarrow \quad y_{Cl_2} = 0{,}108$$

$$21{,}6\ \%\ NO \quad \rightarrow \quad y_{NO} = 0{,}216$$

$$67{,}6\ \%\ NOCl \quad \rightarrow \quad y_{NOCl} = 0{,}676$$

De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801):

$$p_{Cl_2} = p\, y_{Cl_2} = 1{,}50 \text{ atm} \cdot 0{,}108 = 0{,}162 \text{ atm}$$

$$p_{NO} = p\, y_{NO} = 1{,}50 \text{ atm} \cdot 0{,}216 = 0{,}324 \text{ atm}$$

$$p_{NOCl} = p\, y_{NOCl} = 1{,}50 \text{ atm} \cdot 0{,}676 = 1{,}01 \text{ atm}$$

La expresión de la constante $K_p$ es:

$$K_p = \frac{(p_{Cl_2})\,(p_{NO})^2}{(p_{NOCl})^2}$$

El valor de la constante $K_p$ es:

$$K_p = \frac{0{,}162 \cdot (0{,}324)^2}{(1{,}01)^2} = 1{,}67 \cdot 10^{-2}$$

**1.4. Al calentar el NOBr, se disocia según la ecuación:**

**$NOBr\,(g) \rightleftharpoons NO(g) + ½\,Br_2(g)$**

**Cuando se introducen 1,79 g de NOBr en un recipiente de 1,00 L y se calienta a 100 °C, la presión en el equilibrio es de 0,657 atm. Calcule:**

**a) Presiones parciales de los tres gases en el equilibrio.**

**b) Grado de disociación del NOBr.**

**c) Constante $K_p$ a esa temperatura.**

***(Canarias 1998)***

a-b) La tabla de moles correspondiente al equilibrio en función del número de moles iniciales y del grado de disociación es:

| | NOBr | NO | $Br_2$ |
|---|---|---|---|
| $n_{inicial}$ | $n$ | — | — |
| $n_{transformado}$ | $n\alpha$ | — | — |
| $n_{formado}$ | — | $n\alpha$ | $½\,n\alpha$ |
| $n_{equilibrio}$ | $n - n\alpha$ | $n\alpha$ | $½\,n\alpha$ |
| $n_{total}$ | $(n - n\alpha) + n\alpha + ½\,n\alpha = n(1 + ½\alpha)$ | | |

El número de moles iniciales NOBr es:

$$n = 1{,}79\ \text{g NOBr} \cdot \frac{1\ \text{mol NOBr}}{208{,}5\ \text{g NOBr}} = 0{,}0163\ \text{mol NOBr}$$

Considerando comportamiento ideal, la presión en el equilibrio permite calcular el valor del grado de disociación:

$$0{,}0163\,(1 + ½\alpha)\ \text{mol} = \frac{0{,}657\ \text{atm} \cdot 1{,}00\ \text{L}}{(0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (100 + 273{,}15)\text{K}} \rightarrow \alpha = 0{,}636 \rightarrow 63{,}6\ \%$$

De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801):

$$p_i = p\ y_i$$

Los valores de las presiones parciales en el equilibrio son:

$$p_{NOBr} = p\frac{n(1-\alpha)}{n(1 + ½\alpha)} = 0{,}657\ \text{atm} \cdot \frac{(1 - 0{,}636)}{(1 + ½ \cdot 0{,}636)} = 0{,}181\ \text{atm}$$

$$p_{NO} = p\frac{n\alpha}{n(1 + ½\alpha)} = 0{,}657\ \text{atm} \cdot \frac{0{,}636}{(1 + ½ \cdot 0{,}636)} = 0{,}317\ \text{atm}$$

$$p_{Br_2} = p\frac{½n\alpha}{n(1 + ½\alpha)} = 0{,}657\ \text{atm} \cdot \frac{½ \cdot 0{,}636}{(1 + ½ \cdot 0{,}636)} = 0{,}159\ \text{atm}$$

c) La expresión de la constante $K_p$ es:

$$K_p = \frac{(p_{NO})\,(p_{Br_2})^{½}}{(p_{NOBr})}$$

El valor de la constante $K_p$ es:

$$K_p = \frac{0{,}317 \cdot (0{,}159)^{½}}{0{,}181} = 0{,}699$$

**1.5. En un recipiente de 10 L se introducen 2,0 mol de $SO_2$ y 1,0 mol de $O_2$. Se calienta el sistema hasta 1.000 K, alcanzándose el equilibrio:**

$$2\ SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\ SO_3(g)$$

**Por análisis volumétrico de la mezcla se determinó que el 63 % era $SO_3$. Calcule:**

**a) La composición de la mezcla gaseosa a 1.000 K.**

**b) La presión parcial de cada gas en la mezcla en equilibrio.**

**c) Los valores de $K_p$ y $K_c$ a dicha temperatura.**

*(Murcia 1999) (Cantabria 2014) (Málaga 2018)*

a) La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

| | $SO_2$ | $O_2$ | $SO_3$ |
|---|---|---|---|
| $n_{inicial}$ | 2,0 | 1,0 | — |
| $n_{transformado}$ | $2x$ | $x$ | — |
| $n_{formado}$ | — | — | $2x$ |
| $n_{equilibrio}$ | $2 - 2x$ | $1 - x$ | $2x$ |
| $n_{total}$ | $(2 - 2x) + (1 - x) + 2x = (3 - x)$ | | |

Sabiendo que en el equilibrio el 63 % de la mezcla es $SO_3$ se puede determinar el valor de $x$:

$$\frac{2x}{3-x} = \frac{63\ \text{mol}\ SO_3\ \text{(formado)}}{100\ \text{mol}\ SO_3\ \text{(total)}} \quad \rightarrow \quad x = 0{,}72\ \text{mol}$$

La composición de la mezcla en el equilibrio es:

$$n_{SO_3} = 2 \cdot (0{,}72\ \text{mol}) = 1{,}4\ \text{mol}\ SO_3$$

$$n_{SO_2} = (1 - 2 \cdot 0{,}72\ \text{mol}) = 0{,}56\ \text{mol}\ SO_2$$

$$n_{O_2} = (1 - 0{,}72\ \text{mol}) = 0{,}28\ \text{mol}\ O_2$$

b) Considerando comportamiento ideal, las presiones parciales son:

$$p_{SO_3} = \frac{1{,}4\ \text{mol} \cdot (0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot 1.000\ \text{K}}{10\ \text{L}} = 11{,}5\ \text{atm}$$

$$p_{SO_2} = \frac{0{,}56\ \text{mol} \cdot (0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot 1.000\ \text{K}}{10\ \text{L}} = 4{,}6\ \text{atm}$$

$$p_{O_2} = \frac{0{,}28\ \text{mol} \cdot (0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot 1.000\ \text{K}}{10\ \text{L}} = 2{,}3\ \text{atm}$$

c) La expresión de la constante $K_p$ es:

$$K_p = \frac{(p_{SO_3})^2}{(p_{SO_2})^2\ (p_{O_2})}$$

El valor de la constante $K_p$ es:

$$K_p = \frac{(11{,}5)^2}{(4{,}6)^2 \cdot 2{,}3} = 2{,}7$$

La expresión de la constante $K_c$ es:

$$K_c = \frac{[SO_3]^2}{[SO_2]^2\ [O_2]}$$

El valor de la constante $K_c$ es:

$$K_c = \frac{\left(\frac{1{,}4}{10}\right)^2}{\left(\frac{0{,}56}{10}\right)^2 \cdot \left(\frac{0{,}28}{10}\right)} = 2{,}2 \cdot 10^2$$

**1.6. A temperaturas elevadas el pentafluoruro de bromo, $BrF_5$, se descompone rápidamente de acuerdo a la ecuación química:**

$$2\ BrF_5(g) \rightleftharpoons Br_2(g) + 5\ F_2(g)$$

**En un recipiente de 10,0 L, herméticamente cerrado, se inyectaron 0,100 mol del pentafluoruro y se dejó que el sistema alcanzase el equilibrio calentándolo hasta 1.500 K. Si en el equilibrio la presión de los gases encerrados en el recipiente era de 2,12 atm, calcule:**

**a) El número total de moles gaseosos existentes en el equilibrio.**

**b) El número de moles de cada gas.**

**c) Las presiones parciales correspondientes a cada gas.**

**d) Los valores de $K_c$ y $K_p$ a la citada temperatura.**

*(Murcia 2000) (Cantabria 2015)*

a) La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

| | $BrF_5$ | $Br_2$ | $F_2$ |
|---|---|---|---|
| $n_{inicial}$ | 0,100 | — | — |
| $n_{transformado}$ | $2x$ | — | — |
| $n_{formado}$ | — | $x$ | $5x$ |
| $n_{equilibrio}$ | $0{,}100 - 2x$ | $x$ | $5x$ |
| $n_{total}$ | $(0{,}100 - 2x) + x + 5x = (0{,}100 + 4x)$ | | |

La presión en el equilibrio permite calcular el valor del número de moles transformados. Considerando comportamiento ideal:

$$(0{,}100 + 4x) = \frac{2{,}12\ \text{atm} \cdot 10{,}0\ \text{L}}{(0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot 1.500\ \text{K}} \quad \rightarrow \quad x = 0{,}0181\ \text{mol}$$

El número de moles en el equilibrio es:

$$n_{total} = (0{,}100 + 4 \cdot 0{,}0181)\ \text{mol} = 0{,}172\ \text{mol}$$

b) La composición de la mezcla en el equilibrio es:

$$n_{BrF_5} = (0{,}100 - 2 \cdot 0{,}018)\ \text{mol} = 0{,}0638\ \text{mol}\ BrF_5$$

$$n_{Br_2} = 0{,}0181\ \text{mol}\ Br_2$$

$$n_{F_2} = (5 \cdot 0{,}0181)\ \text{mol} = 0{,}0905\ \text{mol}\ F_2$$

c) Considerando comportamiento ideal, las presiones parciales son:

$$p_{BrF_5} = \frac{0{,}0638\ \text{mol} \cdot (0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot 1.500\ \text{K}}{10{,}0\ \text{L}} = 0{,}785\ \text{atm}$$

$$p_{Br_2} = \frac{0{,}0181\ \text{mol} \cdot (0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot 1.500\ \text{K}}{10{,}0\ \text{L}} = 0{,}223\ \text{atm}$$

$$p_{F_2} = \frac{0{,}0905\ \text{mol} \cdot (0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot 1.500\ \text{K}}{10{,}0\ \text{L}} = 1{,}11\ \text{atm}$$

d) La expresión de la constante $K_p$ es:

$$K_p = \frac{(p_{F_2})^5\ (p_{Br_2})}{(p_{BrF_5})^2}$$

El valor de la constante $K_p$ es:

$$K_p = \frac{(1{,}11)^5 \cdot 0{,}223}{(0{,}785)^2} = 0{,}610$$

La expresión de la constante $K_c$ es:

$$K_c = \frac{[F_2]^5\ [Br_2]}{[BrF_5]^2}$$

El valor de la constante $K_c$ es:

$$K_c = \frac{\left(\frac{0{,}0905}{10}\right)^5 \cdot \left(\frac{0{,}0181}{10}\right)}{\left(\frac{0{,}0638}{10}\right)^2} = 2{,}70 \cdot 10^{-9}$$

**1.7. La formación de tetraóxido de dinitrógeno gas se explica mediante la formulación de dos equilibrios consecutivos:**
**a) Monóxido de nitrógeno gas más oxígeno molecular gas para dar dióxido de nitrógeno gas, cuya constante de equilibrio es $K_{p1} = 5{,}0 \cdot 10^{-13}$ a una temperatura de 700 K.**
**b) Dióxido de nitrógeno gas para dar tetraóxido de dinitrógeno gas, cuya constante de equilibrio es $K_{p2} = 1{,}82 \cdot 10^{-5}$ a una temperatura de 700 K.**
**¿Qué relación guardan las constantes de equilibrio de las reacciones anteriores con la constante de equilibrio que las engloba?**

***(Galicia 2000)***

El primer equilibrio es:

$$2\ NO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\ NO_2(g)$$

La expresión de la constante de equilibrio en función de las presiones es:

$$K_{p_1} = \frac{(p_{NO_2})^2}{(p_{NO})^2\ (p_{O_2})} = 5{,}0 \cdot 10^{-13}$$

El segundo equilibrio es:

$$2\ NO_2(g) \rightleftharpoons N_2O_4(g)$$

La expresión de la constante de equilibrio en función de las presiones es:

$$K_{p_2} = \frac{(p_{N_2O_4})}{(p_{NO_2})^2} = 1{,}82 \cdot 10^{-5}$$

Como se observa, el término $p_{NO_2}$ es el único que es común en ambas constantes, por tanto, despejándolo en $K_{p_1}$ y $K_{p_2}$ e igualando se obtiene:

$$\left.\begin{array}{r} (p_{NO_2})^2 = K_{p_1}(p_{NO})^2\ (p_{O_2}) \\ (p_{NO_2})^2 = \dfrac{(p_{N_2O_4})}{K_{p_2}} \end{array}\right\} \quad \rightarrow \quad K_{p_1} \cdot K_{p_2} = \frac{(p_{N_2O_4})}{(p_{NO})^2\ (p_{O_2})} = K_p$$

Esta constante de equilibrio corresponde a la reacción global:

$$2\ NO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons N_2O_4(g)$$

El valor de la constante $K_p$ es:

$$K_p = (5{,}0 \cdot 10^{-13}) \cdot (1{,}82 \cdot 10^{-5}) = 9{,}1 \cdot 10^{-18}$$

**1.8. Las constantes de equilibrio, a 1.273 K, de las siguientes reacciones:**

**a) $C(s) + CO_2(g) \rightleftharpoons 2\ CO(g)$**

**b) $CO_2(g) + H_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2O(g)$**

**son, respectivamente, 121,5 y 1,59.**

**A partir de estos datos calcule, a 1.273 K, la constante de equilibrio de la reacción:**

**$C(s) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2(g)$**

***(Valencia 2001)***

---

La expresión de la constante $K_p$ de la reacción problema es:

$$K_p = \frac{(p_{CO})\,(p_{H_2})}{(p_{H_2O})}$$

La expresión de la constante $K_p$ para cada uno de las reacciones propuestas es:

$$K_{p_a} = \frac{(p_{CO})^2}{(p_{CO_2})} = 121{,}5 \qquad K_{p_b} = \frac{(p_{H_2O})\,(p_{CO})}{(p_{CO_2})\,(p_{H_2})} = 1{,}59$$

Como se observa, el término $p_{CO_2}$ no aparece en la expresión de la $K_p$ a calcular, por tanto, despejando dicho valor en $K_{p_a}$ y $K_{p_b}$ e igualando se obtiene:

$$\left.\begin{array}{r} p_{CO_2} = \dfrac{(p_{CO})^2}{K_{p_a}} \\ p_{CO_2} = \dfrac{1}{K_{p_b}} \cdot \dfrac{(p_{H_2O})\,(p_{CO})}{(p_{H_2})} \end{array}\right\} \quad \rightarrow \quad \frac{K_{p_a}}{K_{p_b}} = \frac{(p_{H_2})\,(p_{CO})}{(p_{H_2O})} = K_p$$

El valor de la constante $K_p$ es:

$$K_p = \frac{121{,}5}{1{,}59} = 76{,}4$$

**1.9. Calcule $K_p$ a 1.100 K para la siguiente reacción:**

**$C(s) + CO_2(g) + 2\ Cl_2(g) \rightleftharpoons 2\ COCl_2(g)$**

**sabiendo que a esa temperatura:**

**$C(s) + CO_2(g) \rightleftharpoons 2\ CO(g)$ $\qquad K_{p_1} = 1{,}3 \cdot 10^{14}$**

**$COCl_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + Cl_2(g)$ $\qquad K_{p_2} = 1{,}7 \cdot 10^{2}$**

***(Valencia 2002)***

---

La expresión de la constante $K_p$ de la reacción problema es:

$$K_p = \frac{(p_{COCl_2})^2}{(p_{CO_2})\,(p_{Cl_2})^2}$$

La expresión de la constante $K_p$ de cada una de las reacciones dadas es:

$$K_{p_1} = \frac{(p_{CO})^2}{(p_{CO_2})} = 1{,}3 \cdot 10^{14} \qquad K_{p_2} = \frac{(p_{CO})\,(p_{Cl_2})}{(p_{COCl_2})} = 1{,}7 \cdot 10^{2}$$

Como se observa, el valor de $p_{CO}$ no aparece en la expresión de la $K_p$ a calcular, por lo tanto, despejando dicho valor en $K_{p_1}$ y $K_{p_2}$ se obtiene:

$$\left.\begin{array}{r} (p_{CO})^2 = K_{p_1}\,(p_{CO_2}) \\ (p_{CO})^2 = (K_{p_2})^2\,\dfrac{(p_{COCl_2})^2}{(p_{Cl_2})^2} \end{array}\right\} \quad \rightarrow \quad \frac{K_{p_1}}{(K_{p_2})^2} = \frac{(p_{COCl_2})^2}{(p_{CO_2})\,(p_{Cl_2})^2} = K_p$$

Sustituyendo los valores de las constantes $K_{p_1}$ y $K_{p_2}$ se obtiene el valor de la constante $K_p$:

$$K_p = \frac{1{,}3\cdot10^{14}}{(1{,}7\cdot10^{2})^2} = 4{,}5\cdot10^{9}$$

**1.10. El tetraóxido de dinitrógeno es un poderoso oxidante, altamente tóxico y corrosivo. Recibió mucha atención como comburente de cohetes debido a que reacciona de forma hipergólica (que reacciona espontáneamente al entrar en contacto) con la hidracina y derivados, y se puede almacenar con facilidad. En este ámbito se le suele conocer con la sigla inglesa NTO. También es un poderoso reactivo en síntesis química. A 27 °C y 1,0 atm, el $N_2O_4$ está parcialmente disociado en $NO_2$. Si en estas condiciones la densidad de la mezcla gaseosa es 3,12 g $L^{-1}$. Calcule:**
**a) El valor del grado de disociación del $N_2O_4$.**
**b) La presión parcial de cada gas en el equilibrio.**
**c) Los valores de las constantes $K_p$ y $K_c$.**

***(Galicia 2003) (Castilla y León 2014) (Jaén 2019)***

El equilibrio a estudiar es:

$$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2\ NO_2(g)$$

La tabla de moles correspondiente al equilibrio en función del número de moles iniciales y del grado de disociación es:

| | $N_2O_4$ | $NO_2$ |
|---|---|---|
| $n_{inicial}$ | $n$ | — |
| $n_{transformado}$ | $n\alpha$ | — |
| $n_{formado}$ | — | $2n\alpha$ |
| $n_{equilibrio}$ | $n-n\alpha$ | $2n\alpha$ |
| $n_{total}$ | $(n-n\alpha)+2n\alpha = n(1+\alpha)$ | |

a) Considerando comportamiento ideal de la mezcla se puede modificar la ecuación de estado para obtener el valor del grado de disociación en función de la densidad y presión de la mezcla a cierta temperatura:

$$pV = n_{total}\,RT \quad \rightarrow \quad pV = n(1+\alpha)RT \quad \rightarrow \quad pV = \frac{m}{M}(1+\alpha)RT$$

$$pM = \frac{m}{V}(1+\alpha)RT \quad \rightarrow \quad pV = \rho(1+\alpha)RT$$

El valor del grado de disociación del $N_2O_4$ es:

$$(1+\alpha) = \frac{(1{,}0\ \text{atm})\cdot(92{,}0\ \text{g mol}^{-1})}{(3{,}12\ \text{g L}^{-1})\cdot(0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1})\cdot(27+273{,}15)\ \text{K}} \quad \rightarrow \quad \alpha = 0{,}20$$

De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801):

$$p_i = p\ y_i$$

Las presiones parciales en el equilibrio son:

$$p_{N_2O_4} = p\frac{n(1-\alpha)}{n(1+\alpha)} = 1{,}0\ \text{atm}\cdot\frac{(1-0{,}20)}{(1+0{,}20)} = 0{,}67\ \text{atm}$$

$$p_{NO_2} = p\frac{2n\alpha}{n(1+\alpha)} = 1{,}0\ \text{atm}\cdot\frac{(2\cdot0{,}20)}{(1+0{,}20)} = 0{,}33\ \text{atm}$$

La expresión de la constante $K_p$ es:

$$K_p = \frac{(p_{NO_2})^2}{(p_{N_2O_4})}$$

El valor de la constante $K_p$ es:

$$K_p = \frac{(0{,}33)^2}{0{,}67} = 0{,}16$$

La relación entre las constantes $K_c$ y $K_p$ viene dada por la expresión:

$$K_p = K_c\,(RT)^{\Delta\nu}$$

siendo, Δν = Σ coef. esteq. productos gaseosos – Σ coef. esteq. reactivos gaseosos = 2 – 1 = 1

Se obtiene, $K_c = K_p\,(RT)^{-1}$

El valor de la constante $K_c$ es:

$$K_c = 0{,}16 \cdot [0{,}08206 \cdot (27 + 273{,}15)]^{-1} = 6{,}5\cdot10^{-3}$$

(En el problema propuesto en Castilla y León se cambia la temperatura a 25 °C y en Jaén también la densidad).

**1.11. Se introduce 1,0 mol de cloruro de nitrosilo, NOCl, en un recipiente de 10 L a 500 K estableciéndose el siguiente equilibrio:**

**$NOCl(g) \rightleftharpoons NO(g) + ½\ Cl_2(g)$**

**Si la presión en el equilibrio es de 5,0 atm. Calcule:**

**a) El grado de disociación del NOCl.**

**b) El número de moles de cada especie en el equilibrio.**

**c) Los constantes $K_c$ y $K_p$ a esa temperatura.**

***(Canarias 2003)***

a) La tabla de moles correspondiente al equilibrio en función del número de moles iniciales y del grado de disociación es:

| | NOCl | NO | $Cl_2$ |
|---|---|---|---|
| $n_{inicial}$ | $n$ | — | — |
| $n_{transformado}$ | $n\alpha$ | — | — |
| $n_{formado}$ | — | $n\alpha$ | $½n\alpha$ |
| $n_{equilibrio}$ | $n - n\alpha$ | $n\alpha$ | $½n\alpha$ |
| $n_{total}$ | $(n - n\alpha) + n\alpha + ½n\alpha = n(1 + ½\alpha)$ | | |

Considerando comportamiento ideal, la presión en el equilibrio permite calcular el grado de disociación:

$$1{,}0 \cdot (1 + ½\alpha)\ \text{mol} = \frac{5{,}0\ \text{atm} \cdot 10\ \text{L}}{(0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot 500\ \text{K}} \quad \rightarrow \quad \alpha = 0{,}44 \rightarrow 44\ \%$$

b) El número de moles de cada especie en el equilibrio es:

$$n_{NOCl} = (1{,}0 - 1 \cdot 0{,}44)\ \text{mol} = 0{,}56\ \text{mol NOCl}$$

$$n_{NO} = (1{,}0 \cdot 0{,}44)\ \text{mol} = 0{,}44\ \text{mol NO}$$

$$n_{Cl_2} = (1{,}0 - ½ \cdot 0{,}44)\ \text{mol} = 0{,}22\ \text{mol } Cl_2$$

c) La expresión de la constante $K_c$ es:

$$K_c = \frac{[NO]\,[Cl_2]^{½}}{[NOCl]} = \frac{(n_{NO})\,(n_{Cl_2})^{½}}{(n_{NOCl})\,(V)^{½}}$$

El valor de la constante $K_c$ es:

$$K_c = \frac{0{,}44 \cdot (0{,}22)^{½}}{0{,}56 \cdot (10)^{½}} = 0{,}12$$

La relación entre las constantes $K_c$ y $K_p$ viene dada por la expresión:

$$K_p = K_c\,(RT)^{\Delta\nu}$$

siendo, Δν = Σ coef. esteq. productos gaseosos – Σ coef. esteq. reactivos gaseosos = 1,5 – 1 = 0,5

Se obtiene, $K_p = K_c\,(RT)^{½}$

El valor de la constante $K_p$ es:

$$K_p = 0{,}12 \cdot (0{,}08206 \cdot 500)^{½} = 0{,}77$$

**1.12. El $COCl_2$ gaseoso se disocia a 1.000 K según el equilibrio:**
**$COCl_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + Cl_2(g)$**
**Calcule el valor de $K_p$ cuando la presión del sistema en equilibrio es 1,0 atm y el grado de disociación del 49 %.**

***(Canarias 2004) (O.Q.L. Galicia 2014)***

La tabla de moles correspondiente al equilibrio en función del número de moles iniciales y del grado de disociación es:

| | $COCl_2$ | CO | $Cl_2$ |
|---|---|---|---|
| $n_{inicial}$ | $n$ | — | — |
| $n_{transformado}$ | $n\alpha$ | — | — |
| $n_{formado}$ | — | $n\alpha$ | $n\alpha$ |
| $n_{equilibrio}$ | $n - n\alpha$ | $n\alpha$ | $n\alpha$ |
| $n_{total}$ | $(n - n\alpha) + n\alpha + n\alpha = n(1 + \alpha)$ | | |

La expresión de la constante $K_p$ es:

$$K_p = \frac{(p_{CO})\,(p_{Cl_2})}{(p_{COCl_2})}$$

De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801), la expresión anterior queda como:

$$K_p = \frac{(p\,y_{CO})\,(p\,y_{Cl_2})}{(p\,y_{COCl_2})} = p\,\frac{\frac{n\alpha}{n(1+\alpha)} \cdot \frac{n\alpha}{n(1+\alpha)}}{\frac{n(1-\alpha)}{n(1+\alpha)}} = p\,\frac{\alpha^2}{1-\alpha^2}$$

El valor de la constante $K_p$ es:

$$K_p = 1{,}0 \cdot \frac{(0{,}49)^2}{1 - (0{,}49)^2} = 0{,}32$$

(En Galicia 2014 se propone como cuestión multirrespuesta).

**1.13. Cuando en un matraz de 1,00 L se introducen 0,0700 mol de $N_2O_4$ y se calienta a 35 °C tiene lugar la siguiente reacción:**
**$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2\ NO_2(g)$**
**Cuando se alcanza el equilibrio, la presión total de la mezcla es de 2,17 atm. Calcule:**
**a) El grado de disociación.**
**b) La presión parcial del $NO_2$ en el equilibrio.**
**c) El valor de la constante $K_c$.**

***(Canarias 2005)***

a) La tabla de moles correspondiente al equilibrio en función del número de moles iniciales y del grado de disociación es:

| | $N_2O_4$ | $NO_2$ |
|---|---|---|
| $n_{inicial}$ | $n$ | — |
| $n_{transformado}$ | $n\alpha$ | — |
| $n_{formado}$ | — | $2n\alpha$ |
| $n_{equilibrio}$ | $n - n\alpha$ | $2n\alpha$ |
| $n_{total}$ | $(n - n\alpha) + 2n\alpha = n(1 + \alpha)$ | |

Considerando comportamiento ideal, a partir de la presión de la mezcla en equilibrio se puede obtener el grado de disociación del $N_2O_4$:

$$0{,}0700 \cdot (1+\alpha)\ \text{mol} = \frac{2{,}17\ \text{atm} \cdot 1{,}00\ \text{L}}{(0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (35+273{,}15)\ \text{K}} \quad \rightarrow \quad \alpha = 0{,}227 \rightarrow 22{,}7\ \%$$

b) Considerando comportamiento ideal, la presión parcial del $NO_2$ en el equilibrio es:

$$p_{NO_2} = \frac{(2 \cdot 0{,}0700 \cdot 0{,}227)\ \text{mol} \cdot (0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (35+273{,}15)\ \text{K}}{1{,}00\ \text{L}} = 0{,}803\ \text{atm}$$

c) La expresión de la constante de equilibrio $K_c$ es:

$$K_c = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]} = \frac{\frac{(2n\alpha)^2}{V^2}}{\frac{n(1-\alpha)}{V}} = \frac{4n\alpha^2}{V(1-\alpha)}$$

Teniendo en cuenta que $V = 1{,}00$ L, el valor de la constante de equilibrio $K_c$ es:

$$K_c = \frac{4 \cdot 0{,}0700 \cdot (0{,}227)^2}{1-0{,}227} = 1{,}87 \cdot 10^{-2}$$

**1.14. Los ésteres se utilizan en la elaboración de aditivos alimentarios debido a su característico olor a frutas. El butanoato de etilo proporciona el sabor a piña tropical y se obtiene mediante la siguiente reacción:**

$$CH_3CH_2CH_2COOH + CH_3CH_2OH \rightleftharpoons CH_3CH_2CH_2COOCH_2CH_3 + H_2O$$

**En un recipiente se introducen 1,0 mol de ácido butanoico y 1,0 mol de etanol a 293 K. Una vez que se ha alcanzado el equilibrio la mezcla resultante contiene 0,67 mol de éster y 0,67 mol de agua. Calcule:**

**a) Los moles de etanol y ácido butanoico que han quedado sin reaccionar en el equilibrio.**

**b) El valor de la constante $K_c$.**

***(Canarias 2005)***

a) La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

| | $CH_3CH_2CH_2COOH$ | $CH_3CH_2OH$ | $CH_3CH_2CH_2COOCH_2CH_3$ | $H_2O$ |
|---|---|---|---|---|
| $n_{\text{inicial}}$ | 1,0 | 1,0 | — | — |
| $n_{\text{transformado}}$ | $x$ | $x$ | — | — |
| $n_{\text{formado}}$ | — | — | $x$ | $x$ |
| $n_{\text{equilibrio}}$ | $1{,}0 - x$ | $1{,}0 - x$ | $x$ | $x$ |

La cantidad de sustancia formada, $x = 0{,}67$ mol, permite calcular las cantidades en el equilibrio:

$$(1 - 0{,}67)\ \text{mol} = 0{,}33\ \text{mol}\ CH_3CH_2CH_2COOH = 0{,}33\ \text{mol}\ H_2O$$

b) La expresión de la constante $K_c$ es:

$$K_c = \frac{[CH_3CH_2CH_2COOCH_2CH_3]\,[H_2O]}{[CH_3CH_2CH_2COOH]\,[CH_3CH_2OH]}$$

Teniendo en cuenta que el volumen no afecta, el valor de la constante $K_c$ es:

$$K_c = \frac{0{,}67 \cdot 0{,}67}{0{,}33 \cdot 0{,}33} = 4{,}1$$

**1.15. El fosgeno, $COCl_2$, se descompone a elevada temperatura dando monóxido de carbono, CO, y cloro, $Cl_2$. En una experiencia se inyecta 0,631 g de fosgeno en un recipiente cerrado de 432 $cm^3$ de capacidad a 1.000 K. Se alcanza el siguiente equilibrio:**

$$COCl_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + Cl_2(g)$$

**Cuando se ha establecido el equilibrio se observa que la presión total del recipiente es igual a 2,175 atm. Calcule:**

**a) Las constantes de equilibrio $K_c$ y $K_p$.**

**b) La presión parcial de cada gas.**

***(Cádiz 2005)***

a) El número de moles iniciales de $COCl_2$ es:

$$n = 0{,}631\ \text{g}\ COCl_2 \cdot \frac{1\ \text{mol}\ COCl_2}{99{,}0\ \text{g}\ COCl_2} = 6{,}37{\cdot}10^{-3}\ \text{mol}\ COCl_2$$

La tabla de moles en el equilibrio es:

| | $COCl_2$ | CO | $Cl_2$ |
|---|---|---|---|
| $n_{\text{inicial}}$ | $n$ | — | — |
| $n_{\text{transformado}}$ | $x$ | — | — |
| $n_{\text{formado}}$ | — | $x$ | $x$ |
| $n_{\text{equilibrio}}$ | $n - x$ | $x$ | $x$ |
| $n_{\text{total}}$ | $(n-x) + x + x = (n+x)$ | | |

Considerando comportamiento ideal, a partir de la presión de la mezcla se puede obtener el número de moles transformados:

$$(6{,}37{\cdot}10^{-3} + x) = \frac{2{,}175\ \text{atm} \cdot 432\ \text{cm}^3}{(0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot 1.000\ \text{K}} \cdot \frac{1\ \text{L}}{10^3\ \text{cm}^3} \quad \rightarrow \quad x = 5{,}09{\cdot}10^{-3}\ \text{mol}$$

La expresión de la constante $K_c$ es:

$$K_c = \frac{[Cl_2]\,[CO]}{[COCl_2]} = \frac{\left(\frac{x}{V}\right)\left(\frac{x}{V}\right)}{\frac{(n-x)}{V}} = \frac{x^2}{(n-x)\,V}$$

El valor de la constante $K_c$ es:

$$K_c = \frac{(5{,}09{\cdot}10^{-3})^2}{(6{,}37{\cdot}10^{-3} - 5{,}09{\cdot}10^{-3}) \cdot 0{,}432} = 4{,}68{\cdot}10^{-2}$$

La relación entre las constantes $K_c$ y $K_p$ viene dada por la expresión:

$$K_p = K_c\,(RT)^{\Delta\nu}$$

siendo, $\Delta\nu$ = Σ coef. esteq. productos gaseosos – Σ coef. esteq. reactivos gaseosos = (1 + 1) – 1 = 1

Se obtiene, $K_p = K_c\,(RT)$

El valor de la constante $K_p$ es:

$$K_p = (4{,}68{\cdot}10^{-2}) \cdot (0{,}08206 \cdot 1.000) = 3{,}84$$

b) Considerando comportamiento ideal, las presiones parciales en el equilibrio son:

$$p_{Cl_2} = p_{CO} = \frac{(5{,}09{\cdot}10^{-3}\ \text{mol}) \cdot (0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot 1.000\ \text{K}}{0{,}432\ \text{L}} = 0{,}965\ \text{atm}$$

$$p_{COCl_2} = \frac{(6{,}37{\cdot}10^{-3} - 5{,}09{\cdot}10^{-3})\ \text{mol} \cdot (0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot 1.000\ \text{K}}{0{,}432\ \text{L}} = 0{,}245\ \text{atm}$$

**1.16. La reacción en equilibrio:**

**$2\ NOCl(g) \rightleftharpoons 2\ NO(g) + Cl_2(g)$**

**se ha estudiado a 462 °C y a un volumen constante de 1,00 L. Inicialmente se depositó 2,00 mol de NOCl en el recipiente y, cuando se estableció el equilibrio, se observó que se había disociado el 33,0 % del NOCl. A partir de estos datos, calcule la constante de equilibrio esa temperatura.**

*(Canarias 2006)*

La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

| | NOCl | NO | $Cl_2$ |
|---|---|---|---|
| $n_{inicial}$ | 2,00 | — | — |
| $n_{transformado}$ | $2\,x$ | — | — |
| $n_{formado}$ | — | $2\,x$ | $x$ |
| $n_{equilibrio}$ | $2{,}00 - 2\,x$ | $2\,x$ | $x$ |

El valor del grado de disociación proporciona el número de moles transformados:

$$\frac{2x \text{ mol (disociado)}}{2{,}00 \text{ mol (inicial)}} = 0{,}330 \quad \rightarrow \quad x = 0{,}330 \text{ mol}$$

La expresión de $K_c$ es:

$$K_c = \frac{[NO]^2\,[Cl_2]}{[NOCl]^2}$$

Teniendo en cuenta que $V = 1{,}00$ L, el valor de la constante $K_c$ es:

$$K_c = \frac{(2 \cdot 0{,}330)^2 \cdot 0{,}330}{(2{,}00 - 2 \cdot 0{,}330)^2} = 8{,}01{\cdot}10^{-2}$$

**1.17. En un recipiente cerrado de 1,00 L en el que se ha hecho el vacío se introduce 1,988 g de yodo sólido, $I_2$. Se calienta hasta una temperatura de 1.473 K, alcanzándose una presión de 1,33 atm. En estas condiciones todo el yodo se encuentra vaporizado y parcialmente disociado según:**

**$I_2(g) \rightleftharpoons 2\ I(g)$**

**Calcule:**

**a) El grado de disociación del yodo.**

**b) Los valores de $K_c$ y $K_p$.**

*(Cádiz 2006)*

a) El número de moles iniciales de yodo es:

$$1{,}988 \text{ g } I_2 \cdot \frac{1 \text{ mol } I_2}{253{,}8 \text{ g } I_2} = 7{,}833{\cdot}10^{-3} \text{ mol } I_2$$

La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

| | $I_2$ | I |
|---|---|---|
| $n_{inicial}$ | $7{,}833{\cdot}10^{-3}$ | — |
| $n_{transformado}$ | $x$ | — |
| $n_{formado}$ | — | $2x$ |
| $n_{equilibrio}$ | $7{,}8{\cdot}10^{-3} - x$ | $2x$ |
| $n_{total}$ | $(7{,}833{\cdot}10^{-3} - x) + 2x = (7{,}833{\cdot}10^{-3} + x)$ | |

Considerando comportamiento ideal, a partir de la presión en el equilibrio se obtiene el número de moles transformados:

$$(7{,}833{\cdot}10^{-3} + x) = \frac{1{,}33 \text{ atm} \cdot 1{,}00 \text{ L}}{(0{,}08206 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot 1.473 \text{ K}} \quad \rightarrow \quad x = 3{,}18{\cdot}10^{-3} \text{ mol}$$

El valor del grado de disociación es:

$$\alpha = \frac{3{,}18{\cdot}10^{-3}\ \text{mol I}_2\ \text{(disociado)}}{7{,}833{\cdot}10^{-3}\ \text{mol I}_2\ \text{(inicial)}} = 0{,}406 \rightarrow 40{,}6\ \%$$

b) La expresión de la constante $K_c$ es:

$$K_c = \frac{[\text{I}]^2}{[\text{I}_2]} = \frac{\left(\frac{2x}{V}\right)^2}{\frac{(n-x)}{V}} = \frac{4x^2}{(n-x)\,V}$$

Teniendo en cuenta que $V = 1{,}00$ L, el valor de la constante $K_c$ es:

$$K_c = \frac{4 \cdot (3{,}18{\cdot}10^{-3})^2}{(7{,}833{\cdot}10^{-3} - 3{,}18{\cdot}10^{-3})} = 8{,}69{\cdot}10^{-3}$$

La relación entre las constantes $K_c$ y $K_p$ viene dada por la expresión:

$$K_p = K_c\,(RT)^{\Delta\nu}$$

siendo, $\Delta\nu$ = Σ coef. esteq. productos gaseosos – Σ coef. esteq. reactivos gaseosos = 2 – 1 = 1

Se obtiene, $K_p = K_c\,(RT)$

El valor de la constante $K_p$ es:

$$K_p = (8{,}69{\cdot}10^{-3}) \cdot (0{,}08206 \cdot 1.473) = 1{,}05$$

**1.18. Dada la siguiente reacción:**

**$2\ NO(g) + 2\ H_2(g) \rightleftharpoons N_2(g) + 2\ H_2O(g)$**

**A partir de los datos de la tabla:**

| Experiencia | $[NO]_0$ (mol $L^{-1}$) | $[H_2]_0$ (mol $L^{-1}$) | $v$ (mol $L^{-1}$ $s^{-1}$) |
|---|---|---|---|
| 1 | 0,15 | 0,15 | 0,0025 |
| 2 | 0,15 | 0,30 | 0,0050 |
| 3 | 0,30 | 0,15 | 0,0100 |

**a) Calcule la ecuación de velocidad y el orden de la reacción.**

**b) Para la reacción anterior, en un recipiente de 10 L a 800 K, se encierra 1,0 mol de NO(g) y 1,0 mol de $H_2$(g). Cuando se alcanza el equilibrio se hallan presentes 0,30 mol de monóxido de nitrógeno. Calcule:**

**b1) Las concentraciones de los cuatro gases en el equilibrio.**

**b2) El valor de las constantes $K_c$ y $K_p$.**

**b3) La presión parcial de cada uno de los compuestos en el equilibrio.**

***(Asturias 2006)***

---

a) La ecuación de velocidad de la reacción es:

$$v = k\,[\text{NO}]^a\,[\text{H}_2]^b$$

Sustituyendo los valores de las experiencias realizadas:

$$v_1 = k\,(0{,}15\ \text{mol L}^{-1})^a \cdot (0{,}15\ \text{mol L}^{-1})^b = 0{,}0025\ \text{mol L}^{-1}\ \text{s}^{-1}$$

$$v_2 = k\,(0{,}15\ \text{mol L}^{-1})^a \cdot (0{,}30\ \text{mol L}^{-1})^b = 0{,}0050\ \text{mol L}^{-1}\ \text{s}^{-1}$$

$$v_3 = k\,(0{,}30\ \text{mol L}^{-1})^a \cdot (0{,}15\ \text{mol L}^{-1})^b = 0{,}0100\ \text{mol L}^{-1}\ \text{s}^{-1}$$

Relacionando las velocidades se obtienen los órdenes parciales de reacción:

$$\frac{v_2}{v_1} \rightarrow \frac{k\,(0{,}15\ \text{mol L}^{-1})^a \cdot (0{,}30\ \text{mol L}^{-1})^b}{k\,(0{,}15\ \text{mol L}^{-1})^a \cdot (0{,}15\ \text{mol L}^{-1})^b} = \frac{0{,}0050\ \text{mol L}^{-1}\ \text{s}^{-1}}{0{,}0025\ \text{mol L}^{-1}\ \text{s}^{-1}} = 2 \rightarrow 2^b = 2 \rightarrow b = 1$$

$$\frac{v_3}{v_1} \rightarrow \frac{k\,(0{,}30\ \text{mol L}^{-1})^a \cdot (0{,}15\ \text{mol L}^{-1})^b}{k\,(0{,}15\ \text{mol L}^{-1})^a \cdot (0{,}15\ \text{mol L}^{-1})^b} = \frac{0{,}0100\ \text{mol L}^{-1}\ \text{s}^{-1}}{0{,}0025\ \text{mol L}^{-1}\ \text{s}^{-1}} = 4 \rightarrow 2^a = 4 \rightarrow a = 2$$

El orden total de la reacción es, $(a + b) = (2 + 1) = 3$.

El valor de constante de velocidad se puede obtener a partir de los valores obtenidos en uno de los experimentos, por ejemplo, en el 1:

$$k = \frac{0{,}0025 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}}{(0{,}15 \text{ mol L}^{-1})^2 \cdot (0{,}15 \text{ mol L}^{-1})} = 0{,}74 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

La ecuación de velocidad de la reacción es:

$$v = 0{,}74 \text{ [NO]}^2 \text{ [H}_2\text{]}$$

b) La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

| | NO | $H_2$ | $N_2$ | $H_2O$ |
|---|---|---|---|---|
| $n_{\text{inicial}}$ | 1,0 | 1,0 | — | — |
| $n_{\text{transformado}}$ | $2x$ | $2x$ | — | — |
| $n_{\text{formado}}$ | — | — | $x$ | $2x$ |
| $n_{\text{equilibrio}}$ | $1{,}0 - 2x$ | $1{,}0 - 2x$ | $x$ | $2x$ |

A partir de la cantidad de NO en el equilibrio se obtiene el número de moles transformados:

$$1 - 2x = 0{,}30 \text{ mol} \qquad \rightarrow \qquad x = 0{,}35 \text{ mol}$$

Las concentraciones en el equilibrio son:

$$\text{[NO]} = \text{[H}_2\text{]} = \frac{0{,}30 \text{ mol}}{10 \text{ L}} = 0{,}030 \text{ M}$$

$$\text{[N}_2\text{]} = \frac{0{,}35 \text{ mol}}{10 \text{ L}} = 0{,}035 \text{ M}$$

$$\text{[H}_2\text{O]} = \frac{2 \cdot 0{,}35 \text{ mol}}{10 \text{ L}} = 0{,}070 \text{ M}$$

c) La expresión de la constante de equilibrio $K_c$ es:

$$K_c = \frac{\text{[N}_2\text{] [H}_2\text{O]}^2}{\text{[NO]}^2 \text{ [H}_2\text{]}^2}$$

El valor de la constante de equilibrio $K_c$ es:

$$K_c = \frac{0{,}035 \cdot (0{,}070)^2}{(0{,}030)^2 \cdot (0{,}030)^2} = 2{,}1 \cdot 10^2$$

La relación entre las constantes $K_c$ y $K_p$ viene dada por la expresión:

$$K_p = K_c \, (RT)^{\Delta \nu}$$

siendo, $\Delta \nu$ = Σ coef. esteq. productos gas – Σ coef. esteq. reactivos gas = (1 + 2) – (2 + 2) = –1

Se obtiene, $K_p = K_c \, (RT)^{-1}$

El valor de la constante $K_p$ es:

$$K_p = (2{,}1 \cdot 10^2) \cdot (0{,}08206 \cdot 800)^{-1} = 3{,}2$$

d) Considerando comportamiento ideal, las presiones parciales en el equilibrio son:

$$p_{\text{NO}} = p_{\text{H}_2} = (0{,}030 \text{ mol L}^{-1}) \cdot (0{,}08206 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot 800 \text{ K} = 2{,}0 \text{ atm}$$

$$p_{\text{N}_2} = (0{,}035 \text{ mol L}^{-1}) \cdot (0{,}08206 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot 800 \text{ K} = 2{,}3 \text{ atm}$$

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = (0{,}070 \text{ mol L}^{-1}) \cdot (0{,}08206 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot 800 \text{ K} = 4{,}6 \text{ atm}$$

**1.19. A 700 °C, $K_c = 20{,}4$ para la reacción:**
**$SO_2(g) + ½\ O_2(g) \rightleftharpoons SO_3(g)$**
**a) ¿Cuál es el valor de $K_c$ para la reacción $SO_3(g) \rightleftharpoons SO_2(g) + ½\ O_2(g)$?**
**b) ¿Cuál es el valor de $K_c$ para la reacción $2\ SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\ SO_3(g)$?**
**c) ¿Cuál es el valor de $K_p$ para la reacción $2\ SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\ SO_3(g)$?**

***(Valencia 2007)***

La expresión de la constante de equilibrio $K_c$ de la reacción dada es:

$$K_c = \frac{[SO_3]}{[SO_2]\,[O_2]^{½}} = 20{,}4$$

a) La expresión de la constante de equilibrio de la reacción propuesta es:

$$K_{c(a)} = \frac{[SO_2]\,[O_2]^{½}}{[SO_3]}$$

Comparando esta constante con la de la reacción dada se observa que la relación entre ambas es:

$$K_{c(a)} = \frac{1}{K_c}$$

El valor de la constante $K_{c(a)}$ es:

$$K_{c(a)} = \frac{1}{20{,}4} = 4{,}90 \cdot 10^{-2}$$

b) La expresión de la constante de equilibrio de la reacción propuesta es:

$$K_{c(b)} = \frac{[SO_3]^2}{[SO_2]^2\,[O_2]}$$

Comparando esta constante con la de la reacción dada se observa que la relación entre ambas es:

$$K_{c(b)} = (K_c)^2$$

El valor de la constante $K_{c(b)}$ es:

$$K_{c(b)} = (20{,}4)^2 = 416$$

c) La relación entre las constantes $K_c$ y $K_p$ viene dada por la expresión:

$$K_p = K_c\,(RT)^{\Delta\nu}$$

siendo, $\Delta\nu$ = Σ coef. esteq. productos gaseosos – Σ coef. esteq. reactivos gaseosos = 2 – (2 +1) = –1

Se obtiene, $K_p = K_c\,(RT)^{-1}$

El valor de la constante $K_p$ es:

$$K_p = 416 \cdot [0{,}08206 \cdot (700 + 273{,}15)]^{-1} = 5{,}21$$

**1.20. El dióxido de nitrógeno se disocia según la siguiente reacción:**

$$2\ NO_2(g) \rightleftharpoons 2\ NO(g) + O_2(g)$$

**Un recipiente metálico de 2,00 L de capacidad contiene solamente $NO_2$ a 25 °C y 21,1 atm de presión. Se calienta el recipiente hasta 300 °C manteniéndose constante el volumen y se observa que la presión de equilibrio en el recipiente es de 50,0 atm. Calcule:**

**a) Las concentraciones de las especies en el equilibrio.**

**b) El grado de disociación del $NO_2$.**

**c) El valor de $K_p$ para el equilibrio de disociación del $NO_2$.**

***(Canarias 2007)***

a) Considerando comportamiento ideal, el número de moles de $NO_2$ que se introducen inicialmente en el recipiente es:

$$n = \frac{21{,}1\ \text{atm} \cdot 2{,}00\ \text{L}}{(0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (25 + 273{,}15)\ \text{K}} = 1{,}73\ \text{mol}\ NO_2$$

La tabla de moles en el equilibrio es:

| | $NO_2$ | NO | $O_2$ |
|---|---|---|---|
| $n_{\text{inicial}}$ | 1,73 | — | — |
| $n_{\text{transformado}}$ | $2x$ | — | — |
| $n_{\text{formado}}$ | — | $2x$ | $x$ |
| $n_{\text{equilibrio}}$ | $1{,}73 - 2x$ | $2x$ | $x$ |
| $n_{\text{total}}$ | $(1{,}73 - 2x) + 2x + x = (1{,}73 + x)$ | | |

Considerando comportamiento ideal, a partir de la presión de la mezcla se puede obtener el número de moles transformados en el equilibrio:

$$(1{,}73 + x) = \frac{50{,}0\ \text{atm} \cdot 2{,}00\ \text{L}}{(0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (300 + 273{,}15)\ \text{K}} \quad \rightarrow \quad x = 0{,}398\ \text{mol}$$

Las concentraciones en el equilibrio son:

$$[NO_2] = \frac{[1{,}73 - (2 \cdot 0{,}398)]\ \text{mol}}{2{,}00\ \text{L}} = 0{,}467\ \text{M}$$

$$[NO] = \frac{2 \cdot 0{,}398\ \text{mol}}{2{,}00\ \text{L}} = 0{,}398\ \text{M}$$

$$[O_2] = \frac{0{,}398\ \text{mol}}{2{,}00\ \text{L}} = 0{,}199\ \text{M}$$

b) El grado de disociación es:

$$\alpha = \frac{2x}{n} = \frac{2 \cdot 0{,}398\ \text{mol (disociado)}}{1{,}73\ \text{mol (inicial)}} = 0{,}460 \rightarrow 46{,}0\ \%$$

c) Considerando comportamiento ideal, las presiones parciales en el equilibrio son:

$$p_{NO_2} = \frac{(0{,}467\ \text{mol L}^{-1}) \cdot (0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (300 + 273{,}15)\ \text{K}}{2{,}00\ \text{L}} = 11{,}2\ \text{atm}$$

$$p_{NO} = \frac{(0{,}398\ \text{mol L}^{-1}) \cdot (0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (300 + 273{,}15)\ \text{K}}{2{,}00\ \text{L}} = 9{,}35\ \text{atm}$$

$$p_{O_2} = \frac{(0{,}199\ \text{mol L}^{-1}) \cdot (0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (300 + 273{,}15)\ \text{K}}{2{,}00\ \text{L}} = 4{,}68\ \text{atm}$$

La expresión de la constante $K_p$ es:

$$K_p = \frac{(p_{NO})^2 (p_{O_2})}{(p_{NO_2})^2}$$

El valor de la constante $K_p$ es:

$$K_p = \frac{(9{,}35)^2 \cdot 4{,}68}{(11{,}2)^2} = 3{,}26$$

**1.21. El azufre funde a 119 °C y hierve a 445 °C. Escriba la expresión de la constante de equilibrio para la formación de sulfuro de hidrógeno, $H_2S$, a partir de azufre e hidrógeno gaseoso a las siguientes temperaturas:**
**a) 30 °C**
**b) 160 °C**
**c) 520 °C**

*(Canarias 2008)*

Los equilibrios correspondientes a la formación del $H_2S$ a diferentes temperaturas son:

a) A la temperatura de 30 °C:

$$S(s) + H_2(g) \leftrightarrows H_2S(g)$$

La constante de equilibrio, $K_{p(30\,°C)}$, de dicha reacción es:

$$K_{p(30\,°C)} = \frac{(p_{H_2S})}{(p_{H_2})}$$

b) A la temperatura de 160 °C el azufre se ha vuelto líquido:

$$S(l) + H_2(g) \leftrightarrows H_2S(g)$$

La constante de equilibrio, $K_{p(160\,°C)}$, de dicha reacción es:

$$K_{p(160\,°C)} = \frac{(p_{H_2S})}{(p_{H_2})}$$

c) A la temperatura de 520 °C todas las especies se encuentran en estado gaseoso:

$$S(g) + H_2(g) \leftrightarrows H_2S(g)$$

La constante de equilibrio, $K_{p(520\,°C)}$, de dicha reacción es:

$$K_{p(520\,°C)} = \frac{(p_{H_2S})}{(p_S)\,(p_{H_2})}$$

**1.22. La formación del tetraóxido de dinitrógeno, $N_2O_4$, se explica mediante las reacciones siguientes:**

**$2\,NO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,NO_2(g)$**
**$2\,NO_2(g) \rightleftharpoons N_2O_4(g)$**

**a) ¿Qué relación existe entre las constantes de los dos equilibrios con la constante de equilibrio de la reacción global?**
**b) ¿Hacia dónde se desplaza el equilibrio global si se aumenta la concentración de oxígeno?**

*(Canarias 2008) (Canarias 2009)*

a) Sumando las ecuaciones dadas se obtiene la ecuación correspondiente a la reacción global:

$$2\,NO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons N_2O_4(g)$$

La constante de equilibrio, $K_c$, de la reacción global es:

$$K_c = \frac{[N_2O_4]}{[O_2]\,[NO]^2}$$

La constante de equilibrio, $K_1$, de la primera reacción es:

$$K_1 = \frac{[NO_2]^2}{[O_2]\,[NO]^2}$$

La constante de equilibrio, $K_2$, de la segunda reacción es:

$$K_2 = \frac{[N_2O_4]}{[NO_2]^2}$$

Como $[NO_2]^2$ no aparece en la reacción global, despejando este valor en $K_1$ y $K_2$ e igualando se obtiene:

$$\left.\begin{array}{l} [NO_2]^2 = K_1\,[O_2]\,[NO]^2 \\ [NO_2]^2 = \dfrac{[N_2O_4]}{K_2} \end{array}\right\} \quad \rightarrow \quad K_c = \frac{[N_2O_4]}{[O_2]\,[NO]^2} = K_1 \cdot K_2$$

b) El principio de Le Châtelier (1884) dice:

> "cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada".

Si se aumenta la concentración de $O_2$, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que disminuya esta, es decir, hacia la formación de $N_2O_4$.

**1.23. En un recipiente de 1,0 L se introduce cloruro de nitrosilo, NOCl, y se calienta a 240 °C. Antes de producirse la descomposición la presión es de 0,88 atm. Una vez alcanzado el equilibrio:**

**$2\,NOCl(g) \rightleftharpoons 2\,NO(g) + Cl_2(g)$**

**la presión total es de 1,0 atm. Calcule:**
**a) Composición de la mezcla en equilibrio.**
**b) Grado de disociación.**
**c) Presión parcial de cada uno de los gases en la mezcla.**
**d) $K_p$ y $K_c$ a dicha temperatura.**

***(Murcia 2009) (Asturias 2011)***

a-b) Considerando comportamiento ideal, la presión inicial permite calcular el número de moles de NOCl que se introducen en el recipiente:

$$n = \frac{0{,}88\ \text{atm} \cdot 1{,}0\ \text{L}}{(0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (240 + 273{,}15)\ \text{K}} = 2{,}1{\cdot}10^{-2}\ \text{mol NOCl}$$

La tabla de moles correspondiente al equilibrio en función del número de moles iniciales y del grado de disociación es:

| | NOCl | NO | $Cl_2$ |
|---|---|---|---|
| $n_{inicial}$ | $n$ | — | — |
| $n_{transformado}$ | $n\alpha$ | — | — |
| $n_{formado}$ | — | $n\alpha$ | ½ $n\alpha$ |
| $n_{equilibrio}$ | $n - n\alpha$ | $n\alpha$ | ½ $n\alpha$ |
| $n_{total}$ | $(n - n\alpha) + n\alpha + ½\,n\alpha = n\,(1 + ½\alpha)$ | | |

La presión en el equilibrio permite calcular el grado de disociación del NOCl:

$$2{,}1{\cdot}10^{-2} \cdot (1 + ½\alpha)\ \text{mol} = \frac{1{,}0\ \text{atm} \cdot 1{,}0\ \text{L}}{(0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (240 + 273{,}15)\ \text{K}} \quad \rightarrow \quad \alpha = 0{,}27 \rightarrow 27\ \%$$

El número de moles de cada especie en el equilibrio es:

$$n_{NOCl} = (2{,}1{\cdot}10^{-2}\ \text{mol}) \cdot (1 - 0{,}27) = 1{,}5{\cdot}10^{-2}\ \text{mol}$$

$$n_{NO} = (2{,}1{\cdot}10^{-2}\ \text{mol}) \cdot 0{,}273 = 5{,}7{\cdot}10^{-3}\ \text{mol}$$

$$n_{Cl_2} = 0{,}5 \cdot (2{,}1{\cdot}10^{-2}\ \text{mol}) \cdot 0{,}273 = 2{,}8{\cdot}10^{-3}\ \text{mol}$$

c) Considerando comportamiento ideal, las presiones parciales en el equilibrio son:

$$p_{NOCl} = \frac{(1{,}5{\cdot}10^{-2}\ \text{mol}) \cdot (0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (240 + 273{,}15)\ \text{K}}{1{,}0\ \text{L}} = 0{,}63\ \text{atm}$$

$$p_{NO} = \frac{(5{,}7{\cdot}10^{-3}\ \text{mol}) \cdot (0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (240 + 273{,}15)\ \text{K}}{1{,}0\ \text{L}} = 0{,}24\ \text{atm}$$

$$p_{Cl_2} = \frac{(2{,}8{\cdot}10^{-3}\ \text{mol}) \cdot (0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (240 + 273{,}15)\ \text{K}}{1{,}0\ \text{L}} = 0{,}12\ \text{atm}$$

d) La expresión de la constante $K_c$ es:

$$K_c = \frac{[NO]\,[Cl_2]^{½}}{[NOCl]} = \frac{\left(\frac{n_{NO}}{V}\right)\left(\frac{n_{Cl_2}}{V}\right)^{½}}{\left(\frac{n_{NOCl}}{V}\right)} = \frac{(n_{NO})\,(n_{Cl_2})^{½}}{(n_{NOCl})\,(V)^{½}}$$

Teniendo en cuenta que $V = 1{,}0$ L, el valor de la constante $K_c$ es:

$$K_c = \frac{(5{,}7{\cdot}10^{-3}) \cdot (2{,}8{\cdot}10^{-3})^{½}}{(1{,}5{\cdot}10^{-2})} = 2{,}1{\cdot}10^{-2}$$

d) La expresión de la constante $K_p$ es:

$$K_p = \frac{(p_{NO})\,(p_{Cl_2})^{½}}{(p_{NOCl})}$$

El valor de la constante $K_p$ es:

$$K_p = \frac{0{,}24 \cdot (0{,}12)^{½}}{0{,}63} = 0{,}13$$

**1.24. En la actualidad se está estudiando la utilización del $SO_3$ para almacenar energía solar. El $SO_3$, es situado en una cámara cerrada, y se disocia a alta temperatura cuando incide sobre él la energía solar produciendo $SO_2$(g). A cierta temperatura el trióxido se encuentra disociado en un 52 % y la presión total que se alcanza dentro de la cámara es de 2,8 atm. Calcule:**
**a) La presión parcial de cada gas.**
**b) La constante $K_p$.**

***(Cádiz 2009)***

a) El equilibrio correspondiente a la disociación del $SO_3$ es:

$$SO_3(g) \rightleftharpoons SO_2(g) + ½\ O_2(g)$$

La tabla de moles del equilibrio en función de la cantidad inicial de $SO_3$ y del grado de disociación es:

| | $SO_3$ | $SO_2$ | $O_2$ |
|---|---|---|---|
| $n_{inicial}$ | $n$ | — | — |
| $n_{transformado}$ | $n\alpha$ | — | — |
| $n_{formado}$ | — | $n\alpha$ | $½n\alpha$ |
| $n_{equilibrio}$ | $n - n\alpha$ | $n\alpha$ | $½n\alpha$ |
| $n_{total}$ | $(n - n\alpha) + n\alpha + ½n\alpha = n\,(1 + ½\alpha)$ | | |

De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801):

$$p_i = p\ y_i$$

Los valores de las presiones parciales en el equilibrio son:

$$p_{SO_3} = p\frac{n\,(1-\alpha)}{n\,(1+½\alpha)} = 2{,}8\ \text{atm} \cdot \frac{(1 - 0{,}52)}{1 + (0{,}5 \cdot 0{,}52)} = 1{,}1\ \text{atm}$$

$$p_{SO_2} = p\frac{n\alpha}{n\,(1+½\alpha)} = 2{,}8\text{ atm}\cdot\frac{0{,}52}{1+(0{,}5\cdot 0{,}52)} = 1{,}2\text{ atm}$$

$$p_{O_2} = p\frac{n\alpha}{2n\,(1+½\alpha)} = 2{,}8\text{ atm}\cdot\frac{0{,}52}{2\cdot[1+(0{,}5\cdot 0{,}52)]} = 0{,}58\text{ atm}$$

b) La expresión de la constante $K_p$ es:

$$K_p = \frac{(p_{SO_2})\,(p_{O_2})^{½}}{(p_{SO_3})}$$

El valor de la constante $K_p$ es:

$$K_p = \frac{1{,}2\cdot(0{,}58)^{½}}{1{,}1} = 0{,}83$$

**1.25. Puede obtenerse cloro de acuerdo con la siguiente reacción que tiene lugar en fase gas:**
**$4\,HCl + O_2 \rightleftharpoons 2\,Cl_2 + 2\,H_2O$**
**a) Obtenga la expresión de la constante de equilibrio $K_p$ en función de la presión total ($p$) y de los moles de oxígeno que reaccionan ($x$), suponiendo que se mezclan 4 mol de HCl con 1 mol de $O_2$.**
**b) Si a 390 °C se mezclan 0,0800 mol de HCl y 0,100 mol de $O_2$, se forman 0,0332 mol de $Cl_2$ a la presión total de 1,00 atm. Calcule el valor de $K_p$ a esa temperatura y el volumen del recipiente que contiene la mezcla.**

***(Valencia 2010)***

a) La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

| | HCl | $O_2$ | $Cl_2$ | $H_2O$ |
|---|---|---|---|---|
| $n_{inicial}$ | 4 | 1 | — | — |
| $n_{transformado}$ | $4x$ | $x$ | — | — |
| $n_{formado}$ | — | — | $2x$ | $2x$ |
| $n_{equilibrio}$ | $4-4x$ | $1-x$ | $2x$ | $2x$ |
| $n_{total}$ | $(4-4x)+(1-x)+2x+2x=(5-x)$ | | | |

La expresión de la constante $K_p$ es:

$$K_p = \frac{(p_{H_2O})^2\,(p_{Cl_2})^2}{(p_{HCl})^4\,(p_{O_2})}$$

De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801), la expresión de $K_p$ queda como:

$$K_p = \frac{(p\,y_{H_2O})^2\,(p\,y_{Cl_2})^2}{(p\,y_{HCl})^4\,(p\,y_{O_2})} = \frac{\left(p\frac{2x}{5-x}\right)^2\left(p\frac{2x}{5-x}\right)^2}{\left(p\frac{4\,(1-x)}{(5-x)}\right)^4\left(p\frac{(1-x)}{(5-x)}\right)} = \frac{x^4\,(5-x)}{16\,p\,(1-x)^5}$$

b) La tabla de moles correspondiente al equilibrio es ahora:

| | HCl | $O_2$ | $Cl_2$ | $H_2O$ |
|---|---|---|---|---|
| $n_{inicial}$ | 0,0800 | 0,100 | — | — |
| $n_{transformado}$ | $4x$ | $x$ | — | — |
| $n_{formado}$ | — | — | $2x$ | $2x$ |
| $n_{equilibrio}$ | $0{,}0800-4x$ | $0{,}100-x$ | $2x$ | $2x$ |
| $n_{total}$ | $(0{,}0800-4x)+(0{,}100-x)+2x+2x=(0{,}180-x)$ | | | |

El número de moles transformados se obtiene a partir de los moles de $Cl_2$ en el equilibrio:

$$0{,}0332\text{ mol} = 2x \quad \rightarrow \quad x = 0{,}0166\text{ mol}$$

De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales, las presiones parciales en el equilibrio son:

$$p_{HCl} = 1{,}00\ \text{atm} \cdot \frac{[0{,}0800 - (4 \cdot 0{,}0166)]\ \text{mol}}{(0{,}180 - 0{,}0166)\ \text{mol}} = 0{,}0832\ \text{atm}$$

$$p_{O_2} = 1{,}00\ \text{atm} \cdot \frac{(0{,}100 - 0{,}0166)\ \text{mol}}{(0{,}180 - 0{,}0166)\ \text{mol}} = 0{,}510\ \text{atm}$$

$$p_{Cl_2} = p_{H_2O} = 1{,}00\ \text{atm} \cdot \frac{(2 \cdot 0{,}0166)\ \text{mol}}{(0{,}180 - 0{,}0166)\ \text{mol}} = 0{,}203\ \text{atm}$$

El valor de la constante $K_p$ es:

$$K_p = \frac{(0{,}203)^2 \cdot (0{,}203)^2}{(0{,}0832)^4 \cdot 0510} = 69{,}5$$

Considerando comportamiento ideal, el volumen del recipiente es:

$$V = \frac{(0{,}180 - 0{,}0166)\ \text{mol} \cdot (0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (390 + 273{,}15)\ \text{K}}{1{,}00\ \text{atm}} = 8{,}88\ \text{L}$$

**1.26. Se añade 1,0 mol de gas NOCl a un recipiente de 4,0 L a 25 °C. El NOCl se descompone y forma NO y $Cl_2$ gaseosos. Para equilibrio:**

**$2\ NOCl(g) \rightleftharpoons 2\ NO(g) + Cl_2(g)$ $\quad K_c = 2{,}0 \cdot 10^{-10}$ a 25 °C.**

**a) ¿Cuáles son las concentraciones de las especies en equilibrio?**

**b) Calcule $K_p$ a la misma temperatura.**

***(Canarias 2010)***

La concentración inicial de NOCl es:

$$[\text{NOCl} = \frac{1{,}0\ \text{mol}}{4{,}0\ \text{L}} = 0{,}25\ \text{M}$$

a) La tabla de concentraciones correspondiente al equilibrio es:

| | NOCl | NO | $Cl_2$ |
|---|---|---|---|
| $c_{inicial}$ | 0,25 | — | — |
| $c_{transformado}$ | $2x$ | — | — |
| $c_{formado}$ | — | $2x$ | $x$ |
| $c_{equilibrio}$ | $0{,}25 - 2x$ | $2x$ | $x$ |

La expresión de la constante $K_c$ es:

$$K_c = \frac{[NO]^2\ [Cl_2]}{[NOCl]^2}$$

Sustituyendo se obtiene que la concentración de sustancia transformada es:

$$2{,}0 \cdot 10^{-10} = \frac{x \cdot (2x)^2}{(0{,}25 - 2x)^2} \quad \rightarrow \quad x = 1{,}5 \cdot 10^{-4}\ \text{M}$$

La concentración de cada especie en el equilibrio es:

$$[NO] = 2 \cdot (1{,}5 \cdot 10^{-4}\ \text{M}) = 3{,}0 \cdot 10^{-4}\ \text{M} \qquad [Cl_2] = 1{,}5 \cdot 10^{-4}\ \text{M}$$

$$[NOCl] = [0{,}25 - (2 \cdot 1{,}3 \cdot 10^{-4})]\ \text{M} \approx 0{,}25\ \text{M}$$

b) La relación entre las constantes $K_c$ y $K_p$ viene dada por la expresión:

$$K_p = K_c\ (RT)^{\Delta\nu}$$

siendo, $\Delta\nu$ = Σ coef. esteq. productos gaseosos – Σ coef. esteq. reactivos gaseosos = (2 + 1) – 2 = 1

Se obtiene, $K_p = K_c\ (RT)$

El valor de la constante $K_p$ es:

$$K_p = (2{,}0{\cdot}10^{-10}) \cdot [0{,}08206 \cdot (25 + 273{,}15)] = 4{,}9{\cdot}10^{-9}$$

**1.27. Se calientan 29,9 g de $SbCl_5$ a 182 °C en un recipiente de 3,00 L de capacidad, midiéndose una presión total de 1,54 atm cuando se alcanza el equilibrio:**

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

**Calcule el valor de $K_c$ y la concentración de las distintas especies en el equilibrio.**

***(Córdoba 2012)***

El número de moles de $SbCl_5$ que se introducen inicialmente en el recipiente es:

$$29{,}9\ \text{g}\ SbCl_5 \cdot \frac{1\ \text{mol}\ SbCl_5}{299{,}5\ \text{g}\ SbCl_5} = 0{,}100\ \text{mol}\ SbCl_5$$

La tabla de moles en el equilibrio es:

| | $SbCl_5$ | $SbCl_3$ | $Cl_2$ |
|---|---|---|---|
| $n_{inicial}$ | 0,100 | — | — |
| $n_{transformado}$ | $x$ | — | — |
| $n_{formado}$ | — | $x$ | $x$ |
| $n_{equilibrio}$ | $0{,}100 - x$ | $x$ | $x$ |
| $n_{total}$ | $(0{,}100 - x) + x + x = (0{,}100 + x)$ | | |

Considerando comportamiento ideal, el número de moles formados es:

$$(0{,}100 + x) = \frac{1{,}54\ \text{atm} \cdot 3{,}00\ \text{L}}{(0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (182 + 273{,}15)\ \text{K}} \quad \rightarrow \quad x = 2{,}38{\cdot}10^{-2}\ \text{mol}$$

Las concentraciones en el equilibrio son:

$$[SbCl_3] = [Cl_2] = \frac{2{,}38{\cdot}10^{-3}\ \text{mol}}{3{,}00\ \text{L}} = 7{,}94{\cdot}10^{-3}\ \text{M}$$

$$[SbCl_5] = \frac{(0{,}100 - 2{,}38{\cdot}10^{-3})\ \text{mol}}{3{,}00\ \text{L}} = 2{,}54{\cdot}10^{-2}\ \text{M}$$

La expresión de la constante $K_c$ es:

$$K_c = \frac{[SbCl_3]\,[Cl_2]}{[SbCl_5]}$$

El valor de la constante $K_c$ es:

$$K_c = \frac{(7{,}94{\cdot}10^{-3})^2}{2{,}54{\cdot}10^{-2}} = 2{,}48{\cdot}10^{-2}$$

**1.28. El oxígeno y el ozono forman una mezcla en equilibrio según la siguiente reacción:**

**$3\ O_2(g) \rightleftharpoons 2\ O_3(g)$**

**En el equilibrio, la presión parcial del $O_3$ es 0,440 atm y la presión total es 1,60 atm. Calcule el valor de la constante de equilibrio $K_p$.**

***(Canarias 2013)***

La expresión de la constante $K_p$ es:

$$K_p = \frac{(p_{O_3})^2}{(p_{O_2})^3}$$

De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801), la presión total de la mezcla es:

$$p_{total} = p_{O_3} + p_{O_2}$$

La presión parcial del $O_2$ es:

$$p_{O_2} = (1{,}60 - 0{,}440)\ \text{atm} = 1{,}16\ \text{atm}$$

El valor de la constante $K_p$ es:

$$K_p = \frac{(0{,}440)^2}{(1{,}16)^3} = 0{,}124$$

**1.29. A 500 °C se mezclan en un recipiente de 15 L; 3,0 mol de $SO_2$, 1,0 mol de $O_2$ y 2,0 mol de $SO_3$. Se sabe que cuando se alcanza el equilibrio:**

**$2\ SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\ SO_3(g)$**

**el contenido de $SO_3$ en la mezcla gaseosa es del 60 % en moles. Calcule:**

**a) El número de moles de cada gas en el equilibrio.**

**b) La presión total y la presión parcial de cada gas en equilibrio.**

**c) Los valores de $K_p$ y $K_c$ a dicha temperatura.**

***(Cantabria 2016)***

a) La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

| | $SO_2$ | $O_2$ | $SO_3$ |
|---|---|---|---|
| $n_{\text{inicial}}$ | 3,0 | 1,0 | 2,0 |
| $n_{\text{transformado}}$ | $2x$ | $x$ | — |
| $n_{\text{formado}}$ | — | — | $2x$ |
| $n_{\text{equilibrio}}$ | $3{,}0 - 2x$ | $1{,}0 - x$ | $2{,}0 + 2x$ |
| $n_{\text{total}}$ | $(3{,}0 - 2x) + (1{,}0 - x) + (2{,}0 + 2x) = (6{,}0 - x)$ | | |

Sabiendo que en el equilibrio el 60 % es $SO_3$, el valor de $x$ es:

$$\frac{2{,}0 + 2x}{6{,}0 - x} = \frac{60\ \text{mol (equilibrio)}}{100\ \text{mol (total)}} \quad \rightarrow \quad x = 0{,}62\ \text{mol}$$

La composición de la mezcla en el equilibrio es:

$$n_{SO_2} = (3{,}0 - 2 \cdot 0{,}62\ \text{mol}) = 1{,}8\ \text{mol}\ SO_2$$

$$n_{O_2} = (1{,}0 - 0{,}62\ \text{mol}) = 0{,}38\ \text{mol}\ O_2$$

$$n_{SO_3} = (2{,}0 + 2 \cdot 0{,}62\ \text{mol}) = 3{,}2\ \text{mol}\ SO_3$$

b) Considerando comportamiento ideal, las presiones parciales son:

$$p_{SO_2} = \frac{1{,}8\ \text{mol} \cdot (0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (500 + 273{,}15)\ \text{K}}{15{,}0\ \text{L}} = 7{,}6\ \text{atm}$$

$$p_{O_2} = \frac{0{,}38\ \text{mol} \cdot (0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (500 + 273{,}15)\ \text{K}}{15{,}0\ \text{L}} = 1{,}6\ \text{atm}$$

$$p_{SO_3} = \frac{3{,}2\ \text{mol} \cdot (0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (500 + 273{,}15)\ \text{K}}{15{,}0\ \text{L}} = 13{,}5\ \text{atm}$$

De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801):

$$p_{\text{total}} = p_{SO_2} + p_{O_2} + p_{SO_3}$$

La presión total de la mezcla gaseosa es:

$$p_{\text{total}} = (7{,}6 + 1{,}6 + 13{,}5)\ \text{atm} = 22{,}7\ \text{atm}$$

c) La expresión de la constante $K_p$ es:

$$K_p = \frac{(p_{SO_3})^2}{(p_{SO_2})^2\ (p_{O_2})}$$

El valor de la constante $K_p$ es:

$$K_p = \frac{(13{,}5)^2}{(7{,}6)^2 \cdot 1{,}6} = 2{,}0$$

La expresión de la constante $K_c$ es:

$$K_c = \frac{[SO_3]^2}{[SO_2]^2\,[O_2]}$$

El valor de la constante $K_c$ es:

$$K_c = \frac{\left(\frac{3{,}2}{15{,}0}\right)^2}{\left(\frac{1{,}8}{15{,}0}\right)^2 \cdot \left(\frac{0{,}38}{15{,}0}\right)} = 1{,}2{\cdot}10^2$$

(Problema similar al propuesto en Murcia 1999 y Cantabria 2014).

**1.30. En un recipiente de 4,0 L se hace el vacío y se introducen 2,0 mol de NOCl(g); 2,0 mol de NO(g) y 1,0 mol de $Cl_2$(g). Después se calienta la mezcla a 300 °C y se alcanza el siguiente equilibrio:**

**2 NOCl(g) ⇌ 2 NO(g) + $Cl_2$(g)**

**En el equilibrio, el número total de moles gaseosos ha disminuido un 15 %.**

**a) Nombre todas las especies químicas presentes en el equilibrio.**

**b) Calcule el valor de $K_c$ para la reacción en equilibrio a 300 °C.**

**c) ¿Cuál es el átomo central en la molécula NOCl? ¿Cuál es su forma geométrica?**

***(Castilla y León 2018)***

a) Las especies implicadas son: cloruro de nitrosilo, NOCl; monóxido de nitrógeno, NO y dicloro, $Cl_2$.

b) Si al alcanzarse el equilibrio el número total de moles gaseosos ha disminuido un 15 % quiere decir la reacción se ha desplazado en el sentido en el que disminuye el número de moles de gas, en este caso, hacia la formación NOCl.

La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

| | NOCl | NO | $Cl_2$ |
|---|---|---|---|
| $n_{inicial}$ | 2,0 | 2,0 | 1,0 |
| $n_{transformado}$ | — | $2x$ | $x$ |
| $n_{formado}$ | $2x$ | — | — |
| $n_{equilibrio}$ | $2{,}0 + 2x$ | $2{,}0 - 2x$ | $1{,}0 - x$ |
| $n_{total}$ | $(2{,}0 + 2x) + (2{,}0 - 2x) + (1{,}0 - x) = (5{,}0 - x)$ | | |

Si la cantidad total de moles en el equilibrio ha disminuido un 15 % del valor inicial quiere decir que ahora queda un 85 % de esa cantidad, lo que permite calcular las cantidades en el equilibrio:

$$5{,}0 - x = 5{,}0 \text{ mol (inicial)} \cdot \frac{85 \text{ mol (equilibrio)}}{100 \text{ mol (inicial)}} \quad \rightarrow \quad x = 0{,}75 \text{ mol}$$

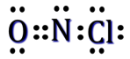
La expresión de la constante $K_c$ es:

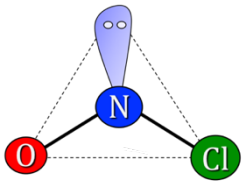
$$K_c = \frac{[Cl_2]\,[NO]^2}{[NOCl]^2} = \frac{(n_{Cl_2}/V)\,(n_{NO}/V)^2}{(n_{NOCl}/V)^2} = \frac{(n_{Cl_2})\,(n_{NO})^2}{(n_{NOCl})^2} \cdot \frac{1}{V}$$

El valor de la constante $K_c$ es:

$$K_c = \frac{(1{,}0 - 0{,}75) \cdot (2{,}0 - 2 \cdot 0{,}75)^2}{(2{,}0 + 2 \cdot 0{,}75)^2} \cdot \frac{1}{4{,}0} = 1{,}3{\cdot}10^{-3}$$

c) La estructura de Lewis de la molécula de cloruro de nitrosilo es






De acuerdo con la notación del modelo de RPECV el NOCl es una molécula cuya distribución de ligandos y pares de electrones solitarios alrededor del átomo central, que en este caso es el de nitrógeno por ser de los tres el elemento menos electronegativo, se ajusta a la fórmula $AX_2E$, a la que corresponde un número estérico (m+n) = 3, por lo que su disposición es triangular y su geometría angular ya que solo hay dos ligandos unidos al átomo central.

**1.31. En un matraz de 2,00 L se introducen 12,0 g de $PCl_5$ y se calienta hasta 300 °C. Al establecerse el siguiente equilibrio de disociación:**

$$PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$$

**la presión total de la mezcla es de 2,12 atm a esa temperatura. Calcule:**
**a) El grado de disociación del $PCl_5$ en las condiciones señaladas.**
**b) El valor de la constante de equilibrio $K_p$ a 300 °C.**

***(Córdoba 2018)***

a) La tabla de moles correspondiente al equilibrio en función del número de moles iniciales y del grado de disociación es:

| | $PCl_5$ | $PCl_3$ | $Cl_2$ |
|---|---|---|---|
| $n_{inicial}$ | $n$ | — | — |
| $n_{transformado}$ | $n\alpha$ | — | — |
| $n_{formado}$ | — | $n\alpha$ | $n\alpha$ |
| $n_{equilibrio}$ | $n - n\alpha$ | $n\alpha$ | $n\alpha$ |
| $n_{total}$ | $(n - n\alpha) + n\alpha + n\alpha = n(1 + \alpha)$ | | |

Considerando comportamiento ideal, la ecuación de estado se puede escribir como:

$$pV = n(1+\alpha)RT \quad \rightarrow \quad pV = \frac{m}{M}(1+\alpha)RT$$

El valor del grado de disociación del $PCl_5$ es:

$$\alpha = \frac{2{,}12\ \text{atm} \cdot (208{,}5\ \text{g mol}^{-1}) \cdot 2{,}00\ \text{L}}{12{,}0\ \text{g} \cdot (0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (300 + 273{,}15)\ \text{K}} - 1 = 0{,}567 \quad \rightarrow \quad \alpha = 56{,}7\ \%$$

b) La expresión de la constante $K_p$ es:

$$K_p = \frac{(p_{PCl_3})\,(p_{Cl_2})}{(p_{PCl_5})}$$

De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801), la expresión de $K_p$ queda como:

$$K_p = \frac{(p\,y_{PCl_3})\,(p\,y_{Cl_2})}{(p\,y_{PCl_5})} = p\,\frac{\frac{n\alpha}{n(1+\alpha)}\,\frac{n\alpha}{n(1+\alpha)}}{\frac{n(1-\alpha)}{n(1+\alpha)}} = p\,\frac{\alpha^2}{1-\alpha^2}$$

El valor de la constante $K_p$ es:

$$K_p = 2{,}12 \cdot \frac{(0{,}567)^2}{1 - (0{,}567)^2} = 1{,}00$$

**1.32. A 127 °C el $SO_3(g)$ se descompone mediante un proceso endotérmico según la siguiente reacción:**

$$SO_3(g) \rightleftharpoons SO_2(g) + ½\ O_2(g)$$

**estableciéndose el equilibrio. Si en un recipiente de 20,0 L a 127 °C se introducen 4,00 mol de $SO_3$ y se produce una disociación del 30,0 %, calcule:**

**a) La concentración de cada especie en el equilibrio.**

**b) La presión parcial de cada gas en el equilibrio y la presión total.**

**c) Las constantes de equilibrio $K_c$ y $K_p$ a 127 °C.**

**d) Si se añaden 2,00 mol de un gas inerte (He) ¿en qué sentido se desplazaría el equilibrio? ¿Cuál sería la presión total del sistema?**

*(Canarias 2020) (Canarias 2022)*

a) La tabla de moles correspondiente al equilibrio en función del número de moles iniciales y del grado de disociación es:

| | $SO_3$ | $SO_2$ | $O_2$ |
|---|---|---|---|
| $n_{inicial}$ | $n$ | — | — |
| $n_{transformado}$ | $n\alpha$ | — | — |
| $n_{formado}$ | — | $n\alpha$ | $½\ n\alpha$ |
| $n_{equilibrio}$ | $n - n\alpha$ | $n\alpha$ | $½\ n\alpha$ |

Las concentraciones en el equilibrio son:

$$[SO_3] = \frac{n\,(1-\alpha)}{V} = \frac{4{,}00 \cdot (1 - 0{,}300)\ \text{mol}}{20{,}0\ \text{L}} = 0{,}140\ \text{M}$$

$$[SO_2] = \frac{n\alpha}{V} = \frac{(4{,}00 \cdot 0{,}300)\ \text{mol}}{20{,}0\ \text{L}} = 0{,}0600\ \text{M}$$

$$[O_2] = \frac{n\alpha}{2\,V} = \frac{(4{,}0 \cdot 0{,}30)\ \text{mol}}{2 \cdot (20{,}0\ \text{L})} = 0{,}0300\ \text{M}$$

b) Considerando comportamiento ideal, las presiones parciales en el equilibrio son:

$$p_{SO_3} = (0{,}160\ \text{mol L}^{-1}) \cdot (0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (127 + 273{,}15)\ \text{K} = 5{,}25\ \text{atm}$$

$$p_{SO_2} = (0{,}0600\ \text{mol L}^{-1}) \cdot (0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (127 + 273{,}15)\ \text{K} = 1{,}97\ \text{atm}$$

$$p_{O_2} = (0{,}0300\ \text{mol L}^{-1}) \cdot (0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (127 + 273{,}15)\ \text{K} = 0{,}984\ \text{atm}$$

De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801), la presión total de la mezcla es:

$$p_t = (5{,}25 + 1{,}97 + 0{,}984)\ \text{atm} = 8{,}20\ \text{atm}$$

c) La expresión de la constante $K_c$ es:

$$K_c = \frac{[SO_2]\,[O_2]^{½}}{[SO_3]}$$

El valor de la constante $K_c$ es:

$$K_c = \frac{0{,}060 \cdot (0{,}030)^{½}}{0{,}14} = 0{,}074$$

La expresión de la constante $K_p$ es:

$$K_p = \frac{(p_{SO_2})\,(p_{O_2})^{½}}{(p_{SO_3})}$$

El valor de la constante $K_p$ es:

$$K_p = \frac{1{,}97 \cdot (0{,}984)^{½}}{5{,}25} = 0{,}372$$

d) Al añadir 2,0 mol de He (gas inerte), considerando volumen y temperatura constantes, solo aumenta la presión del sistema en equilibrio por adición del nuevo componente gaseoso y el equilibrio no se desplaza en ningún sentido.

Considerando comportamiento ideal, la presión parcial correspondiente al He:

$$p_{\mathrm{He}} = \frac{2{,}00\ \mathrm{mol} \cdot (0{,}08206\ \mathrm{atm\ L\ mol^{-1}\ K^{-1}}) \cdot (127 + 273{,}15)\ \mathrm{K}}{20{,}0\ \mathrm{L}} = 3{,}28\ \mathrm{atm}$$

De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801), la presión total de la mezcla es:

$$p_{\mathrm{t}} = (5{,}25 + 1{,}97 + 0{,}984 + 3{,}28)\ \mathrm{atm} = 11{,}5\ \mathrm{atm}$$

## 2. MODIFICACIÓN DE LAS CONDICIONES DE EQUILIBRIO. PRINCIPIO DE LE CHÂTELIER

**2.1. Dado el siguiente equilibrio:**

$$2\ SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\ SO_3(g) \qquad \Delta H = -47\ kJ$$

**Indique cómo afecta al equilibrio:**
**a) Una disminución de la presión.**
**b) Un aumento de la temperatura.**
**c) Una adición de $O_2$.**

*(Canarias 1996) (Canarias 2000)*

El principio de Le Châtelier (1884) dice:

> "cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada".

a) Si se disminuye la presión, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que esta aumente, es decir, hacia donde se formen más moles de gas, en este caso, hacia la formación de $SO_2$ y $O_2$.

b) Si se aumenta la temperatura, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se consuma calor y esta disminuya. Como se trata de un proceso exotérmico, se desplaza hacia la formación de $SO_2$ y $O_2$.

c) Si se añade $O_2$, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que consuma esta sustancia, reaccionando con $SO_2$, hacia la formación de $SO_3$.

**2.2. Con respecto al siguiente equilibrio en fase gaseosa:**

$$2\ A(g) \rightleftharpoons B(g) + C(g)$$

**Comente las siguientes afirmaciones indicando de forma razonada si le parecen correctas o no corrigiéndolas en su caso:**
**a) El número de moles de C aumenta disminuyendo el volumen del recipiente que contiene la mezcla gaseosa en equilibrio.**
**b) El número de moles de B y C aumenta si el equilibrio se establece en presencia de un catalizador.**
**c) El número de moles de B aumenta si se adiciona una nueva cantidad de C a la mezcla en equilibrio.**

*(Canarias 1998)*

El principio de Le Châtelier (1884) dice:

> "cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada".

a) **Incorrecto**. Si se aumenta el volumen a temperatura constante, según la ley de Boyle-Mariotte (1662), la presión disminuye. Si disminuye la presión, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que esta aumente, es decir, hacia donde se formen más moles de gas, en este caso, como existe igual número de moles de gas en ambos lados de la reacción, el equilibrio no se desplaza en ningún sentido.

La frase correcta sería:

> "El número de moles de C no cambia disminuyendo el volumen del recipiente que contiene la mezcla gaseosa en equilibrio".

b) **Incorrecto.** Si se añade un catalizador, el equilibrio permanece inalterado ya que el catalizador disminuye la energía de activación de las reacciones directa e inversa modificando únicamente el tiempo que tarda en alcanzarse el equilibrio, por lo tanto, las cantidades de A, B y C permanecen constantes**.**

La frase correcta sería:

> "El número de moles de B y C no cambia si el citado equilibrio se establece en presencia de un catalizador".

c) **Incorrecto**. Si se añade C, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que consuma esta sustancia reaccionando con B, hacia la formación de A.

La frase correcta sería:

> "El número de moles de B disminuye si se adiciona una nueva cantidad de C a la mezcla en equilibrio".

**2.3. Se tiene el siguiente sistema en equilibrio:**

$$CO_2(g) + H_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2O(g)$$

**Si se comprime la mezcla a temperatura constante, la cantidad de CO(g) en el sistema ¿aumentará, disminuirá o no se modificará? Razone la respuesta.**

***(Valencia 1998)***

---

El principio de Le Châtelier (1884) dice:

> "cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada".

Si se aumenta la presión a temperatura constante, el sistema se desplaza en el sentido en el que esta descienda, es decir, hacia donde se formen menos moles de gas, en este caso, como existe igual número de moles de gas en ambos lados de la reacción el sistema permanece inalterado y no se modifica la cantidad de CO(g).

**2.4. Se dispone de un recipiente que contiene C(s), $H_2(g)$ y $CH_4(g)$ en equilibrio según:**

$$C(s) + 2\ H_2(g) \rightleftharpoons CH_4(g) \qquad \Delta H = -75\ kJ$$

**Indique si la concentración de metano aumentará, disminuirá o permanecerá constante si:**
**a) Aumenta la temperatura.**
**b) Disminuye la temperatura.**
**c) Aumenta la presión a $T$ constante.**
**d) Se introduce C(s) en el recipiente a $T$ constante.**
**e) Se elimina parte del $H_2(g)$ presente a $T$ constante.**
**Indique cómo se modificará la constante de equilibrio si:**
**f) Aumenta la temperatura.**
**g) Aumenta la presión.**
**h) Se elimina metano del recipiente.**
**i) Se introduce $H_2(g)$ en el recipiente.**

***(Valencia 1999)***

---

El principio de Le Châtelier (1884) dice:

> "cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada".

La expresión de la constante de equilibrio $K_c$ es:

$$K_c = \frac{[CH_4]}{[H_2]^2}$$

a-f) Si aumenta la temperatura, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se consuma el calor añadido y esta descienda. Como se trata de un proceso exotérmico se desplaza hacia la formación de C(s) y $H_2$(g), por lo que disminuyen la concentración de $CH_4$(g) y el valor de la constante de equilibrio.

b) Si disminuye la temperatura, la concentración de $CH_4$(g) aumenta, ya que se trata del caso opuesto al apartado a).

c-g) Si aumenta la presión a temperatura constante, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que esta descienda, es decir, hacia donde se formen menos moles de gas, en este caso, la formación de $CH_4(g)$, por lo que aumentan la concentración de $CH_4(g)$ y el valor de la constante de equilibrio.

d) Si se introduce C(s) en el recipiente a $T$ constante, el sistema permanece inalterado ya que como se trata de una sustancia sólida no aparece en la expresión de la constante de equilibrio y, por lo tanto, sus variaciones no modifican la concentración de $CH_4(g)$ ni el valor de la constante de equilibrio.

e) Si se elimina $H_2(g)$ a $T$ constante, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se reponga el $H_2(g)$ extraído, es decir, hacia la formación de esta sustancia, por lo que disminuye la concentración de $CH_4(g)$ y no se modifica el valor de la constante de equilibrio.

h) Si se elimina $CH_4(g)$ del recipiente, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se recupere el $CH_4$ (g) eliminado, es decir, hacia la formación de esta sustancia, por lo que aumentan la concentración de $CH_4(g)$ y el valor de la constante de equilibrio.

i) Si se introduce $H_2(g)$ en el recipiente, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se consuma el $H_2(g)$ añadido, es decir, hacia la formación de $CH_4(g)$, por lo que aumentan la concentración de $CH_4(g)$ y el valor de la constante de equilibrio.

**2.5. El $NO_2$ es de color pardo y el $N_2O_4$ es incoloro. Cuando se tiene un recipiente que contiene $NO_2$ y $N_2O_4$ en equilibrio, se aprecia que su color se oscurece al introducirlo en agua caliente. Indique si el proceso, $2\ NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4$, es exotérmico o endotérmico.**

***(Valencia 2001)***

El principio de Le Châtelier (1884) dice:

> "cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada".

El hecho de que en agua caliente la mezcla tenga un color pardo y que sin agua caliente sea incolora, indica que a temperaturas altas el equilibrio está desplazado hacia la formación de $NO_2$, (pardo-rojizo), mientras que a temperaturas bajas el equilibrio está desplazado hacia la formación de $N_2O_4$ (incoloro). De acuerdo con el Principio de Le Châtelier, un sistema en el que un aumento de la temperatura desplace el equilibrio hacia la formación de los reactivos y un descenso de la misma hacia los productos, indica que el proceso es exotérmico.

Otra forma de justificarlo es, como en la reacción de dimerización, dos moléculas de $NO_2$ se unen para formar una molécula de $N_2O_4$. Teniendo en cuenta que siempre que se forma un enlace se desprende energía, la dimerización del $NO_2$ debe ser un proceso exotérmico, $\Delta H < 0$.

**2.6. Se tiene un sistema en equilibrio formado por C(s), $H_2(g)$ y $CH_4(g)$:**

$$C(s) + 2\ H_2(g) \rightleftharpoons CH_4(g) \qquad \Delta H < 0$$

**Justifique como se desplaza el equilibrio cuando:**
**a) Aumenta la presión total.**
**b) Aumenta la temperatura.**
**c) Se añade carbono sólido al recipiente.**
**d) Disminuye la presión parcial del metano.**

***(Valencia 2003)***

El principio de Le Châtelier (1884) dice:

> "cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada".

Su aplicación sirve para ver cómo afectará al sistema en equilibrio cada uno de los cambios propuestos.

a) Si se aumenta la presión total a temperatura constante, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que esta descienda, es decir, hacia donde disminuya el número de moles de gas en el equilibrio, en este caso, hacia la formación de $CH_4(g)$.

b) Si se aumenta la temperatura, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se consuma el calor añadido y esta descienda. Como se trata de un proceso exotérmico se desplaza hacia la formación de $H_2(g)$.

c) Si se añade C(s) al sistema en el equilibrio, el sistema permanece inalterado, ya que como se trata de una sustancia sólida no aparece en la expresión de la constante de equilibrio y, por tanto, sus variaciones no la modifican.

d) Si se disminuye la presión parcial del metano, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que esta aumente, en este caso, hacia la formación de $CH_4(g)$.

**2.7. Para el equilibrio:**

$$2\ NO(g) + 2\ CO(g) \rightleftharpoons N_2(g) + CO_2(g) \qquad \Delta H° < 0$$

**Indique tres formas de actuar sobre el equilibrio que reduzcan la formación de CO, un gas extremadamente tóxico.**

*(Canarias 2004)*

Para reducir la cantidad de CO presente en el sistema se debe desplazar el equilibrio de forma que se consuma esta sustancia y se forme más $CO_2$.

El principio de Le Châtelier (1884) dice:

> "cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada".

▪ Si disminuye la temperatura, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se desprenda calor y aumente esta. Como se trata de un proceso exotérmico, se desplaza hacia la formación de $CO_2$.

▪ Si aumenta la presión, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que esta descienda, es decir, hacia donde disminuya la cantidad de gas presente en el equilibrio, en este caso, hacia la formación de $CO_2$.

▪ Si extrae $CO_2$, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el de la formación de $CO_2$, por tanto la cantidad de CO disminuye.

**2.8. Considere el equilibrio siguiente, para el cual $\Delta H° < 0$:**

$$2\ SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\ SO_3(g)$$

**¿Cómo afectará cada uno de los siguientes cambios a una mezcla de los tres gases en equilibrio?**
**a) Se adiciona $O_2(g)$ al sistema.**
**b) La mezcla de reacción se calienta.**
**c) Se duplica el volumen del recipiente de reacción.**
**d) Se añade un catalizador a la mezcla.**
**e) Se aumenta la presión total del sistema añadiendo un gas noble.**
**f) Se retira $SO_3(g)$ del sistema.**

*(Valencia 2007)*

El principio de Le Châtelier (1884) dice:

> "cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada".

Su aplicación sirve para ver cómo afectará al sistema en equilibrio cada uno de los cambios propuestos.

a) Si se adiciona $O_2(g)$ al sistema en el equilibrio, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se consuma el $O_2(g)$ añadido, es decir, hacia la formación de $SO_3(g)$.

b) Si se calienta la mezcla en equilibrio, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el equilibrio se desplaza en el sentido en el que se consuma el calor añadido y baje la temperatura. Como se trata de un proceso exotérmico el equilibrio se desplaza hacia la formación de $SO_2(g)$.

c) Si se duplica el volumen del recipiente a temperatura constante, según la ley de Boyle-Mariotte (1662), la presión se hace la mitad. De acuerdo con el principio de Le Châtelier, el equilibrio se desplaza en el sentido en el que suba la presión, es decir, hacia donde aumente el número de moles de gas en el equilibrio, en este caso, hacia la formación de $SO_2(g)$.

d) Si se añade un catalizador a la mezcla en equilibrio el equilibrio permanece inalterado ya que el catalizador disminuye por igual las energías de activación de las reacciones directa e inversa consiguiendo que el equilibrio se alcance en menos tiempo.

e) Si se aumenta la presión añadiendo un gas inerte y suponiendo que este cambio se realiza a temperatura y volumen constantes, el equilibrio permanece inalterado ya que los choques con las moléculas de inerte no producen ningún tipo de reacción.

f) Si se retira $SO_3(g)$ del sistema en el equilibrio, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el equilibrio se desplaza en el sentido en el que se reponga el $SO_3(g)$ extraído, es decir, hacia la formación de $SO_3(g)$.

**2.9. Dado el equilibrio correspondiente a la síntesis del amoniaco:**

$$N_2(g) + 3\,H_2(g) \rightleftharpoons 2\,NH_3(g) \qquad \Delta H = -92\ kJ$$

**Justifique si las afirmaciones siguientes son verdaderas o falsas:**

**a) Cuando aumenta la presión el equilibrio se desplaza hacia la derecha.**

**b) La expresión de la constante de equilibrio es:**

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

**c) Al aumentar la temperatura la constante de equilibrio permanece invariable y el equilibrio se desplaza hacia la izquierda.**

**d) Para obtener mayor cantidad de $NH_3(g)$ en el equilibrio, las condiciones más favorables son: bajas temperaturas y presiones elevadas.**

***(Valencia 2009)***

---

El principio de Le Châtelier (1884) dice:

> "cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada".

Su aplicación sirve para ver cómo afectará al sistema en equilibrio cada uno de los cambios propuestos.

a) **Verdadero.** Si aumenta la presión a temperatura constante, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el equilibrio se desplaza en el sentido en el que esta disminuya, es decir, hacia donde haya menos moles de gas, en este caso, hacia la formación la derecha.

b) **Verdadero**. De acuerdo con la ley del equilibrio químico, la constante de equilibrio en función de las concentraciones es la relación entre las concentraciones de los productos y las concentraciones de los reactivos, cada una de ellas elevadas a sus correspondientes coeficientes estequiométricos.

c) **Falso.** Si aumenta la temperatura, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se consuma calor y esta descienda. Como se trata de un proceso exotérmico se desplaza hacia la izquierda. Sin embargo, como las concentraciones de los productos disminuyen y las de los reactivos aumentan, la constante de equilibrio alcanza otro valor.

d) **Verdadero.** Tal como se ha visto en los apartado a) y c), respectivamente, la formación de $NH_3$ se ve favorecida por el aumento de presión y el descenso de temperatura.

**2.10. Dado el proceso en fase gaseosa A + B ⇌ C:**
**a) Establece la relación entre las constantes de equilibrio $K_c$ y $K_p$.**
**b) Si el proceso es endotérmico, ¿qué influencia ejerce sobre el mismo un aumento de temperatura?**
**c) Si el proceso es exotérmico, ¿qué influencia ejerce sobre el mismo un aumento de presión?**

***(Canarias 2009)***

a) La expresión de la constante de equilibrio $K_c$ de la reacción es:

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

La relación entre las constantes $K_c$ y $K_p$ viene dada por la expresión:

$$K_p = K_c\,(RT)^{\Delta\nu}$$

siendo, $\Delta\nu$ = Σ coef. esteq. productos gaseosos – Σ coef. esteq. reactivos gaseosos = 1 – 2 = –1

Se obtiene, $K_p = K_c\,(RT)^{-1}$

El principio de Le Châtelier (1884) dice:

> "cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada".

b) Si se aumenta la temperatura, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se consuma calor y disminuya esta. Como se trata de un proceso endotérmico se desplaza hacia la formación de la especie C.

Si se aumenta la presión, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que esta disminuya, es decir, hacia donde se formen menos moles de gas, en este caso, hacia la formación de la especie C.

c) Las variaciones de presión (o volumen) son independientes de que el proceso sea exotérmico o endotérmico.

**2.11. En la reacción:**

$$2\,CO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,CO_2(g)$$

**¿cómo afecta al equilibrio un aumento, a presión y temperatura constantes, de la cantidad de $CO_2$? ¿Y un aumento a temperatura constante de la presión total?**
**a) En los dos casos se produce un desplazamiento del equilibrio hacia la derecha.**
**b) Un aumento de la cantidad de $CO_2$ desplaza al equilibrio hacia la derecha, mientras que un aumento de la presión total lo desplaza hacia la izquierda.**
**c) Un aumento de la cantidad de $CO_2$ desplaza al equilibrio hacia la izquierda, mientras que un aumento de la presión total lo desplaza hacia la derecha.**

***(Valencia 2011)***

El principio de Le Châtelier (1884) dice:

> "cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada".

▪ Si se aumenta la cantidad de $CO_2$ a $p$ y $T$ ctes., de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se consuma la sustancia añadida, en este caso, hacia la izquierda.

▪ Si se aumenta la presión total a $T$ cte, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que esta descienda, es decir, hacia donde haya menos moles de gas, en este caso, hacia la derecha.

## 3. COCIENTE DE REACCIÓN

**3.1. La reacción:**

$$2\ IBr(g) \rightleftharpoons I_2(g) + Br_2(g)$$

**a una temperatura dada, tiene una constante de equilibrio $K_c = 2{,}50\cdot10^{-3}$.**
**Calcule la concentración de cada una de las especies cuando se alcanza el equilibrio a partir de:**
**a) 0,400 mol de IBr.**
**b) 0,200 mol de $I_2$ y 0,200 mol de $Br_2$.**
**c) 0,200 mol de $I_2$; 0,200 mol de $Br_2$ y 0,200 mol de IBr.**

***(Asturias 1992)***

a) La tabla de moles en el equilibrio es:

| | IBr | $Br_2$ | $I_2$ |
|---|---|---|---|
| $n_{inicial}$ | 0,400 | — | — |
| $n_{transformado}$ | $2x$ | — | — |
| $n_{formado}$ | — | $x$ | $x$ |
| $n_{equilibrio}$ | $0{,}400 - 2x$ | $x$ | $x$ |

La expresión de la constante $K_c$ es:

$$K_c = \frac{[I_2]\,[Br_2]}{[IBr]^2}$$

Teniendo en cuenta que se trata de un equilibrio que no se ve afectado por el volumen, sustituyendo en la expresión de $K_c$ se obtiene:

$$2{,}50\cdot10^{-3} = \frac{x^2}{(0{,}400 - 2x)^2} \qquad \rightarrow \qquad x = 0{,}0182 \text{ mol}$$

Suponiendo $V = 1{,}00$ L, las concentraciones en el equilibrio son:

$$[I_2] = [Br_2] = \frac{0{,}0182 \text{ mol } I_2}{1{,}00 \text{ L}} = 0{,}0182 \text{ mol L}^{-1}$$

$$[IBr] = \frac{[0{,}40 - (2 \cdot 0{,}0182)] \text{ mol BrI}}{1{,}00 \text{ L}} = 0{,}364 \text{ mol L}^{-1}$$

b) La tabla de moles en el equilibrio es:

| | IBr | $Br_2$ | $I_2$ |
|---|---|---|---|
| $n_{inicial}$ | — | 0,200 | 0,200 |
| $n_{transformado}$ | — | $x$ | $x$ |
| $n_{formado}$ | $2x$ | — | — |
| $n_{equilibrio}$ | $2x$ | $0{,}200 - x$ | $0{,}200 - x$ |

Teniendo en cuenta que se trata de un equilibrio que no se ve afectado por el volumen, sustituyendo en la expresión de $K_c$ se obtiene:

$$2{,}50\cdot10^{-3} = \frac{(0{,}200 - x)^2}{(2x)^2} \qquad \rightarrow \qquad x = 0{,}182 \text{ mol}$$

Suponiendo $V = 1{,}00$ L, las concentraciones en el equilibrio son:

$$[I_2] = [Br_2] = \frac{(0{,}200 - 0{,}182) \text{ mol } I_2}{1{,}00 \text{ L}} = 0{,}0182 \text{ mol L}^{-1}$$

$$[IBr] = \frac{2 \cdot (0{,}182) \text{ mol BrI}}{1{,}00 \text{ L}} = 0{,}364 \text{ mol L}^{-1}$$

c) Al existir inicialmente todas las especies del equilibrio, es preciso calcular el valor del cociente de reacción, $Q_c$, para saber el sentido en el que evoluciona el sistema para alcanzar el equilibrio:

$$Q_c = \frac{[I_2]_0\,[Br_2]_0}{[IBr]_0^2} = \frac{(0{,}200)\cdot(0{,}200)}{(0{,}200)^2} = 1{,}00$$

Como se observa, $Q_c \neq K_c$, por tanto, el sistema no se encuentra en equilibrio. Para que el sistema alcance el equilibrio a esta temperatura el valor de $Q_c$ debe hacerse menor hasta igualarse a $K_c$, para ello, $[I_2]$ y $[Br_2]$ deben disminuir y [IBr] debe aumentar, por este motivo el equilibrio se desplaza hacia la formación de IBr.

| | IBr | $Br_2$ | $I_2$ |
|---|---|---|---|
| $n_{inicial}$ | 0,200 | 0,200 | 0,200 |
| $n_{transformado}$ | — | $x$ | $x$ |
| $n_{formado}$ | $2x$ | — | — |
| $n_{equilibrio}$ | $0{,}200 + 2x$ | $0{,}200 - x$ | $0{,}200 - x$ |

Teniendo en cuenta que se trata de un equilibrio que no se ve afectado por el volumen, sustituyendo en la expresión de $K_c$ se obtiene:

$$2{,}50\cdot10^{-3} = \frac{(0{,}200 - x)^2}{(0{,}200 + 2x)^2} \quad \rightarrow \quad x = 0{,}173 \text{ mol}$$

Suponiendo $V = 1{,}00$ L, las concentraciones en el equilibrio son:

$$[I_2] = [Br_2] = \frac{(0{,}200 - 0{,}173)\text{ mol } I_2}{1{,}00\text{ L}} = 0{,}0273\text{ mol L}^{-1}$$

$$[IBr] = \frac{[0{,}200 + (2\cdot 0{,}173)]\text{ mol BrI}}{1{,}00\text{ L}} = 0{,}546\text{ mol L}^{-1}$$

**3.2. En un recipiente de 5,0 L de capacidad se introducen 0,10 mol de una sustancia A, 0,10 mol de otra sustancia B y 0,10 mol de otra C. El sistema alcanza el equilibrio a la temperatura de 500 K, de acuerdo a la ecuación química:**

**$2\,A(g) + B(g) \rightleftharpoons 2\,C(g)$**

**siendo entonces la presión en el recipiente de 2,38 atm.**
**Se sabe que $K_c$ está comprendida entre 100 y 150.**
**Con estos datos:**
**a) Razone en qué sentido evolucionará la reacción hasta que alcance el equilibrio.**
**b) Calcule las concentraciones de cada especie en el equilibrio.**
**c) Determine el valor exacto de $K_c$.**
**d) ¿Cuál será la presión parcial de cada uno de los gases en el equilibrio?**
**e) Calcule el valor de $K_p$.**

*(Murcia 1998) (Asturias 2010) (Granada 2019) (Extremadura 2021)*

a) Al estar presentes inicialmente todas las especies del equilibrio, es preciso calcular el valor del cociente de reacción $Q_c$ para saber el sentido en el que evoluciona el sistema para alcanzar el equilibrio:

$$Q_c = \frac{[C]_0^2}{[A]_0^2\,[B]_0} = \frac{\left(\frac{0{,}10}{5{,}0}\right)^2}{\left(\frac{0{,}10}{5{,}0}\right)^2\cdot\left(\frac{0{,}10}{5{,}0}\right)} = 50$$

Como $Q_c < K_c$, el sistema reacción evoluciona en el sentido en el $Q_c = K_c$. Para que esto ocurra debe aumentar el numerador de $Q_c$ y disminuir su denominador, por tanto, se desplaza hacia la formación de C.

b) La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

| | A | B | C |
|---|---|---|---|
| $n_{\text{inicial}}$ | 0,10 | 0,10 | 0,10 |
| $n_{\text{transformado}}$ | $2x$ | $x$ | — |
| $n_{\text{formado}}$ | — | — | $2x$ |
| $n_{\text{equilibrio}}$ | $0{,}10 - 2x$ | $0{,}10 - x$ | $0{,}10 + 2x$ |
| $n_{\text{total}}$ | $(0{,}10 - 2x) + (0{,}10 - x) + (0{,}10 + 2x) = (0{,}30 - x)$ | | |

Considerando comportamiento ideal, la presión en el equilibrio permite calcular el valor del número de moles transformados:

$$(0{,}30 - x) = \frac{2{,}38 \text{ atm} \cdot 5{,}0 \text{ L}}{(0{,}08206 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot 500 \text{ K}} \quad \rightarrow \quad x = 0{,}010 \text{ mol}$$

Las concentraciones en el equilibrio son:

$$[\text{A}] = \frac{(0{,}10 - 2x)}{V} = \frac{(0{,}10 - 2 \cdot 0{,}010) \text{ mol}}{5 \text{ L}} = 0{,}016 \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{B}] = \frac{(0{,}10 - x)}{V} = \frac{(0{,}10 - 0{,}010) \text{ mol}}{5 \text{ L}} = 0{,}018 \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{C}] = \frac{(0{,}10 + 2x)}{V} = \frac{(0{,}10 + 2 \cdot 0{,}010) \text{ mol}}{5 \text{ L}} = 0{,}024 \text{ mol L}^{-1}$$

c) La expresión de la constante $K_c$ es:

$$K_c = \frac{[\text{C}]^2}{[\text{A}]^2 \, [\text{B}]}$$

El valor de la constante $K_c$ es:

$$K_c = \frac{(0{,}024)^2}{(0{,}016)^2 \cdot 0{,}018} = 1{,}3 \cdot 10^2$$

d) Considerando comportamiento ideal, las presiones parciales en el equilibrio son:

$$p_{\text{A}} = (0{,}016 \text{ mol L}^{-1}) \cdot (0{,}08206 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot 500 \text{ K} = 0{,}66 \text{ atm}$$

$$p_{\text{B}} = (0{,}018 \text{ mol L}^{-1}) \cdot (0{,}08206 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot 500 \text{ K} = 0{,}74 \text{ atm}$$

$$p_{\text{C}} = (0{,}024 \text{ mol L}^{-1}) \cdot (0{,}08206 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot 500 \text{ K} = 0{,}98 \text{ atm}$$

e) La expresión de la constante $K_p$ es:

$$K_p = \frac{(p_{\text{C}})^2}{(p_{\text{A}})^2 \, (p_{\text{B}})}$$

El valor de la constante $K_p$ es:

$$K_p = \frac{(0{,}98)^2}{(0{,}66)^2 \cdot 0{,}74} = 3{,}0$$

**3.3. Conteste verdadero o falso a las siguientes afirmaciones, justificando la respuesta:**
**a) En un recipiente de 1 L existen 2 mol de $H_2(g)$ y 1 mol de $I_2(g)$. El recipiente se calienta hasta una temperatura de equilibrio. Si la constante de equilibrio es $K = 4$ para:**

$$H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2\,HI(g)$$

**la reacción se desplazará de izquierda a derecha.**
**b) Para la misma reacción, la misma temperatura y la misma $K$, si inicialmente hay 2 mol de $H_2(g)$, 1 mol de $I_2(g)$ y 2 mol de HI(g) la reacción se desplazará de derecha a izquierda.**
**c) En las condiciones de b) se desplazará de izquierda a derecha.**
**d) Si inicialmente hay 35,4 mol de $H_2(g)$ y 0,075 mol de HI(g) la reacción se desplazará de derecha a izquierda.**
**e) Si inicialmente hay 0,5 mol de $H_2(g)$, 0,5 mol de $I_2(g)$ y 0,5 mol de HI(g) la reacción se desplazará de izquierda a derecha.**

***(Valencia 1999)***

a) Verdadero. Ya que como solo existen inicialmente las especies de la izquierda y en el equilibrio deben estar presentes todas las especies gaseosas, la reacción se desplaza de izquierda a derecha hacia la formación de HI que es la especie que falta.

b) Falso. Al existir inicialmente todas las especies del equilibrio, es preciso calcular el valor del cociente de reacción $Q$ para saber en que sentido evoluciona el sistema para alcanzar el equilibrio. Teniendo en cuenta que, en este caso, el volumen no afecta al valor de la constante $K$:

$$Q = \frac{[HI]_0^2}{[H_2]_0\,[I_2]_0} = \frac{2^2}{2 \cdot 1} = 2$$

Como se observa $Q < K$, y para que se alcance el equilibrio $Q$ debe hacerse mayor, aumentando el numerador y disminuyendo el denominador, por lo tanto, la reacción se desplaza de izquierda a derecha.

c) Verdadero. Se trata del caso opuesto al anterior.

d) Verdadero. Ya que como solo existen inicialmente las especies $H_2$ y HI y en el equilibrio deben estar presentes todas las especies gaseosas, la reacción se desplaza de derecha a izquierda hacia la formación de $I_2$ que es la especie que falta.

e) Verdadero. Al existir inicialmente todas las especies del equilibrio, es preciso calcular el valor del cociente de reacción $Q$ para saber en que sentido evoluciona el sistema para alcanzar el equilibrio. Teniendo en cuenta que, en este caso, el volumen no afecta al valor de la constante $K$:

$$Q = \frac{0{,}5^2}{0{,}5 \cdot 0{,}5} = 1$$

Como se observa $Q < K$, se trata de la misma situación que la propuesta en el apartado b), por lo tanto, la reacción se desplaza de izquierda a derecha.

**3.4. En un recipiente vacío de 0,400 L se introducen 1,15 g de $N_2O_4$. Cuando se alcanza el equilibrio:**

$$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2\ NO_2(g)$$

**a 100 °C, la presión en el interior del recipiente es de 1.300 mmHg. Calcule el valor de las constantes $K_p$ y $K_c$ y el porcentaje de moles de $N_2O_4$ que ha reaccionado al alcanzarse el equilibrio a esa temperatura.**

**a) Si en un recipiente de 1,00 L se introducen 1,00 mol de $N_2O_4$ y 1,00 mol de $NO_2$ a 100 °C, calcule la composición de la mezcla en equilibrio (en moles).**

**b) Calcule el grado de disociación del $N_2O_4$ así como los moles de $N_2O_4$ que se han de introducir en un recipiente vacío de 1,00 L a 100 °C para que al alcanzarse el equilibrio la presión total sea de 3,00 atm.**

***(Valencia 1999) (Granada 2018)***

El número de moles de $N_2O_4$ que se introducen inicialmente en el recipiente es:

$$1{,}15\ \text{g}\ N_2O_4 \cdot \frac{1\ \text{mol}\ N_2O_4}{92{,}0\ \text{g}\ N_2O_4} = 0{,}0125\ \text{mol}\ N_2O_4$$

La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

| | $N_2O_4$ | $NO_2$ |
|---|---|---|
| $n_{\text{inicial}}$ | 0,0125 | — |
| $n_{\text{transformado}}$ | $x$ | — |
| $n_{\text{formado}}$ | — | $2x$ |
| $n_{\text{equilibrio}}$ | $0{,}0125 - x$ | $2x$ |
| $n_{\text{total}}$ | $(0{,}0125 - x) + 2x = (0{,}0125 + x)$ | |

Considerando comportamiento ideal, la presión en el equilibrio permite calcular la cantidad de $N_2O_4$ transformado:

$$(0{,}0125 + x)\ \text{mol} = \frac{1.300\ \text{mmHg} \cdot \dfrac{1\ \text{atm}}{760\ \text{mmHg}} \cdot 0{,}400\ \text{L}}{(0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (100 + 273{,}15)\ \text{K}} \quad \rightarrow \quad x = 9{,}90{\cdot}10^{-3}\ \text{mol}$$

El porcentaje en moles de $N_2O_4$ transformado es:

$$\frac{9{,}90{\cdot}10^{-3}\ \text{mol}\ N_2O_4\ \text{(transformado)}}{0{,}0125\ \text{mol}\ N_2O_4\ \text{(inicial)}} \cdot 100 = 79{,}2\ \%$$

Las concentraciones de las especies en el equilibrio son:

$$[N_2O_4] = \frac{(0{,}0125 - 9{,}90{\cdot}10^{-3})\ \text{mol}}{0{,}400\ \text{L}} = 6{,}50{\cdot}10^{-3}\ \text{mol L}^{-1}$$

$$[NO_2] = \frac{2 \cdot (9{,}9{\cdot}10^{-3}\ \text{mol})}{0{,}400\ \text{L}} = 4{,}95{\cdot}10^{-2}\ \text{mol L}^{-1}$$

La expresión de la constante $K_c$ es:

$$K_c = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]}$$

El valor de la constante $K_c$ es:

$$K_c = \frac{(4{,}95{\cdot}10^{-2})^2}{6{,}50{\cdot}10^{-3}} = 0{,}377$$

La relación entre las constantes $K_c$ y $K_p$ viene dada por la expresión:

$$K_p = K_c\ (RT)^{\Delta\nu}$$

siendo, $\Delta\nu$ = Σ coef. esteq. productos gaseosos − Σ coef. esteq. reactivos gaseosos = 2 − 1 = 1

Se obtiene, $K_p = K_c\ (RT)$

El valor de la constante $K_p$ es:

$$K_p = 0{,}377 \cdot [0{,}08206 \cdot (100 + 273{,}15)] = 11{,}5$$

a) Al estar presentes inicialmente todas las especies del equilibrio, es preciso calcular el valor del cociente de reacción $Q_c$ para saber en que sentido evoluciona el sistema para alcanzar el equilibrio:

$$Q_c = \frac{[NO_2]_0^2}{[N_2O_4]_0} = \frac{(1{,}00/1{,}00)^2}{(1{,}00/1{,}00)} = 1$$

Como se observa, $Q_c > K_c$, por lo que para que se alcance el equilibrio $Q_c$ debe hacerse menor, disminuyendo el numerador y aumentando el denominador, por lo que el sistema se desplaza hacia la izquierda. La tabla de moles en el equilibrio es:

| | $N_2O_4$ | $NO_2$ |
|---|---|---|
| $n_{inicial}$ | 1,00 | 1,00 |
| $n_{transformado}$ | — | $2x$ |
| $n_{formado}$ | $x$ | — |
| $n_{equilibrio}$ | $1{,}00 + x$ | $1{,}00 - 2x$ |

Teniendo en cuenta que el volumen es de 1,00 L y sustituyendo en la expresión de la constante $K_c$:

$$\frac{(1{,}00 - 2x)^2}{1{,}00 + x} = 0{,}377 \quad \rightarrow \quad x = 0{,}168 \text{ mol}$$

La composición de la mezcla en equilibrio es:

$$n_{N_2O_4} = (1{,}00 + 0{,}168) \text{ mol} = 1{,}17 \text{ mol } N_2O_4$$

$$n_{NO_2} = (1{,}00 - 2 \cdot 0{,}168) \text{ mol} = 0{,}664 \text{ mol } NO_2$$

b) La tabla de moles en función del grado de disociación y del número de moles iniciales es:

| | $N_2O_4$ | $NO_2$ |
|---|---|---|
| $n_{inicial}$ | $n$ | — |
| $n_{transformado}$ | $n\alpha$ | — |
| $n_{formado}$ | — | $2n\alpha$ |
| $n_{equilibrio}$ | $n - n\alpha$ | $2n\alpha$ |
| $n_{total}$ | $(n - n\alpha) + 2n\alpha = n(1 + \alpha)$ | |

De acuerdo con la ley de Dalton las presiones parciales (1801):

$$p_{N_2O_4} = p\, y_{N_2O_4} = p\frac{n(1-\alpha)}{n(1+\alpha)} = p\frac{1-\alpha}{1+\alpha}$$

$$p_{NO_2} = p\, y_{NO_2} = p\frac{2n\alpha}{n(1+\alpha)} = p\frac{2\alpha}{1+\alpha}$$

Sustituyendo las presiones parciales en la expresión de la constante $K_p$ se obtiene:

$$K_p = \frac{p^2\dfrac{(2\alpha)^2}{(1+\alpha)^2}}{p\left(\dfrac{1-\alpha}{1+\alpha}\right)} = p\frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2}$$

El valor del grado de disociación es:

$$11{,}5 = 3{,}0 \cdot \frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2} \quad \rightarrow \quad \alpha = 0{,}70 \rightarrow 70\ \%$$

Considerando comportamiento ideal, la expresión de la ecuación de estado viene dada por la expresión:

$$pV = n(1+\alpha)RT$$

El número de moles de $N_2O_4$ necesarios para conseguir los valores la presión y de α propuestos es:

$$n = \frac{3{,}0\ \text{atm} \cdot 1{,}00\ \text{L}}{(1 + 0{,}70) \cdot (0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (100 + 273{,}15)\ \text{K}} = 0{,}058\ \text{mol}\ N_2O_4$$

(En el problema propuesto en Granada 2018 se omite el apartado b).

**3.5. Cuando se calienta cloruro de amonio sólido en un recipiente cerrado a 275 °C, se descompone según la reacción:**

**$NH_4Cl(s) \rightleftharpoons NH_3(g) + HCl(g)$**

**Cuando se alcanza el equilibrio, la presión total en el interior del recipiente es de 0,180 atm. Calcule las cantidades de $NH_4Cl$, HCl y $NH_3$ cuando se alcanza el equilibrio en los siguientes casos:**

**a) En un recipiente de 10,0 L se introducen 10,0 g de $NH_4Cl$ y se calienta a 275 °C.**

**b) En un recipiente de 10,0 L se introducen 10,0 g de $NH_4Cl$, 10,0 g de HCl y 10,0 g de $NH_3$ y se calienta a 275 °C.**

**c) En un recipiente de 10,0 L se introducen 10,0 g de $NH_4Cl$ y 10,0 g de $NH_3$ y se calienta a 275 °C.**

***(Valencia 2000)***

a) Se trata de un equilibrio heterogéneo y la expresión de la constante $K_p$ es:

$$K_p = (p_{NH_3})\,(p_{HCl})$$

Según la estequiometría de la reacción, las cantidades y las presiones parciales de $NH_3$ y HCl en el equilibrio son iguales; y de acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801):

$$\left.\begin{array}{r} p_{total} = p_{NH_3} + p_{HCl} \\ p_{NH_3} = p_{HCl} \end{array}\right\} \rightarrow \quad p_{NH_3} = \frac{p_{total}}{2} = \frac{0{,}180\ \text{atm}}{2} = 0{,}0900\ \text{atm}$$

El valor de la constante $K_p$ es:

$$K_p = (0{,}0900)^2 = 8{,}10 \cdot 10^{-3}$$

Considerando comportamiento ideal, el número de moles transformados es:

$$x = \frac{0{,}0900\ \text{atm} \cdot 10{,}0\ \text{L}}{(0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (275 + 273{,}15)\ \text{K}} = 0{,}0200\ \text{mol}$$

Las masas de sustancias en el equilibrio son:

$$0{,}0200\ \text{mol}\ NH_3 \cdot \frac{17{,}0\ \text{g}\ NH_3}{1\ \text{mol}\ NH_3} = 0{,}340\ \text{g}\ NH_3$$

$$0{,}0200\ \text{mol HCl} \cdot \frac{36{,}5\ \text{g HCl}}{1\ \text{mol HCl}} = 0{,}730\ \text{g HCl}$$

$$10{,}0\ \text{g}\ NH_4Cl - \left(0{,}0200\ \text{mol}\ NH_4Cl \cdot \frac{53{,}5\ \text{g}\ NH_4Cl}{1\ \text{mol}\ NH_4Cl}\right) = 8{,}93\ \text{g}\ NH_4Cl$$

b) En el caso de que además de $NH_4Cl$, el recipiente contenga inicialmente $NH_3$ y HCl, las presiones parciales de estas sustancias son, considerando comportamiento ideal, respectivamente:

$$p_{NH_3} = \frac{10{,}0\ \text{g}\ NH_3 \cdot \frac{1\ \text{mol}\ NH_3}{17{,}0\ \text{g}\ NH_3} \cdot (0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (275 + 273{,}15)\ \text{K}}{10{,}0\ \text{L}} = 2{,}64\ \text{atm}$$

$$p_{HCl} = \frac{10\ \text{g HCl}\ \frac{1\ \text{mol HCl}}{36{,}5\ \text{g HCl}} \cdot (0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (275 + 273{,}15)\ \text{K}}{10{,}0\ \text{L}} = 1{,}23\ \text{atm}$$

Al existir inicialmente todas las especies del equilibrio, es preciso calcular el valor del cociente de reacción, $Q_p$, para saber en qué sentido evoluciona el sistema para alcanzar el equilibrio:

$$Q_p = (p_{NH_3})_0\,(p_{HCl})_0 = 1{,}23 \cdot 2{,}64 = 3{,}25$$

Como se observa, $Q_p > K_p$, por lo que para que se alcance el equilibrio $Q_p$ debe hacerse menor, disminuyendo el numerador y aumentando el denominador y, para ello, el equilibrio se desplaza hacia la izquierda (formación de $NH_4Cl$).

La tabla de presiones en el equilibrio es:

| | $NH_4Cl$ | $NH_3$ | HCl |
|---|---|---|---|
| $p_{inicial}$ | $n$ | 2,64 | 1,23 |
| $p_{transformado}$ | — | $y$ | $y$ |
| $p_{formado}$ | $x$ | — | — |
| $p_{equilibrio}$ | $n + x$ | $2{,}64 - y$ | $1{,}23 - y$ |

Llamando $y$ a la presión parcial equivalente a los moles transformados y sustituyendo en la expresión de $K_p$ se obtiene:

$$8{,}10{\cdot}10^{-3} = (2{,}64 - y) \cdot (1{,}23 - y) \qquad \rightarrow \qquad y = 1{,}22 \text{ atm}$$

Considerando comportamiento ideal, el número de moles transformados correspondientes a esa presión es:

$$x = \frac{1{,}22 \text{ atm} \cdot 10{,}0 \text{ L}}{(0{,}08206 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (275 + 273{,}15) \text{ K}} = 0{,}273 \text{ mol}$$

Las masas de sustancias en el equilibrio son:

$$10{,}0 \text{ g } NH_3 - \left(0{,}273 \text{ mol } NH_3 \cdot \frac{17{,}0 \text{ g } NH_3}{1 \text{ mol } NH_3}\right) = 5{,}36 \text{ g } NH_3$$

$$10{,}0 \text{ g HCl} - \left(0{,}273 \text{ mol HCl} \cdot \frac{36{,}5 \text{ g HCl}}{1 \text{ mol HCl}}\right) = 0{,}0355 \text{ g HCl}$$

$$10{,}0 \text{ g } NH_4Cl + \left(0{,}273 \text{ mol } NH_4Cl \cdot \frac{53{,}5 \text{ g } NH_4Cl}{1 \text{ mol } NH_4Cl}\right) = 24{,}6 \text{ g } NH_4Cl$$

b) Si además de $NH_4Cl(s)$, el recipiente contiene inicialmente $NH_3$, considerando comportamiento ideal, la presión parcial que ejerce esta sustancia es:

$$p_{NH_3} = \frac{10{,}0 \text{ g } NH_3 \cdot \frac{1 \text{ mol } NH_3}{17{,}0 \text{ g } NH_3} \cdot (0{,}08206 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (275 + 273{,}15) \text{ K}}{10{,}0 \text{ L}} = 2{,}64 \text{ atm}$$

Para que se alcance el equilibrio el sistema se desplaza hacia la derecha ya que falta HCl, y la tabla de presiones en el equilibrio es:

| | $NH_4Cl$ | $NH_3$ | HCl |
|---|---|---|---|
| $p_{inicial}$ | $n$ | 2,64 | — |
| $p_{transformado}$ | $x$ | — | — |
| $p_{formado}$ | — | $y$ | $y$ |
| $p_{equilibrio}$ | $n - x$ | $2{,}64 + y$ | $y$ |

Llamando $y$ a la presión parcial equivalente a los moles transformados y sustituyendo en la expresión de $K_p$ se obtiene:

$$8{,}10{\cdot}10^{-3} = y \cdot (2{,}64 + y) \qquad \rightarrow \qquad y = 3{,}07{\cdot}10^{-3} \text{ atm}$$

Considerando comportamiento ideal, el número de moles correspondientes a esa presión es:

$$x = \frac{(3{,}07{\cdot}10^{-3} \text{ atm}) \cdot 10{,}0 \text{ L}}{(0{,}08206 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (275 + 273{,}15) \text{ K}} = 6{,}83{\cdot}10^{-4} \text{ mol}$$

Las masas de sustancias en el equilibrio son:

$$10{,}0\ \text{g NH}_3 + \left(6{,}83{\cdot}10^{-4}\ \text{mol NH}_3 \cdot \frac{17{,}0\ \text{g NH}_3}{1\ \text{mol NH}_3}\right) = 10{,}0\ \text{g NH}_3$$

$$6{,}83{\cdot}10^{-4}\ \text{mol HCl} \cdot \frac{36{,}5\ \text{g HCl}}{1\ \text{mol HCl}} = 0{,}0249\ \text{g HCl}$$

$$10{,}0\ \text{g NH}_4\text{Cl} - \left(6{,}83{\cdot}10^{-4}\ \text{mol NH}_4\text{Cl} \cdot \frac{53{,}5\ \text{g NH}_4\text{Cl}}{1\ \text{mol NH}_4\text{Cl}}\right) = 9{,}96\ \text{g NH}_4\text{Cl}$$

**3.6. Las baterías de iones de litio (baterías Li-ion), son dispositivos diseñados para almacenamiento de energía eléctrica que emplean como electrolito una sal de litio que consigue los iones necesarios para la reacción electroquímica reversible que tiene lugar entre el cátodo y el ánodo. La ligereza de sus componentes, su elevada capacidad energética y resistencia a la descarga, junto con el poco efecto memoria que sufren o su capacidad para funcionar con un elevado número de ciclos de regeneración, han permitido diseñar acumuladores ligeros, de pequeño tamaño y variadas formas, con un alto rendimiento, especialmente adaptados a las aplicaciones de la industria electrónica que se ha popularizado en aparatos como teléfonos móviles, ordenadores portátiles, lectores de música, etc. Un electrolito en dichas baterías es el hexafluorofosfato de litio, $LiPF_6$, siendo uno de sus precursores el pentacloruro de fósforo, $PCl_5$.**
**En un recipiente de 200 mL se introducen 3,13 g de $PCl_5$ y se calienta a 450 K, se establece el equilibrio cuando la presión llega a 3,69 atm, siendo la reacción que tiene lugar la siguiente:**

$$PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$$

**Calcule:**
**a) Las constantes $K_p$ y $K_c$.**
**b) El grado de disociación del $PCl_5$ a 450 K y a una presión total de 5,00 atm, partiendo inicialmente de $PCl_5$.**
**c) Si en un recipiente de 1,00 L se introducen 0,100 mol de $PCl_3$, 0,100 mol de $Cl_2$ y 0,100 mol de $PCl_5$ y se calienta a 450 K, ¿cuál será la composición del equilibrio?**
**d) La cantidad de hexafluorofosfato de litio que se obtendría, en el caso de hacer reaccionar los gases del recipiente anterior con cantidad suficiente de fluoruro de litio, siendo la ecuación (no ajustada) la siguiente: $PCl_5 + LiF \rightarrow LiPF_6 + LiCl$.**

*(Valencia 2001) (Galicia 2016)*

a) El número de moles de $PCl_5$ que se introducen inicialmente en el recipiente es:

$$3{,}13\ \text{g PCl}_5 \cdot \frac{1\ \text{mol PCl}_5}{208{,}5\ \text{g PCl}_5} = 0{,}0150\ \text{mol PCl}_5$$

La tabla de moles en el equilibrio es:

| | $PCl_5$ | $PCl_3$ | $Cl_2$ |
|---|---|---|---|
| $n_{\text{inicial}}$ | 0,0150 | — | — |
| $n_{\text{transformado}}$ | $x$ | — | — |
| $n_{\text{formado}}$ | — | $x$ | $x$ |
| $n_{\text{equilibrio}}$ | $0{,}0150 - x$ | $x$ | $x$ |
| $n_{\text{total}}$ | $(0{,}0150 - x) + x + x = (0{,}0150 + x)$ | | |

A partir de la presión total de la mezcla se obtiene el número de moles formados, $x$. Considerando comportamiento ideal:

$$(0{,}0150 + x) = \frac{3{,}69\ \text{atm} \cdot 200\ \text{mL}}{(0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot 450\ \text{K}} \cdot \frac{1\ \text{L}}{10^3\ \text{mL}} \quad \rightarrow \quad x = 5{,}00{\cdot}10^{-3}\ \text{mol}$$

Las presiones parciales en el equilibrio son:

$$p_{PCl_3} = p_{Cl_2} = \frac{(5{,}00{\cdot}10^{-3}\ \text{mol}) \cdot (0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot 450\ \text{K}}{0{,}200\ \text{L}} = 0{,}923\ \text{atm}$$

$$p_{PCl_5} = \frac{(0{,}0150 - 5{,}00{\cdot}10^{-3}\ \text{mol}) \cdot (0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot 450\ \text{K}}{0{,}200\ \text{L}} = 1{,}85\ \text{atm}$$

La expresión de la constante $K_p$ es:

$$K_p = \frac{(p_{PCl_3})\,(p_{Cl_2})}{(p_{PCl_5})}$$

El valor de la constante $K_p$ es:

$$K_p = \frac{(0{,}923)^2}{1{,}85} = 0{,}461$$

La expresión de la constante $K_c$ es:

$$K_c = \frac{[PCl_3]\,[Cl_2]}{[PCl_5]} = \frac{\left(\frac{n_{PCl_3}}{V}\right)\left(\frac{n_{Cl_2}}{V}\right)}{\left(\frac{n_{PCl_5}}{V}\right)} = \frac{(n_{PCl_3})(n_{Cl_2})}{(n_{PCl_5})\,V}$$

El valor de la constante $K_c$ es:

$$K_c = \frac{(5{,}00{\cdot}10^{-3})^2}{(0{,}0150 - 5{,}00{\cdot}10^{-3}) \cdot 0{,}200} = 1{,}25{\cdot}10^{-2}$$

b) De acuerdo con la ley de Dalton las presiones parciales (1801):

$$p_i = p\ y_i$$

Las presiones parciales de todas las especies son:

$$p_{PCl_3} = p_{Cl_2} = p\frac{x}{n+x} = p\frac{n\alpha}{n(1+\alpha)} = p\frac{\alpha}{1+\alpha}$$

$$p_{PCl_5} = p\frac{n-x}{n+x} = p\frac{n(1-\alpha)}{n(1+\alpha)} = p\frac{1-\alpha}{1+\alpha}$$

Sustituyendo en la expresión de la constante $K_p$ se obtiene:

$$K_p = \frac{\left(p\frac{\alpha}{1+\alpha}\right)\left(p\frac{\alpha}{1+\alpha}\right)}{\left(p\frac{1-\alpha}{1+\alpha}\right)} = p\frac{\alpha^2}{1-\alpha^2}$$

El valor del grado de disociación a 450 K es:

$$0{,}461 = 5{,}00 \cdot \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2} \qquad \rightarrow \qquad \alpha = 0{,}291 \rightarrow 29{,}1\ \%$$

c) Al existir inicialmente todas las especies del equilibrio, es preciso calcular el valor del cociente de reacción, $Q_c$, para saber en que sentido evoluciona el sistema para alcanzar el equilibrio:

$$Q_c = \frac{[PCl_3]_0\,[Cl_2]_0}{[PCl_5]_0} = \frac{(n_{PCl_3})_0\,(n_{Cl_2})_0}{V\,(n_{PCl_5})_0} = \frac{(0{,}100)^2}{1{,}00 \cdot 0{,}100} = 0{,}100$$

Como se observa, $Q_c > K_c$, por lo que para que se alcance el equilibrio $Q_c$ debe hacerse menor, disminuyendo el el numerador ya aumentando el denominador, por lo que el sistema se desplaza hacia la izquierda (formación de $PCl_5$).

La nueva tabla de moles en el equilibrio es:

| | $PCl_5$ | $PCl_3$ | $Cl_2$ |
|---|---|---|---|
| $n_{inicial}$ | 0,100 | 0,100 | 0,100 |
| $n_{transformado}$ | — | $x$ | $x$ |
| $n_{formado}$ | $x$ | — | — |
| $n_{equilibrio}$ | $0{,}100 + x$ | $0{,}100 - x$ | $0{,}100 - x$ |

Sustituyendo en la expresión de la constante $K_c$ se obtiene el número de moles transformados, $x$:

$$1{,}25\cdot10^{-2} = \frac{(0{,}100 - x)^2}{1{,}00 \cdot (0{,}100 + x)} \qquad \rightarrow \qquad x = 5{,}59\cdot10^{-2}\ \text{mol}$$

La composición de la mezcla en equilibrio es:

$$n_{PCl_3} = n_{Cl_2} = (0{,}100 - 5{,}59\cdot10^{-2})\ \text{mol} = 0{,}0441\ \text{mol}$$

$$n_{PCl_5} = (0{,}100 + 5{,}59\cdot10^{-2})\ \text{mol} = 0{,}156\ \text{mol}$$

d) La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción de obtención del $LiPF_6$ es:

$$PCl_5 + 6\ LiF \rightarrow LiPF_6 + 5\ LiCl$$

Relacionando $PCl_5$ con $LiPF_6$:

$$0{,}156\ \text{mol}\ PCl_5 \cdot \frac{1\ \text{mol}\ LiPF_6}{1\ \text{mol}\ PCl_5} \cdot \frac{152{,}0\ \text{g}\ LiPF_6}{1\ \text{mol}\ LiPF_6} = 23{,}7\ \text{g}\ LiPF_6$$

(En el problema propuesto en Galicia 2016 se añade el apartado d) y la primera parte del enunciado).

**3.7. En un recipiente de 1,0 L en el que inicialmente se ha hecho el vacío, se introducen 4,4 g de $CO_2$, 0,28 g de CO y 2,0 g de C. Al calentar a 1.000 K se alcanza el equilibrio:**

**$C(s) + CO_2(g) \rightleftharpoons 2\ CO(g)$**

**y el sistema contiene 1,97 g de C(s). Calcule:**

**a) Las constantes $K_p$ y $K_c$.**

**b) La composición del equilibrio cuando en un recipiente de 2,0 L se introducen, a 1.000 K, 1,0 g de C, 0,10 mol de $CO_2$ y 0,10 mol de CO.**

**c) Indique qué ocurre cuando en un recipiente de 1,0 L se introducen 0,12 g de C, 0,50 mol de $CO_2$ y 0,010 mol de CO y se calienta a 1.000 K.**

***(Valencia 2002)***

a) El número de moles iniciales de cada especie es:

$$2{,}0\ \text{g C} \cdot \frac{1\ \text{mol C}}{12{,}0\ \text{g C}} = 0{,}17\ \text{mol C} \qquad 4{,}4\ \text{g}\ CO_2 \cdot \frac{1\ \text{mol}\ CO_2}{44{,}0\ \text{g}\ CO_2} = 0{,}10\ \text{mol}\ CO_2$$

$$0{,}28\ \text{g CO} \cdot \frac{1\ \text{mol CO}}{28{,}0\ \text{g CO}} = 0{,}010\ \text{mol CO}$$

Al alcanzarse el equilibrio el sistema contiene menos C(s) que al principio, por lo tanto, la reacción transcurre hacia la formación de CO.

Se trata de un equilibrio heterogéneo y las expresiones de las constantes $K_p$ y $K_c$ son, respectivamente:

$$K_p = \frac{(p_{CO})^2}{(p_{CO_2})} \qquad K_c = \frac{[CO]^2}{[CO_2]} = \frac{(n_{CO})^2}{(n_{CO_2})} \cdot \frac{1}{V}$$

La tabla de moles en el equilibrio es:

| | C | $CO_2$ | CO |
|---|---|---|---|
| $n_{inicial}$ | 0,17 | 0,10 | 0,010 |
| $n_{transformado}$ | $x$ | $x$ | — |
| $n_{formado}$ | — | — | $2x$ |
| $n_{equilibrio}$ | $0{,}17 - x$ | $0{,}10 - x$ | $0{,}010 + 2x$ |

El número de moles transformados, $x$, se calcula a partir de la cantidad de C presente en el equilibrio:

$$x = (2{,}0 - 1{,}97)\ \text{g C} \cdot \frac{1\ \text{mol C}}{12\ \text{g C}} = 2{,}5\cdot10^{-3}\ \text{mol C}$$

Considerando comportamiento ideal, las presiones parciales en el equilibrio son:

$$p_{CO} = \frac{(0{,}010 + 2{\cdot}2{,}5{\cdot}10^{-3})\ \text{mol} \cdot (0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot 1.000\ \text{K}}{1{,}0\ \text{L}} = 1{,}2\ \text{atm}$$

$$p_{CO_2} = \frac{(0{,}10 - 2{,}5{\cdot}10^{-3})\ \text{mol} \cdot (0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot 1.000\ \text{K}}{1{,}0\ \text{L}} = 8{,}0\ \text{atm}$$

El valor de la constante $K_p$ es:

$$K_p = \frac{(1{,}2)^2}{8{,}0} = 0{,}18$$

Teniendo en cuenta que $V = 1{,}0$ L, el valor de la constante $K_c$ es:

$$K_c = \frac{[0{,}010 + 2{\cdot}(2{,}5{\cdot}10^{-3})]^2}{(0{,}10 - 2{,}5{\cdot}10^{-3})} = 2{,}3{\cdot}10^{-3}$$

b) En este caso, el número de moles iniciales de cada especie es:

$$1{,}0\ \text{g C} \cdot \frac{1\ \text{mol C}}{12{,}0\ \text{g C}} = 0{,}083\ \text{mol C} \qquad 0{,}10\ \text{mol } CO_2 \qquad 0{,}10\ \text{mol CO}$$

Al existir inicialmente todas las especies del equilibrio, es preciso calcular el valor del cociente de reacción, $Q_c$, para saber en que sentido evoluciona el sistema para alcanzar el equilibrio:

$$Q_c = \frac{[CO]_0^2}{[CO_2]_0} = \frac{(n_{CO})_0^2}{V\,(n_{CO_2})_0} = \frac{(0{,}10)^2}{2{,}0 \cdot 0{,}10} = 0{,}050$$

Como se observa, $Q_c > K_c$, por lo que para que se alcance el equilibrio $Q_c$ debe hacerse menor disminuyendo el numerador y aumentando el denominador, motivo por el que el sistema se desplaza hacia la izquierda (formación de $CO_2$).

La nueva tabla de moles en el equilibrio es:

| | C | $CO_2$ | CO |
|---|---|---|---|
| $n_{\text{inicial}}$ | 0,083 | 0,10 | 0,10 |
| $n_{\text{transformado}}$ | — | — | $2x$ |
| $n_{\text{formado}}$ | $x$ | $x$ | — |
| $n_{\text{equilibrio}}$ | $0{,}083 + x$ | $0{,}100 + x$ | $0{,}100 - 2x$ |

Teniendo en cuenta que $V = 2{,}0$ L, el número de moles transformados al alcanzarse el equilibrio es:

$$2{,}3{\cdot}10^{-3} = \frac{(0{,}10 - 2x)^2}{0{,}10 + x} \cdot \frac{1}{2{,}0} \qquad \rightarrow \qquad x = 0{,}037\ \text{mol}$$

La composición del equilibrio es:

$$(1{,}0\ \text{g C}) + \left(0{,}037\ \text{mol C} \cdot \frac{12{,}0\ \text{g C}}{1\ \text{mol C}}\right) = 1{,}4\ \text{g C}$$

$$(0{,}10\ \text{mol } CO_2) + (0{,}037\ \text{mol } CO_2) = 0{,}14\ \text{mol } CO_2$$

$$(0{,}10\ \text{mol CO}) - [2 \cdot (0{,}037\ \text{mol CO})] = 0{,}026\ \text{mol CO}$$

c) En este caso, el número de moles iniciales de cada especie es:

$$1{,}0\ \text{g C} \cdot \frac{1\ \text{mol C}}{12{,}0\ \text{g C}} = 0{,}083\ \text{mol C} \qquad 0{,}50\ \text{mol } CO_2 \qquad 0{,}010\ \text{mol CO}$$

Al existir inicialmente todas las especies del equilibrio, es preciso calcular el valor del cociente de reacción, $Q_c$, para saber en que sentido evoluciona el sistema para alcanzar el equilibrio:

$$Q_c = \frac{(0{,}01)^2}{1{,}0 \cdot 0{,}50} = 2{,}0{\cdot}10^{-4}$$

Como se observa, $Q_c < K_c$, por lo que para que se alcance el equilibrio $Q_c$ debe hacerse mayor, aumentando el numerador y disminuyendo el denominador, motivo por el que el sistema se desplaza hacia la derecha (formación de CO).

La nueva tabla de moles en el equilibrio es:

| | C | $CO_2$ | CO |
|---|---|---|---|
| $n_{inicial}$ | 0,010 | 0,500 | 0,010 |
| $n_{transformado}$ | x | X | — |
| $n_{formado}$ | — | — | 2x |
| $n_{equilibrio}$ | 0,010 – x | 0,500 – x | 0,010 + 2x |

Teniendo en cuenta que $V = 1{,}0$ L, el número de moles transformados al alcanzarse el equilibrio es:

$$2{,}3\cdot10^{-3} = \frac{(0{,}010 + 2x)^2}{0{,}50 - x} \qquad \rightarrow \qquad x = 0{,}012 \text{ mol}$$

Como se observa, la cantidad de carbono que debe reaccionar (0,012 mol) es superior a la cantidad de carbono inicial (0,010 mol), por lo tanto, con esa cantidad inicial de C es imposible que se alcance el equilibrio a esa temperatura en ese recipiente.

**3.8. A la temperatura *T*, para el equilibrio:**

**$CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$ $\qquad K_p = a$**

**Indique lo que ocurre en cada uno de los casos siguientes:**

**a) En un recipiente se introducen $CaCO_3(s)$, $CaO(s)$ y $CO_2(g)$ a una presión *b*, donde $b > a$.**

**b) En un recipiente se introducen $CaCO_3(s)$, y $CO_2(g)$ a una presión *b*, donde $b > a$.**

**c) En un recipiente se introducen $CaCO_3(s)$, $CaO(s)$ y $CO_2(g)$ a una presión *b*, donde $b < a$.**

**d) En un recipiente se introducen $CaCO_3(s)$, y $CO_2(g)$ a una presión *b*, donde $b < a$.**

***(Valencia 2003) (Valencia 2004)***

Se trata de un equilibrio heterogéneo y la expresión de la constante de equilibrio $K_p$ es:

$$K_p = (p_{CO_2})$$

a) El recipiente contiene todas las especies y el valor del cociente de reacción es, $Q_p = b$.

Como $Q_p > K_p$, para que se alcance el equilibrio $Q_p$ debe hacerse menor, disminuyendo el numerador y aumentando el denominador, motivo por el que el sistema se desplaza hacia la formación de $CaCO_3$.

b) El recipiente contiene solo $CaCO_3(s)$, $CO_2(g)$ y el cociente de reacción, $Q_p = b$.

Como $Q_p > K_p$, para que se alcance el equilibrio $Q_c$ debe hacerse menor, disminuyendo el numerador y aumentando el denominador, motivo por el que el sistema se desplaza hacia la formación de $CaCO_3$, pero al faltar dentro del recipiente la especie CaO es imposible que se alcance el equilibrio.

c) El recipiente contiene todas las especies y el cociente de reacción, $Q_p = b$.

Como $Q_p < K_p$, para que se alcance el equilibrio $Q_c$ debe hacerse mayor, aumentando el numerador y disminuyendo el denominador, motivo por el que el sistema se desplaza hacia la formación de $CaO(s)$ y $CO_2(g)$, siempre que exista una mínima cantidad de $CaCO_3$ para que se alcance el equilibrio en las condiciones de $V$ y $T$ fijadas.

d) El recipiente contiene solo $CaCO_3(s)$, $CO_2(g)$ y el cociente de reacción, $Q_p = b$.

Como $Q_p < K_p$, para que se alcance el equilibrio $Q_c$ debe hacerse mayor, aumentando el numerador y disminuyendo el denominador, motivo por el que el sistema se desplaza hacia la formación de $CaO(s)$ y $CO_2(g)$, siempre que exista una mínima cantidad de $CaCO_3$ para que se alcance el equilibrio en las condiciones de $V$ y $T$ fijadas.

**3.9. Para la reacción:**

$$H_2(g) + CO_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2O(g) \qquad K_c = 1{,}6 \text{ a } 990\ °C.$$

**Un recipiente de 1,0 L contiene inicialmente una mezcla de 0,20 mol de $H_2$, 0,30 mol de $CO_2$, 0,40 mol de $H_2O$ y 0,40 mol de CO a 990 °C.**

**a) Justifique por qué esa mezcla no está en equilibrio.**

**b) Si la mezcla reacciona llegando al equilibrio a 990 °C, calcule las concentraciones de cada gas.**

***(Galicia 2005)***

a) Al existir inicialmente todas las especies del equilibrio, es preciso calcular el valor del cociente de reacción, $Q_c$, para saber si el sistema se encuentra en equilibrio. Teniendo en cuenta que $V = 1{,}0$ L y que no afecta a los cálculos:

$$Q_c = \frac{[CO]_0\,[H_2O]_0}{[CO_2]_0\,[H_2]_0} = \frac{0{,}40 \cdot 0{,}40}{0{,}30 \cdot 0{,}20} = 2{,}7$$

Como se observa, $Q_c \neq K_c$, por tanto, la mezcla no está en equilibrio.

b) Para que se alcance el equilibrio a la misma temperatura, el valor de $Q_c$ debe disminuir hasta igualarse al valor de $K_c$. Para ello $[CO_2]$ y $[H_2]$ deben aumentar y $[CO]$ y $[H_2O]$ deben disminuir, por este motivo, el equilibrio se desplaza hacia la izquierda.

| | $CO_2$ | $H_2$ | CO | $H_2O$ |
|---|---|---|---|---|
| $n_{inicial}$ | 0,20 | 0,30 | 0,40 | 0,40 |
| $n_{transformado}$ | — | — | $x$ | $x$ |
| $n_{formado}$ | $x$ | $x$ | — | — |
| $n_{equilibrio}$ | $0{,}20 + x$ | $0{,}30 + x$ | $0{,}40 - x$ | $0{,}40 - x$ |

La expresión de la constante $K_c$ es:

$$K_c = \frac{[CO]\,[H_2O]}{[CO_2]\,[H_2]} = \frac{\left(\frac{n_{CO}}{V}\right)\left(\frac{n_{H_2O}}{V}\right)}{\left(\frac{n_{CO_2}}{V}\right)\left(\frac{n_{H_2}}{V}\right)} = \frac{(n_{CO})\,(n_{H_2O})}{(n_{CO_2})\,(n_{H_2})}$$

El número de moles transformados es:

$$1{,}6 = \frac{(0{,}40 - x)^2}{(0{,}20 + x) \cdot (0{,}30 + x)} \qquad \rightarrow \qquad x = 0{,}039 \text{ mol}$$

Las concentraciones en el equilibrio son:

$$[CO] = [H_2O] = \frac{(0{,}40 - 0{,}039)\text{ mol}}{1{,}0\text{ L}} = 0{,}36 \text{ mol L}^{-1}$$

$$[CO_2] = \frac{(0{,}30 + 0{,}039)\text{mol}}{1{,}0\text{ L}} = 0{,}34 \text{ mol L}^{-1}$$

$$[H_2] = \frac{(0{,}20 + 0{,}039)\text{ mol}}{1{,}0\text{ L}} = 0{,}24 \text{ mol L}^{-1}$$

(Problema similar al propuesto en Canarias 2004).

**3.10. En un recipiente de 1,00 L y a 100 °C se encontró que las concentraciones de $N_2O_4$ y $NO_2$ eran, respectivamente, 0,10 M y 0,12 M. Si $K_c = 0{,}212$ para la reacción:**

$$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2\ NO_2(g)$$

**a) Razone si el sistema se encuentra en equilibrio. Si no lo está, ¿cómo deben variar las concentraciones de ambas sustancias para que se alcance el equilibrio a esa temperatura?**

**b) Calcule las concentraciones de $NO_2$ y $N_2O_4$ en el equilibrio.**

**c) Calcule $K_p$ y las presiones en el equilibrio.**

***(Córdoba 2005)***

a) Al existir inicialmente todas las especies del equilibrio, es preciso calcular el valor del cociente de reacción, $Q_c$, para saber si el sistema se encuentra en equilibrio. Teniendo en cuenta que $V = 1{,}00$ L y que no afecta a los cálculos:

$$Q_c = \frac{[NO_2]_0^2}{[N_2O_4]_0} = \frac{(0{,}12)^2}{0{,}10} = 0{,}14$$

Como se observa, $Q_c \neq K_c$, por tanto, la mezcla no está en equilibrio.

Para que el sistema alcance el equilibrio a esta temperatura el valor de $Q_c$ debe aumentar hasta igualarse a $K_c$. Para ello, $[NO_2]$ debe aumentar y $[N_2O_4]$ debe disminuir, por este motivo, el equilibrio se desplaza hacia la formación de $NO_2$.

b) La tabla de concentraciones en el equilibrio es:

| | $N_2O_4$ | $NO_2$ |
|---|---|---|
| $c_{inicial}$ | 0,10 | 0,12 |
| $c_{transformado}$ | $x$ | — |
| $c_{formado}$ | — | $2x$ |
| $c_{equilibrio}$ | $0{,}10 - x$ | $0{,}12 + 2x$ |

La expresión de la constante de equilibrio $K_c$ es:

$$K_c = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]}$$

La concentración de sustancia transformada al alcanzarse el equilibrio es:

$$0{,}212 = \frac{(0{,}12 + 2x)^2}{(0{,}10 - x)} \qquad \rightarrow \qquad x = 9{,}3{\cdot}10^{-3}\ \text{mol L}^{-1}$$

Las concentraciones en el equilibrio son:

$$[NO_2] = [0{,}12 + (2 \cdot 9{,}3{\cdot}10^{-3})] = 0{,}14\ \text{mol L}^{-1}$$

$$[N_2O_4] = (0{,}10 - 9{,}3{\cdot}10^{-3}) = 0{,}091\ \text{mol L}^{-1}$$

c) La relación entre las constantes $K_c$ y $K_p$ viene dada por la expresión:

$$K_p = K_c\ (RT)^{\Delta\nu}$$

siendo, $\Delta\nu = \Sigma$ coef. esteq. productos gaseosos $-\ \Sigma$ coef. esteq. reactivos gaseosos $= 2 - 1 = 1$

Se obtiene, $K_p = K_c\ (RT)$

El valor de la constante $K_p$ es:

$$K_p = (0{,}212) \cdot [(0{,}08206 \cdot (100 + 273{,}15)\ \text{K}] = 6{,}49$$

Considerando comportamiento ideal, las presiones parciales en equilibrio son:

$$p_{NO_2} = (0{,}14\ \text{mol L}^{-1}) \cdot (0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (100 + 273{,}15)\ \text{K} = 4{,}3\ \text{atm}$$

$$p_{N_2O_4} = (0{,}091\ \text{mol L}^{-1}) \cdot (0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (100 + 273{,}15)\ \text{K} = 2{,}8\ \text{atm}$$

**3.11. En la combustión de la acetamida sólida, $CH_3CONH_2$, se produce dióxido de carbono y nitrógeno gaseosos y agua líquida según la siguiente reacción:**

$$CH_3CONH_2(s) + \frac{11}{4}\,O_2(g) \rightarrow 2\,CO_2(g) + \frac{1}{2}\,N_2(g) + \frac{5}{2}\,H_2O(l)$$

**a) Calcule la cantidad de dióxido de carbono obtenido si en la combustión de una muestra de acetamida se han desprendido 9.201 J.**

**b) El dióxido de carbono obtenido en la reacción anterior se introduce en un recipiente de 4,88 L que contiene 0,145 mol de $COF_2$ y 0,174 mol de $CF_4$, ambos en estado gaseoso, a 678 °C.**

**Sabiendo que para la reacción:**

$$2\,COF_2(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + CF_4(g) \qquad K_p = 2{,}01 \text{ a } 678\ °C$$

**calcule la composición de la mezcla cuando se alcanza el equilibrio.**

**(Datos. $\Delta_f H°$ (kJ mol$^{-1}$): $CH_3CONH_2(s) = -201{,}0$; $CO_2(g) = -393{,}5$; $H_2O(l) = -285{,}8$).**

***(País Vasco 2005)***

a) La variación de entalpía asociada al proceso puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta H° = \Sigma\, \nu_p\, \Delta_f H°(\text{productos}) - \Sigma\, \nu_r\, \Delta_f H°(\text{reactivos}) =$$

$$= \frac{5}{2}\,\Delta_f H°(H_2O) + 2\,\Delta_f H°(CO_2) - \Delta_f H°(CH_3CONH_2) =$$

$$= \left(\frac{5}{2}\ \text{mol}\ H_2O \cdot \frac{-285{,}8\ \text{kJ}}{\text{mol}\ H_2O}\right) + \left(2\ \text{mol}\ CO_2 \cdot \frac{-393{,}5\ \text{kJ}}{\text{mol}\ CO_2}\right) - \left(1\ \text{mol}\ CH_3CONH_2 \cdot \frac{-201{,}0\ \text{kJ}}{\text{mol}\ CH_3CONH_2}\right)$$

Se obtiene, $\Delta H° = -1.301\ \text{kJ mol}^{-1}$

No se tiene en cuenta el valor de $\Delta_f H°$ del $O_2(g)$ ya que, por convenio, este valor es nulo.

Relacionando el calor con la entalpía de combustión del $CH_3CONH_2$ se obtiene la cantidad de $CO_2$ que se desprende:

$$-9.201\ \text{J} \cdot \frac{1\ \text{kJ}}{10^3\ \text{J}} \cdot \frac{1\ \text{mol}\ CH_3CONH_2}{-1.301\ \text{kJ}} \cdot \frac{2\ \text{mol}\ CO_2}{1\ \text{mol}\ CH_3CONH_2} = 0{,}0141\ \text{mol}\ CO_2$$

b) La relación entre las constantes $K_c$ y $K_p$ viene dada por la expresión:

$$K_p = K_c\,(RT)^{\Delta\nu}$$

siendo, $\Delta\nu = \Sigma$ coef. esteq. productos gaseosos $-\ \Sigma$ coef. esteq. reactivos gaseosos $= 2 - (1 + 1) = 0$

Se obtiene, $K_p = K_c$.

La expresión de la constante $K_c$ del equilibrio propuesto es:

$$K_c = \frac{[CO_2]\,[CF_4]}{[COF_2]^2}$$

Al existir inicialmente todas las especies del equilibrio, es preciso calcular el valor del cociente de reacción, $Q_c$, para saber como evoluciona el sistema para alcanzar el equilibrio:

$$Q_c = \frac{[CO_2]_0\,[CF_4]_0}{[COF_2]_0^2} = \frac{\frac{(n_{CO_2})_0}{V} \cdot \frac{(n_{CF_4})_0}{V}}{\frac{(n_{COF_2})_0^2}{V^2}} = \frac{0{,}0141 \cdot 0{,}174}{0{,}145^2} = 0{,}117$$

Como se observa, $Q_c < K_c$, para que el sistema alcance el equilibrio a esta temperatura el valor de $Q_c$ debe aumentar hasta igualarse a $K_c$. Para ello, $n_{CO_2}$ y $n_{CF_4}$ deben aumentar y $n_{COF_2}$ debe disminuir, por tanto, el equilibrio debe desplazarse hacia la formación de $CF_4$ y $CO_2$.

La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

| | $COF_2$ | $CO_2$ | $CF_4$ |
|---|---|---|---|
| $n_{\text{inicial}}$ | 0,145 | 0,0141 | 0,174 |
| $n_{\text{transformado}}$ | $2x$ | — | — |
| $n_{\text{formado}}$ | — | $p$ | $p$ |
| $n_{\text{equilibrio}}$ | $0{,}145 - 2x$ | $0{,}0141 + x$ | $0{,}174 + x$ |

Sustituyendo en la expresión de la constante $K_c$:

$$2{,}01 = \frac{(0{,}0141 + x) \cdot (0{,}174 + x)}{(0{,}145 - 2x)^2} \qquad \rightarrow \qquad x < 0$$

Por tanto, con esos valores no se alcanza el equilibrio y las cantidades iniciales permanecen inalteradas.

**3.12. En un recipiente de 400 L en el que previamente se ha hecho el vacío, se introducen 36,0 g de carbono sólido y 132 g de $CO_2(g)$. Al calentar a 900 K se establece el equilibrio:**

**$C(s) + CO_2(g) \rightleftharpoons 2\ CO(g)$**

**y la presión total de los gases en el equilibrio es de 0,690 atm. Calcule:**

**a) Moles de C(s), $CO_2(g)$ y CO(g) presentes en el equilibrio.**

**b) Las constantes $K_c$ y $K_p$ a 900 K.**

**c) La composición del sistema en equilibrio si a 900 K se introducen en un recipiente de 400 L:**

**c1) 2,0 mol de $CO_2$, 2,0 mol de CO y 24 g de carbono.**

**c2) 3,0 mol de $CO_2$, 1,0 mol de CO y 1,0 g de carbono.**

**d) Se dispone de un reactor que contiene C(s), $CO_2(g)$ y CO(g) en equilibrio, indique lo que pasará si, a temperatura constante:**

**d1) Se introduce C(s) en el reactor.**

**d2) Se introduce se introduce $CO_2(g)$ en el reactor.**

**d3) Se elimina CO(g) del reactor.**

**d4) Se aumenta la presión.**

**e) Las entalpías de formación (kJ $mol^{-1}$) del CO y del $CO_2$ son, respectivamente, –111 y –394. Indique lo que pasará al aumentar la temperatura de un reactor que contiene C(s), $CO_2(g)$ y CO(g) en equilibrio.**

*(Valencia 2005) (País Vasco 2006) (País Vasco 2008)*

a) Si inicialmente el sistema contiene las siguientes cantidades:

$$36{,}0\ \text{g C} \cdot \frac{1\ \text{mol C}}{12{,}0\ \text{g C}} = 3{,}00\ \text{mol C} \qquad\qquad 132\ \text{g } CO_2 \cdot \frac{1\ \text{mol } CO_2}{44{,}0\ \text{g } CO_2} = 3{,}00\ \text{mol } CO_2$$

La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

| | C | $CO_2$ | CO |
|---|---|---|---|
| $n_{\text{inicial}}$ | 3,00 | 3,00 | — |
| $n_{\text{transformado}}$ | $x$ | $x$ | — |
| $n_{\text{formado}}$ | — | — | $2x$ |
| $n_{\text{equilibrio}}$ | $3{,}00 - x$ | $3{,}00 - x$ | $2x$ |
| $n_{\text{total}}$ | $(3{,}00 - x) + 2x = (3{,}00 + x)$ | | |

Considerando comportamiento ideal, la presión de la mezcla en equilibrio proporciona el número de moles transformados:

$$(3{,}00 + x) = \frac{0{,}690\ \text{atm} \cdot 400\ \text{L}}{(0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot 900\ \text{K}} \qquad \rightarrow \qquad x = 0{,}740\ \text{mol}$$

Las cantidades de las especies presentes en el equilibrio son:

$(3{,}00 - 0{,}740)\ \text{mol C} = 2{,}26\ \text{mol C}$

$(3{,}00 - 0{,}740)\ \text{mol } CO_2 = 2{,}26\ \text{mol } CO_2$

$2 \cdot (0{,}740\ \text{mol CO}) = 1{,}48\ \text{mol CO}$

b) Considerando comportamiento ideal, las presiones parciales en el equilibrio son:

$$p_{CO_2} = \frac{2{,}26\ \text{mol} \cdot (0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot 900\ \text{K}}{400\ \text{L}} = 0{,}417\ \text{atm}$$

$$p_{CO} = \frac{1{,}48\ \text{mol} \cdot (0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot 900\ \text{K}}{400\ \text{L}} = 0{,}273\ \text{atm}$$

Se trata de un equilibrio heterogéneo y la expresión de la constante $K_p$ es:

$$K_p = \frac{(p_{CO})^2}{(p_{CO_2})}$$

El valor de la constante $K_p$ es:

$$K_p = \frac{(0{,}273)^2}{0{,}417} = 0{,}179$$

La expresión de la constante $K_c$ es:

$$K_c = \frac{[CO]^2}{[CO_2]} = \frac{\left(\frac{n_{CO}}{V}\right)^2}{\left(\frac{n_{CO_2}}{V}\right)} = \frac{(n_{CO})^2}{V\,(n_{CO_2})}$$

El valor de la constante $K_c$ es:

$$K_c = \frac{1{,}48^2}{400 \cdot 2{,}26} = 2{,}42 \cdot 10^{-3}$$

c1) Al existir inicialmente todas las especies del equilibrio, es preciso calcular el valor del cociente de reacción, $Q_c$, para saber si el sistema se encuentra en equilibrio:

$$Q_c = \frac{[CO]_0^2}{[CO_2]_0} = \frac{(n_{CO})_0^2}{V\,(n_{CO_2})_0} = \frac{(2{,}0)^2}{400 \cdot 2{,}0} = 5{,}0 \cdot 10^{-3}$$

Como se observa, $Q_c > K_c$, para que el sistema alcance el equilibrio a esta temperatura el valor de $Q_c$ debe disminuir hasta igualarse a $K_c$. Para ello, $[CO_2]$ debe aumentar y $[CO]$ debe disminuir, por tanto, el equilibrio debe desplazarse hacia la formación de $CO_2$ y C.

La nueva tabla de moles en el equilibrio es:

| | C | $CO_2$ | CO |
|---|---|---|---|
| $n_{inicial}$ | $n$ | 2,0 | 2,0 |
| $n_{transformado}$ | — | — | $2x$ |
| $n_{formado}$ | $x$ | $x$ | — |
| $n_{equilibrio}$ | $n + x$ | $2 + x$ | $2 - 2x$ |

El número de moles formados es:

$$2{,}42 \cdot 10^{-3} = \frac{(2{,}0 - 2x)^2}{400 \cdot (2{,}0 + x)} \qquad \rightarrow \qquad x = 0{,}26 \text{ mol}$$

Las cantidades de las especies presentes en el equilibrio son:

$$24 \text{ g C} + 0{,}26 \text{ mol C} \cdot \frac{12{,}0 \text{ g C}}{1 \text{ mol C}} = 27 \text{ g C}$$

$$(2{,}0 + 0{,}26) \text{ mol } CO_2 = 2{,}3 \text{ mol } CO_2$$

$$(2{,}0 - 2 \cdot 0{,}26) \text{ mol CO} = 1{,}5 \text{ mol CO}$$

c2) Al existir inicialmente todas las especies del equilibrio, es preciso calcular el valor del cociente de reacción, $Q_c$, para saber si el sistema se encuentra en equilibrio:

$$Q_c = \frac{(1{,}0)^2}{400 \cdot 3{,}0} = 8{,}3 \cdot 10^{-4}$$

Como se observa, $Q_c < K_c$, para que el sistema alcance el equilibrio a esta temperatura el valor de $Q_c$ debe aumentar hasta igualarse a $K_c$. Para ello, $[CO_2]$ debe disminuir y $[CO]$ debe aumentar, por tanto, el equilibrio debe desplazarse hacia la formación de CO.

La nueva tabla de moles en el equilibrio es:

| | C | $CO_2$ | CO |
|---|---|---|---|
| $n_{inicial}$ | $n$ | 3,0 | 1,0 |
| $n_{transformado}$ | $x$ | $x$ | — |
| $n_{formado}$ | — | — | $2x$ |
| $n_{equilibrio}$ | $n - x$ | $3{,}0 - x$ | $1{,}0 + 2x$ |

El número de moles formados es:

$$2{,}42 \cdot 10^{-3} = \frac{(1{,}0 + 2x)^2}{400 \cdot (3{,}0 - x)} \qquad \rightarrow \qquad x = 0{,}30 \text{ mol}$$

Las cantidades de las especies presentes en el equilibrio son:

$$1{,}0 \text{ g C} - \left(0{,}30 \text{ mol C} \cdot \frac{12{,}0 \text{ g C}}{1 \text{ mol C}}\right) = -2{,}6 \text{ g C}$$

Como se observa, se obtiene un resultado absurdo lo que quiere decir que se consume todo el C y, por lo tanto, no se alcanza el equilibrio.

d) El principio de Le Châtelier (1884) dice:

> "cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada".

d1) Si se añade más C, no se ejerce ningún efecto sobre el equilibrio, ya que como se observa en la expresión de la constante de equilibrio por tratarse de un sólido, no forma parte de la misma.

d2) Si se introduce más $CO_2$ a temperatura constante, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se consuma esta sustancia, es decir, hacia la formación de CO.

d3) Si se elimina CO del reactor a temperatura constante, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se reponga esta sustancia, es decir, hacia la formación de CO.

d4) Si se aumenta la presión del reactor a temperatura constante, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que esta disminuya, es decir, hacia donde se formen menos moles de gas, en este caso, hacia la formación de $CO_2$.

e) Previamente, hay que calcular la variación de entalpía de la reacción a partir de las entalpías de formación de reactivos y productos. El valor de la entalpía sirve para determinar si el proceso es exotérmico o endotérmico.

$$\Delta H° = \Sigma\, \nu_p\, \Delta_f H°(\text{productos}) - \Sigma\, \nu_r\, \Delta_f H°(\text{reactivos}) =$$

$$= 2 \text{ mol CO} \cdot \frac{-111 \text{ kJ}}{\text{mol CO}} - 1 \text{ mol } CO_2 \cdot \frac{-394 \text{ kJ}}{\text{mol } CO_2} = 172 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Si se aumenta la temperatura, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se consuma calor y esta descienda. Como se trata de un proceso endotérmico se desplaza hacia la formación de CO.

**3.13. En un recipiente de 10,0 L, donde previamente se ha hecho el vacío, se introduce 10,0 g de carbonato de calcio. Al calentar a 800 °C se establece el equilibrio:**

$$CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$$

**La presión en el equilibrio es de 170 mmHg. Calcule:**

**a) $K_p$ y $K_c$ para el equilibrio indicado.**

**b) Los gramos de $CaCO_3$, CaO y $CO_2$ presentes en el equilibrio.**

**c) La composición del sistema en equilibrio cuando en un recipiente de 5,00 L, en el que previamente se ha hecho el vacío, calentando a 800 °C se introducen:**

**c1) 1,00 g de $CaCO_3(s)$, 1,00 g de $CaO(s)$ y 1,00 g de $CO_2(g)$.**

**c2) 1,00 g de $CaCO_3(s)$, 0,300 g de $CaO(s)$ y 1,00 g de $CO_2(g)$.**

**c3) 1,00 g de $CaCO_3(s)$ y 1,00 g de $CaO(s)$.**

***(Valencia 2006)***

---

a) Se trata de un equilibrio heterogéneo y como hay un único componente gaseoso la expresión de $K_p$ es:

$$K_p = (p_{CO_2})$$

La presión en el equilibrio, expresada en atm, proporciona el valor de la constante $K_p$:

$$K_p = 170\ \text{mmHg} \cdot \frac{1\ \text{atm}}{760\ \text{mmHg}} = 0{,}224$$

La relación entre las constantes $K_c$ y $K_p$ viene dada por la expresión:

$$K_p = K_c\ (RT)^{\Delta\nu}$$

siendo, Δν = Σ coef. esteq. productos gaseosos – Σ coef. esteq. reactivos gaseosos = 1 – 0 = 1

Se obtiene, $K_c = K_p\ (RT)^{-1}$

El valor de la constante $K_c$ es:

$$K_c = 0{,}224 \cdot [0{,}08206 \cdot (800 + 273{,}15)]^{-1} = 2{,}55{\cdot}10^{-3}$$

b) La presión del $CO_2$ proporciona el número de moles formados de esta sustancia y, de acuerdo con la estequiometría de la reacción, el número de moles formados de CaO y transformados de $CaCO_3$. Considerando comportamiento ideal:

$$x = \frac{0{,}224\ \text{atm} \cdot 10{,}0\ \text{L}}{(0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (800 + 273{,}15)\ \text{K}} = 2{,}55{\cdot}10^{-2}\ \text{mol}\ CO_2$$

Las masas de las sustancias en el equilibrio son:

$$2{,}55{\cdot}10^{-2}\ \text{mol}\ CO_2 \cdot \frac{44{,}0\ \text{g}\ CO_2}{1\ \text{mol}\ CO_2} = 1{,}12\ \text{g}\ CO_2$$

$$2{,}55{\cdot}10^{-2}\ \text{mol}\ CO_2 \cdot \frac{1\ \text{mol CaO}}{1\ \text{mol}\ CO_2} \cdot \frac{56{,}1\ \text{g CaO}}{1\ \text{mol CaO}} = 1{,}43\ \text{g CaO}$$

$$10{,}0\ \text{g}\ CaCO_3 - \left(2{,}55{\cdot}10^{-2}\ \text{mol}\ CO_2 \cdot \frac{1\ \text{mol}\ CaCO_3}{1\ \text{mol}\ CO_2} \cdot \frac{100{,}1\ \text{g}\ CaCO_3}{1\ \text{mol}\ CaCO_3}\right) = 7{,}45\ \text{g}\ CaCO_3$$

c1) Si la temperatura se mantiene constante el valor de la constante de equilibrio no cambia por lo que a partir de la misma se puede deducir la composición de equilibrio.

Como inicialmente el matraz contiene $CO_2$ es preciso conocer el valor del cociente de reacción, $Q_p$, para saber en qué sentido se desplazará la reacción para alcanzar el equilibrio:

$$Q_p = (p_{CO_2})_0 = \frac{1{,}00\ \text{g}\ CO_2 \cdot \frac{1\ \text{mol}\ CO_2}{44{,}0\ \text{g}\ CO_2} \cdot (0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (800 + 273{,}15)\ \text{K}}{5{,}00\ \text{L}} = 0{,}400\ \text{atm}$$

Como se observa, $Q_c > K_c$, para que el sistema alcance el equilibrio a esta temperatura el valor de $Q_c$ debe disminuir hasta igualarse a $K_c$. Para ello, $p_{CO_2}$ debe disminuir, por tanto, el equilibrio se desplaza hacia la formación de $CaCO_3$.

La tabla de presiones correspondiente al equilibrio es:

| | $CaCO_3$ | $CaO$ | $CO_2$ |
|---|---|---|---|
| $p_{inicial}$ | $n$ | $n'$ | 0,400 |
| $p_{transformado}$ | — | $x$ | $p$ |
| $p_{formado}$ | $x$ | $x$ | — |
| $p_{equilibrio}$ | $n + x$ | $n' - x$ | 0,400 – $p$ |

Sustituyendo en la expresión de $K_p$ se obtiene la presión de sustancia que se transforma:

$$0{,}224 = (0{,}400 - p) \qquad \rightarrow \qquad p = 0{,}176 \text{ atm}$$

Considerando comportamiento ideal, este valor de la presión proporciona el número de moles de $CO_2$ transformados:

$$x = \frac{0{,}176 \text{ atm} \cdot 5{,}00 \text{ L}}{(0{,}08206 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (800 + 273{,}15) \text{ K}} = 0{,}0100 \text{ mol } CO_2$$

Las cantidades de las sustancias en el equilibrio son:

$$1{,}00 \text{ g } CO_2 - \left(0{,}0100 \text{ mol } CO_2 \cdot \frac{44{,}0 \text{ g } CO_2}{1 \text{ mol } CO_2}\right) = 0{,}560 \text{ g } CO_2$$

$$1{,}00 \text{ g } CaO - \left(0{,}0100 \text{ mol } CO_2 \cdot \frac{1 \text{ mol } CaO}{1 \text{ mol } CO_2} \cdot \frac{56{,}1 \text{ g } CaO}{1 \text{ mol } CaO}\right) = 0{,}440 \text{ g } CaO$$

$$1{,}00 \text{ g } CaCO_3 + \left(0{,}0100 \text{ mol } CO_2 \cdot \frac{1 \text{ mol } CaCO_3}{1 \text{ mol } CO_2} \cdot \frac{100{,}1 \text{ g } CaCO_3}{1 \text{ mol } CaCO_3}\right) = 2{,}00 \text{ g } CaCO_3$$

c2) Las cantidades son las mismas que las del apartado anterior, excepto la cantidad inicial de CaO (0,300 g) que, como se observa, es menor que la mínima que debe existir en ese recipiente para que se alcance el equilibrio a esa temperatura (0,560 g), por tanto, no se alcanza el equilibrio.

c3) Como la temperatura es la misma, se mantiene el valor de la constante de equilibrio y para que se alcance el equilibrio debe disociarse $CaCO_3$ hasta que se alcance la presión de equilibrio del enunciado. Por lo tanto, considerando comportamiento ideal, el número de moles de $CO_2$ en el equilibrio en esas condiciones es:

$$x = \frac{0{,}224 \text{ atm} \cdot 5{,}00 \text{ L}}{(0{,}08206 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (800 + 273{,}15) \text{ K}} = 0{,}0127 \text{ mol } CO_2$$

La masa de sólido que debe disociarse es:

$$0{,}0127 \text{ mol } CO_2 \cdot \frac{1 \text{ mol } CaCO_3}{1 \text{ mol } CO_2} \cdot \frac{100{,}1 \text{ g } CaCO_3}{1 \text{ mol } CaCO_3} = 1{,}27 \text{ g } CaCO_3$$

Como se observa, esa cantidad de $CaCO_3$ es mayor que la inicial (1,00 g) lo que indica que se transforma todo el $CaCO_3$ y no se alcanza el equilibrio.

**3.14. En un reactor se introduce una mezcla de gases, gas gasógeno, cuya composición en volumen es: 25,0 % de CO, 5,00 % de $H_2$, 3,00 % de $CO_2$, 10,0 % de $H_2O$ y 57,0 % de $N_2$. El monóxido de carbono reacciona con agua formándose hidrógeno y dióxido de carbono, siendo la constante de equilibrio 1,6 a 1.000 K. ¿Cuál es la composición de los gases cuando se alcanza el equilibrio a 1.000 K?**

***(Galicia 2008)***

El equilibrio a estudiar es el siguiente:

$$CO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2(g)$$

De acuerdo con la ley de Avogadro (1811), la composición volumétrica de una mezcla gaseosoa coincide con su composición molar.

Teniendo en cuenta que inicialmente se encuentran presentes todas las especies se debe calcular el cociente de reacción, $Q_c$, para saber en qué sentido evoluciona el sistema para alcanzar el equilibrio:

$$Q_c = \frac{[CO_2]_0\,[H_2]_0}{[CO]_0\,[H_2O]_0} = \frac{\left(\frac{0{,}0300}{V}\right)\cdot\left(\frac{0{,}0500}{V}\right)}{\left(\frac{0{,}250}{V}\right)\cdot\left(\frac{0{,}100}{V}\right)} = 0{,}0600$$

Como se observa, $Q_c < K_c$, para que el sistema alcance el equilibrio a esta temperatura el valor de $Q_c$ debe aumentar hasta igualarse a $K_c$. Para ello, el numerador debe aumentar y el denomindor debe disminuir, por tanto, el equilibrio se debe desplazar hacia la formación de $CO_2$ y $H_2$.

La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

| | CO | $H_2O$ | $CO_2$ | $H_2$ |
|---|---|---|---|---|
| $n_{inicial}$ | 0,250 | 0,100 | 0,0300 | 0,0500 |
| $n_{transformado}$ | $x$ | $x$ | — | — |
| $n_{formado}$ | — | — | $x$ | $x$ |
| $n_{equilibrio}$ | $0{,}250 - x$ | $0{,}100 - x$ | $0{,}0300 + x$ | $0{,}0500 + x$ |

La expresión de la constante $K_c$ es:

$$K_c = \frac{[CO_2]\,[H_2]}{[CO]\,[H_2O]} = \frac{\left(\frac{n_{CO_2}}{V}\right)\left(\frac{n_{H_2}}{V}\right)}{\left(\frac{n_{CO}}{V}\right)\left(\frac{n_{H_2O}}{V}\right)} = \frac{(n_{CO_2})\,(n_{H_2})}{(n_{CO})\,(n_{H_2O})}$$

Sustituyendo en la expresión de la constante $K_c$ se obtiene el número de moles transformados:

$$1{,}60 = \frac{(0{,}0300 + x)\cdot(0{,}0500 + x)}{(0{,}250 - x)\cdot(0{,}100 - x)} \quad \rightarrow \quad x = 6{,}40{\cdot}10^{-2}\ \text{mol}$$

La composición de la mezcla en equilibrio es:

$n_{CO} = (0{,}250 - 6{,}40{\cdot}10^{-2})\ \text{mol} = 0{,}186\ \text{mol CO} \rightarrow$ 18,6 % CO

$n_{H_2O} = (0{,}10 - 6{,}40{\cdot}10^{-2})\ \text{mol} = 0{,}0360\ \text{mol } H_2O \rightarrow$ 3,60 % $H_2O$

$n_{CO_2} = (0{,}030 + 6{,}40{\cdot}10^{-2})\ \text{mol} = 0{,}0940\ \text{mol } CO_2 \rightarrow$ 9,40 % $CO_2$

$n_{H_2} = (0{,}050 + 6{,}40{\cdot}10^{-2})\ \text{mol} = 0{,}114\ \text{mol } H_2 \rightarrow$ 11,4 % $H_2$

El 57,0 % restante es $N_2$, que se comporta como inerte.

**3.15. El método Solvay se utiliza para fabricar carbonato de sodio a nivel industrial. Consta de una serie de etapas, obteniéndose el producto por calcinación del hidrogenocarbonato de sodio, de acuerdo con el equilibrio siguiente:**

**$2\ NaHCO_3(s) \rightleftharpoons Na_2CO_3(s) + CO_2(g) + H_2O(g)$**

**En un recipiente de 2,00 L de capacidad se introducen 5,00 g de hidrogenocarbonato de sodio que se calientan a 400 °C. Si la presión en el equilibrio es 972 mmHg, calcule:**

**a) Las constantes $K_p$ y $K_c$ para el equilibrio indicado.**

**b) Los gramos de $NaHCO_3$, $Na_2CO_3$, $CO_2$ y $H_2O$ presentes en el equilibrio.**

**c) La composición del sistema en equilibrio cuando en un recipiente vacío de 1,00 L, calentado a 400 °C, se introducen:**

**c1) 2,00 g de $NaHCO_3(s)$, 3,00 g de $Na_2CO_3(s)$, 1,00 g de $CO_2(g)$ y 1,00 g de $H_2O(g)$.**

**c2) 0,500 g de $NaHCO_3(s)$ y 1,00 g de $Na_2CO_3(s)$.**

***(Valencia 2008)***

a) Se trata de un equilibrio heterogéneo y la expresión de la constante $K_p$ es:

$$K_p = (p_{CO_2})\,(p_{H_2O})$$

Según la estequiometría de la reacción, las cantidades y las presiones parciales de $CO_2$ y $H_2O$ en el equilibrio son iguales y; de acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801):

$$\left.\begin{array}{r} p_{total} = p_{CO_2} + p_{H_2O} \\ p_{CO_2} = p_{H_2O} \end{array}\right\} \rightarrow \quad p_{H_2O} = \frac{p_{total}}{2} = \frac{972\ mmHg}{2} \cdot \frac{1\ atm}{760\ mmHg} = 0{,}639\ atm$$

El valor de la constante $K_p$ es:

$$K_p = (0{,}639)^2 = 0408$$

La relación entre las constantes $K_c$ y $K_p$ viene dada por la expresión:

$$K_p = K_c\,(RT)^{\Delta\nu}$$

siendo, $\Delta\nu$ = Σ coef. esteq. productos gaseosos – Σ coef. esteq. reactivos gaseosos = (1 + 1) – 0 = 2

Se obtiene, $K_c = K_p\,(RT)^{-2}$

El valor de la constante $K_c$ es:

$$K_c = 0{,}408 \cdot [0{,}08206 \cdot (400 + 273{,}15)]^{-2} = 1{,}34{\cdot}10^{-4}$$

b) Considerando comportamiento ideal, la presión en el equilibrio permite calcular la cantidad de gas, así como las cantidades de sólido formado y transformado:

$$x = \frac{0{,}639\ atm \cdot 2{,}00\ L}{(0{,}08206\ atm\ L\ mol^{-1}\ K^{-1}) \cdot (400 + 273{,}15)\ K} = 2{,}32{\cdot}10^{-2}\ mol\ CO_2$$

Las masas de los gases son:

$$2{,}32{\cdot}10^{-2}\ mol\ CO_2 \cdot \frac{44{,}0\ g\ CO_2}{1\ mol\ CO_2} = 1{,}02\ g\ CO_2$$

$$2{,}32{\cdot}10^{-2}\ mol\ H_2O \cdot \frac{18{,}0\ g\ H_2O}{1\ mol\ H_2O} = 0{,}417\ g\ H_2O$$

Relacionando $CO_2$ con $Na_2CO_3$:

$$2{,}32{\cdot}10^{-2}\ mol\ CO_2 \cdot \frac{1\ mol\ Na_2CO_3}{1\ mol\ CO_2} \cdot \frac{106{,}0\ g\ Na_2CO_3}{1\ mol\ Na_2CO_3} = 2{,}46\ g\ Na_2CO_3$$

Relacionando $CO_2$ con $NaHCO_3$:

$$2{,}32{\cdot}10^{-2}\ \text{mol}\ CO_2 \cdot \frac{2\ \text{mol}\ NaHCO_3}{1\ \text{mol}\ CO_2} \cdot \frac{84{,}0\ \text{g}\ NaHCO_3}{1\ \text{mol}\ NaHCO_3} = 3{,}90\ \text{g}\ NaHCO_3$$

$$5{,}00\ \text{g}\ NaHCO_3\ \text{(inicial)} - 3{,}90\ \text{g}\ NaHCO_3\ \text{(transformado)} = 1{,}10\ \text{g}\ NaHCO_3\ \text{(equilibrio)}$$

c1) Las presiones correspondiente a los moles iniciales de $CO_2$ y $H_2O$ son, respectivamente:

$$p_{CO_2} = \frac{(1{,}00\ \text{g}\ CO_2) \cdot (0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (400 + 273{,}15)\ \text{K}}{1{,}00\ \text{L}} \cdot \frac{1\ \text{mol}\ CO_2}{44{,}0\ \text{g}\ CO_2} = 1{,}25\ \text{atm}$$

$$p_{H_2O} = \frac{(1{,}00\ \text{g}\ H_2O) \cdot (0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (400 + 273{,}15)\ \text{K}}{1{,}00\ \text{L}} \cdot \frac{1\ \text{mol}\ H_2O}{18{,}0\ \text{g}\ H_2O} = 3{,}07\ \text{atm}$$

Al existir inicialmente todas las especies del equilibrio, es preciso calcular el valor del cociente de reacción, $Q_p$, para saber en que sentido evoluciona el sistema para alcanzar el equilibrio:

$$Q_p = (p_{H_2O})_0\ (p_{CO_2})_0 = 3{,}07 \cdot 1{,}25 = 3{,}84$$

Como se observa, $Q_p > K_p$, por lo que para que se alcance el equilibrio $Q_p$ debe hacerse menor, por lo que el sistema se desplaza hacia la formación de $NaHCO_3$.

Llamando $p$ las cantidades de $CO_2$ y de $H_2O$ que se transforman, en términos de presión, la tabla correspondiente al equilibrio es:

| | $NaHCO_3$ | $Na_2CO_3$ | $CO_2$ | $H_2O$ |
|---|---|---|---|---|
| $n_{\text{inicial}}$ | $n$ | $n'$ | 1,25 | 3,07 |
| $n_{\text{transformado}}$ | — | $x$ | $p$ | $p$ |
| $n_{\text{formado}}$ | $2x$ | $x$ | — | — |
| $n_{\text{equilibrio}}$ | $n + 2x$ | $n' - x$ | $1{,}25 - p$ | $3{,}07 - p$ |

El valor de la cantidad que se transforma es:

$$0{,}408 = (1{,}25 - p) \cdot (3{,}07 - p) \qquad \rightarrow \qquad p = 1{,}05\ \text{atm}$$

Las presiones parciales en el equilibrio son:

$$p_{CO_2} = (1{,}25 - 1{,}05)\ \text{atm} = 0{,}200\ \text{atm}$$

$$p_{H_2O} = (3{,}07 - 1{,}05)\ \text{atm} = 2{,}02\ \text{atm}$$

Considerando comportamiento ideal, las masas de ambos gases en el equilibrio son:

$$m_{CO_2} = \frac{0{,}200\ \text{atm} \cdot 1{,}00\ \text{L}}{(0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (400 + 273{,}15)\ \text{K}} \cdot \frac{44{,}0\ \text{g}\ CO_2}{1\ \text{mol}\ CO_2} = 0{,}159\ \text{g}\ CO_2$$

$$m_{H_2O} = \frac{2{,}02\ \text{atm} \cdot 1{,}00\ \text{L}}{(0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (400 + 273{,}15)\ \text{K}} \cdot \frac{18{,}0\ \text{g}\ H_2O}{1\ \text{mol}\ H_2O} = 0{,}659\ \text{g}\ H_2O$$

El número de moles de sólido se obtiene a partir de la presión del gas transformado:

$$x = \frac{1{,}05\ \text{atm} \cdot 1{,}00\ \text{L}}{(0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (400 + 273{,}15)\ \text{K}} = 1{,}90{\cdot}10^{-2}\ \text{mol}\ CO_2$$

Relacionando $CO_2$ con $Na_2CO_3$:

$$1{,}90{\cdot}10^{-2}\ \text{mol}\ CO_2 \cdot \frac{1\ \text{mol}\ Na_2CO_3}{1\ \text{mol}\ CO_2} \cdot \frac{106{,}0\ \text{g}\ Na_2CO_3}{1\ \text{mol}\ Na_2CO_3} = 2{,}01\ \text{g}\ Na_2CO_3$$

$$3{,}00\ \text{g}\ Na_2CO_3\ \text{(inicial)} - 2{,}01\ \text{g}\ Na_2CO_3\ \text{(transformado)} = 0{,}990\ \text{g}\ Na_2CO_3\ \text{(equilibrio)}$$

Relacionando $CO_2$ con $NaHCO_3$:

$$1{,}90{\cdot}10^{-2}\ \text{mol}\ CO_2 \cdot \frac{2\ \text{mol}\ NaHCO_3}{1\ \text{mol}\ CO_2} \cdot \frac{84{,}0\ \text{g}\ NaHCO_3}{1\ \text{mol}\ NaHCO_3} = 3{,}19\ \text{g}\ NaHCO_3\ \text{(formado)}$$

$$2{,}00\ \text{g NaHCO}_3\ \text{(inicial)} + 3{,}19\ \text{g NaHCO}_3\ \text{(formado)} = 5{,}19\ \text{g NaHCO}_3\ \text{(equilibrio)}$$

c2) Al existir inicialmente solo las especies sólidas, para que se alcance el equilibrio el sistema se desplaza hacia la formación de las especies gasesosas.

Como la temperatura es la misma que en el apartado anterior, los valores de la constante y de las presiones en el equilibrio también lo son. Considerando comportamiento ideal, la cantidad de sólido descompuesto se obtiene a partir de la presión del gas formado:

$$x = \frac{0{,}639\ \text{atm} \cdot 1{,}00\ \text{L}}{(0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (400 + 273{,}15)\ \text{K}} = 1{,}16{\cdot}10^{-2}\ \text{mol CO}_2$$

Relacionando $CO_2$ con $NaHCO_3$:

$$1{,}16{\cdot}10^{-2}\ \text{mol CO}_2 \cdot \frac{2\ \text{mol NaHCO}_3}{1\ \text{mol CO}_2} \cdot \frac{84{,}0\ \text{g NaHCO}_3}{1\ \text{mol NaHCO}_3} = 1{,}95\ \text{g NaHCO}_3\ \text{(transformado)}$$

Como se observa, la masa de $NaHCO_3$ que se descompone (1,95 g) es mayor que la masa de $NaHCO_3$ inicial (0,500 g) lo cual quiere decir que, en un recipiente de 1,00 L a 400 °C, todo el $NaHCO_3$ se descompone y no se alcanza el equilibrio.

**3.16. En un matraz se introducen 0,10 mol de $N_2O_4$ a 25 °C. Se produce la disociación que da lugar a la formación de $NO_2$, y cuando se alcanza el equilibrio:**

$$\mathbf{N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2\ NO_2(g)}$$

**se observa que la fracción molar del $NO_2$ es 0,29. Si $K_p = 0{,}142$ a 25 °C, calcule:**

**a) Presión total y presiones parciales de los gases en equilibrio.**

**b) $K_c$ y el grado de disociación.**

**c) Si en el recipiente hubiera una mezcla de 0,50 mol de $N_2O_4$ y 1,5 mol de $NO_2$, ¿estaría la mezcla en equilibrio? De no ser así ¿en qué sentido evolucionaría el equilibrio?**

*(Murcia 2010) (Cantabria 2018)*

a) La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

| | $N_2O_4$ | $NO_2$ |
|---|---|---|
| $n_{\text{inicial}}$ | 0,10 | — |
| $n_{\text{transformado}}$ | $x$ | — |
| $n_{\text{formado}}$ | — | $2x$ |
| $n_{\text{equilibrio}}$ | $0{,}10 - x$ | $2x$ |
| $n_{\text{total}}$ | $(0{,}10 - x) + 2x = (0{,}10 + x)$ | |

La expresión de la constante $K_p$ es:

$$K_p = \frac{(p_{NO_2})^2}{(p_{N_2O_4})}$$

De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801), la expresión de $K_p$ queda como:

$$K_p = \frac{(p\ y_{NO_2})^2}{(p\ y_{N_2O_4})} = p\frac{(y_{NO_2})^2}{(1 - y_{NO_2})}$$

El valor de la presión en el equilibrio es:

$$0{,}142 = p \cdot \frac{(0{,}29)^2}{1 - 0{,}29} \qquad \rightarrow \qquad p = 1{,}2\ \text{atm}$$

Las presiones parciales en el equilibrio son:

$$p_{NO_2} = 1{,}2\ \text{atm} \cdot 0{,}29 = 0{,}35\ \text{atm} \qquad p_{N_2O_4} = 1{,}2\ \text{atm} \cdot (1 - 0{,}29) = 0{,}85\ \text{atm}$$

b) A partir de la fracción molar del $NO_2$ se puede obtener el número de moles transformados:

$$0{,}29 = \frac{2x}{0{,}100 + x} \quad \rightarrow \quad x = 0{,}017 \text{ mol } NO_2$$

El grado de disociación del $N_2O_4$ es:

$$\alpha = \frac{0{,}017 \text{ mol (transformado)}}{0{,}100 \text{ mol (inicial)}} \cdot 100 = 17\ \%$$

La relación entre las constantes $K_c$ y $K_p$ viene dada por la expresión:

$$K_p = K_c\,(RT)^{\Delta\nu}$$

siendo, $\Delta\nu$ = Σ coef. esteq. productos gaseosos – Σ coef. esteq. reactivos gaseosos = 2 – 1 = 1

Se obtiene, $K_c = K_p\,(RT)^{-1}$

El valor de la constante $K_c$ es:

$$K_c = 0{,}142 \cdot [0{,}08206 \cdot (25 + 273{,}15)]^{-1} = 5{,}8{\cdot}10^{-3}$$

c) Suponiendo un recipiente con un volumen de 1 L, para saber si el sistema se encuentra en equilibrio se calcula el valor del cociente de reacción, $Q_c$, y se compara con el valor de $K_c$:

$$Q_c = \frac{[NO_2]_0^2}{[N_2O_4]_0} = \frac{(1{,}5)^2}{0{,}50} = 4{,}5$$

Como se observa, $Q_c \neq K_c$, por tanto, el sistema no se encuentra en equilibrio. Para que el sistema alcance el equilibrio a esta temperatura el valor de $Q_c$ debe hacerse menor hasta igualarse a $K_c$, para ello, $[NO_2]$ debe disminuir y $[N_2O_4]$ debe aumentar, por este motivo, el equilibrio se desplaza hacia la formación de $N_2O_4$.

**3.17. Se introduce pentacloruro de fósforo, $PCl_5$, en un recipiente donde se ha hecho el vacío y, cuando se calienta a 500 K y una atmósfera de presión total, se descompone parcialmente en tricloruro de fósforo y cloro. La mezcla en equilibrio de los tres gases tiene una densidad de 2,83 g $L^{-1}$. Calcule, en estas condiciones, $K_p$, $K_c$ y el grado de disociación del pentacloruro de fósforo.**
**Si a 500 K se introducen en un recipiente de 1,00 L:**
**a) 0,100 mol de $PCl_5$, 0,100 mol de $PCl_3$ y 0,100 mol de $Cl_2$.**
**b) 0,100 mol de $PCl_5$ y 0,100 mol de $PCl_3$.**
**c) 0,100 mol de $PCl_5$ y 0,100 mol de $Cl_2$.**
**d) 0,100 mol de $PCl_3$ y 0,100 mol de $Cl_2$.**
**Calcule, en cada caso, la composición de la mezcla en equilibrio.**

***(Valencia 2011)***

El equilibrio correspondiente a la disociación del $PCl_5$ es:

$$PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$$

La tabla de moles correspondiente al equilibrio en función del número de moles iniciales y del grado de disociación es:

| | $PCl_5$ | $PCl_3$ | $Cl_2$ |
|---|---|---|---|
| $n_{inicial}$ | $n$ | — | — |
| $n_{transformado}$ | $n\alpha$ | — | — |
| $n_{formado}$ | — | $n\alpha$ | $n\alpha$ |
| $n_{equilibrio}$ | $n - n\alpha$ | $n\alpha$ | $n\alpha$ |
| $n_{total}$ | $(n - n\alpha) + n\alpha + n\alpha = n(1 + \alpha)$ | | |

Considerando comportamiento ideal, la ecuación de estado se puede escribir como:

$$pV = n(1+\alpha)RT \quad \rightarrow \quad pV = \frac{m}{M}(1+\alpha)RT \quad \rightarrow \quad pM = \rho\,(1+\alpha)RT$$

El valor del grado de disociación del $PCl_5$ es:

$$\alpha = \frac{1{,}00\ \text{atm} \cdot (208{,}5\ \text{g mol}^{-1})}{(2{,}83\ \text{g L}^{-1}) \cdot (0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot 500\ \text{K}} - 1 = 0{,}797 \quad \rightarrow \quad \alpha = 79{,}7\ \%$$

La expresión de la constante $K_p$ es:

$$K_p = \frac{(p_{PCl_3})\,(p_{Cl_2})}{(p_{PCl_5})}$$

De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801), la expresión de $K_p$ queda como:

$$K_p = \frac{(p\,y_{PCl_3})\,(p\,y_{Cl_2})}{(p\,y_{PCl_5})} = p\,\frac{\frac{n\alpha}{n(1+\alpha)}\,\frac{n\alpha}{n(1+\alpha)}}{\frac{n(1-\alpha)}{n(1+\alpha)}} = p\,\frac{\alpha^2}{1-\alpha^2}$$

El valor de la constante $K_p$ es:

$$K_p = 1{,}00 \cdot \frac{(0{,}797)^2}{1-(0{,}797)^2} = 1{,}74$$

La relación entre las constantes $K_c$ y $K_p$ viene dada por la expresión:

$$K_p = K_c\,(RT)^{\Delta\nu}$$

siendo, $\Delta\nu$ = Σ coef. esteq. productos gaseosos – Σ coef. esteq. reactivos gaseosos = (2 + 1) – 2 = 1

Se obtiene, $K_c = K_p\,(RT)^{-1}$

El valor de la constante $K_c$ es:

$$K_c = 1{,}74 \cdot (0{,}08206 \cdot 500)^{-1} = 4{,}25{\cdot}10^{-2}$$

a) Si inicialmente el recipiente contiene 0,100 mol de cada componente, para saber si el sistema se encuentra en equilibrio se calcula el valor del cociente de reacción, $Q_c$, y se compara con el valor de $K_c$. Teniendo en cuenta que el volumen del recipiente es de 1,00 L:

$$Q_c = \frac{[PCl_3]_0\,[Cl_2]_0}{[PCl_5]_0} = \frac{0{,}100 \cdot 0{,}100}{0{,}100} = 0{,}100$$

Como se observa, $Q_c \neq K_c$, por tanto, el sistema no se encuentra en equilibrio. Para que el sistema alcance el equilibrio a esta temperatura el valor de $Q_c$ debe hacerse menor hasta igualarse a $K_c$, para ello, debe disminuir el numerador y debe aumentar el denominador, por ese motivo el equilibrio se desplaza hacia la formación de $PCl_5$. La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

| | $PCl_5$ | $PCl_3$ | $Cl_2$ |
|---|---|---|---|
| $n_{inicial}$ | 0,100 | 0,100 | 0,100 |
| $n_{transformado}$ | — | $x$ | $x$ |
| $n_{formado}$ | $x$ | — | — |
| $n_{equilibrio}$ | $0{,}100 + x$ | $0{,}100 - x$ | $0{,}100 - x$ |

Teniendo en cuenta que $V$ = 1,00 L, el número de moles transformados es:

$$4{,}25{\cdot}10^{-2} = \frac{(0{,}100-x)\cdot(0{,}100-x)}{(0{,}100+x)} \quad \rightarrow \quad x = 2{,}66{\cdot}10^{-2}\ \text{mol}$$

La composición de la mezcla en equilibrio es:

$$n_{PCl_3} = n_{Cl_2} = (0{,}100 - 2{,}66{\cdot}10^{-2})\ \text{mol} = 7{,}34{\cdot}10^{-2}\ \text{mol}\ PCl_3\ \text{y}\ Cl_2$$

$$n_{PCl_5} = (0{,}100 + 2{,}66{\cdot}10^{-2})\ \text{mol} = 0{,}127\ \text{mol}\ PCl_5$$

b) Si inicialmente el recipiente contiene 0,100 mol de $PCl_5$ y 0,100 mol de $PCl_3$, el equilibrio se desplaza hacia la formación de $Cl_2$ ya que esta es la única sustancia que falta para que se alcance el equilibrio. La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

| | $PCl_5$ | $PCl_3$ | $Cl_2$ |
|---|---|---|---|
| $n_{inicial}$ | 0,100 | 0,100 | — |
| $n_{transformado}$ | $x$ | — | — |
| $n_{formado}$ | — | $x$ | $x$ |
| $n_{equilibrio}$ | 0,100 – $x$ | 0,100 + $x$ | $x$ |

Teniendo en cuenta que $V = 1{,}00$ L, el número de moles transformados es:

$$4{,}25\cdot10^{-2} = \frac{x\cdot(0{,}100+x)}{(0{,}100-x)} \qquad \rightarrow \qquad x = 2{,}53\cdot10^{-2}\ \text{mol}$$

La composición de la mezcla en equilibrio es:

$$n_{Cl_2} = 2{,}53\cdot10^{-2}\ \text{mol}\ Cl_2 \qquad n_{PCl_3} = (0{,}100 + 2{,}55\cdot10^{-2})\ \text{mol} = 0{,}125\ \text{mol}\ PCl_3$$

$$n_{PCl_5} = (0{,}100 - 2{,}55\cdot10^{-2})\ \text{mol} = 7{,}47\cdot10^{-2}\ \text{mol}\ PCl_5$$

c) Si inicialmente el recipiente contiene 0,100 mol de $PCl_5$ y 0,100 mol de $Cl_2$, el equilibrio se desplaza hacia la formación de $PCl_3$ ya que esta es la única sustancia que falta para que se alcance el equilibrio. Este apartado es idéntico al anterior y con el mismo resultado para el número de moles formados, $x$.

d) Si inicialmente el recipiente contiene 0,100 mol de $PCl_3$ y 0,100 mol de $Cl_2$, el equilibrio se desplaza hacia la formación de $PCl_5$. La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

| | $PCl_5$ | $PCl_3$ | $Cl_2$ |
|---|---|---|---|
| $n_{inicial}$ | — | 0,100 | 0,100 |
| $n_{transformado}$ | — | $x$ | $x$ |
| $n_{formado}$ | $x$ | — | — |
| $n_{equilibrio}$ | $x$ | 0,100 – $x$ | 0,100 – $x$ |

Teniendo en cuenta que $V = 1{,}00$ L, el número de moles transformados es:

$$4{,}25\cdot10^{-2} = \frac{(0{,}100-x)\cdot(0{,}100-x)}{x} \qquad \rightarrow \qquad x = 5{,}27\cdot10^{-2}\ \text{mol}$$

La composición de la mezcla en equilibrio es:

$$n_{PCl_3} = n_{Cl_2} = (0{,}100 - 5{,}27\cdot10^{-2})\ \text{mol} = 4{,}73\cdot10^{-2}\ \text{mol}\ PCl_3\ \text{y}\ Cl_2$$

$$n_{PCl_5} = 5{,}27\cdot10^{-2}\ \text{mol}\ PCl_5$$

**3.18. El monobromuro de yodo, IBr, se emplea para usos de laboratorio, análisis, investigación y química fina. En un recipiente cerrado de 0,500 L de capacidad se introducen 40,7 g de yodo; 25,6 g de bromo y 331,0 g de IBr. La mezcla se calienta hasta 200°C, estableciéndose el equilibrio:**

$$I_2(g) + Br_2(g) \rightleftharpoons 2\ IBr(g)$$

**La constante de equilibrio de esta reacción a la temperatura indicada es $K_c = 280$. Determine:**

**a) Los moles de cada sustancia presentes en el equilibrio.**

**b) La constante de presiones $K_p$.**

**c) La presión total de la mezcla de gases en el equilibrio.**

***(Murcia 2014)***

a) Las concentraciones iniciales son:

$$[I_2]_0 = \frac{40{,}7\ \text{g}\ I_2}{0{,}500\ \text{L}}\cdot\frac{1\ \text{mol}\ I_2}{253{,}8\ \text{g}\ I_2} = 0{,}320\ \text{M} \qquad [Br_2]_0 = \frac{25{,}6\ \text{g}\ Br_2}{0{,}500\ \text{L}}\cdot\frac{1\ \text{mol}\ Br_2}{159{,}8\ \text{g}\ Br_2} = 0{,}320\ \text{M}$$

$$[IBr]_0 = \frac{331{,}0\ \text{g IBr}}{0{,}500\ \text{L}}\cdot\frac{1\ \text{mol IBr}}{206{,}8\ \text{g IBr}} = 3{,}20\ \text{M}$$

Al existir inicialmente todas las especies del equilibrio, es preciso calcular el valor del cociente de reacción, $Q_c$, para saber el sentido en el que evoluciona el sistema para alcanzar el equilibrio:

$$Q_c = \frac{[IBr]_0^2}{[I_2]_0\,[Br_2]_0} = \frac{(3{,}20)^2}{(0{,}320)\cdot(0{,}320)} = 100$$

Como se observa, $Q_c \neq K_c$, por tanto, el sistema no se encuentra en equilibrio. Para que el sistema alcance el equilibrio a esta temperatura el valor de $Q_c$ debe hacerse menor hasta igualarse a $K_c$, para ello, $[I_2]$ y $[Br_2]$ deben disminuir y [IBr] debe aumentar, por este motivo el equilibrio se desplaza hacia la formación de IBr.

La tabla de concentraciones del equilibrio es:

| | $I_2$ | $Br_2$ | IBr |
|---|---|---|---|
| $c_{inicial}$ | 0,320 | 0,320 | 3,20 |
| $c_{transformado}$ | $x$ | $x$ | — |
| $c_{formado}$ | — | — | $2x$ |
| $c_{equilibrio}$ | $0{,}320 - x$ | $0{,}320 - x$ | $3{,}20 + 2x$ |

La expresión de la constante $K_c$ es:

$$K_c = \frac{[IBr]^2}{[I_2]\,[Br_2]}$$

La concentración de sustancia transformada es:

$$280 = \frac{(3{,}20 + 2x)^2}{(0{,}320 - x)\cdot(0{,}320 - x)} \quad \rightarrow \quad x = 0{,}115\ \text{M}$$

Las concentraciones y cantidades de sustancia en el equilibrio de cada especie son, respectivamente:

$$[I_2] = [Br_2] = (0{,}320 - 0{,}115)\ \text{M} = 0{,}205\ \text{M}$$

$$0{,}500\ \text{L} \cdot \frac{0{,}205\ \text{mol}\ I_2}{1{,}00\ \text{L}} = 0{,}103\ \text{mol}\ I_2 = 0{,}103\ \text{mol}\ Br_2$$

$$[IBr] = (3{,}20 + 2 \cdot 0{,}115)\ \text{M} = 3{,}43\ \text{M}$$

$$0{,}500\ \text{L} \cdot \frac{3{,}43\ \text{mol BrI}}{1{,}00\ \text{L}} = 1{,}72\ \text{mol IBr}$$

b) La relación entre las constantes $K_c$ y $K_p$ viene dada por la expresión:

$$K_p = K_c\,(RT)^{\Delta\nu}$$

siendo, $\Delta\nu$ = Σ coef. esteq. productos gaseosos – Σ coef. esteq. reactivos gaseosos = 2 – 2 = 0

Se obtiene, $K_p = K_c$

El valor de la constante $K_p$ es:

$$K_p = K_c = 280$$

c) El número total de moles en el equilibrio es:

$$n_{total} = (0{,}103 + 0{,}103 + 1{,}72)\ \text{mol} = 1{,}93\ \text{mol}$$

Considerando comportamiento ideal, la presión de la mezcla en el equilibrio es:

$$p_{total} = \frac{(1{,}93\ \text{mol})\cdot(0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1})\cdot(200 + 273{,}15\ \text{K})}{0{,}500\ \text{L}} = 150\ \text{atm}$$

**3.19. Once años después de la primera muerte, la Audiencia de Alicante hizo pública la sentencia por el denominado síndrome Ardystil, una gravísima afección pulmonar por inhalación de productos químicos que en 1992 causó la muerte de seis trabajadores y un centenar de afectados en ocho fábricas de aerografía textil de Alicante.**

**La sentencia, tras resaltar los nulos conocimientos químicos para manipular esos productos de los empleados, dueños y encargados de las industrias, asegura que las condiciones laborales (falta de higiene y de medidas preventivas de seguridad tanto generales como particulares) y el uso continuado de las mezclas producían reacciones químicas que liberaban al ambiente tricloroetano, decano, xileno y fosgeno, "y algún compuesto químico que no ha podido llegar a ser conocido", precisa el texto. "Todo ello afectaba seriamente a los pulmones y en grado sumo el fosgeno".**

**a) Calcule el valor de la constante $K_c$ para la reacción de síntesis del fosgeno, $COCl_2$, a 850 °C:**

$$C(s) + CO_2(g) + 2\,Cl_2(g) \rightleftharpoons 2\,COCl_2(g)$$

**Conociendo que a esa temperatura:**

$$C(s) + CO_2(g) \rightleftharpoons 2CO(g) \qquad K_{p_1} = 1{,}3\cdot10^{14}$$

$$COCl_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + Cl_2(g) \qquad K_{p_2} = 1{,}7\cdot10^{2}$$

**b) El fosgeno se disocia a una temperatura de 600 °C según la reacción:**

$$COCl_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + Cl_2(g)$$

**Calcule el valor de $K_p$ cuando la presión de equilibrio es 1,0 atm y el grado de disociación es del 41 %.**

**c) La constante de equilibrio $K_c$ para la descomposición del fosgeno, $COCl_2$, es $4{,}63\cdot10^{-3}$ a 527 °C. Calcule la presión parcial en el equilibrio de cada uno de los componentes, $Cl_2$, CO y $COCl_2$, sabiendo que la presión total en el equilibrio es de 5,4 atm.**

**d) En un recipiente de 500 mL de capacidad se introducen 0,17 g de $COCl_2(g)$, 0,10 g de $Cl_2(g)$ y 0,040 g de CO(g) a 527 °C, ¿qué conclusión se puede extraer acerca del sentido de la reacción bajo estas condiciones?**

*(Galicia 2018)*

a) La expresión de la constante $K_p$ de la reacción problema es:

$$K_p = \frac{(p_{COCl_2})^2}{(p_{CO_2})\,(p_{Cl_2})^2}$$

La expresión de la constante $K_p$ de cada una de las reacciones dadas es:

$$K_{p_1} = \frac{(p_{CO})^2}{(p_{CO_2})} = 1{,}3\cdot10^{14} \qquad K_{p_2} = \frac{(p_{CO})\,(p_{Cl_2})}{(p_{COCl_2})} = 1{,}7\cdot10^{2}$$

Como se observa, el valor de $p_{CO}$ no aparece en la expresión de la $K_p$ a calcular, por tanto, despejando dicho valor en $K_{p_1}$ y $K_{p_2}$ se obtiene:

$$\left.\begin{array}{r}(p_{CO})^2 = K_{p_1}\,(p_{CO_2}) \\ (p_{CO})^2 = (K_{p_2})^2\,\dfrac{(p_{COCl_2})^2}{(p_{Cl_2})^2}\end{array}\right\} \rightarrow \qquad \frac{K_{p_1}}{(K_{p_2})^2} = \frac{(p_{COCl_2})^2}{(p_{CO_2})\,(p_{Cl_2})^2} = K_p$$

Sustituyendo los valores de las constantes $K_{p_1}$ y $K_{p_2}$ se obtiene el valor de la constante $K_p$:

$$K_p = \frac{1{,}3\cdot10^{14}}{(1{,}7\cdot10^{2})^2} = 4{,}5\cdot10^{9}$$

b) La tabla de moles correspondiente al equilibrio en función del número de moles iniciales y del grado de disociación es:

| | $COCl_2$ | CO | $Cl_2$ |
|---|---|---|---|
| $n_{inicial}$ | $n$ | — | — |
| $n_{transformado}$ | $n\alpha$ | — | — |
| $n_{formado}$ | — | $n\alpha$ | $n\alpha$ |
| $n_{equilibrio}$ | $n - n\alpha$ | $n\alpha$ | $n\alpha$ |
| $n_{total}$ | $(n - n\alpha) + n\alpha + n\alpha = n(1 + \alpha)$ | | |

La expresión de la constante $K_p$ es:

$$K_p = \frac{(p_{CO})\,(p_{Cl_2})}{(p_{COCl_2})}$$

De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801), la expresión anterior queda como:

$$K_p = \frac{(p\,y_{CO})\,(p\,y_{Cl_2})}{(p\,y_{COCl_2})} = p\,\frac{\frac{n\alpha}{n(1+\alpha)}\,\frac{n\alpha}{n(1+\alpha)}}{\frac{n(1-\alpha)}{n(1+\alpha)}} = p\,\frac{\alpha^2}{1-\alpha^2}$$

El valor de la constante $K_p$ es:

$$K_p = 1{,}0 \cdot \frac{(0{,}41)^2}{1-(0{,}41)^2} = 0{,}20$$

c) La relación entre las constantes $K_c$ y $K_p$ viene dada por la expresión:

$$K_p = K_c\,(RT)^{\Delta\nu}$$

siendo, $\Delta\nu$ = Σ coef. esteq. productos gaseosos – Σ coef. esteq. reactivos gaseosos = (1 + 1) – 1 = 1

Se obtiene, $K_p = K_c\,(RT)$

El valor de la constante $K_p$ es:

$$K_p = (4{,}63{\cdot}10^{-3}) \cdot [0{,}08206 \cdot (527 + 273{,}15)] = 0{,}304$$

Sustituyendo en la expresión de la constante $K_p$ se obtiene el valor del grado de disociación en esas condiciones:

$$0{,}304 = 5{,}4 \cdot \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2} \qquad \rightarrow \qquad \alpha = 0{,}23$$

Las presiones parciales en el equilibrio son:

$$p_{Cl_2} = p_{CO} = 5{,}4\ \text{atm} \cdot \frac{0{,}23}{1+0{,}23} = 1{,}0\ \text{atm}$$

$$p_{COCl_2} = 5{,}4\ \text{atm} \cdot \frac{1-0{,}23}{1+0{,}23} = 3{,}4\ \text{atm}$$

d) Al existir inicialmente todas las especies del equilibrio:

$$[Cl_2]_0 = \frac{0{,}10\ \text{g}\ Cl_2}{500\ \text{mL}} \cdot \frac{1\ \text{mol}\ Cl_2}{71{,}0\ \text{g}\ Cl_2} \cdot \frac{10^3\ \text{mL}}{1\ \text{L}} = 2{,}8{\cdot}10^{-3}\ \text{mol L}^{-1}$$

$$[CO]_0 = \frac{0{,}040\ \text{g CO}}{500\ \text{mL}} \cdot \frac{1\ \text{mol CO}}{28{,}0\ \text{g CO}} \cdot \frac{10^3\ \text{mL}}{1\ \text{L}} = 2{,}8{\cdot}10^{-3}\ \text{mol L}^{-1}$$

$$[COCl_2]_0 = \frac{0{,}17\ \text{g}\ COCl_2}{500\ \text{mL}} \cdot \frac{1\ \text{mol}\ COCl_2}{99{,}0\ \text{g}\ COCl_2} \cdot \frac{10^3\ \text{mL}}{1\ \text{L}} = 3{,}4{\cdot}10^{-3}\ \text{mol L}^{-1}$$

es preciso calcular el valor del cociente de reacción, $Q_c$, para saber el sentido en el que evoluciona el sistema para alcanzar el equilibrio:

$$Q_c = \frac{[CO]_0\,[Cl_2]_0}{[COCl_2]_0} = \frac{(2{,}8{\cdot}10^{-3}) \cdot (2{,}8{\cdot}10^{-3})}{(3{,}4{\cdot}10^{-3})} = 2{,}3{\cdot}10^{-3}$$

Como se observa, $Q_c < K_c$, por tanto, el sistema no se encuentra en equilibrio. Para que el sistema alcance el equilibrio a esta temperatura el valor de $Q_c$ debe hacerse mayor hasta igualarse a $K_c$, para ello, debe aumentar el numerador y debe disminuir el denominador, por este motivo el equilibrio se desplaza hacia la formación de $Cl_2$ y CO.

(El apartado a) ha sido propuesto en Valencia 2002 y el apartado b) en Canarias 2004 y en Galicia 2014 con otro valor del grado de disociación).

**3.20. Para la siguiente reacción:**

$$2\,SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,SO_3(g) \qquad K_p = 0{,}35$$

**Si se llena un recipiente con dichos gases cuyas presiones parciales son 0,10 atm ($SO_3$), 0,20 atm ($SO_2$) y 0,20 atm ($O_2$), determine:**

**a) ¿Está en equilibrio la reacción? En caso contrario, razone en qué sentido se desplazaría el equilibrio.**

**b) Una vez alcanzado el equilibrio y sabiendo que la reacción es exotérmica indique que condiciones de presión y temperatura favorecen la producción de $SO_3$.**

***(Canarias 2020)***

---

a) La expresión de la constante $K_p$ es:

$$K_p = \frac{(p_{SO_3})^2}{(p_{SO_2})^2\,(p_{O_2})}$$

Al estar presentes inicialmente todas las especies del equilibrio, es preciso calcular el valor del cociente de reacción $Q_p$ para saber el sentido en el que evoluciona el sistema para alcanzar el equilibrio:

$$Q_p = \frac{(p_{SO_3})_0^2}{(p_{SO_2})_0^2\,(p_{O_2})_0} = \frac{(0{,}20)^2}{(0{,}10)^2 \cdot (0{,}10)} = 40$$

Como $Q_p > K_p$, la reacción no se encuentra en equilibrio y evoluciona en el sentido en el $Q_p = K_p$. Para que esto ocurra debe disminuir el numerador de $Q_p$ y aumentar su denominador, por tanto, se desplaza hacia la formación de $SO_2$ y $O_2$.

El principio de Le Châtelier (1884) dice:

> "cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada".

▪ Si se baja la temperatura, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se genere el calor añadido y esta aumente. Como se trata de un proceso exotérmico se desplaza hacia la producción de $SO_3(g)$.

▪ Si se aumenta la presión a temperatura constante, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que esta descienda, es decir, hacia donde se formen menos moles de gas, en este caso, hacia la producción de $SO_3(g)$.

**3.21. La descomposición de la calcita para obtener cal viva, CaO, tiene lugar según la siguiente reacción:**

$$CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g) \qquad K_c = 2{,}5\cdot10^{-4} \text{ a } 100\ °C$$

**Si en un matraz de 2,0 L se introducen 2,5 mol de $CaCO_3$, 0,15 mol de CaO y 4,0 mol de $CO_2$ a 100 °C.**

**a) ¿Se puede afirmar que para que se alcance el equilibrio se formará más CaO?**

**b) ¿Cómo afectaría a las cantidades de CaO y $CO_2$ una disminución del volumen del recipiente?**

**c) ¿En qué sentido se desplazaría el equilibrio si se añade más $CaCO_3$?**

***(Canarias 2022)***

---

Se trata de un equilibrio heterogéneo y la expresión de la constante de equilibrio $K_c$ es:

$$K_c = [CO_2]$$

a) Al existir inicialmente todas las especies del equilibrio, es preciso calcular el valor del cociente de reacción, $Q_c$, para saber el sentido en el que evoluciona el sistema para alcanzar el equilibrio:

$$Q_c = [CO_2]_0 = \frac{4{,}0}{2{,}0} = 2{,}0$$

Como se observa, $Q_c > K_c$, por tanto, el sistema no se encuentra en equilibrio. Para que el sistema alcance el equilibrio a esta temperatura el valor de $Q_c$ debe hacerse menor hasta igualarse a $K_c$, para ello, $[CO_2]$ debe disminuir, por este motivo el equilibrio se desplaza hacia la formación de $CaCO_3$ y no se forma más CaO.

No obstante, es preciso calcular si las otras cantidades de las especies sólidas presentes en la reacción son las mínimas necesarias para que se alcance el equilibrio en las condiciones propuestas.

A partir del valor de $[CO_2]_{eq} = 2{,}5\cdot10^{-4}$ mol $L^{-1}$, se calculan las cantidades mínimas de CaO y $CaCO_3$ para que se alcance el equilibrio:

$$2{,}0\ \text{L} \cdot \frac{2{,}5\cdot10^{-4}\ \text{mol CO}_2}{\text{L}} \cdot \frac{1\ \text{mol CaO}}{1\ \text{mol CO}_2} = 5{,}0\cdot10^{-4}\ \text{mol CaO}$$

$$2{,}0\ \text{L} \cdot \frac{2{,}5\cdot10^{-4}\ \text{mol CO}_2}{\text{L}} \cdot \frac{1\ \text{mol CaCO}_3}{1\ \text{mol CO}_2} = 5{,}0\cdot10^{-4}\ \text{mol CaCO}_3$$

Como se puede observar, estas cantidades son menores que las inicialmente presentes en el interior del matraz, por tanto, sí que se puede alcanzar el equilibrio.

b) Si se reduce el volumen del recipiente a temperatura constante, según la ley de Boyle-Mariotte (1662), la presión aumenta. De acuerdo con el principio de Le Châtelier, el equilibrio se desplaza en el sentido en el que baje la presión, es decir, hacia donde disminuya el número de moles de gas en el equilibrio, en este caso, hacia la formación de $CaCO_3(s)$, por tanto, disminuyen las cantidades de CaO y $CO_2$ presentes en el equilibrio.

c) Si se añade $CaCO_3(s)$ al sistema en el equilibrio, el equilibrio permanece inalterado, ya que como se trata de una sustancia sólida no aparece en la expresión de la constante de equilibrio y, por tanto, sus variaciones no la modifican.

**3.22. El valor de la constante de equilibrio $K_c$ para la reacción gaseosa:**
**$H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2\ HI(g)$ es de 55,3 a 700 K.**
**a) ¿Hacia dónde se desplazará el equilibrio si en un recipiente cerrado, a la temperatura de 700 K, se mezclan las tres sustancias a las presiones parciales iniciales de $p_{HI} = 0{,}70$ atm y $p_{I_2} = p_{H_2} = 0{,}020$ atm?**
**b) Calcule las presiones parciales en el equilibrio.**

*(Granada 2023)*

a) Al existir inicialmente todas las especies del equilibrio, es preciso calcular el valor del cociente de reacción $Q$ para saber en que sentido evoluciona el sistema para alcanzar el equilibrio. Teniendo en cuenta que, en este caso, el volumen no afecta al valor de la constante $K$:

$$Q = \frac{(p_{HI})_0^2}{(p_{I_2})_0\,(p_{H_2})_0} = \frac{0{,}70^2}{0{,}020\cdot0{,}020} = 1{,}2\cdot10^3$$

Como se observa $Q > K$, y para que se alcance el equilibrio $Q$ debe hacerse menor, disminuyendo el numerador y el aumentando denominador, por lo tanto, la reacción se desplaza de derecha a izquierda.

b) La tabla de presiones en el equilibrio es:

| | $I_2$ | $H_2$ | HI |
|---|---|---|---|
| $p_{inicial}$ | 0,020 | 0,020 | 0,70 |
| $p_{transformado}$ | — | — | $2p$ |
| $p_{formado}$ | $p$ | $p$ | — |
| $p_{equilibrio}$ | $0{,}020 + p$ | $0{,}020 + p$ | $0{,}70 - 2p$ |

La expresión de la constante $K_p$ es:

$$K_p = \frac{(p_{HI})^2}{(p_{I_2})\,(p_{H_2})}$$

Sustituyendo en la expresión de $K_p$ se obtiene la presión que ejerce la sustancia formada:

$$55{,}3 = \frac{(0{,}70 - 2p)^2}{(0{,}020 + p)^2} \qquad \rightarrow \qquad p = 0{,}058 \text{ atm}$$

Las presiones parciales en el equilibrio son:

$$p_{I_2} = p_{H_2} = (0{,}020 + 0{,}058) = 0{,}078 \text{ atm}$$

$$p_{HI} = 0{,}70 - (2 \cdot 0{,}058) = 0{,}58 \text{ atm}$$

## 4. CÁLCULOS EN EQUILIBRIOS HOMOGÉNEOS

**4.1. A 630 °C y 1,00 atm, la densidad del gas obtenido por vaporización del $SO_3$ es $9{,}27\cdot10^{-4}$ g cm$^{-3}$. Calcule el grado de disociación del $SO_3$ en $SO_2$ y $O_2$.**

***(Asturias 1989)***

El equilibrio a estudiar es:

$$SO_3(g) \rightleftharpoons SO_2(g) + ½\ O_2(g)$$

La tabla de moles correspondiente al equilibrio en función del número de moles iniciales y del grado de disociación es:

| | $SO_3$ | $SO_2$ | $O_2$ |
|---|---|---|---|
| $n_{inicial}$ | $n$ | — | — |
| $n_{transformado}$ | $n\alpha$ | — | — |
| $n_{formado}$ | — | $n\alpha$ | $½\ n\alpha$ |
| $n_{equilibrio}$ | $n - n\alpha$ | $n\alpha$ | $½\ n\alpha$ |
| $n_{total}$ | $(n - n\alpha) + n\alpha + ½\ n\alpha = n\ (1 + ½\alpha)$ | | |

Cambiando las unidades de la densidad:

$$9{,}27\cdot10^{-4}\ \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}\cdot\frac{10^3\ \text{cm}^3}{1\ \text{L}} = 0{,}927\ \text{g L}^{-1}$$

Considerando comportamiento ideal, la ecuación de estado relaciona la densidad con el grado de disociación de una mezcla gaseosa a determinada presión y temperatura es:

$$\left.\begin{array}{r} pV = n\ (1 + ½\alpha)RT \\ n = \dfrac{m}{M} \end{array}\right\} \quad \rightarrow \quad \alpha = 2\left(\frac{pM}{\rho RT} - 1\right)$$

El valor del grado de disociación es:

$$\alpha = 2\cdot\left[\frac{1{,}00\ \text{atm}\cdot(80{,}0\ \text{g mol}^{-1})}{(0{,}927\ \text{g L}^{-1})\cdot(0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1})\cdot(630 + 273{,}15)\ \text{K}} - 1\right] = 0{,}331 \quad \rightarrow \quad \alpha = 33{,}1\ \%$$

**4.2. La constante de equilibrio, $K_p$, para la descomposición del tetraóxido de dinitrógeno en dióxido de nitrógeno es 0,672 a 45 °C. En un recipiente de 2,50 L, en el que previamente se ha hecho el vacío, se inyectan 4,00 g de tetraóxido de dinitrógeno, y se calienta a 45 °C. Calcule una vez que se ha alcanzado el equilibrio:**
**a) Presión que se alcanza en el interior del recipiente.**
**b) Composición volumétrica de la mezcla.**
**c) Densidad.**

***(Asturias 1994)***

El equilibrio correspondiente a la disociación del $N_2O_4$ viene dado por la siguiente ecuación:

$$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2\ NO_2(g)$$

La relación entre las constantes $K_c$ y $K_p$ viene dada por la expresión:

$$K_p = K_c\ (RT)^{\Delta\nu}$$

siendo, $\Delta\nu$ = Σ coef. esteq. productos gaseosos – Σ coef. esteq. reactivos gaseosos = 2 – 1 = 1

Se obtiene, $K_c = K_p\ (RT)^{-1}$

El valor de la constante $K_c$ es:

$$K_c = 0{,}672\cdot[0{,}08206\cdot(45 + 273{,}15)]^{-1} = 2{,}58\cdot10^{-2}$$

El número de moles iniciales de $N_2O_4$ es:

$$4{,}00\ \text{g}\ N_2O_4 \cdot \frac{1\ \text{mol}\ N_2O_4}{92{,}0\ \text{g}\ N_2O_4} = 4{,}35{\cdot}10^{-2}\ \text{mol}\ N_2O_4$$

La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

| | $N_2O_4$ | $NO_2$ |
|---|---|---|
| $n_{\text{inicial}}$ | $4{,}35{\cdot}10^{-2}$ | — |
| $n_{\text{transformado}}$ | $x$ | — |
| $n_{\text{formado}}$ | — | $2x$ |
| $n_{\text{equilibrio}}$ | $4{,}35{\cdot}10^{-2} - x$ | $2x$ |
| $n_{\text{total}}$ | $4{,}35{\cdot}10^{-2} + x$ | |

La expresión de la constante de equilibrio $K_c$ es:

$$K_c = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]}$$

Sustituyendo en la expresión de $K_c$ se obtiene que el número de moles transformados en el equilibrio es:

$$2{,}58{\cdot}10^{-2} = \frac{\left(\frac{2x}{2{,}5}\right)^2}{\frac{(4{,}35{\cdot}10^{-2} - x)}{2{,}5}} \qquad \rightarrow \qquad x = 1{,}96{\cdot}10^{-2}\ \text{mol}$$

El número de moles totales en el equilibrio es:

$$n_t = (4{,}35{\cdot}10^{-2} + 1{,}96{\cdot}10^{-2}) = 6{,}31{\cdot}10^{-2}\ \text{mol}$$

Considerando comportamiento ideal, la presión en el equilibrio es:

$$p = \frac{(6{,}31{\cdot}10^{-2}\ \text{mol}) \cdot (0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (45 + 273{,}15)\ \text{K}}{2{,}50\ \text{L}} = 0{,}658\ \text{atm}$$

b) El número de moles de cada especie en el equilibrio es:

$$n_{NO_2} = 2 \cdot (1{,}96{\cdot}10^{-2}) = 3{,}92{\cdot}10^{-2}\ \text{mol}\ NO_2$$

$$n_{N_2O_4} = (4{,}35{\cdot}10^{-2} - 1{,}96{\cdot}10^{-2}) = 2{,}39{\cdot}10^{-2}\ \text{mol}\ N_2O_4$$

De acuerdo con la ley de Avogadro (1811), por tratarse de una mezcla gaseosa, la composición molar coincide con la composición volumétrica:

$$\frac{3{,}92{\cdot}10^{-2}\ \text{mol}\ NO_2}{6{,}31 \cdot 10^{-2}\ \text{mol mezcla}} \cdot 100 = 62{,}1\ \%\ NO_2$$

$$\frac{2{,}39{\cdot}10^{-2}\ \text{mol}\ N_2O_4}{6{,}31{\cdot}10^{-2}\ \text{mol mezcla}} \cdot 100 = 37{,}9\ \%\ N_2O_4$$

c) La densidad de la mezcla gaseosa en equilibrio es:

$$\rho = \frac{\left(3{,}92{\cdot}10^{-2}\ \text{mol}\ NO_2 \cdot \frac{46{,}0\ \text{g}\ NO_2}{1\ \text{mol}\ NO_2}\right) + \left(2{,}39{\cdot}10^{-2}\ \text{mol}\ N_2O_4 \cdot \frac{92{,}0\ \text{g}\ N_2O_4}{1\ \text{mol}\ N_2O_4}\right)}{2{,}50\ \text{L mezcla}} = 1{,}60\ \text{g L}^{-1}$$

**4.3. Considérese en un recipiente de 2,00 L el siguiente sistema en equilibrio:**

$$CO_2(g) + H_2(g) \rightleftharpoons H_2O(g) + CO(g)$$

**constituido por 0,250 mol de $CO_2$; 0,250 mol de $H_2$; 0,500 mol de $H_2O$ y 0,500 mol de CO.**

**a) Si, manteniendo la temperatura constante, el volumen se reduce a la mitad, ¿qué ocurrirá? ¿Qué cantidad de moles de cada una de las sustancias integrantes del sistema habrá? ¿Cuál será la concentración de cada una? ¿Qué densidad tiene la mezcla?**

**b) A continuación se eliminan 0,220 mol de $H_2$, ¿qué ocurre? ¿Cuál será una vez alcanzado el equilibrio la concentración y número de moles de cada componente?**

***(Asturias 1996)***

a) La expresión y el valor de la constante $K_c$ son:

$$K_c = \frac{[CO]\,[H_2O]}{[CO_2]\,[H_2]} = \frac{\left(\frac{n_{CO}}{V}\right)\left(\frac{n_{H_2O}}{V}\right)}{\left(\frac{n_{CO_2}}{V}\right)\left(\frac{n_{H_2}}{V}\right)} = \frac{(n_{CO})\,(n_{H_2O})}{(n_{CO_2})\,(n_{H_2})} = \frac{0{,}500 \cdot 0{,}500}{0{,}250 \cdot 0{,}250} = 4{,}0$$

Como se observa, el volumen no afecta al valor de la constante de equilibrio. Por tanto, si a temperatura constante el volumen se reduce a la mitad el equilibrio permanece inalterado, permaneciendo constante el número de moles de cada especie, aunque las concentraciones se hacen el doble.

Suponiendo comportamiento ideal de la mezcla gaseosa, sin conocer sus valores de presión y temperatura es imposible determinar su densidad.

b) El principio de Le Châtelier (1884) dice:

> "cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada".

Si se elimina $H_2(g)$ a temperatura constante, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se reponga el $H_2(g)$ extraído, es decir, hacia la formación de esta sustancia.

La cantidad de $H_2$ al romperse el equilibrio es:

$$n_{H_2} = (0{,}250 - 0{,}220) = 0{,}0300 \text{ mol } H_2$$

La tabla de moles en el equilibrio es:

| | $CO_2$ | $H_2$ | CO | $H_2O$ |
|---|---|---|---|---|
| $n_{inicial}$ | 0,250 | 0,0300 | 0,500 | 0,500 |
| $n_{transformado}$ | — | — | $x$ | $x$ |
| $n_{formado}$ | $x$ | $x$ | — | — |
| $n_{equilibrio}$ | $0{,}250 + x$ | $0{,}0300 + x$ | $0{,}500 - x$ | $0{,}500 - x$ |

Sustituyendo en la expresión de la constante $K_c$ se obtiene la cantidad de especie formada, $x$:

$$4{,}0 = \frac{(0{,}500 - x)^2}{(0{,}250 + x) \cdot (0{,}0300 + x)} \qquad \rightarrow \qquad x = 0{,}0918 \text{ mol}$$

El número de moles de cada especie en el equilibrio es:

$$n_{CO} = n_{H_2O} = (0{,}500 - 0{,}0918) = 0{,}408 \text{ mol}$$

$$n_{H_2} = (0{,}0300 + 0{,}0918) = 0{,}122 \text{ mol}$$

$$n_{CO_2} = (0{,}250 + 0{,}0918) = 0{,}342 \text{ mol}$$

Las concentraciones de todas las especies en el equilibrio son:

$$[CO] = [H_2O] = \frac{0{,}408 \text{ mol}}{1{,}00 \text{ L}} = 0{,}408 \text{ mol L}^{-1}$$

$$[H_2] = \frac{0{,}122 \text{ mol}}{1{,}00 \text{ L}} = 0{,}122 \text{ mol L}^{-1}$$

$$[CO_2] = \frac{0{,}342 \text{ mol}}{1{,}00 \text{ L}} = 0{,}342 \text{ mol L}^{-1}$$

**4.4. El equilibrio:**

$$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2\ NO_2(g)$$

**se consigue introduciendo 2,00 g de $N_2O_4$ y calentando a 60 °C y 1 atm, en un recipiente de 6,00 L. Medida la cantidad de $NO_2$, una vez conseguido el equilibrio resultó ser 0,0200 mol. Calcule:**
**a) El valor de las constantes $K_c$ y $K_p$ a esa temperatura.**
**b) Si se hubiera partido de 0,500 mol de $N_2O_4$ en el mismo recipiente a igual temperatura, calcule el grado de disociación y las presiones parciales de cada componente de la mezcla en el equilibrio.**
**c) Si partiendo del primer equilibrio se reduce el volumen del recipiente a la mitad, calcule las concentraciones en el nuevo equilibrio.**

*(Asturias 1997)*

a) La cantidad inicial de $N_2O_4$ es:

$$2{,}00 \text{ g } N_2O_4 \cdot \frac{1 \text{ mol } N_2O_4}{92{,}0 \text{ g } N_2O_4} = 0{,}0217 \text{ mol}$$

La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

| | $N_2O_4$ | $NO_2$ |
|---|---|---|
| $n_{\text{inicial}}$ | 0,0217 | — |
| $n_{\text{transformado}}$ | $x$ | — |
| $n_{\text{formado}}$ | — | $2x$ |
| $n_{\text{equilibrio}}$ | $0{,}0217 - x$ | $2x$ |

A partir de la cantidad de $NO_2$ obtenida en el equilibrio se puede determinar la cantidad que se ha transformado:

$$2x = 0{,}0200 \quad \rightarrow \quad x = 0{,}0100 \text{ mol}$$

La expresión de la constante $K_c$ es:

$$K_c = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]}$$

El valor de la constante $K_c$ es:

$$K_c = \frac{\left(\frac{0{,}0200}{6{,}00}\right)^2}{\left(\frac{0{,}0117}{6{,}00}\right)} = 5{,}70 \cdot 10^{-3}$$

La relación entre las constantes $K_c$ y $K_p$ viene dada por la expresión:

$$K_p = K_c\ (RT)^{\Delta\nu}$$

siendo, $\Delta\nu$ = Σ coef. esteq. productos gaseosos − Σ coef. esteq. reactivos gaseosos = 2 − 1 = 1

El valor de la constante $K_p$ es:

$$K_p = (5{,}70 \cdot 10^{-3}) \cdot [0{,}08206 \cdot (60 + 273{,}15)] = 0{,}156$$

b) La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

| | $N_2O_4$ | $NO_2$ |
|---|---|---|
| $n_{\text{inicial}}$ | 0,500 | — |
| $n_{\text{transformado}}$ | $x$ | — |
| $n_{\text{formado}}$ | — | $2x$ |
| $n_{\text{equilibrio}}$ | $0{,}500 - x$ | $2x$ |

Sustituyendo en la expresión de la constante $K_c$ se obtiene la cantidad de $N_2O_4$ que se ha disociado al alcanzarse el equilibrio:

$$5{,}70{\cdot}10^{-3} = \frac{\left(\frac{2x}{6{,}00}\right)^2}{\frac{0{,}500 - x}{6{,}00}} \qquad \rightarrow \qquad x = 0{,}0612 \text{ mol}$$

El grado de disociación del $N_2O_4$ es:

$$\alpha = \frac{0{,}0612 \text{ mol (disociado)}}{0{,}500 \text{ mol (inicial)}} \cdot 100 = 12{,}2\ \%$$

Considerando comportamiento ideal, la presión parcial de cada gas en el equilibrio es:

$$p_{NO_2} = \frac{(2 \cdot 0{,}0612) \text{ mol} \cdot (0{,}08206 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (60 + 273{,}15) \text{ K}}{6{,}00 \text{ L}} = 0{,}557 \text{ atm}$$

$$p_{N_2O_4} = \frac{(0{,}500 - 0{,}0612) \text{ mol} \cdot (0{,}08206 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (60 + 273{,}15) \text{ K}}{6{,}00 \text{ L}} = 2{,}00 \text{ atm}$$

b) El principio de Le Châtelier (1884) dice:

> "cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada".

Si se reduce el volumen a la mitad a temperatura constante, de acuerdo con la ley de Boyle-Mariotte (1662) la presión se duplica. Si aumenta la presión, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que esta disminuya, es decir, hacia donde se formen menos moles de gas, en este caso, hacia la formación de $N_2O_4$.

La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

| | $N_2O_4$ | $NO_2$ |
|---|---|---|
| $n_{inicial}$ | 0,0117 | 0,0200 |
| $n_{transformado}$ | — | $2x$ |
| $n_{formado}$ | $x$ | — |
| $n_{equilibrio}$ | $0{,}0117 + x$ | $0{,}0200 - 2x$ |

Sustituyendo en la expresión de la constante $K_c$ se obtiene la cantidad de $N_2O_4$ que se ha formado al alcanzarse el equilibrio:

$$5{,}70{\cdot}10^{-3} = \frac{\left(\frac{0{,}0200 - 2x}{3{,}00}\right)^2}{\frac{0{,}0117 + x}{3{,}00}} \qquad \rightarrow \qquad x = 2{,}27{\cdot}10^{-3} \text{ mol}$$

Las concentraciones en el equilibrio son:

$$[NO_2] = \frac{[0{,}0200 - (2 \cdot 2{,}27{\cdot}10^{-3})] \text{ mol}}{3{,}00 \text{ L}} = 5{,}15{\cdot}10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[N_2O_4] = \frac{(0{,}0117 + 2{,}27{\cdot}10^{-3}) \text{ mol}}{3{,}00 \text{ L}} = 4{,}66{\cdot}10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

**4.5. Considere el siguiente sistema químico:**

$$CO_2(g) + H_2(g) \rightleftharpoons H_2O\,(g) + CO(g)$$

**Un recipiente de 2,00 L contiene 0,480 mol de $CO_2$, 0,480 mol de $H_2$, 0,960 mol de $H_2O$ y 0,960 mol de CO en equilibrio. Para aumentar la concentración de monóxido de carbono en el equilibrio pueden utilizarse dos procedimientos, añadir hidrógeno o eliminar agua.**

**a) ¿Cuántos gramos de hidrógeno deben añadirse para que la concentración de CO sea 0,600 M?**

**b) ¿Cuántos gramos de agua deben eliminarse para que la concentración de CO sea 0,600 M?**

**c) Indique cualitativamente otro procedimiento que permita aumentar la concentración de CO en el equilibrio.**

***(Asturias 1998)***

La expresión de la constante $K_c$ es:

$$K_c = \frac{[CO]\,[H_2O]}{[CO_2]\,[H_2]} = \frac{\left(\frac{n_{CO}}{V}\right)\left(\frac{n_{H_2O}}{V}\right)}{\left(\frac{n_{CO_2}}{V}\right)\left(\frac{n_{H_2}}{V}\right)} = \frac{(n_{CO})\,(n_{H_2O})}{(n_{CO_2})\,(n_{H_2})}$$

Como se observa, el volumen no afecta al valor de la constante de equilibrio.

El valor de la constante $K_c$ es:

$$K_c = \frac{0{,}960 \cdot 0{,}960}{0{,}480 \cdot 0{,}480} = 4{,}00$$

a) El principio de Le Châtelier (1884) dice:

> "cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada".

Si se añade $H_2(g)$ a temperatura constante, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se consuma el $H_2(g)$ añadido, es decir, hacia la formación de $CO(g)$ y $H_2O(g)$.

La tabla de moles en el equilibrio cuando se añaden $n$ moles de $H_2$ a la mezcla inicial es:

| | $CO_2$ | $H_2$ | CO | $H_2O$ |
|---|---|---|---|---|
| $n_{inicial}$ | 0,480 | $0{,}480 + n$ | 0,960 | 0,960 |
| $n_{transformado}$ | $x$ | $x$ | — | — |
| $n_{formado}$ | — | — | $x$ | $x$ |
| $n_{equilibrio}$ | $0{,}480 - x$ | $0{,}480 + n - x$ | $0{,}960 + x$ | $0{,}960 + x$ |

La concentración de CO en el equilibrio permite obtener la cantidad de especie formada, $x$:

$$[CO] = \frac{(0{,}960 + x)\ \text{mol}}{2{,}00\ \text{L}} = 0{,}600\ \text{mol L}^{-1} \qquad \rightarrow \qquad x = 0{,}240\ \text{mol}$$

Sustituyendo en la expresión de la constante $K_c$ se obtiene la cantidad de $H_2$ añadido, $n$:

$$4{,}00 = \frac{(0{,}960 + 0{,}240)^2}{(0{,}480 - 0{,}240) \cdot (0{,}480 - 0{,}240 + n)} \qquad \rightarrow \qquad n = 1{,}26\ \text{mol}\ H_2$$

Expresando esa cantidad en gramos:

$$1{,}26\ \text{mol}\ H_2 \cdot \frac{2{,}0\ \text{g}\ H_2}{1\ \text{mol}\ H_2} = 2{,}52\ \text{g}\ H_2$$

b) Si se elimina $H_2O(g)$ a temperatura constante, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se reponga el $H_2O(g)$ eliminado, es decir, hacia la formación de $CO(g)$ y $H_2O(g)$.

La tabla de moles en el equilibrio cuando se eliminan $n$ moles de $H_2O$ de la mezcla inicial es:

| | $CO_2$ | $H_2$ | CO | $H_2O$ |
|---|---|---|---|---|
| $n_{inicial}$ | 0,480 | 0,480 | 0,960 | $0{,}960 - n$ |
| $n_{transformado}$ | $x$ | $x$ | — | — |
| $n_{formado}$ | — | — | $x$ | $x$ |
| $n_{equilibrio}$ | $0{,}480 - x$ | $0{,}480 - x$ | $0{,}960 + x$ | $0{,}960 - n + x$ |

La concentración de CO en el equilibrio permite obtener la cantidad de especie formada, $x$:

$$[\mathrm{CO}] = \frac{(0{,}960 + x)\ \mathrm{mol}}{2{,}00\ \mathrm{L}} = 0{,}600\ \mathrm{mol\ L^{-1}} \qquad \rightarrow \qquad x = 0{,}240\ \mathrm{mol}$$

Sustituyendo en la expresión de la constante $K_c$ se obtiene la cantidad de $H_2O$ eliminada, $n$:

$$4{,}00 = \frac{(0{,}960 + 0{,}240) \cdot (0{,}960 + 0{,}240 - n)}{(0{,}480 - 0{,}240)^2} \qquad \rightarrow \qquad n = 1{,}008\ \mathrm{mol\ H_2O}$$

Como se observa, se obtiene un resultado absurdo ($0{,}960 < 1{,}008$), que quiere decir que no se puede alcanzar esa condición de equilibrio partiendo de las cantidades iniciales propuestas para las especies.

c) El principio de Le Châtelier (1884) dice:

> "cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada".

Si se añade $CO_2(g)$ a temperatura constante, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se consuma el $CO_2(g)$ añadido, es decir, hacia la formación de $CO(g)$ y $H_2O(g)$.

**4.6. A 400 °C y 10 atm, el amoniaco está disociado en un 98,0 % en sus elementos:**

$$2\ NH_3(g) \rightleftharpoons N_2(g) + 3\ H_2(g)$$

**a) Calcule $K_p$ y $K_c$ para ese equilibrio,**

**b) Si a esa temperatura, se parte de 6,00 g de amoniaco en un recipiente de 5,00 L. ¿Cuáles serán las concentraciones de cada especie en el equilibrio?**

**c) Una vez establecido este equilibrio se añade un mol de hidrógeno. ¿Qué ocurrirá? ¿Cuáles serán las nuevas concentraciones en el equilibrio?**

***(Asturias 1999) (Valencia 2004)***

a) La tabla de moles correspondiente al equilibrio en función del número de moles iniciales y del grado de disociación es:

| | $NH_3$ | $N_2$ | $H_2$ |
|---|---|---|---|
| $n_{inicial}$ | $n$ | — | — |
| $n_{transformado}$ | $n\alpha$ | — | — |
| $n_{formado}$ | — | $\frac{1}{2}\ n\alpha$ | $3/2\ n\alpha$ |
| $n_{equilibrio}$ | $n - n\alpha$ | $\frac{1}{2}\ n\alpha$ | $3/2\ n\alpha$ |
| $n_{total}$ | $(n - n\alpha) + \frac{1}{2}\ n\alpha + 3/2\ n\alpha = n\ (1 + \alpha)$ | | |

De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801):

$$p_i = p\ y_i$$

Las presiones parciales de las especies en el equilibrio son:

$$p_{NH_3} = p\frac{n(1-\alpha)}{n(1+\alpha)} = 10{,}0\ \mathrm{atm} \cdot \frac{(1 - 0{,}980)}{(1 + 0{,}980)} = 0{,}101\ \mathrm{atm}$$

$$p_{N_2} = p\frac{n\alpha}{2n(1+\alpha)} = 10{,}0\ \mathrm{atm} \cdot \frac{0{,}980}{2 \cdot (1 + 0{,}980)} = 2{,}47\ \mathrm{atm}$$

$$p_{H_2} = p\frac{3n\alpha}{2n(1+\alpha)} = 10{,}0\ \mathrm{atm} \cdot \frac{3 \cdot 0{,}980}{2 \cdot (1 + 0{,}980)} = 7{,}42\ \mathrm{atm}$$

La expresión de la constante $K_p$ es:

$$K_p = \frac{(p_{N_2})\,(p_{H_2})^3}{(p_{NH_3})^2}$$

El valor de la constante $K_p$ es:

$$K_p = \frac{2{,}47 \cdot (7{,}42)^3}{(0{,}101)^2} = 9{,}89{\cdot}10^4$$

La relación entre las constantes $K_c$ y $K_p$ viene dada por la expresión:

$$K_p = K_c\,(RT)^{\Delta\nu}$$

siendo, $\Delta\nu$ = Σ coef. esteq. productos gaseosos − Σ coef. esteq. reactivos gaseosos = (1 + 3) − 2 = 2

Se obtiene, $K_c = K_p\,(RT)^{-2}$

El valor de la constante $K_c$ es:

$$K_c = \left(9{,}89{\cdot}10^4\right) \cdot [0{,}08206 \cdot (400 + 273{,}15)\ \text{K}]^{-2} = 32{,}4$$

b) La concentración inicial de $NH_3$ es:

$$\frac{6{,}00\ \text{g NH}_3}{5{,}00\ \text{L}} \cdot \frac{1\ \text{mol NH}_3}{17{,}0\ \text{g NH}_3} = 0{,}0706\ \text{mol L}^{-1}$$

La tabla de concentraciones correspondiente al equilibrio es:

| | $NH_3$ | $N_2$ | $H_2$ |
|---|---|---|---|
| $c_{inicial}$ | 0,0706 | — | — |
| $c_{transformado}$ | $2x$ | — | — |
| $c_{formado}$ | — | $x$ | $3x$ |
| $c_{equilibrio}$ | 0,0706 − $2x$ | $x$ | $3x$ |

La expresión de la constante $K_c$ es:

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

Sustituyendo en la expresión de $K_c$:

$$32{,}4 = \frac{x \cdot (3x)^3}{(0{,}0706 - 2x)^2}$$

Sacando raíz cuadrada esta ecuación se transforma en:

$$1{,}10 = \frac{x^2}{0{,}0706 - 2x} \qquad \rightarrow \qquad x = 0{,}0347\ \text{mol L}^{-1}$$

Las concentraciones de las especies en el equilibrio son:

$[N_2] = 0{,}0347\ \text{mol L}^{-1}$

$[H_2] = 3 \cdot (0{,}0347) = 0{,}107\ \text{mol L}^{-1}$

$[NH_3] = 0{,}0706 - (2 \cdot 0{,}0346) = 1{,}20{\cdot}10^{-3}\ \text{mol L}^{-1}$

c) El principio de Le Châtelier (1884) dice:

> "cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada".

Si una vez alcanzado el equilibrio anterior se añade un mol de hidrógeno, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se consuma el hidrógeno añadido, en este caso, hacia la formación de $NH_3$.

La nueva concentración de $H_2$ es:

$$\frac{1{,}00\ \text{mol}\ H_2}{5{,}00\ \text{L}} + 0{,}107\ \text{mol}\ \text{L}^{-1} = 0{,}307\ \text{mol}\ \text{L}^{-1}$$

La tabla de concentraciones correspondiente al equilibrio es:

| | $NH_3$ | $N_2$ | $H_2$ |
|---|---|---|---|
| $c_{\text{inicial}}$ | | 0,0347 | 0,307 |
| $c_{\text{transformado}}$ | — | $x$ | $3x$ |
| $c_{\text{formado}}$ | $2x$ | — | — |
| $c_{\text{equilibrio}}$ | $1{,}20\cdot10^{-3} + 2x$ | $0{,}0347 - x$ | $0{,}307 - 3x$ |

Sustituyendo en la expresión de $K_c$:

$$32{,}4 = \frac{(0{,}0347 - x)\cdot(0{,}307 - 3x)^3}{(1{,}20\cdot10^{-3} + 2x)^2}$$

Como se obtiene una ecuación de grado 4 para su resolución se aplica la herramienta Solver de Microsoft® Excel y se obtiene:

$$x = 2{,}02\cdot10^{-3}\ \text{mol}\ \text{L}^{-1}$$

Las nuevas concentraciones de las especies en el equilibrio son:

$$[N_2] = (0{,}0347 - 2{,}02\cdot10^{-3}) = 0{,}0327\ \text{mol}\ \text{L}^{-1}$$

$$[H_2] = 0{,}307 - (3\cdot 2{,}02\cdot10^{-3}) = 0{,}301\ \text{mol}\ \text{L}^{-1}$$

$$[NH_3] = 1{,}20\cdot10^{-3} + (2\cdot 2{,}02\cdot10^{-3}) = 5{,}24\cdot10^{-3}\ \text{mol}\ \text{L}^{-1}$$

**4.7. El etileno, $C_2H_4$, se prepara industrialmente mediante la descomposición térmica del etano:**

**$C_2H_6(g) \rightleftharpoons C_2H_4(g) + H_2(g)$**

**A 1.000 K, la reacción está caracterizada por un cambio de entalpía, $\Delta H = 147\ \text{kJ mol}^{-1}$ y una constante de equilibrio, $K_c = 2{,}5$. Si inicialmente, un reactor de 5,0 L contiene 40 g de $C_2H_6$. Calcule:**

**a) La presión en el interior del reactor una vez que se alcance el equilibrio.**

**b) Si una vez alcanzado el equilibrio, se añaden 25 g de $H_2(g)$, ¿cuál será la nueva presión una vez que se alcance el equilibrio nuevamente?**

**c) ¿Cómo afectará la expansión isoterma de la mezcla en equilibrio a las concentraciones finales de reactivos y productos?**

*(Valencia 1999) (Granada 2014) (Granada 2020)*

a) El número de moles de $C_2H_6$ que se introducen inicialmente en el reactor es:

$$40\ \text{g}\ C_2H_6 \cdot \frac{1\ \text{mol}\ C_2H_6}{30{,}0\ \text{g}\ C_2H_6} = 1{,}3\ \text{mol}\ C_2H_6$$

La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

| | $C_2H_6$ | $C_2H_4$ | $H_2$ |
|---|---|---|---|
| $n_{\text{inicial}}$ | 1,3 | — | — |
| $n_{\text{transformado}}$ | $x$ | — | — |
| $n_{\text{formado}}$ | — | $x$ | $x$ |
| $n_{\text{equilibrio}}$ | $1{,}3 - x$ | $x$ | $x$ |
| $n_{\text{total}}$ | $(1{,}3 - x) + x + x = (1{,}3 + x)$ | | |

La expresión de la constante $K_c$ es:

$$K_c = \frac{[C_2H_4][H_2]}{[C_2H_6]} = \frac{\left(\frac{n_{C_2H_4}}{V}\right)\left(\frac{n_{H_2}}{V}\right)}{\left(\frac{n_{C_2H_6}}{V}\right)} = \frac{(n_{C_2H_4})\,(n_{H_2})}{(n_{C_2H_6})\,V}$$

Sustituyendo en la expresión de $K_c$ se obtiene que el número de moles tranformados es:

$$2{,}5 = \frac{x^2}{5{,}0 \cdot (1{,}3 - x)} \quad \rightarrow \quad x = 1{,}2 \text{ mol}$$

Considerando comportamiento ideal, la presión total de la mezcla es:

$$p = \frac{(1{,}3 + 1{,}2) \text{ mol} \cdot (0{,}08206 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot 1.000 \text{ K}}{5{,}0 \text{ L}} = 41 \text{ atm}$$

b) El principio de Le Châtelier (1884) dice:

> "cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada".

Al añadir $H_2$ al sistema en equilibrio, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se consuma el $H_2$ añadido, es decir hacia la formación de $C_2H_6$.

El número de moles de $H_2$ añadido es:

$$25 \text{ g } H_2 \cdot \frac{1 \text{ mol } H_2}{2{,}0 \text{ g } H_2} = 12{,}5 \text{ mol } H_2$$

Teniendo en cuenta que el sistema en equilibrio contenía 1,3 mol de $C_2H_6$ y que se han añadido al reactor 12,5 mol de $H_2$ la nueva tabla de moles es:

| | $C_2H_6$ | $C_2H_4$ | $H_2$ |
|---|---|---|---|
| $n_{\text{inicial}}$ | 1,3 | — | 12,5 |
| $n_{\text{transformado}}$ | $x$ | — | — |
| $n_{\text{formado}}$ | — | $x$ | $x$ |
| $n_{\text{equilibrio}}$ | $1{,}3 - x$ | $x$ | $12{,}5 + x$ |
| $n_{\text{total}}$ | $(1{,}3 - x) + x + (12{,}5 + x) = (13{,}8 + x)$ | | |

Procediendo de igual forma que en el apartado anterior:

$$2{,}5 = \frac{x \cdot (12{,}5 + x)}{5 \cdot (1{,}3 - x)} \quad \rightarrow \quad x = 0{,}63 \text{ mol}$$

Considerando comportamiento ideal, la presión total de la mezcla es:

$$p = \frac{(13{,}8 + 0{,}63) \text{ mol} \cdot (0{,}08206 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot 1.000 \text{ K}}{5{,}0 \text{ L}} = 2{,}3 \cdot 10^2 \text{ atm}$$

c) Al realizar en el sistema una expansión isoterma, según la ley de Boyle-Mariotte (1662), se produce una disminución de la presión. De acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que esta suba, es decir, hacia donde aumente el número de moléculas de gas presentes en el equilibrio, en este caso, hacia la formación de $C_2H_4$ y $H_2$.

**4.8. Para la reacción:**

**$SbCl_5(g) \rightleftharpoons SbCl_3(g) + Cl_2(g)$ a 182 °C, $K_p = 9{,}324 \cdot 10^{-2}$ atm.**

**En un recipiente de 0,400 L se introducen 0,200 mol de $SbCl_5$ y su temperatura se eleva a 182 °C hasta que se establece el equilibrio. Una vez establecido este, calcule:**

**a) La concentración de las especies presentes.**

**b) La presión de la mezcla gaseosa.**

***(Extremadura 1999)***

a) La relación entre las constantes $K_c$ y $K_p$ viene dada por la expresión:

$$K_p = K_c \, (RT)^{\Delta\nu}$$

siendo, $\Delta\nu$ = Σ coef. esteq. productos gaseosos – Σ coef. esteq. reactivos gaseosos = 2 – 1 = 1

Se obtiene, $K_c = K_p \, (RT)^{-1}$

El valor de la constante $K_c$ es:

$$K_c = (9{,}324{\cdot}10^{-2}) \cdot [0{,}08206 \cdot (182 + 273{,}15)]^{-1} = 2{,}50{\cdot}10^{-3}$$

La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

| | $SbCl_5$ | $SbCl_3$ | $Cl_2$ |
|---|---|---|---|
| $n_{inicial}$ | 0,200 | — | — |
| $n_{transformado}$ | $x$ | — | — |
| $n_{formado}$ | — | $x$ | $x$ |
| $n_{equilibrio}$ | 0,200 – $x$ | $x$ | $x$ |

La expresión de la constante $K_c$ es:

$$K_c = \frac{[SbCl_3]\,[Cl_2]}{[SbCl_5]}$$

Sustituyendo en la expresión de la constante se obtiene el valor de $x$:

$$2{,}50{\cdot}10^{-3} = \frac{\left(\frac{x}{0{,}400}\right) \cdot \left(\frac{x}{0{,}400}\right)}{\left(\frac{0{,}200 - x}{0{,}400}\right)} \qquad \rightarrow \qquad x = 1{,}37{\cdot}10^{-2}\ \text{mol}$$

Las concentraciones en el equilibrio son:

$$[SbCl_3] = [Cl_2] = \frac{1{,}37{\cdot}10^{-2}\ \text{mol}}{0{,}400\ \text{L}} = 0{,}0343\ \text{mol L}^{-1}$$

$$[SbCl_5] = \frac{(0{,}20 - 1{,}37{\cdot}10^{-2})\ \text{mol}}{0{,}400\ \text{L}} = 0{,}466\ \text{mol L}^{-1}$$

b) Considerando comportamiento ideal, las presiones parciales en el equilibrio son:

$$p_{SbCl_3} = p_{Cl_2} = (0{,}0343\ \text{mol L}^{-1}) \cdot (0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (182 + 273{,}15)\ \text{K} = 1{,}28\ \text{atm}$$

$$p_{SbCl_5} = (0{,}466\ \text{mol L}^{-1}) \cdot (0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (182 + 273{,}15)\ \text{K} = 17{,}4\ \text{atm}$$

De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801), la presión total de la mezcla es:

$$p_t = (1{,}28 + 1{,}28 + 17{,}4)\ \text{atm} = 20{,}0\ \text{atm}$$

**4.9. Para el equilibrio:**
**$I_2(g) + H_2(g) \rightleftharpoons 2\ HI(g)$ a 400 °C, la constante $K_c = 64$.**
**Calcule los gramos de HI que se formarán cuando en un recipiente cerrado, se mezclen 2,0 mol de $I_2$ con 2,0 mol de $H_2$ y se deje que se alcance el equilibrio a esa temperatura.**

***(Canarias 2000)***

La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

| | $I_2$ | $H_2$ | HI |
|---|---|---|---|
| $n_{inicial}$ | 2,0 | 2,0 | — |
| $n_{transformado}$ | $x$ | $x$ | — |
| $n_{formado}$ | — | — | $2x$ |
| $n_{equilibrio}$ | 2,0 – $x$ | 2,0 – $x$ | $2x$ |

La expresión de la constante $K_c$ es:

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[I_2]\,[H_2]}$$

Sustituyendo en la expresión de la constante y teniendo en cuenta que el volumen no afecta a la misma:

$$64 = \frac{(2x)^2}{(2{,}0 - x)^2} \qquad \rightarrow \qquad 2x = 3{,}2\ \text{mol HI}$$

La masa de HI que se forma es:

$$3{,}2\ \text{mol HI} \cdot \frac{127{,}9\ \text{g HI}}{1\ \text{mol HI}} = 4{,}1{\cdot}10^2\ \text{g HI}$$

**4.10. En un matraz de 1,0 L a 400 °C se introducen 0,030 mol de yoduro de hidrógeno gaseoso y se cierra. Una vez alcanzado el equilibrio, el yoduro de hidrógeno se ha descompuesto parcialmente en yodo e hidrógeno gaseosos, según la ecuación:**

**yoduro de hidrógeno (g) ⇆ ½ yodo (g) + ½ hidrógeno (g)**

**Sabiendo que la fracción molar del yoduro de hidrógeno en equilibrio es 0,80; calcule:**

**a) El valor de la constante de equilibrio $K_c$.**

**b) La presión de cada uno de los componentes y presión total en el equilibrio.**

**c) El valor de la constante de equilibrio $K_p$.**

***(Asturias 2000)***

a) El equilibrio correspondiente a la disociación del HI es:

$$\text{HI(g)} \rightleftharpoons \tfrac{1}{2}\,\text{I}_2\text{(g)} + \tfrac{1}{2}\,\text{H}_2\text{(g)}$$

La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

| | HI | $I_2$ | $H_2$ |
|---|---|---|---|
| $n_{\text{inicial}}$ | 0,030 | — | — |
| $n_{\text{transformado}}$ | $x$ | — | — |
| $n_{\text{formado}}$ | — | ½ $x$ | ½ $x$ |
| $n_{\text{equilibrio}}$ | 0,030 – $x$ | ½ $x$ | ½ $x$ |
| $n_{\text{total}}$ | $(0{,}030 - x) + \tfrac{1}{2}\,x + \tfrac{1}{2}\,x = 0{,}030$ | | |

A partir de la fracción molar del HI se obtiene la cantidad de moles transformados:

$$\frac{0{,}030 - x}{0{,}030} = 0{,}080 \qquad \rightarrow \qquad x = 0{,}0060\ \text{mol}$$

La expresión de la constante $K_c$ es:

$$K_c = \frac{[\text{I}_2]^{1/2}\,[\text{H}_2]^{1/2}}{[\text{HI}]}$$

Teniendo en cuenta que $V = 1{,}0$ L, el valor de la constante $K_c$ es

$$K_c = \frac{(0{,}0060)^{1/2} \cdot (0{,}0060)^{1/2}}{(0{,}030 - 0{,}0060)} = 0{,}25$$

b) Considerando comportamiento ideal, las presiones parciales en el equilibrio son:

$$p_{\text{I}_2} = p_{\text{H}_2} = \frac{0{,}0060\ \text{mol} \cdot (0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (400 + 273{,}15)\ \text{K}}{1{,}0\ \text{L}} = 0{,}33\ \text{atm}$$

$$p_{\text{HI}} = \frac{(0{,}030 - 0{,}0060)\ \text{mol} \cdot (0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (400 + 273{,}15)\ \text{K}}{1{,}0\ \text{L}} = 1{,}3\ \text{atm}$$

$$p_{\text{total}} = (0{,}33 + 0{,}33 + 1{,}3) = 2{,}0\ \text{atm}$$

c) La expresión de la constante $K_p$ y su valor son:

$$K_p = \frac{(p_{\text{I}_2})^{1/2}\,(p_{\text{H}_2})^{1/2}}{p_{\text{HI}}} = \frac{(0{,}33)^{1/2} \cdot (0{,}33)^{1/2}}{1{,}3} = 0{,}25$$

Se trata de un equilibrio que no se ve afectado por las variaciones de presión o de volumen en el que se cumple que, $K_c = K_p$.

**4.11. Se considera el equilibrio:**

$$COCl_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + Cl_2(g)$$

**Un recipiente de un litro de capacidad contiene inicialmente un mol de fosgeno, $COCl_2$, en equilibrio con un mol de monóxido de carbono y 0,25 mol de dicloro, a una temperatura *T*. Se desea doblar el número de moles de CO añadiendo fosgeno ¿Cuánto $COCl_2$ debería añadirse si la temperatura se mantiene constante?**

***(Extremadura 2000)***

La expresión de la constante $K_c$ es:

$$K_c = \frac{[CO]\,[Cl_2]}{[COCl_2]}$$

Teniendo en cuenta que $V = 1{,}0$ L, el valor de $K_c$ es:

$$K_c = \frac{1{,}0 \cdot 0{,}25}{1{,}0} = 0{,}25$$

Llamando $n$ a la cantidad de $COCl_2$ a añadir al equilibrio anterior, la tabla de moles correspondiente es:

| | $COCl_2$ | CO | $Cl_2$ |
|---|---|---|---|
| $n_{inicial}$ | $1{,}0 + n$ | 1,0 | 0,25 |
| $n_{transformado}$ | $x$ | — | — |
| $n_{formado}$ | — | $x$ | $x$ |
| $n_{equilibrio}$ | $(1{,}0 + n) - x$ | $1{,}0 + x$ | $0{,}25 + x$ |

Como se desea que el número de moles de CO en el equilibrio sea el doble:

$$(1{,}0 + x)\ \text{mol CO} = 2{,}0\ \text{mol CO} \quad \rightarrow \quad x = 1{,}0\ \text{mol CO}$$

La cantidad de $COCl_2$ a añadir es:

$$0{,}25 = \frac{(1{,}0 + 1{,}0) \cdot (0{,}25 + 1{,}0)}{n} \quad \rightarrow \quad n = 10\ \text{mol } COCl_2$$

**4.12. En un recipiente que tiene una capacidad de 2,00 L se introducen 1,704 g de fosgeno, $COCl_2$, a una temperatura de 300 K, que se descompone en monóxido de carbono y cloro. Una vez establecido el equilibrio, la presión dentro del recipiente es de 230 mmHg. Determine:**
**a) El número de moles de cada gas en el equilibrio.**
**b) La fracción molar y la presión parcial de cada componente en el equilibrio.**
**c) Los valores de $K_c$ y $K_p$.**
**d) Si se aumenta en 20,0 g la cantidad de cloro, calcule los moles de cada sustancia en el equilibrio.**

***(Asturias 2001)***

El equilibrio a estudiar es:

$$COCl_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + Cl_2(g)$$

a) El número de moles iniciales de $COCl_2$ es:

$$n = 1{,}704\ \text{g } COCl_2 \cdot \frac{1\ \text{mol } COCl_2}{99{,}0\ \text{g } COCl_2} = 0{,}0172\ \text{mol } COCl_2$$

La tabla de moles en el equilibrio es:

| | $COCl_2$ | CO | $Cl_2$ |
|---|---|---|---|
| $n_{inicial}$ | $n$ | — | — |
| $n_{transformado}$ | $x$ | — | — |
| $n_{formado}$ | — | $x$ | $x$ |
| $n_{equilibrio}$ | $n - x$ | $x$ | $x$ |
| $n_{total}$ | $(n - x) + x + x = (n + x)$ | | |

Considerando comportamiento ideal, a partir de la presión de la mezcla se puede obtener el número de moles transformados:

$$(0{,}0172 + x) = \frac{230\ \text{mmHg} \cdot 2{,}00\ \text{L}}{(0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot 300\ \text{K}} \cdot \frac{1\ \text{atm}}{760\ \text{mmHg}} \quad \rightarrow \quad x = 7{,}40{\cdot}10^{-3}\ \text{mol}$$

Las cantidades en el equilibrio son:

$$n_{\text{COCl}_2} = (0{,}0172 - 7{,}40{\cdot}10^{-3}) = 9{,}80{\cdot}10^{-3}\ \text{mol}$$

$$n_{\text{CO}} = n_{\text{Cl}_2} = 7{,}40{\cdot}10^{-3}\ \text{mol}$$

b) Las fracciones molares en el equilibrio son:

$$y_{\text{COCl}_2} = \frac{9{,}80{\cdot}10^{-3}\ \text{mol}}{(0{,}0172 + 7{,}40{\cdot}10^{-3})\ \text{mol}} = 0{,}398$$

$$y_{\text{CO}} = y_{\text{Cl}_2} = \frac{7{,}40{\cdot}10^{-3}\ \text{mol}}{(0{,}0172 + 7{,}40{\cdot}10^{-3})\ \text{mol}} = 0{,}301$$

De acuerdo con la ley de Dalton las presiones parciales (1801):

$$p_\text{i} = p\ y_\text{i}$$

Los valores de las presiones parciales en el equilibrio son:

$$p_{\text{COCl}_2} = (230\ \text{mmHg}) \cdot 0{,}398 = 91{,}5\ \text{mmHg}$$

$$p_{\text{CO}} = p_{\text{Cl}_2} = (230\ \text{mmHg}) \cdot 0{,}301 = 69{,}2\ \text{mmHg}$$

c) La expresión de la constante $K_\text{c}$ es:

$$K_\text{c} = \frac{[\text{Cl}_2]\,[\text{CO}]}{[\text{COCl}_2]} = \frac{\left(\frac{x}{V}\right)\left(\frac{x}{V}\right)}{\frac{(n-x)}{V}} = \frac{x^2}{(n-x)\,V}$$

El valor de la constante $K_\text{c}$ es:

$$K_\text{c} = \frac{(7{,}40{\cdot}10^{-3})^2}{(9{,}80{\cdot}10^{-3}) \cdot 2{,}00} = 2{,}79{\cdot}10^{-3}$$

La relación entre las constantes $K_\text{c}$ y $K_\text{p}$ viene dada por la expresión:

$$K_\text{p} = K_\text{c}\,(RT)^{\Delta\nu}$$

siendo, $\Delta\nu$ = Σ coef. esteq. productos gaseosos – Σ coef. esteq. reactivos gaseosos = (1 + 1) – 1 = 1

Se obtiene, $K_\text{p} = K_\text{c}\,(RT)$

El valor de la constante $K_\text{p}$ es:

$$K_\text{p} = (2{,}79{\cdot}10^{-3}) \cdot (0{,}08206 \cdot 300) = 0{,}0686$$

d) El principio de Le Châtelier (1884) dice:

> "cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada".

Si se añade $\text{COCl}_2$ al recipiente a temperatura constante, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el equilibrio se desplaza en el sentido en el que este se consuma, es decir, hacia la formación de $\text{Cl}_2$ y CO.

El número de moles añadidos de $\text{COCl}_2$ es:

$$20{,}0\ \text{g COCl}_2 \cdot \frac{1\ \text{mol COCl}_2}{99{,}0\ \text{g COCl}_2} = 0{,}202\ \text{mol COCl}_2$$

La nueva tabla de moles en el equilibrio es:

| | $COCl_2$ | $CO$ | $Cl_2$ |
|---|---|---|---|
| $n_{inicial}$ | $9{,}80\cdot10^{-3} + 0{,}202$ | $7{,}40\cdot10^{-3}$ | $7{,}40\cdot10^{-3}$ |
| $n_{transformado}$ | $x$ | — | — |
| $n_{formado}$ | — | $x$ | $x$ |
| $n_{equilibrio}$ | $0{,}212 - x$ | $7{,}40\cdot10^{-3} + x$ | $7{,}40\cdot10^{-3} + x$ |

Sustituyendo en la expresión de la constante $K_c$:

$$2{,}79\cdot10^{-3} = \frac{(7{,}40\cdot10^{-3} + x)^2}{(0{,}212 - x)\cdot 2{,}00} \qquad \rightarrow \qquad x = 2{,}77\cdot10^{-2}\ \text{mol}$$

Las cantidades de todas las especies en el equilibrio son:

$$n_{COCl_2} = (0{,}212 - 2{,}77\cdot10^{-2}) = 0{,}184\ \text{mol}$$

$$n_{CO} = n_{Cl_2} = (7{,}40\cdot10^{-3} + 2{,}77\cdot10^{-2})\ \text{mol} = 3{,}50\cdot10^{-2}\ \text{mol}$$

**4.13. A 473 K y 2,0 atm, el $PCl_5$ se disocia en un 50 % en $PCl_3$ y $Cl_2$, según la reacción:**
**$PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$**
**Calcule:**
**a) Las presiones parciales de cada uno de los gases en el equilibrio.**
**b) Los valores de las constantes $K_c$ y $K_p$.**
**c) El grado de disociación y las presiones parciales de cada uno de los gases en el equilibrio si la presión fuera de 3,0 atm a la misma temperatura.**

*(Castilla y León 2001) (Cantabria 2017)*

a) La tabla de moles del equilibrio en función de los moles iniciales y del grado de disociación es:

| | $PCl_5$ | $PCl_3$ | $Cl_2$ |
|---|---|---|---|
| $n_{inicial}$ | $n$ | — | — |
| $n_{transformado}$ | $n\alpha$ | — | — |
| $n_{formado}$ | — | $n\alpha$ | $n\alpha$ |
| $n_{equilibrio}$ | $n - n\alpha$ | $n\alpha$ | $n\alpha$ |
| $n_{total}$ | $(n - n\alpha) + n\alpha + n\alpha = n\,(1 + \alpha)$ | | |

La expresión de la constante $K_p$ es:

$$K_p = \frac{(p_{PCl_3})\,(p_{Cl_2})}{(p_{PCl_5})}$$

De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801) la expresión anterior queda como:

$$K_p = \frac{(p\,y_{PCl_3})\,(p\,y_{Cl_2})}{(p\,y_{PCl_5})} = p\,\frac{\left(\frac{n\alpha}{n(1+\alpha)}\right)\left(\frac{n\alpha}{n(1+\alpha)}\right)}{\left(\frac{n(1-\alpha)}{n(1+\alpha)}\right)} = p\,\frac{\alpha^2}{1-\alpha^2}$$

Los valores de las presiones parciales en el equilibrio son:

$$p_{PCl_3} = p_{Cl_2} = p\,\frac{\alpha}{(1+\alpha)} = 2{,}0\ \text{atm}\cdot\frac{0{,}50}{(1+0{,}50)} = 0{,}67\ \text{atm}$$

$$p_{PCl_5} = p\,\frac{(1-\alpha)}{(1+\alpha)} = 2{,}0\ \text{atm}\cdot\frac{(1-0{,}50)}{(1+0{,}50)} = 0{,}67\ \text{atm}$$

b) El valor de la constante $K_p$ es:

$$K_p = 2{,}0\cdot\frac{(0{,}50)^2}{1-(0{,}50)^2} = 0{,}67$$

La relación entre las constantes $K_c$ y $K_p$ viene dada por la expresión:

$$K_p = K_c\,(RT)^{\Delta\nu}$$

siendo, $\Delta\nu$ = Σ coef. esteq. productos gaseosos – Σ coef. esteq. reactivos gaseosos = 2 – 1 = 1

Se obtiene, $K_c = K_p\,(RT)^{-1}$

El valor de la constante $K_c$ es:

$$K_c = 0{,}67 \cdot (0{,}08206 \cdot 473)^{-1} = 1{,}7{\cdot}10^{-2}$$

c) Si la presión total es de 3,0 atm a la misma temperatura, el valor del grado de disociación se obtiene a partir de la expresión de la constante de equilibrio $K_p$:

$$0{,}67 = 3{,}0 \cdot \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2} \qquad \rightarrow \qquad \alpha = 0{,}43 \rightarrow 43\ \%$$

Los valores de las nuevas presiones parciales en el equilibrio son:

$$p_{PCl_3} = p_{Cl_2} = 3{,}0\ \text{atm} \cdot \frac{0{,}43}{(1+0{,}43)} = 0{,}90\ \text{atm}$$

$$p_{PCl_5} = p\frac{(1-\alpha)}{(1+\alpha)} = 3{,}0\ \text{atm} \cdot \frac{(1-0{,}43)}{(1+0{,}43)} = 1{,}2\ \text{atm}$$

(En el problema propuesto en Cantabria 2017 se añade el apartado c).

**4.14. La constante de equilibrio correspondiente a la reacción entre el $I_2$ y el $H_2$ para formar HI tiene valor 50 a 448 °C.**
**a) Calcule en qué proporción molar se han de mezclar $I_2$ con $H_2$ a dicha temperatura para que reaccione el 80 % de la cantidad de $I_2$ mezclada.**
**b) Indique cuál sería dicha proporción molar si la presión se elevase hasta alcanzar un valor doble que la del apartado anterior.**

***(Castilla y León 2001)***

a) El equilibrio correspondiente a la formación de HI es:

$$H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2\ HI(g)$$

La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

| | $I_2$ | $H_2$ | HI |
|---|---|---|---|
| $n_{\text{inicial}}$ | $n_{I_2}$ | $n_{H_2}$ | — |
| $n_{\text{transformado}}$ | $x$ | $x$ | — |
| $n_{\text{formado}}$ | — | — | $2x$ |
| $n_{\text{equilibrio}}$ | $n_{I_2} - x$ | $n_{H_2} - x$ | $2x$ |

La expresión de la constante $K_c$ es:

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[I_2]\,[H_2]}$$

Sustituyendo en la expresión de la constante y teniendo en cuenta que el volumen no afecta a la misma:

$$50 = \frac{(2x)^2}{(n_{I_2} - x)\,(n_{H_2} - x)}$$

Si el valor de $x = 0{,}80\ n_{I_2}$, la expresión anterior queda como:

$$50 = \frac{(2 \cdot 0{,}80\ n_{I_2})^2}{(n_{I_2} - 0{,}80\ n_{I_2}) \cdot (n_{H_2} - 0{,}80\ n_{I_2})}$$

Simplificando y reordenando se obtiene:

$$\frac{n_{H_2} - 0{,}80\, n_{I_2}}{n_{I_2}} = \frac{1{,}6^2}{50 \cdot 0{,}20} \quad \rightarrow \quad \frac{n_{H_2}}{n_{I_2}} - 0{,}80 = 0{,}26 \quad \rightarrow \quad \frac{n_{H_2}}{n_{I_2}} = 1{,}1$$

b) Se trata de un equilibrio en el que los coeficientes de las especies gaseosas son los mismos en ambos lados de la reacción ($\Delta\nu = 0$), lo cual quiere decir que este tipo de equilibrios no se ven afectados por las variaciones de presión o volumen, por tanto, la proporción es la misma que la anterior.

**4.15. Se introdujo en un recipiente una mezcla de 11,02 mmol de $H_2S$ y 5,48 mmol de $CH_4$, junto con un catalizador de Pt, estableciéndose el siguiente equilibrio, a 700 °C y 762 mmHg:**

$$2\,H_2S(g) + CH_4(g) \rightleftharpoons 4\,H_2(g) + CS_2(g)$$

**La mezcla de reacción se separó del catalizador y se enfrió rápidamente hasta temperatura ambiente, a la cual la velocidad de las reacciones directa e inversa son despreciables. Al analizar la mezcla se encontraron 0,711 mmol de $CS_2$.**

**a) Calcule las constantes $K_p$, $K_c$ y $K_y$ a 700 °C.**

**b) Explique cómo afectaría al equilibrio:**

**b1) Un aumento de la presión total.**

**b2) Una disminución de la concentración de $CH_4$.**

**b3) Un aumento de la temperatura si, a 700 °C, el proceso es exotérmico.**

**c) Conocidos los valores de las entalpías de formación estándar (kJ mol$^{-1}$): $H_2S(g) = -20{,}2$; $CH_4(g) = -74{,}9$ y $CS_2(g) = 115{,}60$; calcule la variación de entalpía de la reacción a 25 °C, suponiendo que la entalpía es independiente de la temperatura.**

**d) Para las moléculas de $H_2S$, $CH_4$ y $CS_2$, que intervienen en el equilibrio, establezca las estructuras de Lewis y prediga sus estructuras geométricas haciendo uso del modelo de Repulsión de los pares de Electrones de la Capa de Valencia. Indique, razonadamente, si disponen o no de momento dipolar neto.**

**e) Calcule la variación de energía de Gibbs a esa temperatura y razone si el proceso es espontáneo o no a esa temperatura.**

*(Extremadura 2001) (Asturias 2002) (Extremadura 2003) (Sevilla 2013) (Sevilla 2014) (Murcia 2021)*

a) La tabla de especies en el equilibrio expresada en mmol es:

| | $H_2S$ | $CH_4$ | $H_2$ | $CS_2$ |
|---|---|---|---|---|
| $n_{inicial}$ | 11,02 | 5,48 | — | — |
| $n_{transformado}$ | $2x$ | $x$ | — | — |
| $n_{formado}$ | — | — | $4x$ | $x$ |
| $n_{equilibrio}$ | $11{,}02 - 2x$ | $5{,}48 - x$ | $4x$ | $x$ |

Sabiendo que, $x = 0{,}711$ mmol, las cantidades en el equilibrio son:

| | $H_2S$ | $CH_4$ | $H_2$ | $CS_2$ |
|---|---|---|---|---|
| $n_{equilibrio}$ | 9,60 | 4,77 | 2,84 | 0,711 |

La cantidad total en el equilibrio es:

$$n_{total} = (9{,}60 + 4{,}77 + 2{,}84 + 0{,}711) = 17{,}9 \text{ mmol}$$

y las respectivas fracciones molares son:

$$y_{H_2S} = \frac{n_{H_2S}}{n_{total}} = \frac{9{,}60 \text{ mmol}}{17{,}9 \text{ mmol}} = 0{,}536$$

$$y_{CH_4} = \frac{n_{CH_4}}{n_{total}} = \frac{4{,}77 \text{ mmol}}{17{,}9 \text{ mmol}} = 0{,}266$$

$$y_{H_2} = \frac{n_{H_2}}{n_{total}} = \frac{2{,}84 \text{ mmol}}{17{,}9 \text{ mmol}} = 0{,}159$$

$$y_{CS_2} = \frac{n_{CS_2}}{n_{total}} = \frac{0{,}711 \text{ mmol}}{17{,}9 \text{ mmol}} = 0{,}0397$$

La constante de equilibrio en función de las fracciones molares, $K_y$, es:

$$K_y = \frac{(y_{CS_2})\,(y_{H_2})^4}{(y_{CH_4})\,(y_{H_2S})^2}$$

El valor de la constante de equilibrio $K_y$ es:

$$K_y = \frac{0{,}0397 \cdot (0{,}159)^4}{0{,}266 \cdot (0{,}536)^2} = 3{,}35{\cdot}10^{-4}$$

De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801), sus valores en el equilibrio son:

$$p_{CS_2} = p\,y_{CS_2} = 762 \text{ mmHg} \cdot \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mmHg}} \cdot 0{,}0397 = 0{,}0398 \text{ atm}$$

$$p_{H_2} = p\,y_{H_2} = 762 \text{ mmHg} \cdot \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mmHg}} \cdot 0{,}159 = 0{,}159 \text{ atm}$$

$$p_{CH_4} = p\,y_{CH_4} = 762 \text{ mmHg} \cdot \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mmHg}} \cdot 0{,}266 = 0{,}266 \text{ atm}$$

$$p_{CH_4} = p\,y_{H_2S} = 762 \text{ mmHg} \cdot \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mmHg}} \cdot 0{,}536 = 0{,}536 \text{ atm}$$

La expresión de la constante de equilibrio en función de las presiones parciales, $K_p$, es:

$$K_p = \frac{(p_{CS_2})\,(p_{H_2})^4}{(p_{CH_4})\,(p_{H_2S})^2}$$

El valor de la constante de equilibrio $K_p$ es:

$$K_p = \frac{0{,}0398 \cdot (0{,}159)^4}{0{,}266 \cdot (0{,}536)^2} = 3{,}35{\cdot}10^{-4}$$

La relación entre las constantes $K_c$ y $K_p$ viene dada por la expresión:

$$K_p = K_c\,(RT)^{\Delta\nu}$$

siendo, $\Delta\nu$ = Σ coef. esteq. productos gaseosos − Σ coef. esteq. reactivos gaseosos = 5 − 3 = 2

Se obtiene, $K_c = K_p\,(RT)^{-2}$

El valor de la constante de equilibrio $K_c$ es:

$$K_c = (3{,}35 \cdot 10^{-4}) \cdot [0{,}08206 \cdot (700 + 273{,}15)]^{-2} = 5{,}26{\cdot}10^{-8}$$

b) El principio de Le Châtelier (1884) dice:

> "cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada".

b1) Si se aumenta la presión, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que esta disminuya, es decir, hacia donde se formen menos moles de gas, en este caso, hacia la formación de $CH_4$ y $H_2S$.

b2) Si disminuye la concentración de $CH_4$, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que esta aumente, es decir, hacia la formación de $CH_4$ y $H_2S$.

b3) Si se aumenta la temperatura, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se consuma calor y esta descienda. Como se trata de un proceso exotérmico se desplaza hacia la formación de $CH_4$ y $H_2S$.

c) La variación de entalpía puede calcularse a partir de las entalpías de formación de productos y reactivos:

$$\Delta H° = \Sigma\, \nu_p\, \Delta_f H°(\text{productos}) - \Sigma\, \nu_r\, \Delta_f H°(\text{reactivos}) =$$

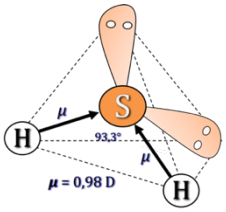
$$= \Delta_f H°(CS_2) - [2\, \Delta_f H°(H_2S) + \Delta_f H°(CH_4)] =$$

$$= \left(1\ \text{mol}\ CS_2 \cdot \frac{115{,}60\ \text{kJ}}{\text{mol}\ CS_2}\right) - \left(2\ \text{mol}\ H_2S \cdot \frac{-20{,}2\ \text{kJ}}{\text{mol}\ H_2S}\right) - \left(1\ \text{mol}\ CH_4 \cdot \frac{-74{,}9\ \text{kJ}}{\text{mol}\ CH_4}\right) = 0{,}300\ \text{kJ mol}^{-1}$$

No se tiene en cuenta la entalpía de formación del $H_2(g)$ ya que, por convenio, su valor es nulo.

d) La estructura de Lewis de la molécula de sulfuro de dihidrógeno es:

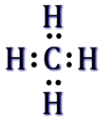


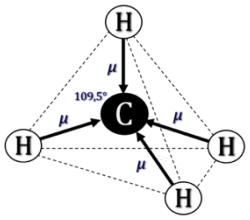



De acuerdo con la notación del modelo de RPECV el $H_2S$ es una molécula cuya distribución de ligandos y pares de electrones solitarios alrededor del átomo central se ajusta a la fórmula $AX_2E_2$, a la que corresponde un número estérico (m+n) = 4, por lo que su disposición es tetraédrica y su geometría angular ya que solo hay dos ligandos unidos al átomo central.

Como el azufre ($\chi = 2{,}58$) es más electronegativo que el hidrógeno ($\chi = 2{,}20$), los enlaces son polares y con esa geometría la resultante de los vectores momento dipolar no es nula ($\boldsymbol{\mu} = 0{,}978$ D) y la molécula es polar.

▪ La estructura de Lewis de la molécula de metano es:

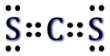


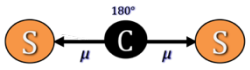



De acuerdo con la notación del modelo de RPECV el $CH_4$ es una molécula cuya distribución de ligandos y pares de electrones solitarios alrededor del átomo central se ajusta a la fórmula $AX_4$, a la que corresponde un número estérico (m+n) = 4, por lo que su disposición y geometría es tetraédrica.

Como el carbono ($\chi = 2{,}55$) es más electronegativo que el hidrógeno ($\chi = 2{,}20$), los enlaces son polares y con esa geometría la resultante de los vectores momento dipolar es nula y la molécula es no polar.

▪ La estructura de Lewis de la molécula de disulfuro de carbono es:






De acuerdo con la notación del modelo de RPECV el $CS_2$ es una molécula cuya distribución de ligandos y pares de electrones solitarios alrededor del átomo central se ajusta a la fórmula $AX_2$, a la que corresponde un número estérico (m+n) = 2, por lo que su disposición y geometría es lineal.

Como el azufre ($\chi = 2{,}58$) es más electronegativo que el carbono ($\chi = 2{,}55$), los enlaces son polares y con esa geometría la resultante de los vectores momento dipolar es nula y la molécula es no polar.

e) La relación entre $K_p$ y la energía de Gibbs viene dada por la expresión:

$$\Delta G° = -RT \ln K_p$$

El valor de la energía de Gibbs a 700 °C es:

$$\Delta G° = -(8{,}31 \cdot 10^{-3}\ \text{kJ mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (700 + 273{,}15)\ \text{K} \cdot \ln(3{,}35 \cdot 10^{-4}) = 973\ \text{kJ mol}^{-1}$$

Como $\Delta G° > 0$, la reacción es no espontánea a 700 °C.

(Los apartados a) y b) de este problema han sido propuestos en O.Q.N. Ciudad Real 1997. En el problema propuesto en Asturias 2002 se dan las cantidades inciales en gramos. Los apartados c) y d) solo han aparecen en el problema propuesto en Sevilla 2013 y Sevilla 2014) y el apartado e) solo en Murcia 2021).

**4.16. La siguiente mezcla en equilibrio:**

$$CO_2(g) + H_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2O(g)$$

**está contenida a 1.007 °C en un recipiente de 6,00 L de capacidad. Las presiones parciales de las sustancias reaccionantes son (atm): $p_{CO_2} = 6{,}31$; $p_{H_2} = 21{,}1$; $p_{CO} = 84{,}2$ y $p_{H_2O} = 31{,}6$.**

**Se ha quitado bastante dióxido de carbono del recipiente hasta reducir, manteniendo la temperatura constante, la presión parcial del CO a 63,0 atm.**

**a) Calcule la presión parcial del $CO_2$ en el nuevo sistema en equilibrio.**

**b) Para la reacción propuesta, ¿cómo se relacionan entre sí las constantes $K_c$ y $K_p$?**

**c) Suponiendo que el volumen del nuevo sistema en equilibrio tras comprimirlo con un pistón, se ha reducido hasta los 3,00 L, ¿cuál será la nueva presión parcial del $CO_2$?**

***(Canarias 2002)***

a) La expresión de la constante $K_p$ es:

$$K_p = \frac{(p_{CO})\,(p_{H_2O})}{(p_{CO_2})\,(p_{H_2})}$$

El valor de la constante $K_p$ es:

$$K_p = \frac{84{,}2 \cdot 31{,}6}{6{,}31 \cdot 21{,}1} = 20{,}0$$

El principio de Le Châtelier (1884) dice:

> "cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada".

Si disminuye la presión del $CO_2$, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que esta aumente, es decir, hacia la formación de $CO_2$ y $H_2$.

Llamando $x$ a la presión de $CO_2$ extraído la nueva tabla de presiones es:

| | $CO_2$ | $H_2$ | $CO$ | $H_2O$ |
|---|---|---|---|---|
| $p_{inicial}$ | $6{,}31 - x$ | 21,1 | 84,2 | 31,6 |
| $p_{transformado}$ | — | — | $p$ | $p$ |
| $p_{formado}$ | $p$ | $p$ | — | — |
| $p_{equilibrio}$ | $(6{,}31 - x) + p$ | $(21{,}1 + p)$ | $(84{,}2 - p)$ | $(31{,}6 - p)$ |

La presión del CO en el equilibrio permite calcular el resto de las presiones parciales:

$$p_{CO} = 63{,}0 \text{ atm} = (84{,}2 - p) \text{ atm} \quad \rightarrow \quad p = 21{,}2 \text{ atm}$$

Los valores del resto de las presiones parciales son:

$$p_{H_2O} = (31{,}6 - 21{,}2) \text{ atm} = 10{,}4 \text{ atm}$$

$$p_{H_2} = (21{,}1 + 21{,}2) \text{ atm} = 42{,}3 \text{ atm}$$

$$p_{CO_2} = (6{,}31 - x) + 21{,}2 = (27{,}5 - x) \text{ atm}$$

Sustituyendo en la expresión de la constante $K_p$ se obtiene la cantidad de $CO_2$ (en atm) a extraer:

$$20{,}0 = \frac{63{,}0 \cdot 10{,}4}{(27{,}5 - x) \cdot 42{,}3} \quad \rightarrow \quad x = 26{,}7 \text{ atm}$$

El valor de la presión del $CO_2$ en el equilibrio es:

$$p_{CO_2} = (27{,}5 - 26{,}7) = 0{,}800 \text{ atm}$$

b) La relación entre las constantes $K_c$ y $K_p$ viene dada por la expresión:

$$K_p = K_c\,(RT)^{\Delta\nu}$$

siendo, $\Delta\nu = \Sigma$ coef. esteq. productos gaseosos $-\ \Sigma$ coef. esteq. reactivos gaseosos $= 0$

Se obtiene que:

$$K_\mathrm{p} = K_\mathrm{c} = 20{,}0$$

c) La expresión de la constante $K_\mathrm{c}$ es:

$$K_\mathrm{c} = \frac{[\mathrm{CO}]\,[\mathrm{H_2O}]}{[\mathrm{CO_2}]\,[\mathrm{H_2}]} = \frac{\left(\frac{n_\mathrm{CO}}{V}\right)\left(\frac{n_\mathrm{H_2O}}{V}\right)}{\left(\frac{n_\mathrm{CO_2}}{V}\right)\left(\frac{n_\mathrm{H_2}}{V}\right)} = \frac{(n_\mathrm{CO})\,(n_\mathrm{H_2O})}{(n_\mathrm{CO_2})\,(n_\mathrm{H_2})}$$

Como se observa, el volumen no afecta al valor de la constante de equilibrio. Por tanto, si a temperatura constante el volumen se reduce a la mitad, de acuerdo con la ley de Boyle-Mariotte (1662), la presión se duplica, luego la nueva presión del $CO_2$ es:

$$p_{\mathrm{CO_2}} = 2 \cdot (0{,}800\ \mathrm{atm}) = 1{,}60\ \mathrm{atm}$$

**4.17. Considere el equilibrio de descomposición del $SbCl_5(g)$ establecido a 182 °C:**

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

**En un reactor químico se introduce $SbCl_5$ y se eleva su temperatura hasta 182 °C. Una vez alcanzado el equilibrio, se determina que el porcentaje en volumen de cloro en la mezcla gaseosa es del 10,0 %, siendo la presión en el interior del reactor de 7,46 atm. Calcule:**

**a) Las presiones parciales de cada gas en el equilibrio.**

**b) El valor de $K_\mathrm{c}$ y $K_\mathrm{p}$.**

**c) El porcentaje en volumen de $Cl_2$ si la mezcla se expansiona hasta 2,00 atm, manteniéndose constante la temperatura.**

***(Murcia 2003)***

a) La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

| | $SbCl_5$ | $SbCl_3$ | $Cl_2$ |
|---|---|---|---|
| $n_\mathrm{inicial}$ | $n$ | — | — |
| $n_\mathrm{transformado}$ | $x$ | — | — |
| $n_\mathrm{formado}$ | — | $x$ | $x$ |
| $n_\mathrm{equilibrio}$ | $n - x$ | $x$ | $x$ |

De acuerdo con la ley de Avogadro (1811), la composición en volumen de una mezcla gaseosa coincide con su composición molar. Por tanto, si la mezcla contiene un 10,0 % en volumen de $Cl_2$, y según la tabla de moles en el equilibrio, se puede escribir que:

$$y_{\mathrm{SbCl_3}} = y_{\mathrm{Cl_2}} = 0{,}100$$

$$y_{\mathrm{SbCl_5}} = 1 - (y_{\mathrm{SbCl_3}} + y_{\mathrm{Cl_2}}) = 0{,}800$$

donde $y$ representa la fracción molar de cada componente.

Aplicando la ley de Dalton de las presiones parciales (1801):

$$p_\mathrm{i} = p\ y_\mathrm{i}$$

Las presiones parciales en el equilibrio son:

$$p_{\mathrm{SbCl_3}} = p_{\mathrm{Cl_2}} = (7{,}46\ \mathrm{atm}) \cdot 0{,}100 = 0{,}746\ \mathrm{atm}$$

$$p_{\mathrm{SbCl_5}} = (7{,}46\ \mathrm{atm}) \cdot 0{,}800 = 5{,}97\ \mathrm{atm}$$

b) La expresión de la constante $K_\mathrm{p}$ es:

$$K_\mathrm{p} = \frac{(p_{\mathrm{SbCl_3}})\,(p_{\mathrm{Cl_2}})}{(p_{\mathrm{SbCl_5}})}$$

El valor de la constante $K_\mathrm{p}$ es:

$$K_p = \frac{0{,}746 \cdot 0{,}746}{5{,}97} = 9{,}32{\cdot}10^{-2}$$

La relación entre las constantes $K_c$ y $K_p$ viene dada por la expresión:

$$K_p = K_c\,(RT)^{\Delta\nu}$$

siendo, $\Delta\nu$ = Σ coef. esteq. productos gaseosos – Σ coef. esteq. reactivos gaseosos = 2 – 1 = 1

Se obtiene, $K_c = K_p\,(RT)^{-1}$

El valor de la constante $K_c$ es:

$$K_c = (9{,}32{\cdot}10^{-2}) \cdot [0{,}08206 \cdot (183 + 273{,}15)]^{-1} = 2{,}49{\cdot}10^{-3}$$

c) De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales se puede desarrollar la expresión de $K_p$:

$$K_p = \frac{(p\,y_{SbCl_3})\,(p\,y_{Cl_2})}{(p\,y_{SbCl_5})} = p\,\frac{(y_{SbCl_3})\,(y_{Cl_2})}{(y_{SbCl_5})}$$

Llamando $y$ a la fracción molar del $Cl_2$ en la mezcla gaseosa al alcanzarse el equilibrio, la composición de la mezcla en equilibrio será:

$$y_{SbCl_3} = y_{Cl_2} = y$$

$$y_{SbCl_5} = 1 - (y_{SbCl_3} + y_{Cl_2}) = 1 - 2y$$

Sustituyendo estos valores en la expresión de $K_p$ en el caso de una expansión isotérmica hasta un valor de $p = 2{,}00$ atm:

$$9{,}32{\cdot}10^{-2} = 2{,}00 \cdot \frac{y^2}{1-2y} \qquad \rightarrow \qquad y = y_{Cl_2} = 0{,}174$$

Como se observa, el valor obtenido para la fracción molar de $Cl_2$ aumenta, esto es concordante con lo que predice el principio de Le Châtelier, que dice que si desciende la presión en el sistema, este se desplaza en el sentido en el que aumente el número de moléculas de gas en el equilibrio para de esta forma compensar el descenso en la presión.

**4.18. Se introducen 14,2 g de $PCl_5$ en un recipiente cerrado de 0,50 L a 32 °C. Alcanzado el equilibrio, un análisis revela que se ha descompuesto el 50 % del $PCl_5$ según la reacción:**

**$PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$**

**Calcule:**

**a) Concentraciones de cada componente en el equilibrio.**

**b) La constante $K_p$.**

**c) Porcentaje de disociación y presiones parciales cuando se duplica el volumen.**

***(Córdoba 2004) (Córdoba 2014)***

a) El número de moles iniciales de $PCl_5$ es:

$$n = 14{,}2\ \text{g}\ PCl_5 \cdot \frac{1\ \text{mol}\ PCl_5}{208{,}5\ \text{g}\ PCl_5} = 0{,}0681\ \text{mol}\ PCl_5$$

La tabla de moles correspondiente al equilibrio en función del número de moles iniciales y del grado de disociación es:

| | $PCl_5$ | $PCl_3$ | $Cl_2$ |
|---|---|---|---|
| $n_{inicial}$ | $n$ | — | — |
| $n_{transformado}$ | $n\alpha$ | — | — |
| $n_{formado}$ | — | $n\alpha$ | $n\alpha$ |
| $n_{equilibrio}$ | $n - n\alpha$ | $n\alpha$ | $n\alpha$ |
| $n_{total}$ | $(n - n\alpha) + n\alpha + n\alpha = n\,(1 + \alpha)$ | | |

Las concentraciones en el equilibrio son:

$$[PCl_3] = [Cl_2] = \frac{(0{,}0681 \text{ mol}) \cdot 0{,}50}{0{,}50 \text{ L}} = 0{,}068 \text{ mol L}^{-1}$$

$$[PCl_5] = \frac{(0{,}068 \text{ mol}) \cdot (1 - 0{,}50)}{0{,}50 \text{ L}} = 0{,}068 \text{ mol L}^{-1}$$

b) La expresión de la constante $K_c$ es:

$$K_c = \frac{[PCl_3]\,[Cl_2]}{[PCl_5]}$$

El valor de la constante $K_c$ es:

$$K_c = \frac{0{,}068 \cdot 0{,}068}{0{,}068} = 0{,}068$$

La relación entre las constantes $K_c$ y $K_p$ viene dada por la expresión:

$$K_p = K_c\,(RT)^{\Delta\nu}$$

siendo, $\Delta\nu$ = Σ coef. esteq. productos gaseosos – Σ coef. esteq. reactivos gaseosos = 2 – 1 = 1

Se obtiene, $K_p = K_c\,(RT)$

El valor de la constante $K_p$ es:

$$K_p = 0{,}068 \cdot [0{,}08206 \cdot (32 + 273{,}15)] = 1{,}7$$

c) Si se duplica el volumen a temperatura constante, $V = 1{,}0$ L, el grado de disociación al alcanzarse de nuevo el equilibrio se puede obtener a partir de la expresión de $K_c$:

$$K_c = \frac{\left(\frac{n\alpha}{V}\right)\left(\frac{n\alpha}{V}\right)}{\frac{n\,(1-\alpha)}{V}} = \frac{n\alpha^2}{V(1-\alpha)}$$

El valor del grado de disociación es:

$$0{,}068 = \frac{0{,}0681\,\alpha^2}{1{,}0 \cdot (1-\alpha)} \qquad \rightarrow \qquad \alpha = 0{,}62 \;\rightarrow\; 62\,\%$$

Considerando comportamiento ideal, las presiones parciales en el equilibrio son:

$$p_{Cl_2} = p_{PCl_3} = \frac{[(0{,}0681 \text{ mol}) \cdot 0{,}62] \cdot (0{,}08206 \text{ atm L mol}^{-1}\text{ K}^{-1}) \cdot (32 + 273{,}15) \text{ K}}{1{,}0 \text{ L}} = 1{,}1 \text{ atm}$$

$$p_{PCl_5} = \frac{[0{,}0681 \text{ mol} \cdot (1 - 0{,}62)\,] \cdot (0{,}08206 \text{ atm L mol}^{-1}\text{ K}^{-1}) \cdot (32 + 273{,}15) \text{ K}}{1{,}0 \text{ L}} = 0{,}65 \text{ atm}$$

De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801), la presión total de la mezcla es:

$$p_{total} = p_{PCl_3} + p_{Cl_2} + p_{PCl_5} = (1{,}1 + 1{,}1 + 0{,}65) \text{ atm} = 2{,}9 \text{ atm}$$

**4.19. Se introducen 0,500 mol de $H_2$ y 0,500 mol de $CO_2$ en un recipiente de 2,34 L a 2.000 K, alcanzándose el equilibrio:**

**$H_2(g) + CO_2(g) \rightleftharpoons H_2O(g) + CO(g)$ $\quad K_p = 4{,}40$.**

**Calcule la concentración de cada especie en el equilibrio.**

*(Canarias 2004)*

La relación entre las constantes $K_c$ y $K_p$ viene dada por la expresión:

$$K_p = K_c\,(RT)^{\Delta\nu}$$

siendo, $\Delta\nu = \Sigma$ coef. esteq. productos gaseosos $-\ \Sigma$ coef. esteq. reactivos gaseosos $= 0$

Se obtiene, $K_p = K_c = 4{,}40$

La tabla de moles en el equilibrio es:

| | $CO_2$ | $H_2$ | CO | $H_2O$ |
|---|---|---|---|---|
| $n_{inicial}$ | 0,500 | 0,500 | — | — |
| $n_{transformado}$ | — | — | $x$ | $x$ |
| $n_{formado}$ | $x$ | $x$ | — | — |
| $n_{equilibrio}$ | $0{,}500 - x$ | $0{,}500 - x$ | $x$ | $x$ |

La expresión de la constante $K_c$ es:

$$K_c = \frac{[CO]\,[H_2O]}{[CO_2]\,[H_2]} = \frac{\left(\frac{n_{CO}}{V}\right)\left(\frac{n_{H_2O}}{V}\right)}{\left(\frac{n_{CO_2}}{V}\right)\left(\frac{n_{H_2}}{V}\right)} = \frac{(n_{CO})\,(n_{H_2O})}{(n_{CO_2})\,(n_{H_2})}$$

Sustituyendo en la expresión de la constante $K_c$ se obtiene la cantidad de especie formada, $x$:

$$4{,}40 = \frac{x^2}{(0{,}500 - x)^2} \qquad \rightarrow \qquad x = 0{,}338 \text{ mol}$$

Las concentraciones de todas las especies en el equilibrio son:

$$[CO] = [H_2O] = \frac{0{,}338 \text{ mol}}{2{,}34 \text{ L}} = 0{,}145 \text{ mol L}^{-1}$$

$$[CO_2] = [H_2] = \frac{(0{,}500 - 0{,}338) \text{ mol}}{2{,}34 \text{ L}} = 0{,}0692 \text{ mol L}^{-1}$$

**4.20. La constante de equilibrio del proceso en estado gaseoso:**

**$A \rightleftharpoons B + C$ $\quad$ es $K_c = 4{,}00$ a 27 °C.**

**A dicha temperatura y en un recipiente de 3,00 L de capacidad, inicialmente vacío, se introducen 1,00 mol de A y 1,00 mol de B. Calcule:**

**a) La concentración de la especie C en el equilibrio.**

**b) La presión inicial y de equilibrio en el recipiente.**

**c) La constante $K_p$.**

*(Castilla y León 2004) (Cádiz 2007)*

a) La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

| | A | B | C |
|---|---|---|---|
| $n_{inicial}$ | 1,00 | 1,00 | — |
| $n_{transformado}$ | $x$ | — | — |
| $n_{formado}$ | — | $x$ | $x$ |
| $n_{equilibrio}$ | $1{,}00 - x$ | $1{,}00 + x$ | x |
| $n_{total}$ | $(1{,}00 - x) + (1{,}00 + x) + x = (2{,}00 + x)$ | | |

La expresión de la constante $K_c$ es:

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

A partir de $K_c$ se obtiene el valor de $x$, número de moles transformados:

$$4{,}00 = \frac{\frac{(1{,}00 + x)}{3{,}00} \cdot \frac{x}{3{,}00}}{\frac{(1{,}00 - x)}{3{,}00}} \qquad \rightarrow \qquad x = 0{,}866 \text{ mol}$$

La concentración de C en el equilibrio es:

$$[C] = \frac{0{,}866 \text{ mol}}{3{,}00 \text{ L}} = 0{,}289 \text{ mol L}^{-1}$$

b) Considerando comportamiento ideal, los valores de las presiones de la mezcla gaseosa inicial y en el equilibrio son, respectivamente:

$$p_0 = \frac{(1{,}00 + 1{,}00) \text{ mol} \cdot (0{,}08206 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (27 + 273{,}15) \text{ K}}{3{,}00 \text{ L}} = 16{,}4 \text{ atm}$$

$$p = \frac{(2{,}00 + 0{,}866) \text{ mol} \cdot (0{,}08206 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (27 + 273{,}15) \text{ K}}{3{,}00 \text{ L}} = 23{,}5 \text{ atm}$$

c) La relación entre las constantes $K_c$ y $K_p$ viene dada por la expresión:

$$K_p = K_c\,(RT)^{\Delta\nu}$$

siendo, $\Delta\nu$ = Σ coef. esteq. productos gaseosos – Σ coef. esteq. reactivos gaseosos = (1 + 1) – 1 = 1

Se obtiene, $K_p = K_c\,(RT)$

El valor de la constante $K_p$ es:

$$K_p = 4{,}00 \cdot [0{,}08206 \cdot (27 + 273{,}15) \text{ K}] = 98{,}4$$

**4.21. Calcule el grado de disociación del yoduro de hidrógeno a 400 °C, según la reacción:**

**$2HI(g) \rightleftharpoons I_2(g) + H_2(g)$**

**si la constante de equilibrio $K_p$, a esa temperatura, vale 64,0.**

***(Extremadura 2005)***

La tabla de moles correspondiente al equilibrio en función del número de moles iniciales y del grado de disociación es:

| | HI | $I_2$ | $H_2$ |
|---|---|---|---|
| $n_{inicial}$ | $n$ | — | — |
| $n_{transformado}$ | $n\alpha$ | — | — |
| $n_{formado}$ | — | ½ $n\alpha$ | ½ $n\alpha$ |
| $n_{equilibrio}$ | $n - n\alpha$ | ½ $n\alpha$ | ½ $n\alpha$ |
| $n_{total}$ | $(n - n\alpha) + ½\,n\alpha + ½\,n\alpha = n$ | | |

La expresión de la constante $K_p$ es:

$$K_p = \frac{(p_{I_2})\,(p_{H_2})}{(p_{HI})^2}$$

De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801), la expresión de $K_p$ queda como:

$$K_p = \frac{(p\,y_{I_2})\,(p\,y_{H_2})}{(p\,y_{HI})^2} = \frac{\left(\frac{½\,n\alpha}{n}\right)\left(\frac{½\,n\alpha}{n}\right)}{\frac{[n(1-\alpha)]^2}{n^2}} = \frac{\alpha^2}{4\,(1-\alpha^2)}$$

El valor del grado de disociación es:

$$64{,}0 = \frac{\alpha^2}{4 \cdot (1 - \alpha^2)} \qquad \rightarrow \qquad \alpha = 0{,}998 \rightarrow 99{,}8\ \%$$

**4.22. Fritz Haber demostró en 1908 en Alemania que el nitrógeno reacciona con hidrógeno a temperaturas y presiones elevadas para formar amoniaco según el equilibrio siguiente:**

$$N_2(g) + 3\ H_2(g) \rightleftharpoons 2\ NH_3(g) \qquad \Delta H° = -92{,}0\ kJ\ mol^{-1}$$

**El proceso Haber, representado por esta ecuación, es en la actualidad la fuente principal de fijación de nitrógeno.**

**a) En relación con la síntesis de amoniaco por el proceso Haber, indique razonando la respuesta, la veracidad o falsedad de las siguientes afirmaciones:**

**a1) La obtención de amoniaco se favorece aumentando la temperatura.**

**a2) Si disminuye la concentración de nitrógeno el equilibrio se desplaza hacia la formación de amoniaco.**

**a3) Si se aumenta la presión se aumenta el rendimiento en amoniaco.**

**a4) El rendimiento en amoniaco aumenta si se utiliza un catalizador adecuado.**

**a5) Si disminuye el volumen del reactor se obtiene más amoniaco.**

**b) La constante de equilibrio para la descomposición de $NH_3$ en $N_2$ y $H_2$ a una cierta temperatura es 2,50. Calcule las presiones parciales de todos los gases en el equilibrio si manteniendo constante esa temperatura, se introduce amoniaco a 1,00 atm en un matraz de 3,0 L cerrado herméticamente.**

**c) En un recipiente de reacción de 1,00 L, a 227 °C, se introduce amoniaco hasta que la presión sea de 1,00 atm. Una vez alcanzado el equilibrio, la presión parcial del $H_2$ es de 0,600 atm. Calcule el valor de las constantes $K_p$ y $K_c$ para el equilibrio: $2\ NH_3(g) \rightleftharpoons N_2(g) + 3\ H_2(g)$.**

**d) La densidad del amoniaco a 18 °C y 746 mmHg es 0,70 g $L^{-1}$. Calcule la masa molar del mismo.**

***(Sevilla 2005)***

---

a) El principio de Le Châtelier (1884) dice:

> "cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada".

a1) Falso. Si aumenta la temperatura, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se consuma calor y disminuya esta. Como se trata de un proceso exotérmico, el sistema se desplaza hacia la formación de $N_2$.

a2) Falso. Si disminuye la concentración de $N_2$, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que esta aumente, en este caso, hacia la formación de $N_2$.

a3) Falso. Si aumenta la presión, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que esta disminuya, es decir, hacia donde se formen menos moles de gas, en este caso, hacia la formación de $NH_3$.

a4) Verdadero. Al añadir un catalizador disminuye la energía de activación tanto de la reacción directa como inversa, por tanto, aumentan las velocidades en ambos sentidos y, aunque el equilibrio no se modifica, aumenta el rendimiento en amoniaco.

a5) Verdadero. Si disminuye el volumen a temperatura constante, según la ley de Boyle-Mariotte (1662) aumenta la presión. De acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que la esta disminuya, es decir, hacia donde se formen menos moles de gas, en este caso, hacia la formación de $NH_3$.

b) La tabla de presiones en el equilibrio es:

| | $NH_3$ | $N_2$ | $H_2$ |
|---|---|---|---|
| $p_{inicial}$ | 1,00 | — | — |
| $p_{transformado}$ | $2p$ | — | — |
| $p_{formado}$ | — | $p$ | $3p$ |
| $p_{equilibrio}$ | $1{,}00 - 2p$ | $p$ | $3p$ |

La expresión de la constante $K_p$ es:

$$K_p = \frac{(p_{N_2})\,(p_{H_2})^3}{(p_{NH_3})^2}$$

Sustituyendo en la expresión de $K_p$:

$$2{,}50 = \frac{p \cdot (3p)^3}{(1-2p)^2}$$

Sacando la raíz cuadrada a la ecuación anterior se obtiene:

$$1{,}58 = \frac{5{,}20\,p^2}{1-2p} \qquad \rightarrow \qquad p = 0{,}326 \text{ atm}$$

Los valores de las presiones parciales en el equilibrio son:

$p_{N_2} = 0{,}326$ atm

$p_{H_2} = 3 \cdot (0{,}326 \text{ atm}) = 0{,}978$ atm

$p_{NH_3} = (1 - 2 \cdot 0{,}326)$ atm $= 0{,}348$ atm

c) La tabla de presiones en el equilibrio es:

| | $NH_3$ | $N_2$ | $H_2$ |
|---|---|---|---|
| $p_{inicial}$ | 1,00 | — | — |
| $p_{transformado}$ | $2p$ | — | — |
| $p_{formado}$ | — | $p$ | $3p$ |
| $p_{equilibrio}$ | $1{,}00 - 2p$ | $p$ | $3p$ |

El valor de $p_{H_2}$ en el equilibrio permite determinar el valor de $p$:

$$3\,p = 0{,}600 \text{ atm} \qquad \rightarrow \qquad p = 0{,}200 \text{ atm}$$

El valor de la constante $K_p$ a 227 °C es:

$$K_p = \frac{0{,}200 \cdot (0{,}600)^3}{(1-0{,}400)^2} = 0{,}120$$

La relación entre las constantes $K_c$ y $K_p$ viene dada por la expresión:

$$K_p = K_c\,(RT)^{\Delta\nu}$$

siendo, $\Delta\nu$ = Σ coef. esteq. productos gaseosos − Σ coef. esteq. reactivos gaseosos = (3 + 1) − 2 = 2

Se obtiene, $K_c = K_p\,(RT)^{-2}$

El valor de la constante $K_c$ a 227 °C es:

$$K_c = 0{,}12 \cdot [0{,}08206 \cdot (227 + 273{,}15)]^{-2} = 7{,}14 \cdot 10^{-5}$$

d) Considerando comportamiento ideal, la masa molar de una sustancia gaseosa puede determinarse mediante la siguiente expresión:

$$\rho = \frac{pM}{RT}$$

El valor de la masa molar del $NH_3$ en las condiciones propuestas es:

$$M = \frac{(0{,}70 \text{ g L}^{-1}) \cdot (0{,}08206 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1})\,(18 + 273{,}15) \text{ K}}{746 \text{ mmHg}} \cdot \frac{760 \text{ mmHg}}{1 \text{ atm}} = 17 \text{ g mol}^{-1}$$

**4.23. A 150 °C y 200 atm el amoniaco se disocia en un 30,0 % según:**

$$2\ NH_3(g) \rightleftharpoons N_2(g) + 3\ H_2(g)$$

**Calcule:**

**a) La concentración de cada especie en el equilibrio.**

**b) La constante $K_c$.**

**c) La constante $K_p$.**

**d) ¿En qué sentido se desplazará el equilibrio si se adicionan al sistema 3,0 mol de He, manteniendo constantes la temperatura y el volumen? Justifique la respuesta.**

***(Murcia 2005)***

a) La tabla de moles correspondiente al equilibrio en función del número de moles iniciales y del grado de disociación es:

| | $NH_3$ | $N_2$ | $H_2$ |
|---|---|---|---|
| $n_{inicial}$ | $n$ | — | — |
| $n_{transformado}$ | $n\alpha$ | — | — |
| $n_{formado}$ | — | $½\ n\alpha$ | $3/2\ n\alpha$ |
| $n_{equilibrio}$ | $n - n\alpha$ | $½\ n\alpha$ | $3/2\ n\alpha$ |
| $n_{total}$ | $(n - n\alpha) + ½\ n\alpha + 3/2\ n\alpha = n\ (1 + \alpha)$ | | |

De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801):

$$p_i = p\ y_i$$

Los valores de las presiones parciales en el equilibrio son:

$$p_{NH_3} = p\frac{n(1-\alpha)}{n(1+\alpha)} = 200\ \text{atm} \cdot \frac{(1-0{,}300)}{(1+0{,}300)} = 108\ \text{atm}$$

$$p_{N_2} = p\frac{n\alpha}{2n(1+\alpha)} = 200\ \text{atm} \cdot \frac{0{,}300}{2 \cdot (1+0{,}300)} = 23{,}1\ \text{atm}$$

$$p_{H_2} = p\frac{3n\alpha}{2n(1+\alpha)} = 200\ \text{atm} \cdot \frac{3 \cdot 0{,}300}{2 \cdot (1+0{,}300)} = 69{,}2\ \text{atm}$$

Considerando comportamiento ideal, las concentraciones en el equilibrio son:

$$[NH_3] = \frac{108\ \text{atm}}{(0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (150 + 273{,}15)\ \text{K}} = 3{,}11\ \text{mol L}^{-1}$$

$$[N_2] = \frac{23{,}1\ \text{atm}}{(0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (150 + 273{,}15)\ \text{K}} = 0{,}666\ \text{mol L}^{-1}$$

$$[H_2] = \frac{69{,}2\ \text{atm}}{(0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (150 + 273{,}15)\ \text{K}} = 1{,}99\ \text{mol L}^{-1}$$

b) La expresión de la constante $K_c$ es:

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

El valor de la constante $K_c$ es:

$$K_c = \frac{0{,}666 \cdot (1{,}99)^3}{(3{,}11)^2} = 0{,}543$$

c) La expresión de la constante $K_p$ es:

$$K_p = \frac{(p_{N_2})\ (p_{H_2})^3}{(p_{NH_3})^2}$$

El valor de la constante $K_p$ es:

$$K_p = \frac{23{,}1 \cdot (69{,}2)^3}{(108)^2} = 6{,}56 \cdot 10^2$$

d) Al añadir 3,0 mol de He (gas inerte), a volumen y temperatura constantes, solo aumenta la presión del sistema en equilibrio por adición del nuevo componente gaseoso y el equilibrio no se desplaza en ningún sentido.

(En Galicia 2001 y Valencia 2004 se propone un problema similar pero a 400 °C, 10 atm y 98 % de disociación).

**4.24. La descomposición del fosgeno se produce según la reacción:**

$$COCl_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + Cl_2(g)$$

**En condiciones de equilibrio un recipiente de 1,0 L contiene 1,0 mol de $COCl_2$, 1,0 mol de CO y 0,25 mol de $Cl_2$. Calcule:**

**a) El valor de la constante de equilibrio.**

**b) Los moles de fosgeno que deben añadirse al equilibrio inicial para que, una vez restablecido el equilibrio, se haya duplicado el número de moles de fosgeno.**

***(Córdoba 2006)***

a) La expresión de la constante $K_c$ es:

$$K_c = \frac{[Cl_2]\,[CO]}{[COCl_2]}$$

Teniendo en cuenta que el volumen del recipiente es 1,0 L, el valor de la constante $K_c$ es:

$$K_c = \frac{0{,}25 \cdot 1{,}0}{1{,}0} = 0{,}25$$

b) Llamando $n$ al número de moles de $COCl_2$ que se añaden al sistema en equilibrio, la tabla de moles correspondiente al mismo es:

| | $COCl_2$ | CO | $Cl_2$ |
|---|---|---|---|
| $n_{inicial}$ | $(1{,}0 + n)$ | 1,0 | 0,25 |
| $n_{transformado}$ | $x$ | — | — |
| $n_{formado}$ | — | $x$ | $x$ |
| $n_{equilibrio}$ | $(1{,}0 + n) - x$ | $1{,}0 + x$ | $0{,}25 + x$ |

El número de moles transformados en el equilibrio es:

$$0{,}25 = \frac{(1{,}0 + x) \cdot (0{,}25 + x)}{2{,}0} \qquad \rightarrow \qquad x = 0{,}18 \text{ mol}$$

El número de moles de $COCl_2$ que se ha añadido al sistema para que su número se haya duplicado es:

$$(1{,}0 + n) - 0{,}18 = 2{,}0 \qquad \rightarrow \qquad n = 1{,}2 \text{ mol } COCl_2$$

**4.25. En un reactor de 5,00 L se introducen inicialmente 0,800 mol de $CS_2$ y 0,800 mol de $H_2$. Cuando, a 300 °C, se establece el equilibrio:**

**$CS_2(g) + 4\ H_2(g) \rightleftharpoons CH_4(g) + 2\ H_2S(g)$**

**la concentración de $CH_4$ es de 0,0250 mol $L^{-1}$. Calcule:**

**a) La composición de la mezcla en el equilibrio**

**b) $K_c$ y $K_p$ a dicha temperatura.**

**c) Presión de la mezcla gaseosa en equilibrio.**

**d) Indique justificadamente cómo afectaría al equilibrio un incremento de la presión del sistema.**

***(Murcia 2006) (Murcia 2017)***

a) La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

| | $CS_2$ | $H_2$ | $CH_4$ | $H_2S$ |
|---|---|---|---|---|
| $n_{inicial}$ | 0,800 | 0,800 | — | — |
| $n_{transformado}$ | $x$ | $4x$ | — | — |
| $n_{formado}$ | — | — | $x$ | $2x$ |
| $n_{equilibrio}$ | 0,800 – $x$ | 0,800 – $4x$ | $x$ | $2x$ |

A partir de la concentración de $CH_4$ en el equilibrio se obtiene el número de moles transformados:

$$0{,}0250\ \text{mol L}^{-1} = \frac{x}{5{,}00\ \text{L}} \quad \rightarrow \quad x = 0{,}125\ \text{mol}$$

Las concentraciones en el equilibrio son:

$$[H_2S] = \frac{2 \cdot (0{,}125\ \text{mol})}{5{,}00\ \text{L}} = 0{,}0500\ \text{mol L}^{-1}$$

$$[H_2] = \frac{(0{,}800 - 4 \cdot 0{,}125)\ \text{mol}}{5{,}00\ \text{L}} = 0{,}0600\ \text{mol L}^{-1}$$

$$[CS_2] = \frac{(0{,}800 - 0{,}125)\ \text{mol}}{5{,}00\ \text{L}} = 0{,}135\ \text{mol L}^{-1}$$

b) La expresión de la constante $K_c$ es:

$$K_c = \frac{[H_2S]^2\ [CH_4]}{[H_2]^4\ [CS_2]}$$

El valor de la constante $K_c$ es:

$$K_c = \frac{(0{,}0500)^2 \cdot 0{,}0250}{(0{,}0600)^4 \cdot 0{,}135} = 35{,}7$$

La relación entre las constantes $K_c$ y $K_p$ viene dada por la expresión:

$$K_p = K_c\ (RT)^{\Delta\nu}$$

siendo, $\Delta\nu$ = Σ coef. esteq. productos gaseosos – Σ coef. esteq. reactivos gaseosos = 3 – 5 = –2

Se obtiene, $K_p = K_c\ (RT)^{-2}$

El valor de la constante $K_p$ es:

$$K_p = 35{,}7 \cdot [0{,}08206 \cdot (300 + 273{,}15)]^{-2} = 1{,}62 \cdot 10^{-2}$$

c) Considerando comportamiento ideal, la presión parcial de cada gas en el equilibrio es:

$$p_{H_2S} = (0{,}0500\ \text{mol L}^{-1}) \cdot (0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (300 + 273{,}15)\ \text{K} = 2{,}35\ \text{atm}$$

$$p_{CH_4} = (0{,}0250\ \text{mol L}^{-1}) \cdot (0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (300 + 273{,}15)\ \text{K} = 1{,}17\ \text{atm}$$

$$p_{H_2} = (0{,}0600\ \text{mol L}^{-1}) \cdot (0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (300 + 273{,}15)\ \text{K} = 2{,}82\ \text{atm}$$

$$p_{CS_2} = (0{,}135\ \text{mol L}^{-1}) \cdot (0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (300 + 273{,}15)\ \text{K} = 6{,}34\ \text{atm}$$

d) El principio de Le Châtelier (1884) dice:

> "cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada".

Si se aumenta la presión, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que esta disminuya, es decir, hacia donde se formen menos moles de gas, en este caso, hacia la formación de $CH_4$ y $H_2S$.

(En el problema propuesto en Murcia 2017 se parte de otros datos y se cambia el apartado final).

**4.26. Se colocan 0,100 mol de HI en un matraz de 5,00 mL a 450 °C. ¿Cuáles serán las concentraciones de hidrógeno, yodo y yoduro de hidrógeno en el equilibrio, sabiendo que la constante de disociación de dicho compuesto a 450 °C es 0,0175?**

***(Canarias 2006)***

El equilibrio correspondiente a la disociación del HI es:

$$2\ HI(g) \rightleftharpoons I_2(g) + H_2(g)$$

La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

| | HI | $I_2$ | $H_2$ |
|---|---|---|---|
| $n_{\text{inicial}}$ | 0,100 | — | — |
| $n_{\text{transformado}}$ | $2x$ | — | — |
| $n_{\text{formado}}$ | — | $x$ | $x$ |
| $n_{\text{equilibrio}}$ | $0{,}100 - 2x$ | $x$ | $x$ |

La expresión de la constante $K_c$ es:

$$K_c = \frac{[I_2]\,[H_2]}{[HI]^2}$$

Teniendo en cuenta que el volumen no influye en el valor de $K_c$, el número de moles formados es:

$$0{,}0175 = \frac{x^2}{(0{,}100 - 2x)^2} \qquad \rightarrow \qquad x = 0{,}0104\ \text{mol}$$

Las concentraciones en el equilibrio son:

$$[H_2] = [I_2] = \frac{0{,}0104\ \text{mol}}{5{,}00\ \text{mL}} \cdot \frac{10^{-3}\ \text{mL}}{1\ \text{L}} = 2{,}09\ \text{mol L}^{-1}$$

$$[HI] = \frac{(0{,}100 - 2 \cdot 0{,}0104)\ \text{mol}}{5{,}00\ \text{mL}} \cdot \frac{10^{-3}\ \text{mL}}{1\ \text{L}} = 15{,}8\ \text{mol L}^{-1}$$

**4.27. En un recipiente de 10,0 L se introducen 208,5 g de pentacloruro de fósforo; se calienta a 360 °C, provocando la descomposición de dicho compuesto según la siguiente reacción endotérmica:**

$$PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$$

**cuya constante de equilibrio $K_c = 0{,}010$ mol L$^{-1}$ a 360 °C. Calcule:**

**a) La composición, el grado de disociación, las presiones parciales en el equilibrio y $K_p$.**

**b) Si sobre el equilibrio anterior se agrega 1,00 mol de $Cl_2$ ($V$= cte), calcule las concentraciones y el grado de disociación correspondientes al nuevo equilibrio.**

**c) Si sobre el equilibrio del apartado a) se reduce el volumen del recipiente a 5,00 L, calcule las concentraciones y el grado de disociación correspondientes al nuevo equilibrio.**

***(Córdoba 2007)***

a) La concentración de sustancia inicial es:

$$c = \frac{208{,}5 \text{ g } PCl_5}{10{,}0 \text{ L}} \cdot \frac{1 \text{ mol } PCl_5}{208{,}5 \text{ g } PCl_5} = 0{,}100 \text{ mol L}^{-1}$$

La tabla de concentraciones correspondiente al equilibrio en función de la concentración de sustancia inicial y del grado de disociación es:

| | $PCl_5$ | $PCl_3$ | $Cl_2$ |
|---|---|---|---|
| $c_{inicial}$ | $c$ | — | — |
| $c_{transformado}$ | $c\alpha$ | — | — |
| $c_{formado}$ | — | $c\alpha$ | $c\alpha$ |
| $c_{equilibrio}$ | $c - c\alpha$ | $c\alpha$ | $c\alpha$ |

La expresión de la constante $K_c$ es:

$$K_c = \frac{[PCl_3]\,[Cl_2]}{[PCl_5]} = \frac{(c\alpha)\,(c\alpha)}{c(1-\alpha)} = \frac{c\alpha^2}{(1-\alpha)}$$

El valor del grado de disociación es:

$$0{,}010 = \frac{0{,}100\,\alpha^2}{(1-\alpha)} \qquad \rightarrow \qquad \alpha = 0{,}27 \rightarrow 27\ \%$$

Las concentraciones en el equilibrio son:

$$[PCl_3] = [Cl_2] = (0{,}100 \text{ mol L}^{-1}) \cdot 0{,}27 = 0{,}027 \text{ mol L}^{-1}$$

$$[PCl_5] = (0{,}100 \text{ mol L}^{-1}) \cdot (1 - 0{,}27) = 0{,}073 \text{ mol L}^{-1}$$

Considerando comportamiento ideal, las presiones parciales en el equilibrio son:

$$p_{PCl_3} = p_{Cl_2} = (0{,}027 \text{ mol L}^{-1}) \cdot (0{,}08206 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (360 + 273{,}15) \text{ K} = 1{,}4 \text{ atm}$$

$$p_{PCl_5} = (0{,}073 \text{ mol L}^{-1}) \cdot (0{,}08206 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (360 + 273{,}15) \text{ K} = 3{,}8 \text{ atm}$$

La expresión de la constante $K_p$ es:

$$K_p = \frac{(p_{PCl_3})\,(p_{Cl_2})}{(p_{PCl_5})}$$

El valor de la constante $K_p$ es:

$$K_p = \frac{1{,}4 \cdot 1{,}4}{3{,}8} = 0{,}52$$

b) El principio de Le Châtelier (1884) dice:

> "cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada".

La concentración de $Cl_2$ que se añade al recipiente es:

$$\frac{1{,}00 \text{ mol } Cl_2}{10{,}0 \text{ L}} = 0{,}100 \text{ mol L}^{-1}$$

Si al equilibrio anterior se le añade $Cl_2$, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el equilibrio se desplaza hacia la formación de $PCl_5$ para así conseguir consumir el $Cl_2$ añadido. La tabla de concentraciones correspondiente al nuevo equilibrio es:

| | $PCl_5$ | $PCl_3$ | $Cl_2$ |
|---|---|---|---|
| $c_{inicial}$ | 0,073 | 0,027 | 0,100 + 0,027 |
| $c_{transformado}$ | — | $x$ | $x$ |
| $c_{formado}$ | $x$ | — | — |
| $c_{equilibrio}$ | 0,073 + x | 0,027 – $x$ | 0,127 – $x$ |

La concentración de sustancia transformada es:

$$0{,}010 = \frac{(0{,}027 - x) \cdot (0{,}127 - x)}{(0{,}073 + x)} \quad \rightarrow \quad x = 0{,}019 \text{ mol L}^{-1}$$

Las concentraciones en el equilibrio son:

$$[Cl_2] = (0{,}027 - 0{,}019) = 0{,}0080 \text{ mol L}^{-1}$$

$$[PCl_3] = (0{,}127 - 0{,}019) = 0{,}11 \text{ mol L}^{-1}$$

$$[PCl_5] = (0{,}073 + 0{,}019) = 0{,}092 \text{ mol L}^{-1}$$

El grado de disociación, medido respecto de la concentración inicial del apartado a), es:

$$\alpha = \frac{(0{,}100 - 0{,}092) \text{ (disociado)}}{0{,}100 \text{ (inicial)}} = 0{,}080 \rightarrow 8{,}0 \text{ \%}$$

c) Si en el equilibrio del apartado a) se reduce el volumen a la mitad, de acuerdo con la ley de Boyle-Mariotte (1662), la concentración y la presión se duplican; y según el principio de Le Châtelier, el equilibrio se desplaza hacia donde menos moles de gas haya para que descienda la presión, es decir, hacia la formación de $PCl_5$.

La tabla de concentraciones correspondiente al nuevo equilibrio es:

| | $PCl_5$ | $PCl_3$ | $Cl_2$ |
|---|---|---|---|
| $c_{inicial}$ | 2 · 0,073 | 2 · 0,027 | 2 · 0,027 |
| $c_{transformado}$ | — | $x$ | $x$ |
| $c_{formado}$ | $x$ | — | — |
| $c_{equilibrio}$ | 0,146 + $x$ | 0,054 – $x$ | 0,054 – $x$ |

La concentración de sustancia transformada es:

$$0{,}010 = \frac{(0{,}054 - x) \cdot (0{,}054 - x)}{(0{,}146 + x)} \quad \rightarrow \quad x = 0{,}014 \text{ mol L}^{-1}$$

Las concentraciones al alcanzarse el equilibrio son:

$$[Cl_2] = [PCl_3] = (0{,}054 - 0{,}014) = 0{,}040 \text{ mol L}^{-1}$$

$$[PCl_5] = (0{,}146 + 0{,}014) = 0{,}16 \text{ mol L}^{-1}$$

El grado de disociación, medido respecto de la cantidad inicial del apartado a), es:

$$\alpha = \frac{(2 \cdot 0{,}100 - 0{,}16) \text{ (disociado)}}{2 \cdot 0{,}100 \text{ (inicial)}} = 0{,}20 \rightarrow 20 \text{ \%}$$

**4.28. Un recipiente cuyo volumen es $V$ L contiene una mezcla de gases en equilibrio que se compone de 2,00 mol de pentacloruro de fósforo, 2,00 mol de tricloruro de fósforo y 2,00 mol de cloro. La presión en el interior del recipiente es de 3,00 atm y la temperatura de 266 °C.**
**Se introduce ahora una cierta cantidad de gas cloro, manteniendo constantes presión y temperatura, hasta que el volumen de equilibrio es 2 $V$ L. Se desea saber:**
**a) El volumen $V$ del recipiente.**
**b) El valor de las constantes $K_c$ y $K_p$.**
**c) El número de moles de cloro añadido.**
**d) Los valores de las presiones parciales en el equilibrio tras la adición del cloro.**

*(Asturias 2007)*

a) Considerando comportamiento ideal, el volumen del recipiente es:

$$V = \frac{(2{,}00 + 2{,}00 + 2{,}00)\ \text{mol} \cdot (0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (266 + 273{,}15)\ \text{K}}{3{,}00\ \text{atm}} = 88{,}4\ \text{L}$$

b) El equilibrio correspondiente a la disociación del $PCl_5$ es:

$$PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$$

La expresión de la constante $K_p$ es:

$$K_p = \frac{(p_{PCl_3})\,(p_{Cl_2})}{(p_{PCl_5})}$$

Como el número de moles de cada especie es el mismo, las presiones parciales también lo son, por lo que de acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801) la expresión de $K_p$ queda simplificada:

$$K_p = (p_{PCl_3}) = p\,(y_{PCl_3})$$

El valor de la constante $K_p$ es:

$$K_p = 3{,}00 \cdot \frac{2{,}00}{(2{,}00 + 2{,}00 + 2{,}00)} = 1{,}00$$

La relación entre las constantes $K_c$ y $K_p$ viene dada por la expresión:

$$K_p = K_c\,(RT)^{\Delta\nu}$$

siendo, $\Delta\nu$ = Σ coef. esteq. productos gaseosos – Σ coef. esteq. reactivos gaseosos = (1 + 1) – 1 = 1

Se obtiene, $K_c = K_p\,(RT)^{-1}$

El valor de la constante $K_c$ es:

$$K_c = 1{,}00 \cdot [0{,}08206 \cdot (266 + 273{,}15)]^{-1} = 2{,}26 \cdot 10^{-2}$$

c) Si se introducen $n$ mol de $Cl_2$ en el recipiente, a $p$ y $T$ constantes, de forma que el volumen se hace $2V$, considerando comportamiento ideal, el número de moles introducidos es:

$$(6{,}00 + n)\ \text{mol} = \frac{3{,}00\ \text{atm} \cdot (2 \cdot 88{,}4\ \text{L})}{(0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (266 + 273{,}15)\ \text{K}} \quad \rightarrow \quad n = 6{,}00\ \text{mol Cl}_2$$

d) El principio de Le Châtelier (1884) dice:

> "cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada"

Si se añade $Cl_2$ al recipiente a temperatura constante, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el equilibrio se desplaza en el sentido en el que este se consuma, es decir, hacia la formación de $PCl_5$.

Después de añadir más $Cl_2$ la tabla de moles en el equilibrio es:

| | $PCl_5$ | $PCl_3$ | $Cl_2$ |
|---|---|---|---|
| $n_{inicial}$ | 2,00 | 2,00 | 2,00 + 6,00 |
| $n_{transformado}$ | — | $x$ | $x$ |
| $n_{formado}$ | $x$ | — | — |
| $n_{equilibrio}$ | 2,00 + $x$ | 2,00 – $x$ | 8,00 – $x$ |
| $n_{total}$ | (2,00 + $x$) + (2,00 – $x$) + (8,00 – $x$) = (12,00 – $x$) | | |

De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801), la expresión de $K_p$ queda como:

$$K_p = \frac{\left(p \cdot \frac{2,00 - x}{12,00 - x}\right)\left(p \cdot \frac{8,00 - x}{12,00 - x}\right)}{\left(p \cdot \frac{2,00 + x}{12,00 - x}\right)} = p \cdot \frac{(2,00 - x)\,(8,00 - x)}{(2,00 + x)\,(12,00 - x)}$$

La cantidad de sustancia que se transforma es:

$$1,00 = 3,00 \cdot \frac{(2,00 - x)\,(8,00 - x)}{(2,00 + x)\,(12,00 - x)} \qquad \rightarrow \qquad x = 0,568 \text{ mol}$$

Las presiones parciales al alcanzarse el equilibrio son:

$$p_{PCl_3} = 3,00 \text{ atm} \cdot \frac{(2,00 - 0,568) \text{ mol}}{(12,00 - 0,568) \text{ mol}} = 0,376 \text{ atm}$$

$$p_{Cl_2} = 3,00 \text{ atm} \cdot \frac{(8,00 - 0,568) \text{ mol}}{(12,00 - 0,568) \text{ mol}} = 1,95 \text{ atm}$$

$$p_{PCl_5} = 3,00 \text{ atm} \cdot \frac{(2,00 + 0,568) \text{ mol}}{(12,00 - 0,568) \text{ mol}} = 0,674 \text{ atm}$$

**4.29. Para la reacción:**

**$Br_2(g) \rightleftharpoons 2\,Br(g)$ $\quad K_c = 1,04 \cdot 10^{-3}$ a 1.012 °C.**

**Si una vez que se alcanza el equilibrio en un recipiente de 200 $cm^3$ quedan $4,5 \cdot 10^{-2}$ mol de $Br_2$:**

**a) ¿Cuántos moles de Br (atómico) estarán presentes en el equilibrio?**

**b) Si se sabe que la reacción de disociación del $Br_2$ es endotérmica, ¿cómo se puede aumentar la cantidad de bromo atómico?**

**c) ¿Cuáles de las medidas que se proponen en el apartado b) pueden afectar al valor de $K_c$?**

***(Canarias 2007)***

---

a) La expresión de la constante $K_c$ es:

$$K_c = \frac{[Br]^2}{[Br_2]}$$

El valor de [Br] en el equilibrio es:

$$1,04 \cdot 10^{-3} = \frac{[Br]^2}{\frac{4,5 \cdot 10^{-2}}{0,200}} \qquad \rightarrow \qquad [Br] = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

El número de moles de Br en el equilibrio es:

$$200 \text{ cm}^3 \cdot \frac{1,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol Br}}{1 \text{ L}} \cdot \frac{1 \text{ L}}{10^3 \text{ cm}^3} = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol Br}$$

b) El principio de Le Châtelier (1884) dice:

> "cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada".

▪ Si la reacción de disociación del $Br_2$ es endotérmica ($\Delta H > 0$), para que el equilibrio se desplace hacia la formación de Br es necesario que se produzca un aumento de la temperatura.

▪ Como no existe la misma cantidad de moléculas gaseosas en los reactivos y productos, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, para que la reacción se desplace hacia la formación de Br es necesario que se produzca un descenso de presión a temperatura constante o un aumento del volumen del recipiente (ley de Boyle-Mariotte).

▪ También se favorece la formación de Br si se produce la extracción del mismo a medida que se va formando, en otras palabras, si se disminuye [Br].

c) De acuerdo con la ley del equilibrio químico, el valor de la constante de equilibrio, $K_c$, de una reacción solo se ve afectada con los cambios en la temperatura.

**4.30. Las concentraciones de equilibrio correspondientes a la reacción entre el tricloruro de fósforo y el cloro para dar pentacloruro de fósforo, todos ellos en fase gaseosa, se expresan en mol $L^{-1}$ y son, respectivamente, 0,20; 0,10 y 0,40. El proceso se realiza en un matraz de 1,0 L y, una vez alcanzado el equilibrio se añaden 0,10 mol de cloro gaseoso. Calcule cuál será la nueva concentración de pentacloruro de fósforo expresada en g $L^{-1}$.**

*(Castilla y León 2008)*

El equilibrio correspondiente a la formación del $PCl_5$ es:

$$PCl_3(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons PCl_5(g)$$

La expresión de la constante $K_c$ es:

$$K_c = \frac{[PCl_5]}{[PCl_3]\,[Cl_2]}$$

El valor de la constante $K_c$ es:

$$K_c = \frac{0{,}40}{0{,}20 \cdot 0{,}10} = 20$$

El principio de Le Châtelier (1884) dice:

> "cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada".

Si al equilibrio anterior se le añade 0,10 mol de $Cl_2$, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el equilibrio se desplaza hacia la formación de $PCl_5$ para así conseguir consumir el $Cl_2$ añadido. La tabla de moles correspondiente al nuevo equilibrio es:

| | $PCl_3$ | $Cl_2$ | $PCl_5$ |
|---|---|---|---|
| $n_{inicial}$ | 0,20 | 0,10 + 0,10 | 0,40 |
| $n_{transformado}$ | $x$ | $x$ | — |
| $n_{formado}$ | — | — | $x$ |
| $n_{equilibrio}$ | $0{,}20 - x$ | $0{,}20 - x$ | $0{,}40 + x$ |

Sustituyendo en la expresión de $K_c$ se obtiene que el número de moles transformados es:

$$20 = \frac{(0{,}40 + x)}{(0{,}20 - x) \cdot (0{,}20 - x)} \quad \rightarrow \quad x = 0{,}050 \text{ mol}$$

La concentración de $PCl_5$ al alcanzarse el nuevo equilibrio es:

$$\frac{(0{,}40 + 0{,}05) \text{ mol } PCl_5}{1{,}0 \text{ L}} \cdot \frac{208{,}5 \text{ g } PCl_5}{1 \text{ mol } PCl_5} = 94 \text{ g } L^{-1}$$

**4.31. A 400 °C y presión total de 10 atm, el amoniaco, $NH_3$, contenido en un recipiente se encuentra disociado en sus elementos, $H_2$ y $N_2$, en un 80 %.**
**a) Calcule el valor de la presión en el recipiente si la disociación fuese del 50 % sin variar ni el volumen ni la temperatura.**
**b) La temperatura que debería alcanzar el recipiente para que la disociación volviera a ser del 80 %, sin variar el volumen ni la presión aplicada en el apartado anterior.**

*(Canarias 2008) (Canarias 2012)*

El equilibrio correspondiente a la disociación del $NH_3$ es:

$$2\ NH_3(g) \rightleftharpoons N_2(g) + 3\ H_2(g)$$

a) La tabla de moles correspondiente al equilibrio en función del grado de disociación y del número de moles iniciales es:

| | $NH_3$ | $N_2$ | $H_2$ |
|---|---|---|---|
| $n_{inicial}$ | $n$ | — | — |
| $n_{transformado}$ | $n\alpha$ | — | — |
| $n_{formado}$ | — | ½ $n\alpha$ | 3/2 $n\alpha$ |
| $n_{equilibrio}$ | $n - n\alpha$ | ½ $n\alpha$ | 3/2 $n\alpha$ |
| $n_{total}$ | $(n - n\alpha) + ½\ n\alpha + 3/2\ n\alpha = n\ (1 + \alpha)$ | | |

De acuerdo con la ley de Dalton las presiones parciales (1801):

$$p_i = p\ y_i$$

Los valores de las presiones parciales en el equilibrio son:

$$p_{NH_3} = p\frac{n(1-\alpha)}{n(1+\alpha)} = 10\ \text{atm} \cdot \frac{(1-0{,}80)}{(1+0{,}80)} = 1{,}1\ \text{atm}$$

$$p_{N_2} = p\frac{n\alpha}{2n(1+\alpha)} = 10\ \text{atm} \cdot \frac{0{,}80}{2 \cdot (1+0{,}80)} = 2{,}2\ \text{atm}$$

$$p_{H_2} = p\frac{3n\alpha}{2n(1+\alpha)} = 10\ \text{atm} \cdot \frac{3 \cdot 0{,}80}{2 \cdot (1+0{,}80)} = 6{,}7\ \text{atm}$$

La expresión de la constante $K_p$ es:

$$K_p = \frac{(p_{N_2})\ (p_{H_2})^3}{(p_{NH_3})^2}$$

El valor de la constante $K_p$ es:

$$K_p = \frac{2{,}2 \cdot (6{,}7)^3}{(1{,}1)^2} = 5{,}5{\cdot}10^2$$

Aplicando la ley de Dalton de las presiones parciales a la expresión de la constante $K_p$ se obtiene:

$$K_p = \frac{\left(p\frac{n\alpha}{2n\ (1+\alpha)}\right)\left(p\frac{3n\alpha}{2n\ (1+\alpha)}\right)^3}{\left(p\frac{n\ (1-\alpha)}{n\ (1+\alpha)}\right)^2} = \frac{27\ p^2\alpha^4}{16\ (1-\alpha^4)}$$

La presión necesaria para que $\alpha = 50$ %, manteniendo $V$ y $T$ constantes, es:

$$5{,}5{\cdot}10^2 = \frac{27\ (0{,}50)^4}{16\ (1-0{,}50^4)} \cdot p^2 \qquad \rightarrow \qquad p = 70\ \text{atm}$$

b) Considerando comportamiento ideal y, que $V$ y $n$ deben permanecer constantes, se cumple la ley de Gay-Lussac (1802):

$$c = \frac{n}{V} \qquad \rightarrow \qquad \frac{p_1}{RT_1} = \frac{p_2}{RT_2} \qquad \rightarrow \qquad \frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2}$$

El valor de la temperatura es:

$$\frac{10\ \text{atm}}{(400 + 273{,}15)\ \text{K}} = \frac{70\ \text{atm}}{T_2} \qquad \rightarrow \qquad T_2 = 4.712\ \text{K}$$

(Problema similar al propuesto en Valencia 2004. En Canarias 2012 solo se pregunta el apartado a).

**4.32. Una mezcla gaseosa constituida inicialmente por 3,50 mol de hidrógeno y 2,50 mol de yodo, se calienta a 400 °C en un recipiente de 10,0 L. Cuando se alcanza el equilibrio se obtienen 4,50 mol de HI. Calcule:**
**a) El valor de las constantes de equilibrio $K_c$ y $K_p$.**
**b) La concentración de cada especie si el volumen se reduce a la mitad manteniendo constante la temperatura a 400 °C.**

***(Canarias 2008) (Canarias 2011) (Málaga 2020)***

a) El equilibrio a estudiar es:

$$H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2\ HI(g)$$

La tabla de moles correspondiente al equilibrio

| | $H_2$ | $I_2$ | HI |
|---|---|---|---|
| $n_{\text{inicial}}$ | 3,50 | 2,50 | — |
| $n_{\text{transformado}}$ | $x$ | $x$ | — |
| $n_{\text{formado}}$ | — | — | $2x$ |
| $n_{\text{equilibrio}}$ | 3,50 – $x$ | 2,50 – $x$ | $2x$ |

A partir del número de moles de HI en el equilibrio se obtiene el valor de $x$:

$$2x = 4{,}50\ \text{mol} \qquad \rightarrow \qquad x = 2{,}25\ \text{mol}$$

Las concentraciones en el equilibrio son:

$$[H_2] = \frac{(3{,}50 - 2{,}25)\ \text{mol}}{10{,}0\ \text{L}} = 0{,}125\ \text{mol L}^{-1}$$

$$[I_2] = \frac{(2{,}50 - 2{,}25)\ \text{mol}}{10{,}0\ \text{L}} = 0{,}0250\ \text{mol L}^{-1}$$

$$[HI] = \frac{4{,}50\ \text{mol}}{10{,}0\ \text{L}} = 0{,}450\ \text{mol L}^{-1}$$

La expresión de la constante $K_c$ es:

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2]\,[I_2]}$$

El valor de la constante $K_c$ es:

$$K_c = \frac{(0{,}450)^2}{0{,}125 \cdot 0{,}0250} = 64{,}8$$

La relación entre las constantes $K_c$ y $K_p$ viene dada por la expresión:

$$K_p = K_c\,(RT)^{\Delta\nu}$$

siendo, $\Delta\nu$ = Σ coef. esteq. productos gaseosos – Σ coef. esteq. reactivos gaseosos = 2 – (1 +1) = 0

Se obtiene, $K_p = K_c$

El valor de la constante $K_p$ es:

$$K_p = K_c = 64{,}8$$

b) El principio de Le Châtelier (1884) dice:

> "cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada".

Si el volumen se reduce a la mitad, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se debería desplazar en el sentido en el que se contrarreste la modificación realizada, pero como los reactivos y productos ocupan el mismo volumen el equilibrio no se altera aunque las concentraciones se hacen el doble.

**4.33. Para la reacción:**

**$CO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons H_2(g) + CO_2(g)$ $\quad K_c = 8{,}25$ a 900 °C.**

**En un recipiente de 25,0 L se mezclan 10,0 mol de CO y 5,00 mol de $H_2O$ a 900 °C. Calcule en el equilibrio:**

**a) Las concentraciones de todas las especies.**

**b) La presión total de la mezcla.**

***(Canarias 2009)***

a) La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

| | CO | $H_2O$ | $CO_2$ | $H_2$ |
|---|---|---|---|---|
| $n_{inicial}$ | 10,0 | 5,00 | — | — |
| $n_{transformado}$ | — | — | $x$ | $x$ |
| $n_{formado}$ | $x$ | $x$ | — | — |
| $n_{equilibrio}$ | $10{,}0 - x$ | $5{,}00 - x$ | $x$ | $x$ |
| $n_{total}$ | $(10{,}0 - x) + (5{,}00 - x) + x + x = 15{,}0$ | | | |

La expresión de la constante $K_c$ es:

$$K_c = \frac{[CO_2]\,[H_2]}{[CO]\,[H_2O]} = \frac{\left(\frac{n_{CO_2}}{V}\right)\left(\frac{n_{H_2}}{V}\right)}{\left(\frac{n_{CO}}{V}\right)\left(\frac{n_{H_2O}}{V}\right)} = \frac{(n_{CO_2})\,(n_{H_2})}{(n_{CO})\,(n_{H_2O})}$$

Sustituyendo en la expresión de $K_c$ se obtiene que el número de moles transformados es:

$$8{,}25 = \frac{x^2}{(10{,}0 - x)\cdot(5{,}00 - x)} \qquad \rightarrow \qquad x = 4{,}54 \text{ mol}$$

Las concentraciones en el equilibrio son:

$$[H_2] = [CO_2] = \frac{4{,}54 \text{ mol}}{25{,}0 \text{ L}} = 0{,}182 \text{ mol L}^{-1}$$

$$[CO] = \frac{(10{,}0 - 4{,}54)\text{mol}}{25{,}0 \text{ L}} = 0{,}218 \text{ mol L}^{-1}$$

$$[H_2O] = \frac{(5{,}00 - 4{,}54) \text{ mol}}{25{,}0 \text{ L}} = 0{,}0184 \text{ mol L}^{-1}$$

b) Considerando comportamiento ideal, la presión ejercida por la mezcla gaseosa en el equilibrio es:

$$p_t = \frac{(15{,}0 \text{ mol}) \cdot (0{,}08206 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (900 + 273{,}15) \text{ K}}{25{,}0 \text{ L}} = 57{,}7 \text{ atm}$$

**4.34. En un recipiente se tiene $N_2O_4$ a 15 °C y 1,0 atm. En estas condiciones el $N_2O_4$ contiene un 52 % en volumen de moléculas de $NO_2$. Calcule:**
**a) El grado de disociación de $N_2O_4$.**
**b) La constante de equilibrio $K_p$.**
**c) ¿Cuál será el grado de disociación, a la misma temperatura, si la presión es de 3,0 atm?**

***(Castilla y León 2009)***

a) De acuerdo con la ley de Avogadro (1811), la composición volumétrica de una mezcla gaseosoa coincide con su composición molar, así que si la mezcla en equilibrio contiene 52 % en volumen (moles) de $NO_2$, el resto, 48 % en moles es $N_2O_4$, por tanto, el grado de disociación es del 48 %.

b) El equilibrio correspondiente a la disociación del $N_2O_4$ es:

$$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2\ NO_2(g)$$

La tabla de moles en el equilibrio en función del número de moles iniciales y del grado de disociación es:

| | $N_2O_4$ | $NO_2$ |
|---|---|---|
| $n_{inicial}$ | $n$ | — |
| $n_{transformado}$ | $n\alpha$ | — |
| $n_{formado}$ | — | $2n\alpha$ |
| $n_{equilibrio}$ | $n - n\alpha$ | $2n\alpha$ |
| $n_{total}$ | $(n - n\alpha) + 2n\alpha = n\ (1 + \alpha)$ | |

La expresión de la constante $K_p$ es:

$$K_p = \frac{(p_{NO_2})^2}{(p_{N_2O_4})}$$

De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801), la expresión anterior puede escribirse como:

$$K_p = \frac{(p\ y_{NO_2})^2}{(p\ y_{N_2O_4})} = \frac{\left(p\frac{2n\alpha}{n(1+\alpha)}\right)^2}{p\frac{n(1-\alpha)}{n(1+\alpha)}} = \frac{4\ p\alpha^2}{1-\alpha^2}$$

El valor de la constante $K_p$ es:

$$K_p = 4 \cdot \frac{1{,}0 \cdot (0{,}48)^2}{1-(0{,}48)^2} = 1{,}2$$

c) El valor del grado de disociación, a la misma temperatura, para una presión de 3,0 atm es:

$$1{,}2 = 4 \cdot \frac{3{,}0 \cdot \alpha^2}{1-\alpha^2} \qquad \rightarrow \qquad \alpha = 0{,}30 \rightarrow 30\ \%$$

Este valor es coherente con lo que predice el principio de Le Châtelier para un aumento de la presión, que el sistema debe desplazarse hacia donde haya menos moles de gas para que esta disminuya.

**4.35. Una mezcla de volúmenes iguales de $SO_2$ y $O_2$, medidos en las mismas condiciones de presión y temperatura, se coloca en un reactor de 4,00 L. Cuando a 727 °C se establece el equilibrio:**

$$2\ SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\ SO_3(g)$$

**las concentraciones de $SO_2$ y $SO_3$ son iguales y la presión del sistema de 114,8 atm.**

**I. Calcule:**

**a) Número de moles iniciales de cada especie.**

**b) Número de moles de cada especie en el equilibrio.**

**c) El valor de las constantes $K_c$ y $K_p$ a 727 °C.**

**II. En un recipiente de 1,00 L se introduce 1,00 mol de $SO_3$. Calcule la composición del sistema cuando se alcanza el equilibrio a 727 °C. Plantee una ecuación, pero no es necesario que la resuelva.**

**III. Se dispone de una mezcla de $SO_2$, $O_2$ y $SO_3$ en equilibrio. Indique el sentido en el que se desplaza el equilibrio cuando:**

**a) Se elimina $O_2$ del reactor.**

**b) Se aumenta la presión.**

**c) Se introduce $SO_3$ en el reactor.**

***(Valencia 2009)***

---

I. Llamando $n$ al número de moles de iniciales de $SO_2$ y $O_2$, la tabla de moles del equilibrio es:

| | $SO_2$ | $O_2$ | $SO_3$ |
|---|---|---|---|
| $n_{inicial}$ | $n$ | $n$ | — |
| $n_{transformado}$ | $2x$ | $x$ | — |
| $n_{formado}$ | — | — | $2x$ |
| $n_{equilibrio}$ | $n - 2x$ | $n - x$ | $2x$ |
| $n_{total}$ | $(n-2x)+(n-x)+2x = (2n+x)$ | | |

Como en el equilibrio $[SO_2] = [SO_3]$:

$$\frac{(n-2x)\ \text{mol}}{4{,}00\ \text{L}} = \frac{2x\ \text{mol}}{4{,}00\ \text{L}} \quad \rightarrow \quad n = 4x$$

Considerando comportamiento ideal:

$$(2n+x)\ \text{mol} = \frac{114{,}8\ \text{atm} \cdot 4{,}00\ \text{L}}{(0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (727 + 273{,}15)\ \text{K}}$$

Los valores de $x$ y $n$ que se obtienen a partir de ambas ecuaciones son:

$$n = 2{,}50\ \text{mol} \qquad x = 0{,}625\ \text{mol}$$

a) Si se introducen volúmenes iguales de cada especie, el número de moles es el mismo, 2,50 mol.

b) El número de moles de cada especie en el equilibrio es:

$$n_{SO_2} = 2{,}50 - (2 \cdot 0{,}625) = 1{,}25\ \text{mol}\ SO_2$$

$$n_{O_2} = (2{,}50 - 0{,}625) = 1{,}88\ \text{mol}\ O_2$$

$$n_{SO_3} = 2 \cdot 0{,}625 = 1{,}25\ \text{mol}\ SO_3$$

c) La expresión de la constante $K_c$ es:

$$K_c = \frac{[SO_3]^2}{[SO_2]^2\,[O_2]}$$

Como en el equilibrio se cumple que $[SO_2] = [SO_3]$ la expresión de $K_c$ queda como:

$$K_c = \frac{1}{[O_2]} = \frac{V}{n_{O_2}}$$

El valor de la constante $K_c$ es:

$$K_c = \frac{4{,}00}{1{,}88} = 2{,}13$$

La relación entre las constantes $K_c$ y $K_p$ viene dada por la expresión:

$$K_p = K_c\,(RT)^{\Delta\nu}$$

siendo, $\Delta\nu$ = Σ coef. esteq. productos gaseosos – Σ coef. esteq. reactivos gaseosos = 2 – (1 + 2) = –1

Se obtiene, $K_p = K_c\,(RT)^{-1}$

El valor de la constante $K_p$ es:

$$K_p = 2{,}13 \cdot [0{,}08206 \cdot (727 + 273{,}15)]^{-1} = 2{,}60{\cdot}10^{-2}$$

II. La tabla de moles para determinar la composición del nuevo equilibrio a la misma temperatura es:

| | $SO_2$ | $O_2$ | $SO_3$ |
|---|---|---|---|
| $n_{inicial}$ | — | — | 1,00 |
| $n_{transformado}$ | — | — | $2x$ |
| $n_{formado}$ | $2x$ | $x$ | — |
| $n_{equilibrio}$ | $2x$ | $x$ | 1,00 – $2x$ |

Teniendo en cuenta que $V$ = 1,00 L, de la expresión de la constante $K_c$ se obtiene:

$$2{,}13 = \frac{(1-2x)^2}{x\cdot(2x)^2} \qquad \rightarrow \qquad 8{,}42x^3 - 4x^2 - 4x + 1 = 0$$

III. El principio de Le Châtelier (1884) dice:

> "cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada".

a) Si se elimina $O_2(g)$ del reactor, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se reponga el $O_2(g)$ extraído, en este caso, hacia la formación $O_2(g)$ y $SO_2(g)$.

b) Si se aumenta la presión a temperatura constante, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que esta disminuya, es decir, hacia donde menos moles de gas haya, en este caso, hacia la formación de $SO_3(g)$.

c) Si se introduce $SO_3(g)$ del reactor, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se consuma el $SO_3(g)$ añadido, en este caso, hacia la formación $O_2(g)$ y $SO_2(g)$.

**4.36. El equilibrio:**

**$PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$**

**se establece calentando 10,43 g de $PCl_5$ a 150 °C un recipiente de 1,00 L de capacidad:**

**a) Calcule el valor de $K_c$ y el porcentaje de disociación del $PCl_5$, sabiendo que la presión en el equilibrio es de 1,91 atm.**

**b) Si la mezcla anterior se comprime hasta un volumen de 0,500 L, calcule las concentraciones en el equilibrio.**

**c) ¿Cuál es la presión en el nuevo equilibrio?**

***(Córdoba 2009)***

a) El número de moles iniciales es:

$$n = 10{,}43\ \text{g}\ PCl_5 \cdot \frac{1\ \text{mol}\ PCl_5}{208{,}5\ \text{g}\ PCl_5} = 0{,}0500\ \text{mol}\ PCl_5$$

La tabla de moles correspondiente al equilibrio en función del número de moles iniciales y del grado de disociación es:

| | $PCl_5$ | $PCl_3$ | $Cl_2$ |
|---|---|---|---|
| $n_{inicial}$ | $n$ | — | — |
| $n_{transformado}$ | $n\alpha$ | — | — |
| $n_{formado}$ | — | $n\alpha$ | $n\alpha$ |
| $n_{equilibrio}$ | $n - n\alpha$ | $n\alpha$ | $n\alpha$ |
| $n_{total}$ | $(n - n\alpha) + n\alpha + n\alpha = n\,(1 + \alpha)$ | | |

La presión en el equilibrio permite calcular el valor del grado de disociación:

$$(1 + \alpha) = \frac{1{,}91\ \text{atm} \cdot 1{,}00\ \text{L}}{0{,}0500\ \text{mol} \cdot (0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (150 + 273{,}15)\ \text{K}} \rightarrow \alpha = 0{,}101 \rightarrow 10{,}1\ \%$$

La expresión de la constante $K_c$ es:

$$K_c = \frac{[PCl_3]\,[Cl_2]}{[PCl_5]} = \frac{\left(\frac{n\alpha}{V}\right)\left(\frac{n\alpha}{V}\right)}{\frac{n(1-\alpha)}{V}} = \frac{n\alpha^2}{V\,(1-\alpha)}$$

Teniendo en cuenta que $V = 1{,}00$ L, el valor de la constante $K_c$ es:

$$K_c = \frac{0{,}0500 \cdot (0{,}101)^2}{1 - 0{,}101} = 5{,}67{\cdot}10^{-4}$$

El número de moles de cada especie en el equilibrio es:

$$n_{Cl_2} = n_{PCl_3} = 0{,}0500\ \text{mol} \cdot 0{,}101 = 0{,}00505\ \text{mol}$$

$$n_{PCl_5} = 0{,}0500\ \text{mol} \cdot (1 - 0{,}101) = 0{,}0450\ \text{mol}$$

b) El principio de Le Châtelier (1884) dice:

> "cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada".

Si al equilibrio anterior se le reduce el volumen a la mitad, de acuerdo con la ley de Boyle-Mariotte (1662), la presión se hace el doble, y según el principio de Le Châtelier, el equilibrio se desplaza en el sentido en el que esta disminuya, es decir, hacia donde menos moles de gas haya, en este caso, hacia la formación de $PCl_5$.

La tabla de moles correspondiente al nuevo equilibrio es:

| | $PCl_5$ | $PCl_3$ | $Cl_2$ |
|---|---|---|---|
| $n_{inicial}$ | 0,0450 | 0,00505 | 0,00505 |
| $n_{transformado}$ | — | $x$ | $x$ |
| $n_{formado}$ | $x$ | — | — |
| $n_{equilibrio}$ | $0{,}0450 + x$ | $0{,}00505 - x$ | $0{,}00505 - x$ |

El número de moles transformados es:

$$5{,}67{\cdot}10^{-4} = \frac{(0{,}00505 - x) \cdot (0{,}00505 - x)}{0{,}500 \cdot (0{,}0450 + x)} \qquad \rightarrow \qquad x = 1{,}35{\cdot}10^{-3}\ \text{mol}$$

Las concentraciones al alcanzarse el equilibrio son:

$$[Cl_2] = [PCl_3] = \frac{(0{,}00505 - 1{,}35{\cdot}10^{-3})\ \text{mol}}{0{,}500\ \text{L}} = 7{,}40{\cdot}10^{-3}\ \text{mol L}^{-1}$$

$$[PCl_5] = \frac{(0{,}04495 + 1{,}35{\cdot}10^{-3})\ \text{mol}}{0{,}500\ \text{L}} = 9{,}27{\cdot}10^{-2}\ \text{mol L}^{-1}$$

c) Considerando comportamiento ideal, las presiones parciales en el nuevo equilibrio son:

$$p_{Cl_2} = p_{PCl_3} = (7{,}40{\cdot}10^{-3}\ \text{mol L}^{-1}) \cdot (0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (150 + 273{,}15)\ \text{K} = 0{,}257\ \text{atm}$$

$$p_{PCl_5} = (9{,}27{\cdot}10^{-2}\ \text{mol L}^{-1}) \cdot (0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (150 + 273{,}15)\ \text{K} = 3{,}22\ \text{atm}$$

De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801), la presión total de la mezcla es:

$$p_{total} = p_{Cl_2} + p_{PCl_3} + p_{PCl_5} = (0{,}257 + 0{,}257 + 3{,}22) = 3{,}73\ \text{atm}$$

**4.37. El $NO_2$ y el $SO_2$ reaccionan según la ecuación:**

**$NO_2(g) + SO_2(g) \rightleftharpoons NO(g) + SO_3(g)$**

**Una vez alcanzado el equilibrio, la composición de la mezcla contenida en un recipiente de 1,0 L de capacidad es 0,60 mol de $SO_3$; 0,40 mol de NO; 0,10 mol de $NO_2$ y 0,80 mol de $SO_2$.**

**Calcule el valor de $K_p$ en esas condiciones y la cantidad en moles de NO que habría que añadir al recipiente, en las mismas condiciones, para que la cantidad de $NO_2$ fuera 0,30 mol.**

***(Córdoba 2010)***

La expresión de la constante $K_c$ es:

$$K_c = \frac{[NO]\,[SO_3]}{[NO_2]\,[SO_2]} = \frac{\left(\frac{n_{NO}}{V}\right)\left(\frac{n_{SO_3}}{V}\right)}{\left(\frac{n_{NO_2}}{V}\right)\left(\frac{n_{SO_2}}{V}\right)} = \frac{(n_{NO})\,(n_{SO_3})}{(n_{NO_2})\,(n_{SO_2})}$$

El valor de la constante $K_c$ es:

$$K_c = \frac{0{,}60 \cdot 0{,}40}{0{,}10 \cdot 0{,}80} = 3{,}0$$

La relación entre las constantes $K_c$ y $K_p$ viene dada por la expresión:

$$K_p = K_c\,(RT)^{\Delta\nu}$$

siendo, $\Delta\nu$ = Σ coef. esteq. productos gaseosos – Σ coef. esteq. reactivos gaseosos = (1 + 1) – (1 + 1) = 0

Se obtiene, $K_c = K_p$

El valor de la constante $K_c$ es:

$$K_c = K_p = 3{,}0$$

Si se añade $n$ mol de NO a la mezcla, la tabla de moles del nuevo equilibrio es:

| | $NO_2$ | $SO_2$ | NO | $SO_3$ |
|---|---|---|---|---|
| $n_{inicial}$ | 0,10 | 0,80 | $(0{,}40 + n)$ | 0,60 |
| $n_{transformado}$ | — | — | $x$ | $x$ |
| $n_{formado}$ | $x$ | $x$ | — | — |
| $n_{equilibrio}$ | $0{,}10 + x$ | $0{,}80 + x$ | $(0{,}40 + n) - x$ | $0{,}60 - x$ |

La cantidad de $NO_2$ en el equilibrio permite conocer el valor de los moles transformados, $x$:

$$(0{,}10 + x) = 0{,}30\ \text{mol} \quad \rightarrow \quad x = 0{,}20\ \text{mol}$$

La cantidad de NO que ha sido añadida es:

$$3{,}0 = \frac{(0{,}20 + n) \cdot 0{,}40}{0{,}30 \cdot 0{,}10} \quad \rightarrow \quad n = 2{,}1\ \text{mol NO}$$

**4.38. La constante de equilibrio de la reacción:**

**$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2\ NO_2(g)$**

**es 0,671 a 45 °C. Calcule la presión total en el equilibrio en un recipiente que se ha llenado con $N_2O_4$ a 10,0 atm y a dicha temperatura.**

***(Canarias 2011)***

La tabla de presiones correspondiente al equilibrio es:

| | $N_2O_4$ | $NO_2$ |
|---|---|---|
| $p_{\text{inicial}}$ | 10,0 | — |
| $p_{\text{transformado}}$ | $p$ | — |
| $p_{\text{formado}}$ | — | $2p$ |
| $p_{\text{equilibrio}}$ | $10,0 - p$ | $2p$ |

La expresión de la constante $K_p$ es:

$$K_p = \frac{(p_{NO_2})^2}{(p_{N_2O_4})}$$

La presión correspondiente a la cantidad de sustancia trasnformada es:

$$0,671 = \frac{(2p)^2}{10,0 - p} \quad \rightarrow \quad p = 1,21 \text{ atm}$$

De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801), la presión total de la mezcla es:

$$p_{\text{total}} = p_{NO_2} + p_{N_2O_4} = 2 \cdot (1,21 \text{ atm}) + (10,0 - 1,21) \text{ atm} = 11,2 \text{ atm}$$

**4.39. Para la reacción:**

**$NO_2(g) + SO_2(g) \rightleftharpoons NO(g) + SO_3(g)$**

**a 350 K, las concentraciones en el equilibrio son $[NO_2] = 0,20$ mol $L^{-1}$, $[SO_2] = 0,60$ mol $L^{-1}$, $[NO] = 4,0$ mol $L^{-1}$ y $[SO_3] = 1,2$ mol $L^{-1}$.**

**Calcule las constantes $K_c$ y $K_p$.**

**Determine las nuevas las concentraciones si a la mezcla anterior, contenida en un recipiente de 1,0 L, se añade un mol de $SO_2$ manteniendo la temperatura a 350 K.**

***(Cantabria 2011)***

La expresión de la constante $K_c$ es:

$$K_c = \frac{[NO]\,[SO_3]}{[NO_2]\,[SO_2]}$$

El valor de la constante $K_c$ es:

$$K_c = \frac{4,0 \cdot 1,2}{0,20 \cdot 0,60} = 40$$

La relación entre las constantes $K_c$ y $K_p$ viene dada por la expresión:

$$K_p = K_c\,(RT)^{\Delta\nu}$$

siendo, $\Delta\nu = \Sigma$ coef. esteq. productos gaseosos $-$ $\Sigma$ coef. esteq. reactivos gaseosos $= 2 - 2 = 0$

Se obtiene, $K_p = K_c$

El valor de la constante $K_p$ es:

$$K_p = K_c = 40$$

La concentración de $SO_2$ que se añade a la mezcla en equilibrio es:

$$[SO_2] = \frac{1,0 \text{ mol}}{1,0 \text{ L}} = 1,0 \text{ mol L}^{-1}$$

Si se añade 1 mol $L^{-1}$ de $SO_2$ a la mezcla, la tabla de concentraciones del nuevo equilibrio es:

| | $NO_2$ | $SO_2$ | NO | $SO_3$ |
|---|---|---|---|---|
| $c_{inicial}$ | 0,20 | 0,6 + 1,0 | 4,0 | 1,2 |
| $c_{transformado}$ | $x$ | $x$ | — | — |
| $c_{formado}$ | — | — | $x$ | $x$ |
| $c_{equilibrio}$ | 0,20 – $x$ | 1,60 – $x$ | 4,0 + $x$ | 1,2 + $x$ |

La concentración de sustancia que se transforma es:

$$40 = \frac{(4{,}0 + x) \cdot (1{,}2 + x)}{(0{,}20 - x) \cdot (1{,}60 - x)} \qquad \rightarrow \qquad x = 0{,}11 \text{ mol L}^{-1}$$

Las concentraciones en el equilibrio son:

$$[NO_2] = (0{,}20 - 0{,}11) = 0{,}090 \text{ mol L}^{-1} \qquad [SO_2] = (1{,}6 - 0{,}11) = 1{,}5 \text{ mol L}^{-1}$$

$$[NO] = (4{,}0 + 0{,}11) = 4{,}1 \text{ mol L}^{-1} \qquad [SO_3] = (1{,}2 + 0{,}11) = 1{,}3 \text{ mol L}^{-1}$$

**4.40. Para la reacción:**

**$PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$ $\qquad K_c = 2{,}24 \cdot 10^{-2}$ a 227 °C.**

**Si en un recipiente de 10,0 L se introducen 4,00 mol de pentacloruro de fósforo y su temperatura se eleva a 227 °C. Calcule:**

**a) La concentración de las especies que intervienen en la reacción una vez establecido el equilibrio.**

**b) Los moles de pentacloruro de fósforo que quedan sin reaccionar.**

**c) La presión parcial de cada gas.**

**d) Los moles de pentacloruro de fósforo que quedan sin reaccionar si se añade al recipiente 10,0 mol de $Cl_2$.**

***(Castilla y León 2012)***

a) La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

| | $PCl_5$ | $PCl_3$ | $Cl_2$ |
|---|---|---|---|
| $n_{inicial}$ | 4,00 | — | — |
| $n_{transformado}$ | $x$ | — | — |
| $n_{formado}$ | — | $x$ | $x$ |
| $n_{equilibrio}$ | 4,00 – $x$ | $x$ | $x$ |

La expresión de la constante $K_c$ es:

$$K_c = \frac{[PCl_3]\,[Cl_2]}{[PCl_5]}$$

Sustituyendo en la expresión de $K_c$ se obtiene que el número de moles transformados es:

$$2{,}24 \cdot 10^{-2} = \frac{\left(\frac{x}{10{,}0}\right) \cdot \left(\frac{x}{10{,}0}\right)}{\left(\frac{4{,}00 - x}{10{,}0}\right)} \qquad \rightarrow \qquad x = 0{,}841 \text{ mol}$$

Las concentraciones en el equilibrio son:

$$[PCl_3] = [Cl_2] = \frac{0{,}841 \text{ mol}}{10{,}0 \text{ L}} = 0{,}0841 \text{ mol L}^{-1}$$

$$[PCl_5] = \frac{(4{,}00 - 0{,}841) \text{ mol}}{10{,}0 \text{ L}} = 0{,}316 \text{ mol L}^{-1}$$

b) La cantidad de $PCl_5$ que queda sin reaccionar en el equilibrio es:

$$4{,}00 \text{ mol } PCl_5 \text{ (inicial)} - 0{,}841 \text{ mol } PCl_5 \text{ (disociado)} = 3{,}16 \text{ mol } PCl_5 \text{ (equilibrio)}$$

c) Considerando comportamiento ideal, las presiones parciales en el equilibrio son:

$$p_{PCl_3} = p_{Cl_2} = (0{,}0841 \text{ mol L}^{-1}) \cdot (0{,}08206 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (227 + 273{,}15) \text{ K} = 3{,}44 \text{ atm}$$

$$p_{PCl_5} = (0{,}316 \text{ mol L}^{-1}) \cdot (0{,}08206 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (227 + 273{,}15) \text{ K} = 13{,}0 \text{ atm}$$

d) El principio de Le Châtelier (1884) dice:

"cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada".

Si añade $Cl_2$ a temperatura constante, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se consuma el $Cl_2$ añadido, en este caso, hacia la formación de $PCl_5$. La tabla de moles correspondiente al nuevo equilibrio es:

| | $PCl_5$ | $PCl_3$ | $Cl_2$ |
|---|---|---|---|
| $n_{inicial}$ | 3,16 | 0,841 | 10,0 + 0,841 |
| $n_{transformado}$ | — | $x$ | $x$ |
| $n_{formado}$ | $x$ | — | — |
| $n_{equilibrio}$ | 3,16 + $x$ | 0,841 – $x$ | 10,8 – $x$ |

Sustituyendo en la expresión de $K_c$ se obtiene que el número de moles transformados es:

$$2{,}24 \cdot 10^{-2} = \frac{\left(\frac{0{,}841 - x}{10{,}0}\right)\left(\frac{10{,}8 - x}{10{,}0}\right)}{\left(\frac{3{,}16 + x}{10{,}0}\right)} \quad \rightarrow \quad x = 0{,}754 \text{ mol}$$

La cantidad de $PCl_5$ que queda sin reaccionar en el equilibrio es:

$$3{,}16 \text{ mol } PCl_5 \text{ (inicial)} + 0{,}754 \text{ mol } PCl_5 \text{ (formado)} = 3{,}91 \text{ mol } PCl_5 \text{ (equilibrio)}$$

**4.41. El cloruro de nitrosilo se sintetiza según la reacción:**

**$2\,NO(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons 2\,NOCl(g)$ $\quad K_c = 4{,}60 \cdot 10^4$ a 25,0 °C.**

**En un matraz de 15,0 L se sabe que hay 4,125 mol de NOCl y 0,125 mol de cloro cuando el sistema alcanza el equilibrio a dicha temperatura. Calcule:**

**a) Moles de NO y su presión parcial en el equilibrio.**

**b) Composición volumétrica de la mezcla gaseosa en equilibrio.**

**c) Presión total del sistema.**

**d) Si una vez alcanzado el equilibrio el volumen se reduce a la mitad, razone qué ocurrirá.**

***(Murcia 2012)***

a) La expresión de la constante $K_c$ es:

$$K_c = \frac{[NOCl]^2}{[NO]^2\,[Cl_2]}$$

Sustituyendo en la expresión de $K_c$ se obtiene que el número de moles de NO en el equilibrio es:

$$4{,}60 \cdot 10^4 = \frac{\left(\frac{4{,}125}{15{,}0}\right)^2}{\left(\frac{x}{15{,}0}\right)^2 \cdot \left(\frac{0{,}125}{15{,}0}\right)} \quad \rightarrow \quad x = 0{,}210 \text{ mol NO}$$

Considerando comportamiento ideal, la presión parcial del NO es:

$$p_{NO} = \frac{(0{,}210 \text{ mol NO}) \cdot (0{,}08206 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (25{,}0 + 273{,}15) \text{ K}}{15{,}0 \text{ L}} = 0{,}342 \text{ atm}$$

b) De acuerdo con la ley de Avogadro (1811), la composición volumétrica de una mezcla gaseosa coincide con su composición molar. El número de moles de mezcla gaseosa es:

$$n_{total} = (0{,}210 \text{ mol NO}) + (0{,}125 \text{ mol } Cl_2) + (4{,}125 \text{ mol NOCl}) = 4{,}46 \text{ mol}$$

Las fracciones molares de los componentes de la mezcla en el equilibrio y la composición volumétrica de la misma, son:

$$y_{NO} = \frac{0{,}210 \text{ mol NO}}{4{,}46 \text{ mol mezcla}} = 0{,}0471 \rightarrow 4{,}71\ \%\ NO$$

$$y_{Cl_2} = \frac{0{,}125 \text{ mol NO}}{4{,}46 \text{ mol mezcla}} = 0{,}0280 \rightarrow 2{,}80\ \%\ Cl_2$$

$$y_{NOCl} = \frac{4{,}125 \text{ mol NOCl}}{4{,}46 \text{ mol mezcla}} = 0{,}925 \rightarrow 92{,}5\ \%\ NOCl$$

Considerando comportamiento ideal, la presión total de la mezcla gaseosa es:

$$p_{total} = \frac{(4{,}46 \text{ mol}) \cdot (0{,}08206 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (25{,}0 + 273{,}15) \text{ K}}{15{,}0 \text{ L}} = 7{,}27 \text{ atm}$$

d) El principio de Le Châtelier (1884) dice:

> "cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada".

Si reduce el volumen a la mitad a temperatura constante, según la ley de Boyle-Mariotte (1662), la presión se duplica, y de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que esta disminuya, es decir, hacia donde haya menos moles de gas presentes, en este caso, hacia la formación de NOCl.

**4.42. En un recipiente a presión y temperatura constantes, 1,00 mol de $SO_3$ se encuentra disociado en un 90,0 %. Calcule:**
**a) La masa de $SO_2$ que debería añadirse a 1,00 mol de $SO_3$ y con las mismas condiciones para que el grado de disociación fuera, $\alpha = 0{,}800$.**
**b) La relación de volúmenes $V_2 / V_1$ del recipiente.**

***(Castilla y León 2013)***

a) El equilibrio correspondiente a la disociación del $SO_3$ es:

$$SO_3(g) \rightleftharpoons SO_2(g) + ½\ O_2(g)$$

La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

| | $SO_3$ | $SO_2$ | $O_2$ |
|---|---|---|---|
| $n_{inicial}$ | 1,00 | — | — |
| $n_{transformado}$ | $x$ | — | — |
| $n_{formado}$ | — | $x$ | ½ $x$ |
| $n_{equilibrio}$ | 1,00 – $x$ | $x$ | ½ $x$ |
| $n_{total}$ | $(1{,}00 - x) + x + ½\ x = (1{,}00 + ½\ x)$ | | |

La expresión de la constante $K_c$ es:

$$K_c = \frac{[SO_2]\,[O_2]^{½}}{[SO_3]}$$

Si el grado de disociación es del 90,0 % cuando el volumen del reactor es $V_1$, el número de moles transformados es, $x = 0{,}900$ mol, y la expresión que permite calcular la constante $K_c$ es:

$$K_c = \frac{\left(\frac{0{,}90}{V_1}\right) \cdot \left(\frac{0{,}5 \cdot 0{,}900}{V_1}\right)^{½}}{\left(\frac{1{,}00 - 0{,}90}{V_1}\right)} = \frac{6{,}00}{(V_1)^{½}}$$

Considerando comportamiento ideal, la presión de la mezcla es:

$$p = \frac{(1{,}00 + 0{,}5 \cdot 0{,}900) \cdot RT}{V_1} = \frac{1{,}45 \cdot RT}{V_1}$$

Si se añade $n$ mol de $SO_2$ la tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

| | $SO_3$ | $SO_2$ | $O_2$ |
|---|---|---|---|
| $n_{inicial}$ | 1,00 | $n$ | — |
| $n_{transformado}$ | $x$ | — | — |
| $n_{formado}$ | — | $x$ | ½ $x$ |
| $n_{equilibrio}$ | 1,00 – $x$ | $n + x$ | ½ $x$ |
| $n_{total}$ | $(1{,}00 - x) + (n + x) + ½\,x = (1{,}00 + n + ½x)$ | | |

Si ahora el grado de disociación es α = 0,800 y el volumen del reactor es $V_2$, el número de moles transformados es, $x = 0{,}800$ mol, y la expresión que permite calcular la constante $K_c$, ahora es:

$$K_c = \frac{\left(\frac{n + 0{,}800}{V_2}\right) \cdot \left(\frac{0{,}5 \cdot 0{,}800}{V_2}\right)^{½}}{\left(\frac{1{,}00 - 0{,}800}{V_2}\right)} = \frac{3{,}16\,(n + 0{,}800)}{(V_2)^{½}}$$

Considerando comportamiento ideal, la presión de la mezcla es:

$$p = \frac{(1{,}00 + n + 0{,}5 \cdot 0{,}800)\,RT}{V_2} = \frac{(1{,}40 + n)\,RT}{V_2}$$

Igualando las expresiones obtenidas para las presiones y las constantes de equilibrio se obtiene la siguiente ecuación:

$$\left.\begin{array}{l} \dfrac{1{,}45\,RT}{V_1} = \dfrac{(1{,}40 + n)\,RT}{V_2} \quad \rightarrow \quad \dfrac{V_2}{V_1} = \dfrac{(1{,}40 + n)}{1{,}45} \\ \dfrac{6{,}0}{(V_1)^{½}} = \dfrac{3{,}16\,(n + 0{,}800)}{(V_2)^{½}} \quad \rightarrow \quad \dfrac{V_2}{V_1} = 0{,}277\,(0{,}800 + n)^2 \end{array}\right\} \rightarrow \; 0{,}402\,n^2 - 0{,}357\,n - 1{,}14 = 0$$

Se obtiene que, $n = 2{,}19$ mol $SO_2$, y la masa de esta sustancia a añadir al recipiente es:

$$2{,}19 \text{ mol } SO_2 \cdot \frac{64{,}1 \text{ g } SO_2}{1 \text{ mol } SO_2} = 140 \text{ g } SO_2$$

b) La relación entre los volúmenes del recipiente es:

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{(1{,}40 + 2{,}1)}{1{,}45} = 2{,}4$$

**4.43. En un recipiente de 10,0 L se introducen 208,5 g de pentacloruro de fósforo y se calienta a la temperatura de 360 °C, provocando la descomposición del mismo según la siguiente reacción endotérmica:**

$$PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$$

**cuya constante de equilibrio, $K_c$, a 360 °C, es 0,010 mol L$^{-1}$. Calcule:**

**a) La composición, el grado de disociación, $p_{total}$ y las presiones parciales en el equilibrio a 360 °C.**

**b) Las concentraciones en el equilibrio y el grado de disociación correspondientes al nuevo equilibrio a 360 °C si sobre el equilibrio anterior:**

**b1) Se agrega un mol de $PCl_5$ a $V$cte.**

**b2) Se reduce el volumen del recipiente a 5,00 L.**

**c) Se dispone de un reactor de laboratorio continuo y tubular al que se alimenta con un caudal de 1,00 mol min$^{-1}$ de $PCl_5(g)$ y se hace operar a 10,0 atm y 360 °C constantes. Supuesto el equilibrio a la salida del reactor, determine el caudal de gas de salida en mol min$^{-1}$ y su composición expresada en porcentaje en volumen.**

***(Extremadura 2013)***

a) La concentración molar de $PCl_5$ que se introduce inicialmente en el reactor es:

$$\frac{208{,}5\text{ g }PCl_5}{10{,}0\text{ L}}\cdot\frac{1\text{ mol }PCl_5}{208{,}5\text{ g }PCl_5}=0{,}100\text{ mol L}^{-1}$$

La tabla de concentraciones correspondiente al equilibrio es:

| | $PCl_5$ | $PCl_3$ | $Cl_2$ |
|---|---|---|---|
| $c_{inicial}$ | 0,100 | — | — |
| $c_{transformado}$ | $x$ | — | — |
| $c_{formado}$ | — | $x$ | $x$ |
| $c_{equilibrio}$ | 0,100 – $x$ | $x$ | $x$ |

La expresión de la constante $K_c$ es:

$$K_c=\frac{[PCl_3]\,[Cl_2]}{[PCl_5]}$$

Sustituyendo en la expresión de $K_c$ se obtiene que la concentración de sustancia transformada es:

$$0{,}0100=\frac{x^2}{0{,}100-x}\qquad\rightarrow\qquad x=0{,}0270\text{ mol L}^{-1}$$

Las concentraciones en el equilibrio son:

$$[PCl_3]=[Cl_2]=0{,}0270\text{ mol L}^{-1}$$

$$[PCl_5]=(0{,}100-0{,}0270)=0{,}0730\text{ mol L}^{-1}$$

El valor del grado de disociación es:

$$\alpha=\frac{0{,}0270\text{ (disociado)}}{0{,}100\text{ (inicial)}}=0{,}270\quad\rightarrow\quad\alpha=27{,}0\,\%$$

Considerando comportamiento ideal, las presiones parciales en el equilibrio son:

$$p_{PCl_3}=p_{Cl_2}=(0{,}0270\text{ mol L}^{-1})\cdot(0{,}08206\text{ atm L mol}^{-1}\text{ K}^{-1})\cdot(360+273{,}15)\text{ K}=1{,}40\text{ atm}$$

$$p_{PCl_5}=(0{,}0730\text{ mol L}^{-1})\cdot(0{,}08206\text{ atm L mol}^{-1}\text{ K}^{-1})\cdot(360+273{,}15)\text{ K}=3{,}79\text{ atm}$$

De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801), la presión total de la mezcla es:

$$p_{total}=p_{Cl_2}+p_{PCl_3}+p_{PCl_5}=(1{,}40+1{,}40+3{,}79)\text{ atm}=6{,}59\text{ atm}$$

Según la ley de Avogadro (1811), para una mezcla gaseosa la composición molar coincide con la composición volumétrica:

$$\%\ PCl_3\ (V/V) = \%\ Cl_2\ (V/V) = \frac{0{,}0270}{(0{,}0270 + 0{,}0270 + 0{,}073)} \cdot 100 = 21{,}3$$

$$\%\ PCl_5\ (V/V) = \frac{0{,}0730}{(0{,}0270 + 0{,}0270 + 0{,}0730)} \cdot 100 = 57{,}5$$

b1) El principio de Le Châtelier (1884) dice:

> "cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada".

Si se añade $PCl_5$ al sistema en equilibrio, a $V$ y $T$ ctes, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se consuma la sustancia añadida, es decir, hacia la formación de $PCl_3$ y $Cl_2$. La nueva concentración molar de $PCl_5$ en el reactor es:

$$0{,}0730\ \text{mol L}^{-1} + \frac{1{,}00\ \text{mol}}{10{,}0\ \text{L}} = 0{,}173\ \text{mol L}^{-1}$$

La tabla de concentraciones correspondiente al equilibrio es:

| | $PCl_5$ | $PCl_3$ | $Cl_2$ |
|---|---|---|---|
| $c_{\text{inicial}}$ | 0,173 | 0,0270 | 0,0270 |
| $c_{\text{transformado}}$ | $x$ | — | — |
| $c_{\text{formado}}$ | — | $x$ | $x$ |
| $c_{\text{equilibrio}}$ | $0{,}173 - x$ | $0{,}0270 + x$ | $0{,}0270 + x$ |

Sustituyendo en la expresión de $K_c$ se obtiene que la concentración de sustancia transformada es:

$$0{,}0100 = \frac{(0{,}0270 + x)^2}{0{,}173 - x} \quad \rightarrow \quad x = 0{,}0130\ \text{mol L}^{-1}$$

Las concentraciones en el equilibrio son:

$$[PCl_3] = [Cl_2] = (0{,}0270 + 0{,}0130) = 0{,}0400\ \text{mol L}^{-1}$$

$$[PCl_5] = (0{,}173 - 0{,}0130) = 0{,}160\ \text{mol L}^{-1}$$

El valor del grado de disociación es:

$$\alpha = \frac{0{,}0130\ \text{(disociado)}}{0{,}173\ \text{(inicial)}} = 0{,}0751 \quad \rightarrow \quad \alpha = 7{,}51\ \%$$

b2) Si se reduce el volumen a la mitad a $T$ cte, de acuerdo con la ley de Boyle-Mariotte (1662) la presión, y la concentración, se duplican. De acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que descienda la presión, es decir, hacia donde menos moles de gas haya, en este caso, hacia los reactivos.

La tabla de concentraciones correspondiente al equilibrio es:

| | $PCl_5$ | $PCl_3$ | $Cl_2$ |
|---|---|---|---|
| $c_{\text{inicial}}$ | $2\cdot(0{,}0730)$ | $2\cdot(0{,}0270)$ | $2\cdot(0{,}0270)$ |
| $c_{\text{transformado}}$ | — | $x$ | $x$ |
| $c_{\text{formado}}$ | $x$ | — | — |
| $c_{\text{equilibrio}}$ | $0{,}146 + x$ | $0{,}0540 - x$ | $0{,}0540 - x$ |

Sustituyendo en la expresión de $K_c$ se obtiene que la concentración de sustancia transformada es:

$$0{,}0100 = \frac{(0{,}0540 - x)^2}{0{,}146 + x} \quad \rightarrow \quad x = 0{,}0140\ \text{mol L}^{-1}$$

Las concentraciones en el equilibrio son:

$$[PCl_3] = [Cl_2] = (0{,}0540 - 0{,}0140) = 0{,}0400\ \text{mol L}^{-1}$$

$$[PCl_5] = (0{,}146 + 0{,}0140) = 0{,}160 \text{ mol L}^{-1}$$

El valor del grado de disociación es:

$$\alpha = \frac{0{,}0140 \text{ (disociado)}}{0{,}146 \text{ (inicial)}} = 0{,}0959 \quad \rightarrow \quad \alpha = 9{,}59\ \%$$

c) Si en el reactor se introduce un caudal de 1,00 mol min$^{-1}$ de $PCl_5$ y se trabaja a presión de 10,0 atm y temperatura de 360°C, la tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

| | $PCl_5$ | $PCl_3$ | $Cl_2$ |
|---|---|---|---|
| $n_{inicial}$ | 1,00 | — | — |
| $n_{transformado}$ | $x$ | — | — |
| $n_{formado}$ | — | $x$ | $x$ |
| $n_{equilibrio}$ | $1 - x$ | $x$ | $x$ |
| $n_{total}$ | $(1 - x) + x + x = (1 + x)$ | | |

La expresión de la constante $K_p$ es:

$$K_p = \frac{(p_{PCl_3})\,(p_{Cl_2})}{(p_{PCl_5})}$$

De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales la expresión de $K_p$ queda como:

$$K_p = \frac{(p\,y_{PCl_3})\,(p\,y_{Cl_2})}{(p\,y_{PCl_5})} = p\,\frac{\left(\frac{x}{1+x}\right)\left(\frac{x}{1+x}\right)}{\left(\frac{1-x}{1+x}\right)} = p\,\frac{x^2}{1-x^2}$$

La relación entre las constantes $K_c$ y $K_p$ viene dada por la expresión:

$$K_p = K_c\,(RT)^{\Delta\nu}$$

siendo, $\Delta\nu$ = Σ coef. esteq. productos gas – Σ coef. esteq. reactivos gas = 2 – 1 = 1

Se obtiene, $K_p = K_c\,(RT)$

El valor de la constante $K_p$ es:

$$K_p = 0{,}0100 \cdot [0{,}08206 \cdot (360 + 273{,}15)] = 0{,}519$$

El caudal de sustancia transformada es:

$$0{,}52 = 10{,}0 \cdot \frac{x^2}{1 - x^2} \quad \rightarrow \quad x = 0{,}222 \text{ mol min}^{-1}$$

Los caudales de equilibrio son:

$$Q_{PCl_3} = Q_{Cl_2} = 0{,}222 \text{ mol min}^{-1}$$

$$Q_{PCl_5} = (1{,}00 - 0{,}222) = 0{,}778 \text{ mol min}^{-1}$$

De acuerdo con la ley de Avogadro (1811), para una mezcla gaseosa la composición molar coincide con la composición volumétrica:

$$\%\ PCl_3\ (V/V) = \%\ Cl_2\ (V/V) = \frac{0{,}222}{(0{,}222 + 0{,}222 + 0{,}778)} \cdot 100 = 18{,}2$$

$$\%\ PCl_5\ (V/V) = \frac{0{,}778}{(0{,}222 + 0{,}222 + 0{,}778)} \cdot 100 = 63{,}7$$

**4.44. En un recipiente de 5,00 L, en el que previamente se ha hecho el vacío, se introduce 1,00 mol de neón, 1,00 mol de $PCl_5$, 1,00 mol de $PCl_3$ y 1,00 mol de $Cl_2$. Cuando se alcanza el equilibrio:**

$$PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$$

**a 500 K, la presión en el interior del recipiente es de 28,0 atm. Calcule:**
**a) El número de moles de cada especie en el equilibrio.**
**b) La fracción molar de cada especie en el equilibrio.**
**c) La constante $K_c$ para el equilibrio indicado.**
**d) El número de moles de cada especie en el equilibrio si, en el mismo recipiente en el que previamente se ha hecho el vacío, y a la misma temperatura, se introducen inicialmente 0,500 mol de neón, 1,00 mol de $PCl_5$, 1,00 mol de $PCl_3$ y 1,00 mol de $Cl_2$.**
**e) El número de moles de cada especie en el equilibrio si en un recipiente de 1,00 L, en el que previamente se ha hecho el vacío, y a la misma temperatura, se introducen 0,100 mol de $PCl_3$ y 0,100 mol de $Cl_2$.**

***(Valencia 2013)***

a) Considerando comportamiento ideal, la presión inicial en el sistema incluido el Ne, un gas inerte que a volumen y temperatura constante no afecta al equilibrio, es:

$$p_0 = \frac{(1{,}00 + 1{,}00 + 1{,}00 + 1{,}00)\ \text{mol} \cdot (0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot 500\ \text{K}}{5{,}00\ \text{L}} = 32{,}8\ \text{atm}$$

Como esta presión es superior a la del sistema en el equilibrio (28,0 atm), este se desplaza en el sentido en el que esta disminuya, es decir, hacia donde menos moles de gas haya, en este caso, hacia la formación de $PCl_5$. La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

| | $PCl_5$ | $PCl_3$ | $Cl_2$ |
|---|---|---|---|
| $n_{\text{inicial}}$ | 1,00 | 1,00 | 1,00 |
| $n_{\text{transformado}}$ | — | $x$ | $x$ |
| $n_{\text{formado}}$ | $x$ | — | — |
| $n_{\text{equilibrio}}$ | $1{,}00 + x$ | $1{,}00 - x$ | $1{,}00 - x$ |
| $n_{\text{total}}$ | $(1{,}00 + x) + (1{,}00 - x) + (1{,}00 - x) = (3{,}00 - x)$ | | |

Considerando comportamiento ideal, la presión correspondiente al gas inerte es:

$$p_{Ne} = \frac{1{,}00\ \text{mol} \cdot (0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot 500\ \text{K}}{5{,}00\ \text{L}} = 8{,}20\ \text{atm}$$

Descontando la presión del gas inerte en el equilibrio, el número de moles transformados es:

$$(3{,}00 - x)\ \text{mol} = \frac{(28{,}0 - 8{,}20)\ \text{atm} \cdot 5{,}00\ \text{L}}{(0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot 500\ \text{K}} \quad \rightarrow \quad x = 0{,}585\ \text{mol}$$

El número de moles de cada especie reaccionante presente en el equilibrio es:

$$n_{PCl_3} = n_{Cl_2} = (1 - 0{,}585) = 0{,}415\ \text{mol}$$

$$n_{PCl_5} = (1 + 0{,}585) = 1{,}59\ \text{mol}$$

b) Considerando que la mezcla en equilibrio contiene también Ne, el número total de moles de gas es:

$$n_{\text{total}} = (4{,}00 - 0{,}585) = 3{,}42\ \text{mol}$$

Las fracciones molares en el equilibrio son:

$$y_{PCl_3} = y_{Cl_2} = \frac{0{,}415\ \text{mol}}{3{,}42\ \text{mol}} = 0{,}121 \qquad y_{PCl_5} = \frac{1{,}59\ \text{mol}}{3{,}42\ \text{mol}} = 0{,}465 \qquad y_{Ne} = \frac{1{,}00\ \text{mol}}{3{,}42\ \text{mol}} = 0{,}292$$

c) Las concentraciones molares de cada especie en el equilibrio son:

$$[PCl_3] = [Cl_2] = \frac{0{,}415\ \text{mol}}{5{,}00\ \text{L}} = 0{,}0830\ \text{mol L}^{-1}$$

$$[PCl_5] = \frac{1{,}59\ \text{mol}}{5{,}00\ \text{L}} = 0{,}318\ \text{mol L}^{-1}$$

La expresión de la constante $K_c$ es:

$$K_c = \frac{[PCl_3]\,[Cl_2]}{[PCl_5]}$$

El valor de la constante $K_c$ es:

$$K_c = \frac{0{,}0830 \cdot 0{,}0830}{0{,}318} = 2{,}17{\cdot}10^{-2}$$

d) Dado que un gas inerte a $V$ y $T$ constante no afecta al equilibrio y los moles de las especies reaccionantes presentes en el sistema son los mismos que en el apartado a), se trata del mismo caso que se planteado antes solo que la presión en el equilibrio será menor al existir la mitad de moles de gas inerte.

e) Si el recipiente contiene solo las sustancias de la derecha de la ecuación química, el sistema se desplaza en el sentido en el que se forme la sustancia que falta, $PCl_5$. La tabla de moles correspondiente al nuevo equilibrio es:

| | $PCl_5$ | $PCl_3$ | $Cl_2$ |
|---|---|---|---|
| $n_{\text{inicial}}$ | — | 0,100 | 0,100 |
| $n_{\text{transformado}}$ | — | $x$ | $x$ |
| $n_{\text{formado}}$ | $x$ | — | — |
| $n_{\text{equilibrio}}$ | $x$ | $0{,}100 - x$ | $0{,}100 - x$ |

Sustituyendo en la expresión de $K_c$ y teniendo en cuenta que $V = 1{,}00$ L, se obtiene que el número de moles transformados es:

$$2{,}17{\cdot}10^{-2} = \frac{(0{,}100 - x) \cdot (0{,}100 - x)}{x} \qquad \rightarrow \qquad x = 0{,}0630\ \text{mol}$$

El número de moles de cada especie en el equilibrio es:

$$n_{PCl_3} = n_{Cl_2} = (0{,}100 - 0{,}0630)\ \text{mol} = 0{,}0370\ \text{mol}$$

$$n_{PCl_5} = 0{,}0630\ \text{mol}$$

**4.45. Si se calienta $PCl_5$ en un recipiente cerrado a 250 °C y 1,0 atm, se disocia el 80 % en $PCl_3$ y $Cl_2$:**
**$PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$**
**Calcule:**
**a) La constante $K_p$.**
**b) El porcentaje de $PCl_5$ que se habrá disociado a 2,0 atm de presión total y 250 °C.**

***(Cantabria 2013)***

La tabla de moles en función del número de moles iniciales y del grado de disociación es:

| | $PCl_5$ | $PCl_3$ | $Cl_2$ |
|---|---|---|---|
| $n_{\text{inicial}}$ | $n$ | — | — |
| $n_{\text{transformado}}$ | $n\alpha$ | — | — |
| $n_{\text{formado}}$ | — | $n\alpha$ | $n\alpha$ |
| $n_{\text{equilibrio}}$ | $n - n\alpha$ | $n\alpha$ | $n\alpha$ |
| $n_{\text{total}}$ | $(n - n\alpha) + n\alpha + n\alpha = n\,(1 + \alpha)$ | | |

La expresión de la constante $K_p$ es:

$$K_p = \frac{(p_{PCl_3})\,(p_{Cl_2})}{(p_{PCl_5})}$$

Aplicando la ley de Dalton de las presiones parciales (1801), la expresión de $K_p$ queda como:

$$K_p = \frac{(p\,y_{PCl_3})\,(p\,y_{Cl_2})}{(p\,y_{PCl_5})} = p\,\frac{\left(\frac{n\alpha}{n(1+\alpha)}\right)\left(\frac{n\alpha}{n(1+\alpha)}\right)}{\left(\frac{n(1-\alpha)}{n(1+\alpha)}\right)} = p\,\frac{\alpha^2}{1-\alpha^2}$$

El valor de la constante $K_p$ es:

$$K_p = 1{,}0 \cdot \frac{(0{,}80)^2}{1-(0{,}80)^2} = 1{,}8$$

b) El principio de Le Châtelier (1884) dice:

> "cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada".

Si se aumenta la presión a temperatura constante, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que disminuya la presión, es decir, hacia donde menos moles de gas haya, en este caso, hacia los reactivos. Por tanto, el grado de disociación del $PCl_5$ disminuye.

Sustituyendo en la expresión de $K_p$ se obtiene que el grado de disociación en el equilibrio es:

$$1{,}8 = 2{,}0 \cdot \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2} \quad \rightarrow \quad \alpha = 0{,}69 \quad \rightarrow \quad 69\ \%$$

**4.46. En el año 1962, H. Claassen, H. Selig y J. Malm, publicaron la obtención y caracterización del tetrafluoruro de xenón, confirmándose que es posible obtener compuestos de algunos gases nobles (los de mayor número atómico). A 200 °C la reacción de formación de este compuesto es un equilibrio químico que transcurre con un rendimiento del 60 %.**

$$Xe(g) + 2\,F_2(g) \rightleftharpoons XeF_4(g) \qquad (1)$$

**Partiendo de 0,40 mol de xenón y 0,80 mol de flúor en un recipiente cerrado de dos litros. Calcule:**
**a) El valor de $K_c$ para la reacción (1) a 200 °C.**
**b) Los moles adicionales de $F_2$ a añadir si se quiere elevar el rendimiento de la reacción al 80 %.**
**Una vez alcanzado el equilibrio con el rendimiento del 60 %, se congela bajando bruscamente la temperatura hasta 20 °C, con lo que se obtienen unos cristales incoloros de tetrafluoruro de xenón. Esta sustancia, en ambientes húmedos, reacciona según la ecuación:**

$$XeF_4(s) + 8\,H_2O(l) \rightarrow 2\,Xe(g) + 16\,HF(g) + O_2(g) + 2\,XeO_3(aq) \qquad (2)$$

**Sobre los cristales obtenidos se añade lentamente agua, con lo que se produce la reacción (2) hasta la completa desaparición del tetrafluoruro de xenón.**
**El $XeO_3$ así obtenido se seca a baja temperatura y en ausencia de sustancias orgánicas, ya que, en estas condiciones, se descompone violentamente en sus elementos. Si se sube la temperatura bruscamente hasta 30 °C y se provoca esta descomposición violenta en un recipiente hermético de 2,00 L, determine:**
**c) La cantidad de energía liberada en la descomposición.**
**d) Si el recipiente es capaz de soportar una presión de 4,0 atm sin perder su integridad, indique si es segura o no la reacción de descomposición descrita.**
**(Dato. $\Delta_f H°$ (298 K) $XeO_3 = 402$ kJ mol$^{-1}$).**

***(Asturias 2014)***

a) La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

| | Xe | $F_2$ | $XeF_4$ |
|---|---|---|---|
| $n_{inicial}$ | 0,40 | 0,80 | — |
| $n_{transformado}$ | $x$ | $2x$ | — |
| $n_{formado}$ | — | — | $x$ |
| $n_{equilibrio}$ | $0{,}40 - x$ | $0{,}80 - 2x$ | $x$ |

La expresión de la constante $K_c$ es:

$$K_c = \frac{[XeF_4]}{[Xe]\,[F_2]^2}$$

El rendimiento del proceso permite calcular el valor de $x$:

$$\frac{x \text{ mol } XeF_4 \text{ (formado)}}{0{,}40 \text{ mol } F_2 \text{ (inicial)}} \cdot 100 = 60\ \% \qquad \rightarrow \qquad x = 0{,}24 \text{ mol } XeF_4$$

El valor de la constante $K_c$ es:

$$K_c = \frac{\left(\frac{0{,}24}{2{,}00}\right)}{\left(\frac{0{,}40 - 0{,}24}{2{,}00}\right) \cdot \left(\frac{0{,}80 - 2 \cdot 0{,}24}{2{,}00}\right)^2} = 59$$

b) Si se eleva el rendimiento al 80 % la cantidad de $XeF_4$ formada es:

$$\frac{x \text{ mol } XeF_4 \text{ (formado)}}{0{,}4 \text{ mol } F_2 \text{ (inicial)}} \cdot 100 = 80\ \% \qquad \rightarrow \qquad x = 0{,}32 \text{ mol } XeF_4$$

Si para conseguirlo se debe añadir $n$ moles de $F_2$ al sistema, la tabla de moles del nuevo equilibrio es:

| | Xe | $F_2$ | $XeF_4$ |
|---|---|---|---|
| $n_{inicial}$ | 0,40 | $0{,}80 + n$ | — |
| $n_{transformado}$ | $x$ | $2x$ | — |
| $n_{formado}$ | — | — | $x$ |
| $n_{equilibrio}$ | $0{,}40 - x$ | $0{,}80 + n - 2x$ | $x$ |

Sustituyendo en la expresión de $K_c$ se obtiene que el número de moles de $F_2$ a añadir es:

$$59 = \frac{\left(\frac{0{,}32}{2{,}00}\right)}{\left(\frac{0{,}40 - 0{,}32}{2{,}00}\right) \cdot \left(\frac{0{,}80 - 2 \cdot 0{,}32 + n}{2{,}00}\right)^2} \qquad \rightarrow \qquad n = 0{,}36 \text{ mol } F_2$$

c) La ecuación termoquímica ajustada correspondiente a la descomposición del $XeO_3$ es:

$$XeO_3(s) \rightarrow Xe(g) + \frac{3}{2}O_2(g) \qquad \Delta H° = -402 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Relacionando $XeF_4$ con $XeO_3$ y con su entalpía se obtiene la energía liberada en la descomposición:

$$0{,}24 \text{ mol } XeF_4 \cdot \frac{2 \text{ mol } XeO_3}{4 \text{ mol } XeF_4} \cdot \frac{-402 \text{ kJ}}{1 \text{ mol } XeO_3} = -48 \text{ kJ}$$

d) Relacionando $XeO_3$ con la cantidad de gas desprendido en la reacción:

$$0{,}24 \text{ mol } XeF_4 \cdot \frac{2 \text{ mol } XeO_3}{4 \text{ mol } XeF_4} \cdot \frac{5 \text{ mol gas}}{2 \text{ mol } XeO_3} = 0{,}30 \text{ mol gas}$$

Considerando comportamiento ideal, la presión que ejerce la mezcla gaseosa es:

$$p_{total} = \frac{(0{,}30 \text{ mol}) \cdot (0{,}08206 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (30 + 273{,}15 \text{ K})}{2{,}00 \text{ L}} = 3{,}7 \text{ atm}$$

Como la presión que ejerce la mezcla gaseosa es inferior a la presión que puede soportar el recipiente (4,0 atm), se concluye que la reacción de descomposición es segura.

**4.47. Dada la reacción a 100 °C:**

$$COCl_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + Cl_2(g)$$

**cuando se alcanza el equilibrio a esa temperatura, $K_c = 3{,}27$ mol L$^{-1}$. Calcule:**

**a) Las concentraciones de las sustancias en el equilibrio si el grado de disociación es del 60,0 %.**

**b) La presión total que se alcanza en el equilibrio.**

**c) ¿Cuál será el grado de disociación, a la misma temperatura, y hacia dónde se desplaza el equilibrio si la presión total del equilibrio se duplica, respecto al apartado anterior?**

*(O.Q.L. Extremadura 2014)*

a) La tabla de concentraciones correspondiente al equilibrio en función del número de la concentración inicial y del grado de disociación es:

| | $COCl_2$ | CO | $Cl_2$ |
|---|---|---|---|
| $c_{inicial}$ | $c$ | — | — |
| $c_{transformado}$ | $c\alpha$ | — | — |
| $c_{formado}$ | — | $c\alpha$ | $c\alpha$ |
| $c_{equilibrio}$ | $c - c\alpha$ | $c\alpha$ | $c\alpha$ |
| $c_{total}$ | $(c - n\alpha) + c\alpha + c\alpha = c\,(1 + \alpha)$ | | |

La expresión de la constante $K_c$ es:

$$K_c = \frac{[CO]\,[Cl_2]}{[COCl_2]}$$

Sustituyendo los datos de la tabla, la expresión de la constante queda como:

$$K_c = \frac{(c\alpha)\,(c\alpha)}{c(1-\alpha)} = c\,\frac{\alpha^2}{1-\alpha}$$

Sustituyendo en la expresión de $K_c$ el valor de la concentración inicial que se obtiene es:

$$3{,}27 = c\,\frac{(0{,}600)^2}{1-0{,}600} \qquad \rightarrow \qquad c = 3{,}63 \text{ mol L}^{-1}$$

Las concentraciones de las especies en el equilibrio son:

$$[CO] = [Cl_2] = (3{,}63 \text{ mol L}^{-1}) \cdot 0{,}600 = 2{,}18 \text{ mol L}^{-1}$$

$$[COCl_2] = (3{,}63 \text{ mol L}^{-1}) \cdot (1 - 0{,}600) = 1{,}45 \text{ mol L}^{-1}$$

b) Considerando comportamiento ideal, la presión total de la mezcla viene dada por la siguiente ecuación:

$$p_{total} = c(1 + \alpha)RT$$

El valor de la presión total de la mezcla es:

$$p_{total} = (3{,}63 \text{ mol L}^{-1}) \cdot (1 + 0{,}600) \cdot (0{,}082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (100 + 273{,}15 \text{ K}) = 178 \text{ atm}$$

c) El principio de Le Châtelier (1884) dice:

> "cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada".

Si se duplica la presión a temperatura constante, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que esta disminuya, es decir, hacia donde se formen menos moles de gas, en este caso, hacia la formación de $COCl_2$.

Si a la misma temperatura, la presión es el doble de la anterior (2·178 atm), el grado de disociación, según lo que predice el principio de Le Châtelier, será menor, y la concentración inicial ahora es:

$$c = \frac{2 \cdot (178 \text{ atm})}{(0{,}08206 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (100 + 273{,}15 \text{ K})} = 11{,}6 \text{ mol L}^{-1}$$

Sustituyendo en la expresión de $K_c$ se obtiene que el nuevo grado de disociación es:

$$3{,}27 = 11{,}6 \cdot \frac{\alpha^2}{1-\alpha} \qquad \rightarrow \qquad \alpha = 0{,}408 \rightarrow 40{,}8\ \%$$

**4.48. Se introduce una muestra de 0,0200 mol de $PCl_5(s)$ en un reactor químico de 1,00 L de capacidad. Se cierra el reactor, se hace el vacío y se calienta hasta 200 °C. En esas condiciones, el pentacloruro de fósforo sublima y se disocia en un 46,0 % en $PCl_3(g)$ y $Cl_2(g)$.**
**a) Calcule los valores de $K_p$ y $K_c$.**
**b) Tras alcanzar el equilibrio, y a la misma temperatura, se añaden al reactor 0,0100 mol de $Cl_2$. Calcule las nuevas presiones parciales de todos los componentes en el equilibrio.**

***(Valencia 2015)***

a) El equilibrio correspondiente a la disociación del $PCl_5$ es:

$$PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$$

La tabla correspondiente al equilibrio en función del número de moles iniciales y del grado de disociación es:

| | $PCl_5$ | $PCl_3$ | $Cl_2$ |
|---|---|---|---|
| $n_{inicial}$ | $n$ | — | — |
| $n_{transformado}$ | $n\alpha$ | — | — |
| $n_{formado}$ | — | $n\alpha$ | $n\alpha$ |
| $n_{equilibrio}$ | $n - n\alpha$ | $n\alpha$ | $n\alpha$ |

La expresión de la constante $K_c$ es:

$$K_c = \frac{[PCl_3]\,[Cl_2]}{[PCl_5]}$$

Las concentraciones de las especies en el equilibrio son:

$$[PCl_3] = [Cl_2] = \frac{0{,}0200\ \text{mol} \cdot 0{,}460}{1{,}00\ \text{L}} = 9{,}20{\cdot}10^{-3}\ \text{mol L}^{-1}$$

$$[PCl_5] = \frac{0{,}0200\ \text{mol} \cdot (1 - 0{,}460)}{1{,}00\ \text{L}} = 1{,}08{\cdot}10^{-2}\ \text{mol L}^{-1}$$

El valor de la constante $K_c$ es:

$$K_c = \frac{(9{,}20{\cdot}10^{-3})^2}{1{,}08{\cdot}10^{-2}} = 7{,}84{\cdot}10^{-3}$$

La relación entre las constantes $K_c$ y $K_p$ viene dada por la expresión:

$$K_p = K_c\,(RT)^{\Delta\nu}$$

siendo, $\Delta\nu$ = Σ coef. esteq. productos gaseosos – Σ coef. esteq. reactivos gaseosos = 2 – 1 = 1

Se obtiene, $K_p = K_c\,(RT)$

El valor de la constante $K_p$ es:

$$K_p = (7{,}8{\cdot}10^{-3}) \cdot [0{,}08206 \cdot (200 + 273{,}15)] = 0{,}304$$

b) El principio de Le Châtelier (1884) dice:

> "cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada".

Si se añade 0,010 mol de $Cl_2$ al sistema en equilibrio, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, este se desplaza en el sentido en el que se consuma la sustancia añadida, en este caso, hacia la formación de $PCl_5$. La tabla de concentraciones correspondiente al nuevo equilibrio es:

| | $PCl_5$ | $PCl_3$ | $Cl_2$ |
|---|---|---|---|
| $c_{inicial}$ | $1{,}08\cdot10^{-2}$ | $9{,}20\cdot10^{-3}$ | $9{,}20\cdot10^{-3} + 0{,}0100$ |
| $c_{transformado}$ | — | $x$ | $x$ |
| $c_{formado}$ | $x$ | — | — |
| $c_{equilibrio}$ | $1{,}08\cdot10^{-2} + x$ | $9{,}20\cdot10^{-3} - x$ | $1{,}92\cdot10^{-2} - x$ |

Sustituyendo en la expresión de $K_c$ se obtiene que la concentración de sustancia transformada es:

$$7{,}84\cdot10^{-3} = \frac{(9{,}20\cdot10^{-3} - x)\cdot(1{,}92\cdot10^{-2} - x)}{(1{,}08\cdot10^{-2} + x)} \quad \rightarrow \quad x = 2{,}75\cdot10^{-3}\ \text{mol L}^{-1}$$

Considerando comportamiento ideal, las presiones parciales en el equilibrio son:

$$p_{PCl_5} = \frac{(1{,}08\cdot10^{-2} + 2{,}75\cdot10^{-3})\ \text{mol}\cdot(0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1})\cdot(200 + 273{,}15\ \text{K})}{1{,}0\ \text{L}} = 0{,}526\ \text{atm}$$

$$p_{PCl_3} = \frac{(9{,}20\cdot10^{-3} - 2{,}75\cdot10^{-3})\ \text{mol}\cdot(0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1})\cdot(200 + 273{,}15\ \text{K})}{1{,}0\ \text{L}} = 0{,}250\ \text{atm}$$

$$p_{Cl_2} = \frac{(1{,}92\cdot10^{-2} - 2{,}75\cdot10^{-3})\ \text{mol}\cdot(0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1})\cdot(200 + 273{,}15\ \text{K})}{1{,}0\ \text{L}} = 0{,}638\ \text{atm}$$

**4.49. Una mezcla gaseosa constituida por 7,78 mol de hidrógeno y 5,20 mol de yodo se calienta hasta 445 °C. Una vez alcanzado el equilibrio se observa que se han formado 9,34 mol de yoduro de hidrógeno.**
**a) Escriba la reacción correspondiente a este proceso señalando como se modificaría el equilibrio al cambiar la presión.**
**b) Calcule la composición del equilibrio, si a la temperatura dada, se parte de 8,00 mol de hidrógeno y 9,00 mol de yodo.**

***(Murcia 2015)***

a) La ecuación química correspondiente al equilibrio es:

$$H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2\ HI(g)$$

La expresión de la constante $K_p$ es:

$$K_p = \frac{(p_{HI})^2}{(p_{H_2})\,(p_{I_2})}$$

De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801):

$$p_i = p\ y_i$$

Sustituyendo en la expresión de $K_p$:

$$K_p = \frac{(p\ y_{HI})^2}{(p\ y_{H_2})\,(p\ y_{I_2})} = \frac{(y_{HI})^2}{(y_{H_2})\,(y_{I_2})} \quad \rightarrow \quad \text{la constante } K_p \text{ no depende de la presión}$$

Teniendo en cuenta que, para un gas a temperatura constante, presión y volumen son magnitudes inversamente proporcionales (ley de Boyle-Mariotte, 1662), la constante $K_p$ tampoco depende del volumen de la vasija de reacción.

b) La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

| | $H_2$ | $I_2$ | HI |
|---|---|---|---|
| $n_{inicial}$ | 7,78 | 5,20 | — |
| $n_{transformado}$ | $x$ | $x$ | — |
| $n_{formado}$ | — | — | $2x$ |
| $n_{equilibrio}$ | $7{,}78 - x$ | $5{,}20 - x$ | $2x$ |

La expresión de la constante $K_c$ es:

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]}$$

La cantidad de HI formado permite calcular el número de moles transformados:

$2x = 9{,}34$ mol formado → $x = 4{,}67$ mol transformado.

Teniendo en cuenta que el volumen no afecta al equilibrio, el valor de la constante $K_c$ es:

$$K_c = \frac{(9{,}34)^2}{(7{,}78 - 4{,}67) \cdot (5{,}20 - 4{,}67)} = 52{,}9$$

La tabla de moles correspondiente al nuevo equilibrio es:

| | $H_2$ | $I_2$ | HI |
|---|---|---|---|
| $n_{inicial}$ | 8,00 | 9,00 | — |
| $n_{transformado}$ | $x$ | $x$ | — |
| $n_{formado}$ | — | — | $2x$ |
| $n_{equilibrio}$ | 8,00 – $x$ | 9,00 – $x$ | $2x$ |

Sustituyendo en la expresión de $K_c$ se obtiene que el número de moles transformados es:

$$52{,}9 = \frac{(2x)^2}{(8{,}00 - x) \cdot (9{,}00 - x)} \quad \rightarrow \quad x = 6{,}61 \text{ mol}$$

La composición del nuevo equilibrio es:

$n_{H_2} = (8{,}00 - 6{,}61) = 1{,}39$ mol $H_2$

$n_{I_2} = (9{,}00 - 6{,}61) = 2{,}39$ mol $I_2$

$n_{HI} = (2 \cdot 6{,}61) = 13{,}2$ mol HI

**4.50. En un recipiente de paredes rígidas, que se mantiene a temperatura constante y en el que inicialmente se ha hecho el vacío, se introduce un gas A hasta conseguir una presión inicial de 1,12 atm. En esas condiciones A comienza a disociarse para originar los gases B y C de acuerdo con la ecuación:**

**$A(g) \rightleftharpoons 2\,B(g) + C(g)$**

**comprobándose que la presión acaba estabilizándose en un valor de 2,58 atm.**

**a) Justifique por qué la presión en el equilibrio es mayor que la inicial pero inferior al triple de esta.**

**b) Determine los valores del grado de disociación y de la constante de equilibrio $K_p$ del proceso.**

**c) Si una experiencia similar se hubiera llevado a cabo a la misma temperatura pero en un recipiente de menor volumen, justifique qué cambios se observarían, en caso de que se produzcan, en los valores de α y $K_p$.**

***(Castilla y León 2016)***

a) El aumento de la presión en el equilibrio es debido a que por cada molécula de A que se disocia se forman tres moléculas de B y C, y este valor no es el triple del valor inicial ya que el grado de disociación está comprendido entre 0 y 1.

b) La tabla de presiones correspondiente al equilibrio es:

| | A | B | C |
|---|---|---|---|
| $p_{inicial}$ | $p_0$ | — | — |
| $p_{transformado}$ | $p$ | — | — |
| $p_{formado}$ | — | $2p$ | $p$ |
| $p_{equilibrio}$ | $p_0 - p$ | $2p$ | $p$ |

De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801):

$$p_{total} = p_A + p_B + p_C$$

se puede calcular el valor de $p$:

$$2{,}58 \text{ atm} = [(1{,}12 - p) + 2p + p] \text{ atm} \qquad \rightarrow \qquad p = 0{,}730 \text{ atm}$$

Las presiones parciales en el equilibrio son:

$$p_A = (1{,}12 - 0{,}730) = 0{,}390 \text{ atm}$$

$$p_B = 2p = 2 \cdot 0{,}730 = 1{,}46 \text{ atm}$$

$$p_C = p = 0{,}730 \text{ atm}$$

La expresión de la constante $K_p$ es:

$$K_p = \frac{(p_B)^2 \, (p_C)}{(p_A)}$$

El valor de la constante $K_p$ es:

$$K_p = \frac{(1{,}46)^2 \cdot 0{,}730}{0{,}390} = 3{,}99$$

El valor del grado de disociación es:

$$\alpha = \frac{(p_A)_{\text{disociado}}}{(p_A)_{\text{inicial}}} = \frac{0{,}730}{1{,}12} = 0{,}652 \rightarrow 65{,}2\ \%$$

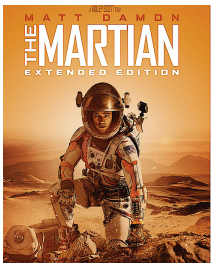
c) Si se disminuye el volumen a temperatura constante, de acuerdo con la ley del equilibrio químico, el valor de la constante $K_p$ no varía, ya que este solo depende de la temperatura.

El principio de Le Châtelier (1884) dice:

> "cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada".

Si se disminuye el volumen a temperatura constante, según la ley de Boyle-Mariotte (1662) aumenta la presión. De acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que esta disminuya, es decir, hacia donde haya menos moles de gas, en este caso, hacia la la formación de A, lo que hace que disminuya el grado de disociación.

**4.51. En la película El Marciano (The Martian, 2015), el astronauta Mark Watney se encuentra aislado en el hostil planeta rojo. Con suministros escasos debe recurrir a su ingenio para sobrevivir hasta que pueda ser rescatado. Decide cultivar patatas, pero al carecer del agua suficiente, debe generarla. Su método consiste en utilizar (cautelosamente por su carácter explosivo) la reacción entre el dihidrógeno y el dioxígeno según la ecuación:**




$$2\ H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2\ H_2O(g) \qquad (1)$$

**El dihidrógeno lo obtiene por descomposición catalizada con iridio a alta temperatura de la hidrazina, un combustible disponible en la nave de evacuación, según la siguiente ecuación química:**

$$N_2H_4(g) \rightleftharpoons N_2(g) + 2\ H_2(g) \qquad (2)$$

**a) En el depósito de la nave de evacuación, hay un contenedor que contiene 50 L de hidrazina líquida ($\rho = 1{,}02\ g\ mL^{-1}$)*.**
**Determine la cantidad (en moles) de $H_2(g)$ que se generará a partir de la hidrazina, considerando que solo el 30,0 % de la hidrazina se descompone.**
*** En las condiciones en las que se produce la descomposición, la hidrazina se encuentra en fase gaseosa.**
**b) ¿Cuántos litros de agua líquida ($\rho = 1{,}00\ g\ mL^{-1}$) se generarán en esas condiciones?**
**c) Calcule, a partir de los datos de energía de enlace de la tabla suministrada, la variación de entalpía estándar de las reacciones (1) y (2).**
**d) Calcule la cantidad de energía generada al descomponer la hidrazina disponible según el proceso:**

$$N_2H_4(g) + O_2(g) \rightarrow N_2(g) + 2\ H_2O(l) \qquad (3)$$

**sabiendo, además, que la energía de condensación del agua es:**

$$H_2O(g) \rightarrow H_2O(l) \qquad \Delta H = -44\ kJ\ mol^{-1} \qquad (4)$$

**e) A una cierta temperatura, la constante $K_p$ para el equilibrio de descomposición de la hidrazina es $2{,}50 \cdot 10^3$. Se introduce en un recipiente cerrado, en el que previamente se ha hecho el vacío, una cierta cantidad de hidrazina gaseosa. Tras alcanzar el equilibrio se comprueba que se ha descompuesto el 30,0 %. Calcule la presión parcial del hidrógeno dentro del recipiente.**

TABLA 8.4 • Entalpías de enlace promedio (kJ/mol)

| Enlaces sencillos | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| C—H | 413 | N—H | 391 | O—H | 463 | F—F | 155 |
| C—C | 348 | N—N | 163 | O—O | 146 | | |
| C—N | 293 | N—O | 201 | O—F | 190 | Cl—F | 253 |
| C—O | 358 | N—F | 272 | O—Cl | 203 | Cl—Cl | 242 |
| C—F | 485 | N—Cl | 200 | O—I | 234 | | |
| C—Cl | 328 | N—Br | 243 | | | Br—F | 237 |
| C—Br | 276 | | | S—H | 339 | Br—Cl | 218 |
| C—I | 240 | H—H | 436 | S—F | 327 | Br—Br | 193 |
| C—S | 259 | H—F | 567 | S—Cl | 253 | | |
| | | H—Cl | 431 | S—Br | 218 | I—Cl | 208 |
| Si—H | 323 | H—Br | 366 | S—S | 266 | I—Br | 175 |
| Si—Si | 226 | H—I | 299 | | | I—I | 151 |
| Si—C | 301 | | | | | | |
| Si—O | 368 | | | | | | |
| Si—Cl | 464 | | | | | | |
| **Enlaces múltiples** | | | | | | | |
| C=C | 614 | N=N | 418 | $O_2$ | 495 | | |
| C≡C | 839 | N≡N | 941 | | | | |
| C=N | 615 | N=O | 607 | S=O | 523 | | |
| C≡N | 891 | | | S=S | 418 | | |
| C=O | 799 | | | | | | |
| C≡O | 1072 | | | | | | |

***(Valencia 2016)***

a) El número de moles de $N_2H_4$ en el contenedor de la nave es:

$$50\ L\ N_2H_4 \cdot \frac{10^3\ mL\ N_2H_4}{1\ L\ N_2H_4} \cdot \frac{1{,}02\ g\ N_2H_4}{1\ mL\ N_2H_4} \cdot \frac{1\ mol\ N_2H_4}{32{,}0\ g\ N_2H_4} = 1{,}59 \cdot 10^3\ mol\ N_2H_4$$

Considerando un rendimiento del 30,0 % en el proceso de descomposición de la $N_2H_4$, el número de moles de $H_2$ que se obtiene es:

$$1{,}59 \cdot 10^3\ mol\ N_2H_4 \cdot \frac{30{,}0\ mol\ N_2H_4\ (descompuesto)}{100\ mol\ N_2H_4\ (total)} \cdot \frac{2\ mol\ H_2}{1\ mol\ N_2H_4} = 954\ mol\ H_2$$

b) Relacionando la cantidad de $H_2$ con la de $H_2O$ que se obtiene:

$$954\ mol\ H_2 \cdot \frac{1\ mol\ H_2O}{1\ mol\ H_2} \cdot \frac{18{,}0\ g\ H_2O}{1\ mol\ H_2O} \cdot \frac{1\ mL\ H_2O}{1{,}00\ g\ H_2O} \cdot \frac{1\ L\ H_2O}{10^3\ mL\ H_2O} = 17{,}2\ L\ H_2O$$

c) La entalpía de una reacción se puede calcular (de forma aproximada) a partir de las energías de enlaces de las sustancias que intervienen en la reacción:

$$\Delta H° = \Sigma\, \nu_r\, E_{enlace}\ (\text{rotos en reactivos}) - \Sigma\, \nu_p\, E_{enlace}\ (\text{formados en productos})$$

▪ Reacción 1. Se rompen 2 mol de enlaces H−H y 1 mol de enlaces O=O, y se forman 4 mol de enlaces O−H.

$$\Delta H° = (2\, E_{H-H} + E_{O=O}) - (4\, E_{O-H}) =$$

$$= \left(2\ \text{mol H–H} \cdot \frac{436\ \text{kJ}}{\text{mol H–H}}\right) + \left(1\ \text{mol O=O} \cdot \frac{495\ \text{kJ}}{\text{mol O=O}}\right) - \left(4\ \text{mol O–H} \cdot \frac{463\ \text{kJ}}{\text{mol O–H}}\right) = -485\ \text{kJ mol}^{-1}$$

▪ Reacción 2. Se rompen 1 mol de enlaces N−N y 4 mol de enlaces N−H, y se forman 1 mol de enlaces N≡N y 2 mol de enlaces H−H.

$$\Delta H° = (E_{N-N} + 4\, E_{N-H}) - (E_{N\equiv N} + 4\, E_{H-H}) =$$

$$= \left(1\ \text{mol N–N} \cdot \frac{163\ \text{kJ}}{\text{mol N–N}}\right) + \left(4\ \text{mol N–H} \cdot \frac{391\ \text{kJ}}{\text{mol N–H}}\right) -$$

$$- \left(1\ \text{mol N≡N} \cdot \frac{941\ \text{kJ}}{\text{mol N≡N}}\right) - \left(2\ \text{mol H–H} \cdot \frac{436\ \text{kJ}}{\text{mol H–H}}\right) = -86{,}0\ \text{kJ mol}^{-1}$$

d) Para obtener la variación de entalpía de la reacción (3) y de acuerdo con la ley de Hess (1840), se pueden escribir las siguientes ecuaciones termoquímicas:

$$N_2H_4(g) \rightarrow N_2(g) + 2\ H_2(g) \qquad \Delta H = 1\ \text{mol} \cdot (-86\ \text{kJ mol}^{-1})$$

$$2\ [H_2O(g) \rightarrow H_2O(l)] \qquad \Delta H = 2\ \text{mol} \cdot (-44\ \text{kJ mol}^{-1})$$

$$2\ H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2\ H_2O(g) \qquad \Delta H = 1\ \text{mol} \cdot (-485\ \text{kJ mol}^{-1})$$

Sumando las ecuaciones anteriores se obtiene:

$$N_2H_4(g) + O_2(g) \rightarrow N_2(g) + 2\ H_2O(l) \qquad \Delta H = -659\ \text{kJ mol}^{-1}$$

Relacionando la cantidad de hidrazina con la entalpía de reacción:

$$1{,}59{\cdot}10^3\ \text{mol}\ N_2H_4 \cdot \frac{30{,}0\ \text{mol}\ N_2H_4\ (\text{descompuesto})}{100\ \text{mol}\ N_2H_4\ (\text{total})} \cdot \frac{-659\ \text{kJ}}{1\ \text{mol}\ N_2H_4} = -3{,}14{\cdot}10^5\ \text{kJ}$$

e) La tabla de presiones correspondiente al equilibrio es:

| | $N_2H_4$ | $N_2$ | $H_2$ |
|---|---|---|---|
| $p_{inicial}$ | $p$ | — | — |
| $p_{transformado}$ | $x$ | — | — |
| $p_{formado}$ | — | $x$ | $2x$ |
| $p_{equilibrio}$ | $p - x$ | $x$ | $2x$ |

La expresión de la constante $K_p$ es:

$$K_p = \frac{(p_{N_2})\,(p_{H_2})^2}{(p_{N_2H_4})}$$

Teniendo en cuenta que la cantidad de hidracina que se transforma es:

$$x = 0{,}300\ p$$

Las presiones parciales de todas las especies en el equilibrio son:

$$p_{N_2} = 0{,}300\ p \qquad p_{H_2} = 0{,}600\ p \qquad p_{N_2H_4} = 0{,}700\ p$$

Sustituyendo en la expresión de la constante $K_p$ se obtiene:

$$2{,}50{\cdot}10^3 = \frac{(0{,}300\ p) \cdot (0{,}600\ p)^2}{0{,}700\ p} \qquad p = 127\ \text{atm}$$

El valor de $p_{H_2}$ en el equilibrio es:

$$p_{H_2} = 0{,}600 \cdot (127\ \text{atm}) = 76{,}2\ \text{atm}$$

**4.52. A 900 °C y 1,3 atm, el fosgeno (cloruro de carbonilo), $COCl_2$, contenido en un recipiente herméticamente cerrado está parcialmente disociado, coexistiendo en equilibrio con monóxido de carbono y cloro molecular. En esas condiciones la densidad del fosgeno es 0,725 g $cm^{-3}$. Determine:**
**a) El grado de disociación en las condiciones de presión y temperatura dadas.**
**b) Las concentraciones de cada una de las especies químicas presentes en la mezcla gaseosa.**
**c) El valor de la constante $K_p$, suponiendo comportamiento ideal de la mezcla gaseosa.**
**d) Si estando la mezcla en equilibrio se reduce el volumen del sistema hasta un tercio de su valor inicial (sin que resulte afectada la temperatura), ¿qué concentración le corresponderá a cada una de las especies en el nuevo equilibrio?**

*(Granada 2016)*

a) La ecuación química correspondiente a la reacción de disociación del fosgeno es:

$$COCl_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + Cl_2(g)$$

La tabla de moles correspondiente al equilibrio en función del número de moles iniciales y del grado de disociación es:

| | $COCl_2$ | CO | $Cl_2$ |
|---|---|---|---|
| $n_{inicial}$ | $n$ | — | — |
| $n_{transformado}$ | $n\alpha$ | — | — |
| $n_{formado}$ | — | $n\alpha$ | $n\alpha$ |
| $n_{equilibrio}$ | $n - n\alpha$ | $n\alpha$ | $n\alpha$ |
| $n_{total}$ | $(n - n\alpha) + n\alpha + n\alpha = n\,(1 + \alpha)$ | | |

Considerando comportamiento ideal, la ecuación de estado se puede escribir como:

$$pV = n(1+\alpha)RT \quad \rightarrow \quad pV = \frac{m}{M}(1+\alpha)RT \quad \rightarrow \quad pM = \rho(1+\alpha)RT$$

El valor del grado de disociación es:

$$\alpha = \frac{1{,}3\ \text{atm} \cdot (99{,}0\ \text{g mol}^{-1})}{(0{,}725\ \text{g L}^{-1}) \cdot (0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (900 + 273{,}15)\ \text{K}} - 1 = 0{,}85 \quad \rightarrow \quad \alpha = 85\ \%$$

b) Aplicando la ley de Dalton de las presiones parciales (1801) se calculan los valores de estas en el equilibrio:

$$p_{CO} = p_{Cl_2} = (p\ y_{Cl_2}) = p\frac{n\alpha}{n\,(1+\alpha)}$$

$$p_{COCl_2} = (p\ y_{COCl_2}) = p\frac{n\,(1-\alpha)}{n\,(1+\alpha)}$$

Sustituyendo se obtiene:

$$p_{CO} = p_{Cl_2} = 1{,}3\ \text{atm} \cdot \frac{0{,}85}{1 + 0{,}85} = 0{,}60\ \text{atm}$$

$$p_{COCl_2} = 1{,}3\ \text{atm} \cdot \frac{1 - 0{,}85}{1 + 0{,}85} = 0{,}10\ \text{atm}$$

Considerando comportamiento ideal, se obtienen las concentraciones de las especies en el equilibrio:

$$[CO] = [Cl_2] = \frac{p_{CO}}{RT} = \frac{0{,}60\ \text{atm}}{(0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (900 + 273{,}15)\ \text{K}} = 6{,}2{\cdot}10^{-3}\ \text{mol L}^{-1}$$

$$[COCl_2] = \frac{p_{COCl_2}}{RT} = \frac{0{,}10\ \text{atm}}{(0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (900 + 273{,}15)\ \text{K}} = 1{,}0{\cdot}10^{-3}\ \text{mol L}^{-1}$$

c) La expresión de la constante $K_p$ es:

$$K_p = \frac{(p_{CO})\,(p_{Cl_2})}{(p_{COCl_2})}$$

El valor de la constante $K_p$ es:

$$K_p = \frac{0{,}60 \cdot 0{,}60}{0{,}10} = 3{,}6$$

d) principio de Le Châtelier (1884) dice:

> "cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada".

Según la ley de Boyle-Mariotte (1662), si se reduce el volumen a la tercera parte a temperatura constante, la presión se triplica. De acuerdo con el principio de Le Châtelier el equilibrio se desplazará en el sentido en el que esta disminuya, es decir, hacia donde descienda el número de moléculas de gas presentes en el equilibrio, en este caso, hacia la formación de $COCl_2$.

La expresión de la constante $K_c$ es:

$$K_c = \frac{[CO]\,[Cl_2]}{[COCl_2]}$$

El valor de la constante $K_c$ es:

$$K_c = \frac{(6{,}2{\cdot}10^{-3}) \cdot (6{,}2{\cdot}10^{-3})}{1{,}0{\cdot}10^{-3}} = 3{,}8{\cdot}10^{-2}$$

Debido a la reducción del volumen a un tercio del anterior, los valores iniciales de concentración son el triple que los obtenidos en el apartado b):

| | $COCl_2$ | $CO$ | $Cl_2$ |
|---|---|---|---|
| $c_{inicial}$ | $3{,}0{\cdot}10^{-3}$ | $1{,}9{\cdot}10^{-2}$ | $1{,}9{\cdot}10^{-2}$ |
| $c_{transformado}$ | — | $x$ | $x$ |
| $c_{formado}$ | $x$ | — | — |
| $c_{equilibrio}$ | $3{,}0{\cdot}10^{-3} + x$ | $1{,}9{\cdot}10^{-2} - x$ | $1{,}9{\cdot}10^{-2} - x$ |

Sustituyendo en la expresión de $K_c$ se obtiene la concentración de especie que se transforma:

$$3{,}8{\cdot}10^{-2} = \frac{(1{,}9{\cdot}10^{-2} - x) \cdot (1{,}9{\cdot}10^{-2} - x)}{(3{,}0{\cdot}10^{-3} + x)} \quad \rightarrow \quad x = 3{,}4{\cdot}10^{-3}\ \text{mol L}^{-1}$$

Las concentraciones en el nuevo equilibrio son:

$$[CO] = [Cl_2] = (1{,}9{\cdot}10^{-2} - 3{,}4{\cdot}10^{-3}) = 1{,}6{\cdot}10^{-2}\ \text{mol L}^{-1}$$

$$[COCl_2] = (3{,}0{\cdot}10^{-3} + 3{,}4{\cdot}10^{-3}) = 6{,}4{\cdot}10^{-3}\ \text{mol L}^{-1}$$

(Los apartados de este problema forman parte del propuesto en la O.N.Q. Murcia 2000).

**4.53. Uno de los combustibles alternativos al uso de los combustibles fósiles de mayor relevancia es el dihidrógeno. Sin embargo, el coste de la producción o los problemas inherentes a su almacenamiento, son dos dificultades importantes para avanzar en la denominada economía del dihidrógeno. Un método tradicional para obtener dihidrógeno a escala industrial es la reacción de metano con vapor de agua sobrecalentada a 1.100 K para formar dihidrógeno y monóxido de carbono, una reacción química llamada reformado del vapor.**
**a) Escriba la ecuación química ajustada para el reformado de vapor del metano.**
**b) La $K_p$ de la reacción de reformado a 1.100 K es 28,6. Se hacen reaccionar en un reactor 1,0 kmol de metano y 1,0 kmol de agua a 1.100 K. La presión inicial del reactor es 1,60 atm. Calcule el porcentaje de conversión del metano cuando el sistema alcance el equilibrio químico.**
**c) Calcule la presión total que tendría el reactor en las condiciones anteriores.**

*(Valencia 2017)*

a) La ecuación química ajustada correspondiente al equilibrio de reformado del vapor de metano es:

$$CH_4(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO(g) + 3\,H_2(g)$$

b) La expresión de la constante $K_p$ es:

$$K_p = \frac{(p_{CO})\,(p_{H_2})^3}{(p_{CH_4})\,(p_{H_2O})}$$

Como las cantidades iniciales de $CH_4$ y $H_2O$ son iguales, suponiendo comportamiento ideal, sus presiones parciales también lo serán, así que de acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801):

$$\left.\begin{array}{l} p_{inicial} = p_{CH_4} + p_{H_2O} \\ p_{CH_4} = p_{H_2O} = p \end{array}\right\} \quad \rightarrow \quad p = \frac{p_{inicial}}{2} = \frac{1{,}60\ atm}{2} = 0{,}800\ atm$$

La tabla de presiones correspondiente al equilibrio es:

| | $CH_4$ | $H_2O$ | $CO$ | $H_2$ |
|---|---|---|---|---|
| $p_{inicial}$ | 0,800 | 0,800 | — | — |
| $p_{transformado}$ | $p$ | $p$ | — | — |
| $p_{formado}$ | — | — | $p$ | $3\,p$ |
| $p_{equilibrio}$ | $0{,}800 - p$ | $0{,}800 - p$ | $p$ | $3\,p$ |

Sustituyendo en la expresión de la constante $K_p$:

$$28{,}6 = \frac{p \cdot (3\,p)^3}{(0{,}800 - p)^2} \quad \rightarrow \quad 28{,}6 = \frac{27\,p^4}{(0{,}800 - p)^2}$$

Sacando raíz cuadrada, esta expresión se simplifica y se obtiene la presión correspondiente a la cantidad de $CH_4$ que se convierte en $H_2$:

$$1{,}03 = \frac{p^2}{0{,}800 - p} \quad \rightarrow \quad p = 0{,}528\ atm$$

La conversión de $CH_4$ expresada como porcentaje es:

$$\xi = \frac{0{,}528\ (convertido)}{0{,}800\ (inicial)} \cdot 100 = 66{,}0\ \%$$

c) De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales la presión total de la mezcla en equilibrio es:

$$p_{total} = p_{CH_4} + p_{H_2O} + p_{CO} + p_{H_2}$$

Sustituyendo los valores obtenidos en la tabla:

$$p_{total} = (0{,}800 - p) + (0{,}800 - p) + p + 3\,p = (1{,}60 + 2\,p)\ atm$$

El valor de la presión de la mezcla en equilibrio es:

$$p_{total} = (1{,}60 + 2 \cdot 0{,}528)\ atm = 2{,}66\ atm$$

**4.54. Se tratan 22,36 g de hierro puro con 2,00 L de una disolución acuosa de ácido clorhídrico, HCl, 0,300 M, produciéndose la reacción:**

$$Fe(s) + 2\ HCl(aq) \rightarrow FeCl_2(aq) + H_2(g)$$

**El hidrógeno producido se introduce en un recipiente de 2,00 L que contiene 0,200 mol de amoniaco, $NH_3(g)$, y 0,100 mol de nitrógeno, $N_2(g)$. Se calienta la mezcla gaseosa hasta 400 °C, estableciéndose el equilibrio:**

$$N_2(g) + 3\ H_2(g) \rightleftharpoons 2\ NH_3(g)$$

**con una $\Delta H° = -45{,}98$ kJ mol$^{-1}$, alcanzándose una presión total en el equilibrio de 20,0 atm. Calcule:**

**a) Las constantes $K_c$ y $K_p$ para el equilibrio citado a 400 °C.**

**b) La presión parcial de cada gas en el equilibrio.**

**c) Si las condiciones reales en el proceso industrial son de 500 °C, una presión de 300 atm, un catalizador de óxidos metálicos y extrayendo el amoniaco producido. Justifique la elección de estas condiciones experimentales.**

*(Asturias 2017)*

a) Al disponer de cantidades de los dos reactivos se debe determinar cuál de ellos es el reactivo limitante. La cantidad de cada reactivo es:

$$\left.\begin{array}{l} 22{,}36\ \text{g Fe} \cdot \dfrac{1\ \text{mol Fe}}{55{,}8\ \text{g Fe}} = 0{,}400\ \text{mol Fe} \\ 2{,}00\ \text{L HCl 0,300 M} \cdot \dfrac{0{,}300\ \text{mol HCl}}{1\ \text{L HCl 0,300 M}} = 0{,}600\ \text{mol HCl} \end{array}\right\} \rightarrow \quad \frac{0{,}600\ \text{mol HCl}}{0{,}400\ \text{mol Fe}} = 1{,}50$$

como la relación molar en la que se encuentran ambos reactivos es menor que 2, quiere decir que queda Fe sin reaccionar por lo que el HCl es el reactivo limitante que determina la cantidad de $H_2$ que se obtiene.

Relacionando Fe con $H_2$:

$$0{,}600\ \text{mol HCl} \cdot \frac{1\ \text{mol H}_2}{2\ \text{mol HCl}} = 0{,}300\ \text{mol H}_2$$

Como existen cantidades de todas las especies y se desconoce el valor de la constante de equilibrio es preciso determinar el sentido en el que se desplaza el equilibrio al añadir $H_2$ a la mezcla gaseosa. Esto se puede hacer a partir del valor de la presión inicial de la mezcla gaseosa.

Considerando comportamiento ideal, la presión ejercida por la mezcla gaseosa es:

$$p = \frac{(0{,}200 + 0{,}100 + 0{,}300)\ \text{mol} \cdot (0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (400 + 273{,}15)\ \text{K}}{2{,}00\ \text{L}} = 16{,}6\ \text{atm}$$

Como esta presión es menor que la del equilibrio (20,0 atm), quiere decir que el proceso de formación de $NH_3$ se ha desplazado hacia la izquierda. La tabla de moles correspondiente al mismo es:

| | $N_2$ | $H_2$ | $NH_3$ |
|---|---|---|---|
| $n_{\text{inicial}}$ | 0,100 | 0,300 | 0,200 |
| $n_{\text{transformado}}$ | — | — | $2x$ |
| $n_{\text{formado}}$ | $x$ | $3x$ | — |
| $n_{\text{equilibrio}}$ | $0{,}100 + x$ | $0{,}300 + 3x$ | $0{,}200 - 2x$ |
| $n_{\text{total}}$ | $(0{,}100 + x) + (0{,}300 + 3x) + (0{,}200 - 2x) = (0{,}600 + 2x)$ | | |

Considerando comportamiento ideal, a partir de la presión de la mezcla en equilibrio se obtiene la cantidad de sustancia que se ha transformado:

$$20{,}0\ \text{atm} = \frac{(0{,}600 + 2x)\ \text{mol} \cdot (0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (400 + 273{,}15)\ \text{K}}{2{,}00\ \text{L}}$$

Se obtiene, $x = 0{,}0624$ mol.

La expresión de la constante $K_c$ es:

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

El valor de la constante $K_c$ es:

$$K_c = \frac{\left(\frac{0{,}200 - 2 \cdot 0{,}0624}{2{,}00}\right)^2}{\left(\frac{0{,}100 + 0{,}0624}{2{,}00}\right) \cdot \left(\frac{0{,}300 + 3 \cdot 0{,}0624}{2{,}00}\right)^3} = 1{,}20$$

La relación entre las constantes $K_c$ y $K_p$ viene dada por la expresión:

$$K_p = K_c\,(RT)^{\Delta\nu}$$

siendo, $\Delta\nu$ = Σ coef. esteq. productos gaseosos – Σ coef. esteq. reactivos gaseosos = 2 – 4 = –2

Se obtiene, $K_p = K_c\,(RT)^{-2}$

El valor de la constante $K_p$ a 400 °C es:

$$K_p = 1{,}20 \cdot [0{,}08206 \cdot (400 + 273{,}15)]^{-2} = 3{,}94 \cdot 10^{-4}$$

b) Considerando comportamiento ideal, las presiones parciales en el equilibrio son:

$$p_{NH_3} = \frac{(0{,}200 - 2 \cdot 0{,}0624)\ \text{mol} \cdot (0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (400 + 273{,}15)\ \text{K}}{2{,}00\ \text{L}} = 2{,}08\ \text{atm}$$

$$p_{N_2} = \frac{(0{,}100 + 0{,}0624)\ \text{mol} \cdot (0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (400 + 273{,}15)\ \text{K}}{2{,}00\ \text{L}} = 4{,}48\ \text{atm}$$

$$p_{H_2} = \frac{(0{,}300 + 3 \cdot 0{,}0624)\ \text{mol} \cdot (0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (400 + 273{,}15)\ \text{K}}{2{,}00\ \text{L}} = 13{,}5\ \text{atm}$$

c) El principio de Le Châtelier (1884) dice:

> "cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada".

▪ Presión elevada (300 atm). Puesto que la reacción transcurre con disminución del número total de moles, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, a una presión alta, el equilibro se desplaza hacia donde haya menor número de moles ya que este desplazamiento traería consigo una disminución de la presión. El uso de una presión elevada favorece la formación de amoniaco.

▪ Temperatura elevada (500 °C). La reacción es exotérmica luego, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, una temperatura alta desplazaría el equilibrio hacia la izquierda, luego no sería coherente. El uso de esta temperatura es debido a aspectos cinéticos ya que a baja temperatura la reacción será tan lenta que no se producirá apenas amoniaco en un tiempo apreciable (a 25 °C la conversión es prácticamente cero).

▪ Uso de un catalizador. Favorecerá la cinética del proceso al producirse la reacción por otro mecanismo distinto con menor energía de activación.

▪ Extracción del amoniaco producido. Al disminuir la cantidad de amoniaco, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el equilibrio se desplazará hacia la derecha para reponer el amoniaco extraído.

**4.55. Para el proceso representado por la ecuación:**

$$I_2(g) \rightleftharpoons 2\ I(g)$$

**La constante de equilibrio $K_p$ toma el valor 0,118 a 1.273 K.**
**En un reactor en el que se ha establecido el equilibrio químico anterior a la temperatura citada se observa que la presión total de la mezcla de gases es 9,86 atm.**
**a) ¿Cuál es la presión parcial del yodo molecular?**
**b) Calcule la fracción molar del yodo atómico.**
**c) Determine la composición volumétrica de la mezcla de gases.**

*(Castilla y León 2017)*

a) De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801):

$$p_{\text{total}} = p_{I_2} + p_I$$

Sustituyendo se obtiene que:

$$9{,}86\ \text{atm} = p_{I_2} + p_I \qquad \rightarrow \qquad p_I = 9{,}86 - p_{I_2}$$

La expresión de la constante $K_p$ es:

$$K_p = \frac{(p_I)^2}{(p_{I_2})}$$

Sustituyendo en la expresión de la constante $K_p$ se obtiene que el valor de $p_{I_2}$ es:

$$0{,}118 = \frac{(9{,}86 - p_{I_2})^2}{p_{I_2}} \qquad \rightarrow \qquad p_{I_2} = 8{,}84\ \text{atm}$$

b) De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales se puede escribir que:

$$p_I = p\ y_I$$

El valor de la fracción molar del yodo atómico es:

$$y_I = \frac{(9{,}86 - 8{,}84)\ \text{atm}}{9{,}86\ \text{atm}} = 0{,}103$$

c) Para cualquier mezcla binaria gaseosa se cumple que:

$$y_{I_2} + y_I = 1$$

El valor de la fracción molar del yodo molecular es:

$$y_{I_2} = 1 - 0{,}103 = 0{,}897$$

A partir de las fracciones molares se obtiene que la composición volumétrica de la mezcla es 0,897 % $I_2$ y 10,3 % I.

**4.56. El $NH_3$, uno de los compuestos inorgánicos más ampliamente conocidos, se puede sintetizar mediante el proceso Haber-Bosch. Esta metodología, que fue patentada inicialmente por el químico alemán Fritz Haber, fue comercializada ya en 1910 por Carl Bosch, el cual consiguió ampliar el rango de patentes trabajando para la compañía BASF. El proceso Haber-Bosch puede representarse mediante la siguiente ecuación:**

$$N_2(g) + 3\ H_2(g) \rightleftharpoons 2\ NH_3(g)$$

**En un reactor cerrado y rígido a 723 K, se introduce $N_2$ hasta alcanzar una presión parcial de 2,00 atm. De igual manera se procede con el $H_2$ hasta llegar una presión parcial de 4,00 atm. A partir de ese momento se produce la reacción, pero de forma incompleta, por lo que al final existe en el reactor una mezcla de los tres gases con una presión total de 3,49 atm.**

**a) Determine la composición (fracción molar) de la mezcla final.**

**b) Determine la $K_p$ y la $K_c$ del proceso.**

**c) Si una vez alcanzado el equilibrio se introduce en el reactor cierta cantidad de He (g), ¿afectará la presencia de este gas inerte la condición de equilibrio del sistema? Razone su respuesta.**

***(Murcia 2018)***

a) La tabla de presiones en el equilibrio es:

| | $N_2$ | $H_2$ | $NH_3$ |
|---|---|---|---|
| $p_{inicial}$ | 2,00 | 2,00 | — |
| $p_{transformado}$ | $p$ | $3p$ | — |
| $p_{formado}$ | — | — | $2p$ |
| $p_{equilibrio}$ | $2{,}00 - p$ | $2{,}00 - 3p$ | $2p$ |
| $p_{total}$ | $(2{,}00 - p) + (2{,}00 - 3p) + 2p = (4{,}00 - 2p)$ | | |

A partir de la presión de la mezcla en equilibrio se obtiene la cantidad de sustancia transformada:

$$(4{,}00 - 2p)\ \text{atm} = 3{,}49\ \text{atm} \quad \rightarrow \quad p = 0{,}255\ \text{atm}$$

De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801):

$$p_i = p\ y_i$$

la composición de la mezcla en equilibrio expresada como fracción molar es:

$$y_{N_2} = \frac{p_{N_2}}{p_{total}} = \frac{(2{,}00 - 0{,}255)\ \text{atm}}{3{,}49\ \text{atm}} = 0{,}500$$

$$y_{H_2} = \frac{p_{H_2}}{p_{total}} = \frac{(2{,}00 - 3{\cdot}0{,}255)\ \text{atm}}{3{,}49\ \text{atm}} = 0{,}354$$

$$y_{NH_3} = \frac{p_{NH_3}}{p_{total}} = \frac{2 \cdot (0{,}255\ \text{atm})}{3{,}49\ \text{atm}} = 0{,}146$$

b) La expresión de la constante $K_p$ es:

$$K_p = \frac{(p_{NH_3})^2}{(p_{N_2})\ (p_{H_2})^3}$$

El valor de la constante $K_p$ es:

$$K_p = \frac{(2{\cdot}0{,}255)^2}{(2{,}00 - 0{,}255) \cdot (2{,}00 - 3{\cdot}0{,}255)^3} = 6{,}62{\cdot}10^{-2}$$

La relación entre las constantes $K_c$ y $K_p$ viene dada por la expresión:

$$K_p = K_c\ (RT)^{\Delta\nu}$$

siendo, $\Delta\nu$ = Σ coef. esteq. productos gaseosos − Σ coef. esteq. reactivos gaseosos = 2 − 4 = −2

Se obtiene, $K_c = K_p\ (RT)^{-(-2)}$

El valor de la constante $K_c$ a 723 K es:

$$K_c = (6{,}62{\cdot}10^{-2}) \cdot (0{,}08206 \cdot 723)^2 = 233$$

c) El principio de Le Châtelier (1884) dice:

> "cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada".

Suponiendo que el He (gas inerte) se añade al equilibrio a volumen constante, el cambio producido es un aumento de la presión total del sistema por la adición del nuevo componente, pero manteniéndose constantes las presiones parciales de las sustancias implicadas en el equilibrio, por lo que el valor de la constante $K_p$ no cambia y el equilibrio no se altera.

**4.57. En un recipiente cerrado se introducen 0,100 mol de la sustancia A y 0,0500 mol de la sustancia B. Cuando la temperatura alcanza 350 K y la presión 2,00 atm, se produce el siguiente equilibrio:**

**$2\ A(g) \rightleftharpoons B(g) + 2\ C(g)$ $\quad\quad \Delta H < 0$**

**Si en el equilibrio la fracción molar de la sustancia C es 0,300. Determine:**

**a) $K_p$ y $K_c$.**

**b) El grado de disociación en %.**

**c) ¿Cómo evoluciona el equilibrio al disminuir la temperatura? ¿Y el grado de disociación?**

***(Extremadura 2018)***

a) La tabla de moles en el equilibrio es:

| | A | B | C |
|---|---|---|---|
| $n_{inicial}$ | 0,100 | 0,0500 | — |
| $n_{transformado}$ | $2x$ | — | — |
| $n_{formado}$ | — | $x$ | $2x$ |
| $n_{equilibrio}$ | $0{,}100 - x$ | $0{,}0500 + x$ | $2x$ |
| $n_{total}$ | $(0{,}100 - 2x) + (0{,}0500 + x) + 2x = (0{,}150 + x)$ | | |

La fracción molar de C en el equilibrio permite calcular el número de moles de A transformados:

$$y_C = \frac{2x}{0{,}150 + x}$$

Sustituyendo se obtiene:

$$0{,}300 = \frac{2x}{0{,}150 + x} \quad \rightarrow \quad x = 0{,}0265 \text{ mol}$$

Aplicando la ley de Dalton de las presiones parciales (1801), se obtiene los valores:

$$p_C = p\ y_C = 2{,}00 \text{ atm} \cdot 0{,}300 = 0{,}600 \text{ atm}$$

$$p_B = p \cdot \frac{0{,}0500 + x}{0{,}150 + x} = 2{,}00 \text{ atm} \cdot \frac{(0{,}0500 + 0{,}0265)}{(0{,}150 + 0{,}0265)} = 0{,}867 \text{ atm}$$

$$p_A = p \cdot \frac{0{,}100 - 2x}{0{,}150 + x} = 2{,}00 \text{ atm} \cdot \frac{0{,}100 - (2 \cdot 0{,}0265)}{(0{,}150 + 0{,}0265)} = 0{,}533 \text{ atm}$$

La expresión de la constante $K_p$ es:

$$K_p = \frac{(p_B)\ (p_C)^2}{(p_A)^2}$$

El valor de la constante $K_p$ es:

$$K_p = \frac{0{,}867 \cdot (0{,}600)^2}{(0{,}533)^2} = 1{,}10$$

La relación entre las constantes $K_c$ y $K_p$ viene dada por la expresión:

$$K_p = K_c\,(RT)^{\Delta\nu}$$

siendo, $\Delta\nu$ = Σ coef. esteq. productos gaseosos – Σ coef. esteq. reactivos gaseosos = (2 + 1) – 2 = 1

Se obtiene, $K_c = K_p\,(RT)^{-1}$

El valor de la constante $K_c$ es:

$$K_c = 1{,}10 \cdot (0{,}08206 \cdot 350)^{-1} = 0{,}0384$$

b) La cantidad de A en el equilibrio permite calcular el grado de disociación:

$$\alpha = \frac{n_{\text{transformado}}}{n_{\text{inicial}}} = \frac{2x}{0{,}100} = \frac{2 \cdot 0{,}0265}{0{,}100} = 0{,}530 \;\rightarrow 53{,}0\ \%$$

c) El principio de Le Châtelier (1884) dice:

> "cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada".

Si disminuye la temperatura, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se desprenda calor y aumente esta. Como se trata de un proceso exotérmico y estos están favorecidos por un descenso de la temperatura, se desplaza hacia la derecha, lo que provoca que aumente el grado de disociación de A.

**4.58. Una de las primeras sustancias químicas que se utilizó como combustible para cohetes espaciales fue el $N_2O_4$. Para estudiar el comportamiento de esta especie, se introduce en un reactor una determinada cantidad de $N_2O_4(g)$ que se disocia según la ecuación:**

$$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2\,NO_2(g)$$

**Una vez alcanzado el equilibrio, las presiones parciales de $NO_2$ y $N_2O_4$ son 1,60 atm y 0,580 atm, respectivamente.**

**a) Calcule la fracción molar de cada componente y el valor de la constante de equilibrio $K_p$.**

**En un determinado momento, se duplica el volumen del reactor, manteniendo constante la temperatura.**

**b) Calcule las presiones parciales de los gases cuando el equilibrio se vuelve a restablecer.**

**c) Calcule las nuevas fracciones molares de cada componente.**

***(Valencia 2018)***

a) De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801):

$$p_{\text{total}} = p_{N_2O_4} + p_{NO_2}$$

Sustituyendo se obtiene que:

$$p = p_{\text{total}} = (0{,}580 + 1{,}60) = 2{,}18\ \text{atm}$$

De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales se puede escribir que:

$$p_{NO_2} = p\ y_{NO_2}$$

El valor de la fracción molar del $NO_2$ es:

$$y_{NO_2} = \frac{1{,}60\ \text{atm}}{2{,}18\ \text{atm}} = 0{,}734$$

Como para cualquier mezcla binaria gaseosa se cumple que:

$$y_{NO_2} + y_{N_2O_4} = 1$$

El valor de la fracción molar del $N_2O_4$ es:

$$y_{N_2O_4} = 1 - 0{,}734 = 0{,}266$$

La expresión de la constante $K_p$ es:

$$K_p = \frac{(p_{NO_2})^2}{(p_{N_2O_4})}$$

El valor de la constante $K_p$ es:

$$K_p = \frac{(1{,}60)^2}{0{,}580} = 4{,}41$$

b) El principio de Le Châtelier (1884) dice:

> "cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada".

Si se duplica el volumen a temperatura constante, según la ley de Boyle-Mariotte (1662) la presión se reduce a la mitad. Al disminuir la presión, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que esta aumente, es decir, hacia donde se formen más moles de gas, en este caso, hacia la derecha.

Si las presiones anteriores se han reducido a la mitad, la tabla de presiones correspondiente al equilibrio es:

| | $N_2O_4$ | $NO_2$ |
|---|---|---|
| $p_{inicial}$ | 0,290 | 0,800 |
| $p_{transformado}$ | $p$ | — |
| $p_{formado}$ | — | $2p$ |
| $p_{equilibrio}$ | $0{,}290 - p$ | $0{,}800 + 2p$ |

Sustituyendo en la expresión de la constante $K_p$ se obtiene la presión de sustancia transformada:

$$4{,}41 = \frac{(0{,}800 + 2p)^2}{(0290 - p)} \qquad \text{se obtiene} \qquad p = 8{,}06{\cdot}10^{-2}\ \text{atm}$$

Los valores de las presiones parciales en el equilibrio son:

$$p_{NO_2} = (0{,}800 + 2 \cdot 8{,}06{\cdot}10^{-2})\ \text{atm} = 0{,}961\ \text{atm}$$

$$p_{N_2O_4} = (0{,}290 - 8{,}06{\cdot}10^{-2})\ \text{atm} = 0{,}209\ \text{atm}$$

c) Los valores de las nuevas fracciones molares son:

$$y_{NO_2} = \frac{0{,}961\ \text{atm}}{(0{,}961 + 0{,}209)\ \text{atm}} = 0{,}821 \qquad y_{N_2O_4} = 1 - 0{,}821 = 0{,}179$$

**4.59. En un reactor de 20 L, una mezcla gaseosa constituida inicialmente por 7,00 mol de hidrógeno y 5,00 mol de yodo, se calienta a 350 °C. Sabiendo que en el equilibrio:**

$$H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2\ HI(g)$$

**existen 8,60 mol de HI(g) y que la entalpía de la reacción es, $\Delta H = -10{,}83$ kJ:**

**a) Indique cómo se modifica el equilibrio al aumentar la temperatura.**

**b) Calcule la constante de equilibrio $K_c$.**

**c) Calcule la presión parcial del hidrógeno en el equilibrio.**

***(Castilla-La Mancha 2019)***

a) El principio de Le Châtelier (1884) dice:

> "cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada".

Si aumenta la temperatura, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se consuma calor y baje esta. Como se trata de un proceso exotérmico, el sistema se desplaza hacia la formación de yodo e hidrógeno.

b) La tabla de moles correspondiente al equilibrio:

| | $H_2$ | $I_2$ | HI |
|---|---|---|---|
| $n_{inicial}$ | 7,00 | 5,00 | — |
| $n_{transformado}$ | $x$ | $x$ | — |
| $n_{formado}$ | — | — | $2x$ |
| $n_{equilibrio}$ | $7{,}00 - x$ | $5{,}00 - x$ | $2x$ |

A partir del número de moles de HI en el equilibrio se obtiene el valor de $x$:

$$2x = 8{,}60\ \text{mol} \quad \rightarrow \quad x = 4{,}30\ \text{mol}$$

Las concentraciones en el equilibrio son:

$$[H_2] = \frac{(7{,}00 - 4{,}30)\ \text{mol}}{20{,}0\ \text{L}} = 0{,}135\ \text{mol L}^{-1}$$

$$[I_2] = \frac{(5{,}00 - 4{,}30)\ \text{mol}}{20{,}0\ \text{L}} = 0{,}0350\ \text{mol L}^{-1}$$

$$[HI] = \frac{8{,}60\ \text{mol}}{20{,}0\ \text{L}} = 0{,}430\ \text{mol L}^{-1}$$

La expresión de la constante $K_c$ es:

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2]\,[I_2]}$$

El valor de la constante $K_c$ es:

$$K_c = \frac{(0{,}430)^2}{0{,}135 \cdot 0{,}0350} = 39{,}1$$

La relación entre las constantes $K_c$ y $K_p$ viene dada por la expresión:

$$K_p = K_c\,(RT)^{\Delta\nu}$$

siendo, $\Delta\nu$ = Σ coef. esteq. productos gaseosos – Σ coef. esteq. reactivos gaseosos = 2 – (1 +1) = 0

Se obtiene, $K_p = K_c$

El valor de la constante $K_p$ es:

$$K_p = K_c = 64{,}8$$

c) Considerando comportamiento ideal, la presión parcial del hidrógeno en el equilibrio son:

$$p_{H_2} = \frac{(5{,}00 - 4{,}30)\ \text{mol} \cdot (0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (350 + 273{,}15)\ \text{K}}{20{,}0\ \text{L}} = 1{,}79\ \text{atm}$$

**4.60. En un recipiente cerrado se introduce la sustancia A y cuando la presión es de 2,20 atm y la temperatura 300 °C, se alcanza el equilibrio:**

**A(g) ⇌ B(g) + C(g)**

**siendo la fracción molar de C(g) 0,400. Calcule:**

**a) Las presiones parciales de A, B y C en el equilibrio.**

**b) $K_c$ a la misma temperatura.**

**c) Si la mezcla se expansiona, a la misma temperatura, hasta 0,250 atm, ¿cuál será grado de disociación de A?**

***(Extremadura 2019)***

a) De acuerdo con la estequiometría de la reacción se cumple que:

$$y_C = y_B = 0{,}400$$

$$y_A = 1 - (y_B + y_C) = 0{,}200$$

Aplicando la ley de Dalton de las presiones parciales (1801), se obtienen los valores:

$$p_B = p_C = p\ y_C = (2{,}20\ \text{atm}) \cdot 0{,}400 = 0{,}880\ \text{atm}$$

$$p_A = (2{,}20\ \text{atm}) \cdot 0{,}200 = 0{,}440\ \text{atm}$$

b) La expresión de la constante $K_p$ es:

$$K_p = \frac{(p_B)\ (p_C)}{(p_A)}$$

El valor de la constante $K_p$ es:

$$K_p = \frac{0{,}880 \cdot 0{,}880}{0{,}440} = 1{,}76$$

La relación entre las constantes $K_c$ y $K_p$ viene dada por la expresión:

$$K_p = K_c\ (RT)^{\Delta\nu}$$

siendo, $\Delta\nu$ = Σ coef. esteq. productos gaseosos – Σ coef. esteq. reactivos gaseosos = (1 + 1) – 1 = 1

Se obtiene, $K_c = K_p\ (RT)^{-1}$

El valor de la constante $K_c$ es:

$$K_c = 1{,}76 \cdot [0{,}08206 \cdot (300 + 273{,}15)]^{-1} = 0{,}0375$$

c) La tabla de moles correspondiente al equilibrio en función del número de moles iniciales y del grado de disociación es:

| | A | B | C |
|---|---|---|---|
| $n_{\text{inicial}}$ | $n$ | — | — |
| $n_{\text{transformado}}$ | $n\alpha$ | — | — |
| $n_{\text{formado}}$ | — | $n\alpha$ | $n\alpha$ |
| $n_{\text{equilibrio}}$ | $n - n\alpha$ | $n\alpha$ | $n\alpha$ |
| $n_{\text{total}}$ | $(n - n\alpha) + n\alpha + n\alpha = n\ (1 + \alpha)$ | | |

De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801), la expresión de $K_p$ queda como:

$$K_p = \frac{(p\ y_B)\ (p\ y_C)}{(p\ y_A)} = p\ \frac{\left(\frac{n\alpha}{n(1+\alpha)}\right)\left(\frac{n\alpha}{n(1+\alpha)}\right)}{\left(\frac{n(1-\alpha)}{n(1+\alpha)}\right)} = p\ \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2}$$

Sustituyendo en la expresión de la constante se obtiene que el valor del grado de disociación es:

$$1{,}76 = 0{,}250 \cdot \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2} \quad \rightarrow \quad \alpha = 0{,}936 \quad \rightarrow \quad 93{,}6\ \%$$

**4.61. Sea el equilibrio:**

$$CH_3COOH(l) + CH_3CH_2OH(l) \rightleftharpoons CH_3COOCH_2CH_3(l) + H_2O(l)$$

**a) Cuando se mezclan 3,00 mol de ácido acético con 3,00 mol de etanol a 25 °C y se establece el equilibrio se encuentra que las cantidades de etanol y de acetato de etilo son 1,00 mol y 2,00 mol, respectivamente. Calcule $K_c$.**

**b) Calcule la cantidad de agua que se debe añadir a 132 g de éster para que se descompongan 70,4 g del mismo.**

**c) Calcule la cantidad de ácido acético que se debe añadir a 40,0 g de etanol para obtener 40,0 g de acetato de etilo.**

***(Castilla y León 2019)***

a) Teniendo en cuenta que el volumen del recipiente es el mismo para todos y que, por ese motivo, no influye en el equilibrio, la tabla de moles correspondiente al mismo es:

| | $CH_3COOH$ | $CH_3CH_2OH$ | $CH_3COOCH_2CH_3$ | $H_2O$ |
|---|---|---|---|---|
| $n_{inicial}$ | 3,00 | 3,00 | — | — |
| $n_{transformado}$ | $x$ | $x$ | — | — |
| $n_{formado}$ | — | — | $x$ | $x$ |
| $n_{equilibrio}$ | $3{,}00 - x$ | $3{,}00 - x$ | $x$ | $x$ |

Conociendo la cantidad de $CH_3COOCH_2CH_3$ formada se puede determinar el valor la constante de equilibrio:

$$x = 2{,}00\ \text{mmol}\ CH_3COOCH_2CH_3$$

La expresión de la constante $K_c$ es:

$$K_c = \frac{[CH_3COOCH_2CH_3]\,[H_2O]}{[CH_3COOH]\,[CH_3CH_2OH]}$$

El valor de la constante $K_c$ es:

$$K_c = \frac{2{,}00^2}{(3{,}0 - 2{,}00) \cdot (3{,}00 - 2{,}00)} = 4{,}00$$

b) Las cantidades de éster inicial y transformado son, respectivamente:

$$132\ \text{g}\ CH_3COOCH_2CH_3 \cdot \frac{1\ \text{mol}\ CH_3COOCH_2CH_3}{85{,}0\ \text{g}\ CH_3COOCH_2CH_3} = 1{,}55\ \text{mol}\ CH_3COOCH_2CH_3$$

$$70{,}4\ \text{g}\ CH_3COOCH_2CH_3 \cdot \frac{1\ \text{mol}\ CH_3COOCH_2CH_3}{85{,}0\ \text{g}\ CH_3COOCH_2CH_3} = 0{,}828\ \text{mol}\ CH_3COOCH_2CH_3$$

La tabla de moles correspondiente a la nueva situación de equilibrio es:

| | $CH_3COOH$ | $CH_3CH_2OH$ | $CH_3COOCH_2CH_3$ | $H_2O$ |
|---|---|---|---|---|
| $n_{inicial}$ | — | — | 1,55 | $n$ |
| $n_{transformado}$ | — | — | $x$ | $x$ |
| $n_{formado}$ | $x$ | $x$ | — | — |
| $n_{equilibrio}$ | $x$ | $x$ | $1{,}55 - x$ | $n - x$ |

Conociendo la cantidad de $CH_3COOCH_2CH_3$ transformado se puede determinar la cantidad de agua necesaria para que se alcance el equilibrio:

$$x = 0{,}828\ \text{mol}\ CH_3COOCH_2CH_3$$

Sustituyendo en la expresión de la constante $K_c$:

$$4{,}00 = \frac{(1{,}55 - 0{,}828) \cdot (n - 0{,}828)}{0{,}828^2} \qquad \rightarrow \qquad n = 4{,}63 \text{ mol } H_2O$$

La masa correspondiente es:

$$4{,}63 \text{ mol } H_2O \cdot \frac{18{,}0 \text{ g } H_2O}{1 \text{ mol } H_2O} = 83{,}3 \text{ g } H_2O$$

c) Las cantidades de etanol inicial y de acetato de etilo formado son, respectivamente:

$$40{,}0 \text{ g } CH_3CH_2OH \cdot \frac{1 \text{ mol } CH_3CH_2OH}{46{,}0 \text{ g } CH_3CH_2OH} = 0{,}870 \text{ mol } CH_3CH_2OH$$

$$40{,}0 \text{ g } CH_3COOCH_2CH_3 \cdot \frac{1 \text{ mol } CH_3COOCH_2CH_3}{85{,}0 \text{ g } CH_3COOCH_2CH_3} = 0{,}471 \text{ mol } CH_3COOCH_2CH_3$$

La tabla de moles correspondiente a la nueva situación de equilibrio es:

| | $CH_3COOH$ | $CH_3CH_2OH$ | $CH_3COOCH_2CH_3$ | $H_2O$ |
|---|---|---|---|---|
| $n_{inicial}$ | $n$ | 0,870 | — | — |
| $n_{transformado}$ | $x$ | $x$ | — | — |
| $n_{formado}$ | — | — | $x$ | $x$ |
| $n_{equilibrio}$ | $n - x$ | $0{,}870 - x$ | $x$ | $x$ |

Conociendo la cantidad de $CH_3COOCH_2CH_3$ formado se puede determinar la cantidad de ácido acético necesario para que se alcance el equilibrio:

$$x = 0{,}471 \text{ mol } CH_3COOCH_2CH_3$$

Sustituyendo en la expresión de la constante $K_c$:

$$4{,}00 = \frac{0{,}471^2}{(n - 0{,}471) \cdot (0{,}870 - 0{,}471)} \qquad n = 0{,}610 \text{ mol } CH_3COOH$$

La masa correspondiente es:

$$0{,}610 \text{ mol } CH_3COOH \cdot \frac{60{,}0 \text{ g } CH_3COOH}{1 \text{ mol } CH_3COOH} = 36{,}6 \text{ g } CH_3COOH$$

**4.62. Se introduce 1,00 mol de $PCl_5$ en una cámara vacía y se establece el siguiente equilibrio a 250 °C y 2,00 atm:**

**$PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$**

**Teniendo en cuenta que el gas en equilibrio contiene 40,7 % en volumen de $Cl_2$:**

**a) Calcule las presiones parciales de $PCl_5$ y $PCl_3$ en el equilibrio y el valor de $K_p$.**

**b) Si la mezcla gaseosa se expansiona hasta 0,200 atm manteniéndose constante la temperatura, calcule el porcentaje de $PCl_5$ que se disociará en el equilibrio.**

*(Málaga 2019) (Murcia 2022)*

a) De acuerdo con la ley de Avogadro (1811), la composición en volumen de una mezcla gaseosa coincide con su composición molar. Por tanto, si la mezcla contiene un 40,7 % en volumen de $Cl_2$ se puede escribir que la fracción molar de cada componente es:

$$y_{PCl_3} = y_{Cl_2} = 0{,}407$$

$$y_{PCl_5} = 1 - (y_{PCl_3} + y_{Cl_2}) = 0{,}186$$

donde $y$ representa la fracción molar de cada componente.

Aplicando la ley de Dalton de las presiones parciales (1801):

$$p_i = p\, y_i$$

Las presiones parciales en el equilibrio son:

$$p_{PCl_3} = p_{Cl_2} = (2{,}00\ \text{atm}) \cdot 0{,}407 = 0{,}814\ \text{atm}$$

$$p_{PCl_5} = (2{,}00\ \text{atm}) \cdot 0{,}186 = 0{,}372\ \text{atm}$$

La expresión de la constante $K_p$ es:

$$K_p = \frac{(p_{PCl_3})\,(p_{Cl_2})}{(p_{PCl_5})}$$

El valor de la constante $K_p$ es:

$$K_p = \frac{0{,}814 \cdot 0{,}814}{0{,}372} = 1{,}78$$

b) La tabla de moles en función del número de moles iniciales y del grado de disociación es:

| | $PCl_5$ | $PCl_3$ | $Cl_2$ |
|---|---|---|---|
| $n_{inicial}$ | $n$ | — | — |
| $n_{transformado}$ | $n\alpha$ | — | — |
| $n_{formado}$ | — | $n\alpha$ | $n\alpha$ |
| $n_{equilibrio}$ | $n - n\alpha$ | $n\alpha$ | $n\alpha$ |
| $n_{total}$ | $(n - n\alpha) + n\alpha + n\alpha = n\,(1 + \alpha)$ | | |

Aplicando la ley de Dalton de las presiones parciales, la expresión de $K_p$ queda como:

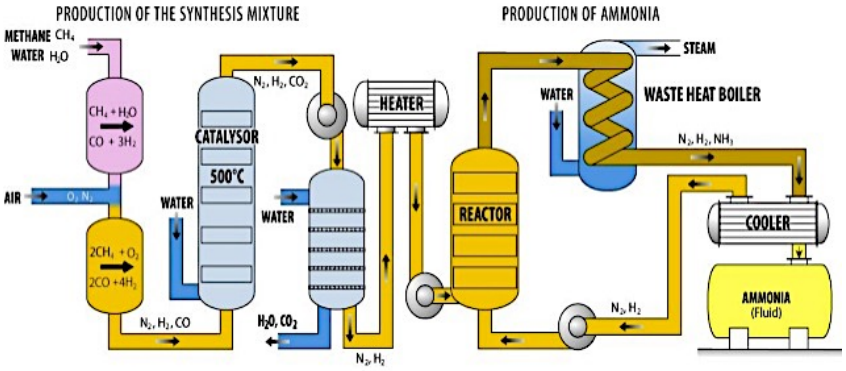
$$K_p = \frac{(p\,y_{PCl_3})\,(p\,y_{Cl_2})}{(p\,y_{PCl_5})} = p\,\frac{\left(\frac{n\alpha}{n(1+\alpha)}\right)\left(\frac{n\alpha}{n(1+\alpha)}\right)}{\left(\frac{n(1-\alpha)}{n(1+\alpha)}\right)} = p\,\frac{\alpha^2}{1-\alpha^2}$$

Sustituyendo estos valores en la expresión de $K_p$ en el caso de una expansión isotérmica hasta un valor de $p = 0{,}200$ atm se obtiene que el valor del grado de disociación es:

$$1{,}78 = 0{,}200 \cdot \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2} \qquad \rightarrow \qquad \alpha = 0{,}948 \rightarrow 94{,}8\ \%$$

(Problema similar al propuesto en Murcia 2003).

**4.63. En 2018 se cumplió el centenario de la concesión del premio Nobel de Química a Fritz Haber. El premio se le otorgó al conseguir sintetizar amoniaco a partir de sus elementos: nitrógeno e hidrógeno. Este descubrimiento, junto con la rápida aplicación industrial que se produjo por parte de Carl Bosch (premio Nobel en 1931), permitió disponer de grandes cantidades de amoniaco, y representa un ejemplo de cómo, en ciencia, un mismo hecho, puede utilizarse para mejorar la calidad de vida o, por el contrario, para contribuir a su destrucción. El amoniaco es una sustancia clave para la obtención de fertilizantes de síntesis. Gracias a ellos se ha logrado mejorar el rendimiento de las cosechas lo que ayuda a sostener la alimentación de la población mundial. El amoniaco también ha sido empleado como materia prima en la fabricación de explosivos y otros muchos productos. Los explosivos se han mostrado imprescindibles en multitud de obras de ingeniería civil pero también han sido utilizados como armas de destrucción en las numerosas guerras desarrolladas en el siglo XX.**




**La reacción de obtención del $NH_3$ es la siguiente:**

$$N_2(g) + 3\ H_2(g) \rightleftharpoons 2\ NH_3(g) \qquad \Delta H° = -92{,}0\ \text{kJ mol}^{-1}$$

**En un reactor se introducen hidrógeno y nitrógeno en proporciones estequiométricas. El reactor se cierra y se calienta, en presencia de un catalizador, hasta una temperatura de 400 °C. Una vez establecido el equilibrio, se mide la presión total que resulta ser de 10,0 atm. A continuación, se extrae una muestra y se analiza. En esta mezcla gaseosa se encuentra una proporción, en moles de amoniaco, del 30,0 %.**

**Calcule:**

**a) El valor de $K_p$ a la temperatura del proceso.**

**b) El valor de $K_c$ a esa temperatura.**

**c) Si se desease aumentar la proporción de amoniaco obtenido, ¿debería trabajarse a temperaturas altas o bajas? Justifique la respuesta.**

**d) De acuerdo con la respuesta del apartado c), ¿le parece razonable que se utilice una temperatura de 400 °C para este proceso? Razone la respuesta.**

***(Valencia 2019)***

a) La tabla de moles correspondiente al equilibrio en función del número de moles iniciales es:

| | $N_2$ | $H_2$ | $NH_3$ |
|---|---|---|---|
| $n_{\text{inicial}}$ | 1 | 3 | — |
| $n_{\text{transformado}}$ | $x$ | $3x$ | — |
| $n_{\text{formado}}$ | — | — | $2x$ |
| $n_{\text{equilibrio}}$ | $1 - x$ | $3 - 3x$ | $2x$ |
| $n_{\text{total}}$ | $(1 - x) + (3 - 3x) + 2x = (4 - 2x)$ | | |

A partir del porcentaje en moles de $NH_3$ en el equilibrio del 30,0 % se puede obtener el valor de $x$:

$$\left(\frac{2x}{4-2x}\right) \cdot 100 = 30{,}0 \qquad \rightarrow \qquad x = 0{,}462$$

De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801):

$$p_i = p\ y_i$$

Las presiones parciales en el equilibrio son:

$$p_{NH_3} = p\left(\frac{2x}{4-2x}\right) = 10{,}0\text{ atm} \cdot \frac{(2 \cdot 0{,}462)}{4-(2 \cdot 0{,}462)} = 3{,}00\text{ atm}$$

$$p_{N_2} = p\left(\frac{1-x}{4-2x}\right) = 10{,}0\text{ atm} \cdot \frac{(1-0{,}462)}{4-(2 \cdot 0{,}462)} = 1{,}75\text{ atm}$$

$$p_{H_2} = p\left(\frac{3-3x}{4-2x}\right) = 10{,}0\text{ atm} \cdot \frac{3-(3 \cdot 0{,}462)}{4-(2 \cdot 0{,}462)} = 5{,}25\text{ atm}$$

La expresión de la constante $K_p$ es:

$$K_p = \frac{(p_{NH_3})^2}{(p_{N_2})\,(p_{H_2})^3}$$

El valor de la constante $K_p$ es:

$$K_p = \frac{(3{,}00)^2}{1{,}75 \cdot (5{,}25)^3} = 3{,}55{\cdot}10^{-2}$$

La relación entre las constantes $K_c$ y $K_p$ viene dada por la expresión:

$$K_p = K_c\,(RT)^{\Delta\nu}$$

siendo, $\Delta\nu$ = Σ coef. esteq. productos gaseosos – Σ coef. esteq. reactivos gaseosos = 2 – (1 + 3) = – 2

Se obtiene, $K_c = K_p\,(RT)^2$

El valor de la constante $K_c$ es:

$$K_c = \left(3{,}55{\cdot}10^{-2}\right) \cdot [0{,}08206 \cdot (400 + 273{,}15)]^2 = 108$$

c) El principio de Le Châtelier (1884) dice:

> "cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada".

Si se trabaja a baja temperatura, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se aporte calor y aumente esta. Como se trata de un proceso exotérmico, el sistema se desplaza hacia la formación de amoniaco.

d) En la industria, 400 °C puede considerarse una temperatura relativamente baja para una reacción en fase gaseosa por lo que es necesario añadir un catalizador para conseguir una velocidad de reacción adecuada.

**4.64. La constante de equilibrio $K_c$ de la reacción:**
**$SbCl_5(g) \rightleftharpoons SbCl_3(g) + Cl_2(g)$ tiene un valor de $9{,}0{\cdot}10^{-2}$ a la temperatura de 150 °C.**
**Si se introducen 0,20 mol de $SbCl_5$ en un recipiente de 0,50 L de capacidad, y se calienta hasta alcanzar los 150 °C, calcule:**
**a) La presión que alcanza la mezcla gaseosa.**
**b) Las concentraciones en el equilibrio de los distintos componentes de la mezcla.**

***(Sevilla 2019)***

La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

| | $SbCl_5$ | $SbCl_3$ | $Cl_2$ |
|---|---|---|---|
| $n_{inicial}$ | 0,20 | — | — |
| $n_{transformado}$ | $x$ | — | — |
| $n_{formado}$ | — | $x$ | $x$ |
| $n_{equilibrio}$ | 0,20 – $x$ | $x$ | $x$ |

La expresión de la constante $K_c$ es:

$$K_c = \frac{[SbCl_3]\,[Cl_2]}{[SbCl_5]}$$

Sustituyendo en la expresión de la constante se obtiene el valor de $x$:

$$9{,}0{\cdot}10^{-2} = \frac{\left(\frac{x}{0{,}50}\right)\cdot\left(\frac{x}{0{,}50}\right)}{\left(\frac{0{,}20-x}{0{,}50}\right)} \qquad \rightarrow \qquad x = 7{,}5{\cdot}10^{-2}\ \text{mol}$$

a) Las concentraciones en el equilibrio son:

$$[SbCl_3] = [Cl_2] = \frac{7{,}5{\cdot}10^{-2}\ \text{mol}}{0{,}50\ \text{L}} = 0{,}15\ \text{mol L}^{-1}$$

$$[SbCl_5] = \frac{(0{,}20 - 7{,}5{\cdot}10^{-2})\ \text{mol}}{0{,}50\ \text{L}} = 0{,}25\ \text{mol L}^{-1}$$

b) Considerando comportamiento ideal, las presiones parciales son:

$$p_{SbCl_3} = p_{Cl_2} = (0{,}15\ \text{mol L}^{-1}) \cdot (0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (150 + 273{,}15)\ \text{K} = 5{,}2\ \text{atm}$$

$$p_{SbCl_5} = (0{,}25\ \text{mol L}^{-1}) \cdot (0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (150 + 273{,}15)\ \text{K} = 8{,}7\ \text{atm}$$

De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801), la presión total de la mezcla es:

$$p_t = (5{,}2 + 5{,}2 + 8{,}7) = 19\ \text{atm}$$

**4.65. Para el equilibrio:**

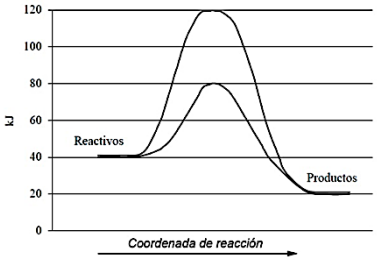
**$CO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons H_2(g) + CO_2(g)$ $\quad K_c = 0{,}230$ a 2.000 K, cuando las concentraciones se expresan en mol $L^{-1}$.**

**En un recipiente de 1,00 L, en el que inicialmente se ha realizado el vacío, se introducen $6{,}10{\cdot}10^{-3}$ mol de $CO_2$ y una cierta cantidad de $H_2$ y se eleva la temperatura a 2.000 K. Cuando se alcanza el equilibrio, la presión total es de 6,00 atm, calcule:**

**a) Los moles iniciales de $H_2$.**

**b) Los moles en el equilibrio de todas las especies químicas presentes.**

**c) La figura muestra la variación de la energía con el avance de la reacción, con y sin catalizador.**




**Suponiendo que la gráfica representa exactamente el mecanismo de reacción, escriba la ecuación de velocidad indicando los órdenes parciales de cada reactivo y el orden total de la reacción.**

**d) Discuta cualitativamente la variación en el valor de la constante de equilibrio al aumentar la temperatura de 2.000 K a 3.000 K.**

**e) Calcule el valor de $K_p$ a 2.000 K para el equilibrio:**

**$2\ H_2(g) + 2\ CO_2(g) \rightleftharpoons 2\ CO(g) + 2\ H_2O(g)$**

***(Asturias 2019)***

a) La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

| | CO | $H_2O$ | $CO_2$ | $H_2$ |
|---|---|---|---|---|
| $n_{inicial}$ | — | — | $6{,}10{\cdot}10^{-3}$ | $n$ |
| $n_{transformado}$ | — | — | $x$ | $x$ |
| $n_{formado}$ | $x$ | $x$ | — | — |
| $n_{equilibrio}$ | $x$ | $x$ | $6{,}10{\cdot}10^{-3} - x$ | $n - x$ |
| $n_{total}$ | $x + x + (6{,}10{\cdot}10^{-3} - x) + (n - x) = (6{,}10{\cdot}10^{-3} + n)$ | | | |

Considerando comportamiento ideal, la presión ejercida por la mezcla gaseosa en el equilibrio permite calcular los moles iniciales de $H_2$:

$$(6{,}10 \cdot 10^{-3} + n)\ \text{mol} = \frac{6{,}00\ \text{atm} \cdot 1{,}00\ \text{L}}{(0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot 2.000\ \text{K}} \quad \rightarrow \quad n = 3{,}05{\cdot}10^{-2}\ \text{mol H}_2$$

b) La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

| | CO | $H_2O$ | $CO_2$ | $H_2$ |
|---|---|---|---|---|
| $n_{\text{inicial}}$ | — | — | $6{,}10{\cdot}10^{-3}$ | $3{,}05{\cdot}10^{-2}$ |
| $n_{\text{transformado}}$ | — | — | $x$ | $x$ |
| $n_{\text{formado}}$ | $x$ | $x$ | — | — |
| $n_{\text{equilibrio}}$ | $x$ | $x$ | $6{,}10{\cdot}10^{-3} - x$ | $3{,}05{\cdot}10^{-2} - x$ |

La expresión de la constante $K_c$ es:

$$K_c = \frac{[CO_2]\,[H_2]}{[CO]\,[H_2O]} = \frac{\left(\frac{n_{CO_2}}{V}\right)\left(\frac{n_{H_2}}{V}\right)}{\left(\frac{n_{CO}}{V}\right)\left(\frac{n_{H_2O}}{V}\right)} = \frac{(n_{CO_2})\,(n_{H_2})}{(n_{CO})\,(n_{H_2O})}$$

Considerando que el volumen del recipiente no influye en el equilibrio, el número de moles transformados es:

$$0{,}230 = \frac{(6{,}10{\cdot}10^{-3} - x) \cdot (3{,}05{\cdot}10^{-2} - x)}{x^2} \quad \rightarrow \quad x = 5{,}78{\cdot}10^{-3}\ \text{mol}$$

Las cantidades de las especies en el equilibrio son:

$$n_{CO} = n_{H_2O} = 5{,}78{\cdot}10^{-3}\ \text{mol}$$

$$n_{CO_2} = (6{,}10{\cdot}10^{-3} - 5{,}78{\cdot}10^{-3}) = 3{,}14{\cdot}10^{-4}\ \text{mol}$$

$$n_{H_2} = (3{,}05{\cdot}10^{-2} - 5{,}78{\cdot}10^{-3}) = 2{,}47{\cdot}10^{-2}\ \text{mol}$$

c) El diagrama de energías propuesto muestra el avance de la reacción con y sin catalizador. Del mismo se deduce que:

▪ Se trata de un proceso exotérmico, ya que el contenido energético de los productos es menor que el de los reactivos.

▪ La reacción ocurre en una única etapa por lo que se trata de una reacción elemental y, por tanto, los coeficientes estequiométricos de la reacción coinciden con los órdenes parciales y la ecuación de velocidad es:

$$v = k\,[CO]^a\,[H_2O]^b \quad \rightarrow \quad a = b = 1$$

d) El principio de Le Châtelier (1884) dice:

> "cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada".

Si aumenta la temperatura, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se consuma calor y esta disminuya. Como se trata de un proceso exotérmico se desplaza hacia la izquierda, por lo que las concentraciones de los productos descienden y las de los reactivos aumentan, lo que provoca que la constante de equilibrio disminuya.

e) La expresión de la constante $K_c'$ es:

$$K_c' = \frac{[CO]^2\,[H_2O]^2}{[CO_2]^2\,[H_2]^2}$$

La relación que existe entre las constantes $K_c'$ y $K_c$ viene dada por la expresión:

$$K_c' = \frac{1}{(K_c)^2}$$

El valor de la constante $K_c'$ es:

$$K_c' = \frac{1}{0{,}230^2} = 18{,}9$$

La relación entre las constantes $K_c$ y $K_p$ viene dada por la expresión:

$$K_p = K_c\,(RT)^{\Delta\nu}$$

siendo, $\Delta\nu$ = Σ coef. esteq. productos gaseosos – Σ coef. esteq. reactivos gaseosos = (1 + 1) – (1 + 1) = 0

Se obtiene, $K_p = K_c = 18{,}9$

**4.66. En un reactor de 5,00 L de capacidad que se mantiene a la temperatura constante de 600 K se introducen 0,10 mol $Cl_2$(g); 0,20 mol de NO(g) y 0,20 mol de NOCl(g) y se espera a que se alcance la situación de equilibrio correspondiente al sistema químico representado por la ecuación:**

**$Cl_2$(g) + 2 NO (g) ⇌ 2 NOCl (g)**

**Entonces se comprueba que la presión total de la mezcla de gases es 4,73 atm.**

**a) Justifique por qué la evolución del sistema químico desde la situación inicial hasta la de equilibrio ha tenido que ser hacia la derecha (formación de NOCl).**

**b) Calcule la constante $K_p$ del proceso a la temperatura de trabajo.**

**c) Determine la composición volumétrica de la mezcla de gases en el equilibrio.**

***(Castilla y León 2020)***

a) Considerando comportamiento ideal, la presión inicial en el sistema es:

$$p_0 = \frac{(0{,}10 + 0{,}20 + 0{,}20)\ \text{mol} \cdot (0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot 600\ \text{K}}{5{,}00\ \text{L}} = 4{,}92\ \text{atm}$$

Como esta presión es superior a la del sistema en el equilibrio (4,73 atm), este se desplaza en el sentido en el que esta disminuya, es decir, hacia donde menos moles de gas haya, en este caso, hacia la formación de NOCl.

b-c) La tabla de moles correspondiente al equilibrio en función del número de moles iniciales y del grado de disociación es:

| | $Cl_2$ | NO | NOCl |
|---|---|---|---|
| $n_{\text{inicial}}$ | 0,10 | 0,20 | 0,20 |
| $n_{\text{transformado}}$ | $x$ | $2x$ | — |
| $n_{\text{formado}}$ | — | — | $2x$ |
| $n_{\text{equilibrio}}$ | $0{,}10 - x$ | $0{,}20 - 2x$ | $0{,}20 + 2x$ |
| $n_{\text{total}}$ | $(0{,}10 - x) + (0{,}20 - 2x) + (0{,}20 + 2x) = (0{,}50 - x)$ | | |

Considerando comportamiento ideal, la presión en el equilibrio permite calcular el valor de $x$:

$$(0{,}50 - x)\ \text{mol} = \frac{4{,}73\ \text{atm} \cdot 5{,}00\ \text{L}}{(0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot 600\ \text{K}} \quad \rightarrow \quad x = 0{,}019\ \text{mol}$$

De acuerdo con la ley de Avogadro (1811), la composición volumétrica de una mezcla gaseosa coincide con su composición molar. Las fracciones molares de los componentes de la mezcla en el equilibrio y la composición volumétrica de la misma, son:

$$y_{\text{NOCl}} = \frac{[0{,}20 + (2{\cdot}0{,}019)]\ \text{mol}}{(0{,}50 - 0{,}019)\ \text{mol}} = 0{,}49 \rightarrow 49\ \%\ \text{NOCl}$$

$$y_{Cl_2} = \frac{(0{,}10 - 0{,}019)\ \text{mol}}{(0{,}50 - 0{,}019)\ \text{mol}} = 0{,}17 \rightarrow 17\ \%\ Cl_2$$

$$y_{\text{NO}} = \frac{[0{,}20 - (2{\cdot}0{,}019)]\ \text{mol}}{(0{,}50 - 0{,}019)\ \text{mol}} = 0{,}34 \rightarrow 34\ \%\ \text{NO}$$

La expresión de la constante $K_p$ es:

$$K_p = \frac{(p_{NOCl})^2}{(p_{Cl_2})\,(p_{NO})^2}$$

Aplicando la ley de Dalton de las presiones parciales (1801):

$$p_{NOCl} = p\,y_{NOCl} = (4{,}73\text{ atm}) \cdot 0{,}49 = 2{,}3\text{ atm}$$

$$p_{Cl_2} = p\,y_{Cl_2} = (4{,}73\text{ atm}) \cdot 0{,}17 = 0{,}80\text{ atm}$$

$$p_{NO} = p\,y_{NO} = (4{,}73\text{ atm}) \cdot 0{,}34 = 1{,}6\text{ atm}$$

El valor de la constante $K_p$ es:

$$K_p = \frac{2{,}3^2}{0{,}80 \cdot 1{,}6^2} = 2{,}6$$

**4.67. El 9 de mayo de 2017 se emitió una moneda de plata conmemorativa de la adhesión al Tratado de la Unión Europea. Para analizarla, se corta un trozo de la misma de 9,672 g, se disuelve en ácido nítrico y la disolución resultante se añade a un matraz aforado de 100 mL completando el volumen con agua destilada. A 20,0 mL de esta disolución se le añade cloruro de sodio hasta la completa precipitación de la plata como cloruro de plata; el precipitado se lava, seca y pesa obteniendo 2,377 g del mismo. En el líquido resultante de la filtración se determina el cobre como óxido de cobre(II), siendo el peso de este 0,182 g.**




**a) Determine la composición de la aleación que forma la moneda (exprese el resultado en porcentaje en masa) e indique si la aleación tiene algún componente más.**

**b) Con el fin de recuperar la plata, al precipitado de AgCl formado se añade el volumen necesario de una disolución de amoniaco para disolver todo el precipitado por formación del complejo $[Ag(NH_3)_2]^+$. La disolución resultante se lleva a volumen en un matraz aforado de 100 mL. Calcule la concentración de los iones presentes en la disolución si para el equilibrio:**

$$Ag(NH_3)_2^+(aq) \rightleftharpoons 2\,NH_3(aq) + Ag^+(aq) \qquad K_d = 6{,}80 \cdot 10^{-8}.$$

*(Asturias 2020)*

a) Relacionando el AgCl obtenido a partir de la alícuota con Ag:

$$2{,}377\text{ g AgCl} \cdot \frac{1\text{ mol AgCl}}{143{,}4\text{ g AgCl}} \cdot \frac{1\text{ mol Ag}}{1\text{ mol AgCl}} \cdot \frac{107{,}9\text{ g Ag}}{1\text{ mol Ag}} = 1{,}789\text{ g Ag}$$

La masa de Ag que contiene toda la disolución es:

$$100\text{ mL disolución} \cdot \frac{1\text{ alícuota}}{20{,}0\text{ mL disolución}} \cdot \frac{1{,}789\text{ g Ag}}{1\text{ alícuota}} = 8{,}94\text{ g Ag}$$

Relacionando las masas de Ag y moneda se obtiene el porcentaje de Ag en la aleación es:

$$\frac{8{,}94\text{ g Ag}}{9{,}672\text{ g moneda}} \cdot 100 = 92{,}5\ \%\text{ Ag}$$

▪ Relacionando el CuO obtenido a partir de la alícuota con Cu:

$$0{,}182\text{ g CuO} \cdot \frac{1\text{ mol CuO}}{79{,}5\text{ g CuO}} \cdot \frac{1\text{ mol Cu}}{1\text{ mol CuO}} \cdot \frac{63{,}5\text{ g Cu}}{1\text{ mol Cu}} = 0{,}145\text{ g Cu}$$

La masa de Cu que contiene toda la disolución es:

$$100\text{ mL disolución} \cdot \frac{1\text{ alícuota}}{20{,}0\text{ mL disolución}} \cdot \frac{0{,}145\text{ g Cu}}{1\text{ alícuota}} = 0{,}725\text{ g Cu}$$

Relacionando las masas de Cu y moneda se obtiene el porcentaje de Cu en la aleación es:

$$\frac{0{,}725\text{ g Cu}}{9{,}672\text{ g moneda}} \cdot 100 = 7{,}50\ \%\text{ Ag}$$

Como la suma de ambos porcentajes es el 100 %, se puede afirmar que la aleación no contiene ningún elemento más.

b) La ecuación química ajustada correspondiente a la disolución del precipitado de AgCl en $NH_3$ es:

$$AgCl(s) + 2\ NH_3(aq) \rightleftharpoons Cl^-(aq) + Ag(NH_3)_2^+(aq)$$

La concentración de la disolución de $Ag(NH_3)_2^+$ es:

$$c = \frac{2{,}377\ \text{g AgCl}}{100\ \text{mL disolución}} \cdot \frac{1\ \text{mol AgCl}}{143{,}4\ \text{g AgCl}} \cdot \frac{1\ \text{mol}\ [Ag(NH_3)_2]^+}{1\ \text{mol AgCl}} \cdot \frac{10^3\ \text{mL disolución}}{1\ \text{L disolución}} = 0{,}166\ \text{mol L}^{-1}$$

Se puede plantear la siguiente tabla de concentraciones para el equilibrio de disolución del $[Ag(NH_3)_2]^+$:

| | $Ag(NH_3)_2^+$ | $NH_3$ | $Ag^+$ |
|---|---|---|---|
| $c_{\text{inicial}}$ | 0,166 | — | — |
| $c_{\text{transformado}}$ | — | $2x$ | $x$ |
| $c_{\text{formado}}$ | $x$ | — | — |
| $c_{\text{equilibrio}}$ | $0{,}166 - x$ | $2x$ | $x$ |

La expresión de la constante $K_d$ es:

$$K_d = \frac{[NH_3]^2\ [Ag^+]}{[Ag(NH_3)_2^+]}$$

Sustituyendo en la expresión de la constante $K_d$ se obtiene el valor de $x$:

$$6{,}80{\cdot}10^{-8} = \frac{(2x)^2 \cdot x}{(0{,}166 - x)} \qquad \rightarrow \qquad x = 1{,}41{\cdot}10^{-3}\ \text{mol L}^{-1}$$

Como $x << 0{,}166$; se puede realizar la aproximación, $(0{,}166 - x) \approx x$

Las concentraciones en el equilibrio son, respectivamente:

$$[Ag(NH_3)_2^+] = [Cl^-] = 0{,}166\ \text{mol L}^{-1}$$

$$[NH_3] = 2{\cdot}(1{,}41{\cdot}10^{-3}\ \text{mol L}^{-1}) = 2{,}82{\cdot}10^{-3}\ \text{mol L}^{-1}$$

$$[Ag^+] = 1{,}41{\cdot}10^{-3}\ \text{mol L}^{-1}$$

**4.68. Se añade un número igual de moles de CO y $H_2O$ a un recipiente cerrado de 5,00 L que se encuentra a 327 °C, estableciéndose el siguiente equilibrio:**

**$CO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons H_2(g) + CO_2(g)$ $\qquad K_c = 302$**

**Una vez alcanzado el equilibrio se encuentra que la concentración de $CO_2$ es 4,60 M.**

**a) ¿Cuáles son las concentraciones de $H_2O$ y $H_2$ en el equilibrio?**

**b) Calcule la presión total del sistema en el equilibrio.**

***(Granada 2021)***

a) La tabla de concentraciones correspondiente al equilibrio es:

| | CO | $H_2O$ | $CO_2$ | $H_2$ |
|---|---|---|---|---|
| $c_{\text{inicial}}$ | $c$ | $c$ | — | — |
| $c_{\text{transformado}}$ | — | — | $x$ | $x$ |
| $c_{\text{formado}}$ | $x$ | $x$ | — | — |
| $c_{\text{equilibrio}}$ | $c - x$ | $c - x$ | $x$ | $x$ |
| $c_{\text{total}}$ | $(c - x) + (c - x) + x + x = 2\ c$ | | | |

En el equilibrio:

$$x = [CO_2] = [H_2] = 4{,}60\ \text{mol L}^{-1}$$

La expresión de la constante $K_c$ es:

$$K_c = \frac{[CO_2]\,[H_2]}{[CO]\,[H_2O]}$$

Sustituyendo en la expresión de $K_c$ se obtiene que la concentración inicial de las especies es:

$$302 = \frac{(4{,}60)^2}{(c - 4{,}60)^2} \qquad \rightarrow \qquad c = 4{,}86 \text{ mol L}^{-1}$$

La concentración de $H_2O$ en el equilibrio es:

$$[H_2O] = (4{,}86 - 4{,}60) = 0{,}260 \text{ mol L}^{-1}$$

b) Considerando comportamiento ideal, la presión ejercida por la mezcla gaseosa en el equilibrio es:

$$p_t = 2 \cdot (4{,}86 \text{ mol L}^{-1}) \cdot (0{,}08206 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (327 + 273{,}15) \text{ K} = 478 \text{ atm}$$

**4.69. El $NO_2$ y el NO son gases contaminantes que se emiten en los procesos de combustión de los automóviles, en especial de motores diésel, y con el transporte en general, así como en instalaciones industriales de alta temperatura y de generación eléctrica. A temperatura elevada, el dióxido de nitrógeno sufre disociación según la reacción:**

**$2\,NO_2(g) \rightleftharpoons 2\,NO(g) + O_2(g)$**

**En un ensayo de laboratorio se introduce una cantidad de $NO_2$ en un recipiente de 1,0 L a 30 °C y presión de 20 atm. Si se calienta el recipiente a volumen constante hasta 273 °C, la presión del sistema aumenta hasta 40 atm. Calcule a 273 °C:**

**a) El grado de disociación del $NO_2$.**

**b) Las constantes de equilibrio $K_c$ y $K_p$.**

***(Sevilla 2021)***

a) La tabla de moles correspondiente al equilibrio en función del número de moles iniciales y del grado de disociación es:

| | $NO_2$ | NO | $O_2$ |
|---|---|---|---|
| $n_{inicial}$ | $n$ | — | — |
| $n_{transformado}$ | $n\alpha$ | — | — |
| $n_{formado}$ | — | $n\alpha$ | ½ $n\alpha$ |
| $n_{equilibrio}$ | $n - n\alpha$ | $n\alpha$ | ½ $n\alpha$ |
| $n_{total}$ | $(n - n\alpha) + n\alpha + ½\, n\alpha = n\,(1 + ½\alpha)$ | | |

Considerando comportamiento ideal, la presión inicial permite calcular el valor de $n$:

$$n = \frac{20 \text{ atm} \cdot 1{,}0 \text{ L}}{(0{,}08206 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (30 + 273{,}15) \text{ K}} = 0{,}80 \text{ mol}$$

Considerando comportamiento ideal, la presión en el equilibrio permite calcular el valor de α:

$$(1 + ½\alpha) = \frac{40 \text{ atm} \cdot 1{,}0 \text{ L}}{0{,}80 \text{ mol} \cdot (0{,}08206 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (273 + 273{,}15) \text{ K}} \rightarrow \alpha = 0{,}22 \rightarrow 22\ \%$$

b) La expresión de la constante de equilibrio $K_c$ es:

$$K_c = \frac{[NO]^2\,[O_2]}{[NO_2]^2}$$

Considerando $V = 1{,}0$ L, el valor de la constante $K_c$ es:

$$K_c = \frac{(0{,}80 \cdot 0{,}22)^2 \cdot (0{,}5 \cdot 0{,}80 \cdot 0{,}22)}{[0{,}80 \cdot (1 - 0{,}22)]^2} = 7{,}0 \cdot 10^{-3}$$

La relación entre las constantes $K_c$ y $K_p$ viene dada por la expresión:

$$K_p = K_c\,(RT)^{\Delta\nu}$$

siendo, $\Delta\nu$ = Σ coef. esteq. productos gaseosos – Σ coef. esteq. reactivos gaseosos = (2 + 1) – 2 = 1

Se obtiene, $K_p = K_c\,(RT)$

El valor de la constante $K_c$ es:

$$K_p = \left(7{,}0{\cdot}10^{-3}\right) \cdot [0{,}08206 \cdot (273 + 273{,}15)] = 0{,}31$$

**4.70. Aigor, el fiel e inepto ayudante del profesor Sergei Deveraux, ha encontrado al profesor estudiando unas fotos obtenidas por la cámara IR del satélite Meteosat. En dichas fotos, se ven las cabras del famoso islote Perejil y unos misteriosos animalillos, camuflados entre ellas, que son invisibles en la zona visible del espectro (400-700 nm). Con el apoyo logístico del técnico de laboratorio Manolo von Vortex y la becaria Pepita Borderline, Aigor y el profesor han realizado una incursión nocturna en el islote y han capturado uno de esos bichitos. Una vez en el laboratorio, han examinado la criatura, una rara especie de camaleón que debe su invisibilidad a una sustancia que segregan sus glándulas sudoríparas. Después de aislar y analizar esta sustancia, han descubierto que se trata de un ácido carboxílico que han bautizado con el nombre de *ácido camaleónico* ($C_{10}H_7COOH$).**



**Con este descubrimiento, Aigor ha decidido que él y Pepita se van a disfrazar de hombre y mujer invisibles en el Carnaval del 2022. Para ello, ha preparado un *jarabe de invisibilidad* que es 0,500 M en *ácido camaleónico* y 0,500 M en etanol. Una vez ingerido el jarabe, las dos sustancias que lo componen reaccionan dentro del organismo, a la temperatura de 36 °C, según el siguiente equilibrio homogéneo:**

$$C_{10}H_7COOH(l) + C_2H_5OH(l) \rightleftharpoons C_{10}H_7COOC_2H_5(l) + H_2O(l)$$

**a) Calcule la cantidad (en g) de las dos sustancias necesarias para preparar 100,0 mL del *jarabe de invisibilidad*.**

**b) Calcule la constante de equilibrio $K_c$ a la temperatura de 36 °C sabiendo que, al alcanzarse el equilibrio, la concentración de *camaleonato de etilo*, $C_{10}H_7COOC_2H_5$, es 0,450 M.**

**El profesor, con la prudencia y el sentido común que le caracterizan, y conocedor de la poca madurez de Aigor y Pepita, ha propiciado un disfraz que favorece que sus colaboradores no consuman alcohol ya que, si se exceden en la bebida, su disfraz perderá la magia. Para permanecer invisible, es necesario que se mantenga la relación:**

$$\frac{[C_{10}H_7COOH]}{[C_{10}H_7COOC_2H_5]} \geq 0{,}100$$

**c) Una vez Aigor y Pepita han tomado el jarabe de invisibilidad (y por tanto se ha establecido el equilibrio mencionado) deciden tomar unos cubatas de manera que incorporan a su organismo 0,0200 mol $L^{-1}$ más de etanol. ¿Qué pasaría con el disfraz? ¿Seguiría manteniendo sus propiedades de invisibilidad? Justifique en qué sentido se desplazaría el equilibrio y calcule cuáles serían las nuevas concentraciones de todas las especies presentes en el equilibrio.**

***(Valencia 2021)***

a) Las masas de solutos necesarias para preparar el jarabe son:

$$100\text{ mL jarabe} \cdot \frac{1\text{ L jarabe}}{10^3\text{ mL jarabe}} \cdot \frac{0{,}500\text{ mol } C_{10}H_7COOH}{1\text{ L jarabe}} \cdot \frac{172{,}0\text{ g } C_{10}H_7COOH}{1\text{ mol } C_{10}H_7COOH} = 8{,}60\text{ g } C_{10}H_7COOH$$

$$100\text{ mL jarabe} \cdot \frac{1\text{ L jarabe}}{10^3\text{ mL jarabe}} \cdot \frac{0{,}500\text{ mol } C_2H_5OH}{1\text{ L jarabe}} \cdot \frac{46{,}0\text{ g } C_2H_5OH}{1\text{ mol } C_2H_5OH} = 2{,}30\text{ g } C_2H_5OH$$

b) La tabla de concentraciones correspondiente al equilibrio es:

| | $C_{10}H_7COOH$ | $C_2H_5OH$ | $C_{10}H_7COOC_2H_5$ | $H_2O$ |
|---|---|---|---|---|
| $c_{inicial}$ | 0,500 | 0,500 | — | — |
| $c_{transformado}$ | $x$ | $x$ | — | — |
| $c_{formado}$ | — | — | $x$ | $x$ |
| $c_{equilibrio}$ | $0{,}500 - x$ | $0{,}500 - x$ | $x$ | $x$ |

Al alcanzarse el equilibrio, la concentración de éster formado es, $x = 0{,}450$ M.

La expresión de la constante $K_c$ es:

$$K_c = \frac{[C_{10}H_7COOC_2H_5]\,[H_2O]}{[C_{10}H_7COOH]\,[C_2H_5OH]}$$

Sustituyendo en la expresión de $K_c$:

$$K_c = \frac{x^2}{(0{,}500 - x)\cdot(0{,}500 - x)} = \frac{(0{,}450)^2}{(0{,}500 - 0{,}450)\cdot(0{,}500 - 0{,}450)} = 81{,}0$$

c) El principio de Le Châtelier (1884) dice que:

> "cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada".

Si añade $C_2H_5OH$ a temperatura constante, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema evoluciona en el sentido en el que se consuma el $C_2H_5OH$ añadido. Para que esto ocurra el sistema se desplaza hacia la formación de $C_{10}H_7COOC_2H_5$ y $H_2O$.

Si el sistema se encontraba en equilibrio y al tomarse los cubatas la concentración de etanol añadida es 0,0200 M; la nueva tabla de concentraciones es:

| | $C_{10}H_7COOH$ | $C_2H_5OH$ | $C_{10}H_7COOC_2H_5$ | $H_2O$ |
|---|---|---|---|---|
| $c_{inicial}$ | 0,0500 | 0,0500 + 0,0200 | 0,450 | 0,450 |
| $c_{transformado}$ | $x$ | $x$ | — | — |
| $c_{formado}$ | — | — | $x$ | $x$ |
| $c_{equilibrio}$ | 0,0500 – $x$ | 0,0700 – $x$ | 0,450 + $x$ | 0,450 + $x$ |

Sustituyendo en la expresión de la constante $K_c$:

$$81{,}0 = \frac{(0{,}450 + x)^2}{(0{,}0500 - x)\cdot(0{,}0700 - x)} \quad \rightarrow \quad x = 0{,}00813 \text{ mol L}^{-1}$$

Las concentraciones en el equilibrio son:

$$[C_{10}H_7COOC_2H_5] = [H_2O] = (0{,}450 + 0{,}00813) = 0{,}458 \text{ mol L}^{-1}$$

$$[C_{10}H_7COOH] = (0{,}0500 - 0{,}00813) = 0{,}0419 \text{ mol L}^{-1}$$

$$[C_2H_5OH] = (0{,}0700 - 0{,}00813) = 0{,}0619 \text{ mol L}^{-1}$$

Con estos valores se reproduce el valor de la constante de equilibrio.

Comparando las relaciones ácido/éster antes y después de añadir etanol (tomarse los cubatas) con la necesaria para permanecer invisibles (0,100):

- Antes:

$$\frac{[C_{10}H_7COOH]}{[C_{10}H_7COOC_2H_5]} = \frac{0{,}0500}{0{,}450} = 0{,}111 > 0{,}100 \rightarrow \text{invisibles}$$

- Después:

$$\frac{[C_{10}H_7COOH]}{[C_{10}H_7COOC_2H_5]} = \frac{0{,}0419}{0{,}458} = 0{,}0915 < 0{,}100 \rightarrow \text{visibles}$$

Como se deduce de los balances anteriores, Aigor y Pepita perderían la invisibilidad si se tomaran los cubatas.

Moraleja: Para poder divertirse no hace falta abusar del alcohol etílico.

**4.71. El equilibrio:**

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

**se establece calentando 29,9 g de $SbCl_5(g)$ a 182 °C en un recipiente de 3,00 L. Calcule:**

**a) Las concentraciones de las distintas especies en el equilibrio si la presión total es de 1,54 atm.**

**b) Los valores de $K_c$ y $K_p$.**

**c) Las concentraciones de las distintas especies en el equilibrio si la mezcla anterior se comprime hasta un volumen de 1,00 L.**

**d) El grado de disociación y la presión total de equilibrio en el supuesto del apartado c).**

***(Extremadura 2022)***

a) El número de moles iniciales es:

$$n = 29{,}9\ \text{g}\ SbCl_5 \cdot \frac{1\ \text{mol}\ SbCl_5}{299{,}3\ \text{g}\ SbCl_5} = 0{,}100\ \text{mol}\ SbCl_5$$

La tabla de moles correspondiente al equilibrio en función del número de moles iniciales y del grado de disociación es:

| | $SbCl_5$ | $SbCl_3$ | $Cl_2$ |
|---|---|---|---|
| $n_{\text{inicial}}$ | $n$ | — | — |
| $n_{\text{transformado}}$ | $n\alpha$ | — | — |
| $n_{\text{formado}}$ | — | $n\alpha$ | $n\alpha$ |
| $n_{\text{equilibrio}}$ | $n - n\alpha$ | $n\alpha$ | $n\alpha$ |
| $n_{\text{total}}$ | $(n - n\alpha) + n\alpha + n\alpha = n\,(1 + \alpha)$ | | |

La presión en el equilibrio permite calcular el valor del grado de disociación:

$$(1 + \alpha) = \frac{1{,}54\ \text{atm} \cdot 3{,}00\ \text{L}}{0{,}100\ \text{mol} \cdot (0{,}082\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (182 + 273{,}15)\ \text{K}} \rightarrow \alpha = 0{,}237 \rightarrow 23{,}7\ \%$$

Las concentraciones al alcanzarse el equilibrio son:

$$[Cl_2] = [SbCl_3] = \frac{(0{,}100 \cdot 0{,}237)\ \text{mol}}{3{,}00\ \text{L}} = 7{,}90{\cdot}10^{-3}\ \text{mol L}^{-1}$$

$$[SbCl_5] = \frac{0{,}100 \cdot (1 - 0{,}237)\ \text{mol}}{3{,}00\ \text{L}} = 2{,}54{\cdot}10^{-2}\ \text{mol L}^{-1}$$

b) La expresión de la constante $K_c$ es:

$$K_c = \frac{[SbCl_3]\,[Cl_2]}{[SbCl_5]}$$

El valor de la constante $K_c$ es:

$$K_c = \frac{(7{,}90{\cdot}10^{-3})^2}{2{,}54{\cdot}10^{-2}} = 2{,}46{\cdot}10^{-3}$$

El número de moles de cada especie en el equilibrio es:

$$n_{Cl_2} = n_{PCl_3} = 0{,}0500\ \text{mol} \cdot 0{,}101 = 0{,}00505\ \text{mol}$$

$$n_{PCl_5} = 0{,}0500\ \text{mol} \cdot (1 - 0{,}101) = 0{,}0450\ \text{mol}$$

La relación entre las constantes $K_c$ y $K_p$ viene dada por la expresión:

$$K_p = K_c\,(RT)^{\Delta\nu}$$

siendo, $\Delta\nu$ = Σ coef. esteq. productos gaseosos – Σ coef. esteq. reactivos gaseosos = (1 + 1) – 1 = 1

Se obtiene, $K_p = K_c\,(RT)$

El valor de la constante $K_p$ es:

$$K_p = (2{,}46{\cdot}10^{-3}) \cdot [0{,}082 \cdot (182 + 273{,}15)] = 9{,}18{\cdot}10^{-2}$$

c) El principio de Le Châtelier (1884) dice:

> "cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada".

Si en el equilibrio anterior se reduce el volumen hasta 1,00 L, de acuerdo con la ley de Boyle-Mariotte (1662), la presión se triplica, y según el principio de Le Châtelier, el equilibrio se desplaza en el sentido en el que esta disminuya, es decir, hacia donde menos moles de gas haya, en este caso, hacia la formación de $SbCl_5$.

La tabla de concentraciones correspondiente al nuevo equilibrio es:

| | $SbCl_5$ | $SbCl_3$ | $Cl_2$ |
|---|---|---|---|
| $c_{inicial}$ | $3{\cdot}(2{,}54{\cdot}10^{-2})$ | $3{\cdot}(7{,}90{\cdot}10^{-3})$ | $3{\cdot}(7{,}90{\cdot}10^{-3})$ |
| $c_{transformado}$ | — | $x$ | $x$ |
| $c_{formado}$ | $x$ | — | — |
| $c_{equilibrio}$ | $7{,}62{\cdot}10^{-2} + x$ | $2{,}37{\cdot}10^{-2} - x$ | $2{,}37{\cdot}10^{-2} - x$ |

Sustituyendo en la expresión $K_c$ se obtiene que la concentración de sustancia formada es:

$$2{,}46{\cdot}10^{-3} = \frac{(2{,}37{\cdot}10^{-2} - x) \cdot (2{,}37{\cdot}10^{-2} - x)}{7{,}62{\cdot}10^{-2} + x} \quad \rightarrow \quad x = 9{,}23{\cdot}10^{-3}\ \text{mol L}^{-1}$$

Las concentraciones al alcanzarse de nuevo el equilibrio son:

$$[Cl_2] = [SbCl_3] = (2{,}37{\cdot}10^{-2} - 9{,}23{\cdot}10^{-3}) = 1{,}45{\cdot}10^{-2}\ \text{mol L}^{-1}$$

$$[SbCl_5] = (7{,}62{\cdot}10^{-2} + 9{,}23{\cdot}10^{-3}) = 8{,}54{\cdot}10^{-2}\ \text{mol L}^{-1}$$

d) Considerando comportamiento ideal, las presiones parciales en el nuevo equilibrio son:

$$p_{Cl_2} = p_{SbCl_3} = (1{,}45{\cdot}10^{-2}\ \text{mol L}^{-1}) \cdot (0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (182 + 273{,}15)\ \text{K} = 0{,}541\ \text{atm}$$

$$p_{SbCl_5} = (8{,}54{\cdot}10^{-2}\ \text{mol L}^{-1}) \cdot (0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (182 + 273{,}15)\ \text{K} = 3{,}19\ \text{atm}$$

De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801), la presión total de la mezcla es:

$$p_{total} = p_{Cl_2} + p_{SbCl_3} + p_{SbCl_5} = (0{,}541 + 0{,}541 + 3{,}19) = 4{,}27\ \text{atm}$$

Sustituyendo las presiones parciales (1801) en la expresión de $K_p$ se obtiene:

$$K_p = \frac{(p\, y_{SbCl_3})\,(p\, y_{Cl_2})}{(p\, y_{SbCl_5})} = p\,\frac{\frac{n\alpha}{n(1+\alpha)} \cdot \frac{n\alpha}{n(1+\alpha)}}{\frac{n(1-\alpha)}{n(1+\alpha)}} = p\,\frac{\alpha^2}{1-\alpha^2}$$

El valor del grado de disociación para la nueva presión es:

$$9{,}18{\cdot}10^{-2} = 4{,}27 \cdot \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2} \quad \rightarrow \quad \alpha = 0{,}145 \quad \rightarrow \quad 14{,}5\ \%$$

**4.72. El tetraóxido de dinitrógeno, $N_2O_4$, se usa como oxidante en uno de los propulsores de cohetes más importantes porque puede almacenarse como líquido a temperatura ambiente. Se convirtió, por ello, en el oxidante almacenable de elección para muchos cohetes tanto en los Estados Unidos como en la URSS a fines de la década de 1950.**
**Además, su capacidad para disociarse de forma reversible en dióxido de nitrógeno permite su uso en sistemas avanzados de generación de energía. El tetraóxido de dinitrógeno "frío" se comprime y calienta, lo que hace que se disocie en dióxido de nitrógeno. Este se expande a través de una turbina, bajando la presión, y luego se enfría aún más en un disipador de calor, haciendo que se recombine de nuevo en tetraóxido de dinitrógeno. Estos ciclos de gas disociativo de Brayton tienen el potencial de aumentar considerablemente la eficiencia de los equipos de conversión de energía.**
**Sabiendo que a 70,2 °C y presión 1,00 atm, 1,00 mol de tetraóxido de dinitrógeno ocupa, al disociarse parcialmente, un volumen de 46,60 L. Calcule:**
**a) El grado de disociación y las constantes $K_c$ y $K_p$ para el equilibrio de disociación del tetraóxido de dinitrógeno en dióxido de nitrógeno a 70,2 °C.**
**b) Si a la mezcla en equilibrio se agrega nitrógeno gas, sin modificar el volumen, aumentando la presión proporcionalmente. ¿Cómo variará el grado de disociación del $N_2O_4$?**
**c) El porcentaje de disociación a 49,8 °C y 1,00 atm, teniendo en cuenta que el calor medio de la reacción de disociación, a presión constante, es 14,94 kcal.**

*(Jaén 2022)*

El equilibrio correspondiente a la disociación del $N_2O_4$ viene dado por la siguiente ecuación:

$$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2\ NO_2(g)$$

La tabla de moles correspondiente al equilibrio en función del número de moles iniciales y del grado de disociación es:

| | $N_2O_4$ | $NO_2$ |
|---|---|---|
| $n_{inicial}$ | $n$ | — |
| $n_{transformado}$ | $n\alpha$ | — |
| $n_{formado}$ | — | $2n\alpha$ |
| $n_{equilibrio}$ | $n - n\alpha$ | $2n\alpha$ |
| $n_{total}$ | $n - n\alpha + 2n\alpha = n(1+\alpha)$ | |

Considerando comportamiento ideal, la ecuación de estado relaciona las condiciones de la mezcla gaseosa con el grado de disociación:

$$\alpha = \frac{1{,}00\ \text{atm} \cdot 46{,}60\ \text{L}}{1\ \text{mol} \cdot (0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (70{,}2 + 273{,}15)\ \text{K}} - 1 = 0{,}654 \quad \rightarrow \quad \alpha = 65{,}4\ \%$$

La expresión de la constante de equilibrio $K_c$ es:

$$K_c = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]} = \frac{\left(\frac{2n\alpha}{V}\right)^2}{\frac{n(1-\alpha)}{V}} = \frac{4n\alpha^2}{V(1-\alpha)}$$

El valor de la constante $K_c$:

$$K_c = \frac{4 \cdot 1 \cdot 0{,}654^2}{46{,}60 \cdot (1 - 0{,}654)} = 2{,}22 \cdot 10^{-2}$$

La relación entre las constantes $K_c$ y $K_p$ viene dada por la expresión:

$$K_p = K_c\ (RT)^{\Delta\nu}$$

siendo, $\Delta\nu$ = Σ coef. esteq. productos gaseosos – Σ coef. esteq. reactivos gaseosos = 2 – 1 = 1

Se obtiene, $K_p = K_c\ RT$

El valor de la constante $K_p$ es:

$$K_p = (2{,}22\cdot10^{-2}) \cdot 0{,}08206 \cdot (70{,}2 + 273{,}15) = 0{,}625$$

b) Si se añade $N_2$ (gas inerte) al sistema a $V$ constante, solo aumenta la presión total del sistema por la adición de un nuevo componente gaseoso sin que varíen las presiones parciales del resto de los componentes y, con ello, el valor de $K_p$ y $K_c$, por tanto, el grado de disociación permanece constante.

c) La ecuación de van't Hoff (1884) permite estudiar la variación de la constante $K_p$ con la temperatura:

$$\ln\frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} = \frac{\Delta H°}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

Considerando que $\Delta H > 0$ (proceso endotérmico) y si:

$$T_2 < T_1 \quad \rightarrow \quad \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) < 0$$

Entonces se cumple que:

$$\ln\frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} < 0 \quad \rightarrow \quad K_{p_2} < K_{p_1}$$ en un proceso endotérmico, si $T$ disminuye, $K_p$ disminuye.

El valor de la constante $K_p$ a 49,8 °C es:

$$\ln\frac{K_{p\ (49{,}8\ °C)}}{0{,}625} = \frac{14{,}94\ \text{kcal mol}^{-1}}{8{,}314\cdot10^{-3}\ \text{kJ mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}} \cdot \frac{4{,}18\ \text{kJ}}{1\ \text{kcal}} \cdot \left(\frac{1}{(49{,}8 + 273{,}15)\ \text{K}} - \frac{1}{(70{,}2 + 273{,}15)\ \text{K}}\right)$$

Se obtiene, $K_{p\ (49{,}8\ °C)} = 0{,}157$

El valor de la constante $K_c$ es:

$$K_c = 0{,}157 \cdot [0{,}08206 \cdot (49{,}8 + 273{,}15)]^{-1} = 5{,}92\cdot10^{-3}$$

El valor del grado de disociación a la misma presión y a una temperatura menor es:

$$5{,}92\cdot10^{-3} = \frac{4 \cdot 1 \cdot \alpha^2}{46{,}60 \cdot (1 - \alpha)} \quad \rightarrow \quad \alpha = 0{,}299 \quad \rightarrow \quad \alpha = 29{,}9\ \%$$

El valor obtenido es coherente con lo que predice el principio de Le Châtelier (1884):

> "cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada".

Si disminuye la temperatura, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se consuma produzca y esta aumente. Como se trata de un proceso endotérmico se desplaza hacia la formación de $N_2O_4$, por tanto, el grado de disociación disminuye.

**4.73. En un recipiente cerrado de 2,00 L en el que se ha hecho el vacío se introducen 3,976 g de yodo sólido ($I_2$). Se calienta hasta una temperatura de 1.473 K, alcanzándose una presión de 1,33 atm. En estas condiciones todo el yodo se encuentra vaporizado y parcialmente disociado según la reacción:**

$$I_2(g) \rightleftharpoons 2\ I(g)$$

**Calcule:**

**a) El grado de disociación del yodo, y los valores de la $K_c$ y $K_p$ en el equilibrio.**

**b) Las nuevas concentraciones en el equilibrio, si se calienta el recipiente y se adicionan 0,500 g de $I_2$ sólido, sabiendo que el grado de disociación del yodo a la nueva temperatura es del 51,0 %.**

***(Granada 2022)***

a) La tabla de moles correspondiente al equilibrio en función del número de moles iniciales y del grado de disociación es:

| | $I_2$ | 2 I |
|---|---|---|
| $n_{inicial}$ | $n$ | — |
| $n_{transformado}$ | $n\alpha$ | — |
| $n_{formado}$ | — | $2n\alpha$ |
| $n_{equilibrio}$ | $n - n\alpha$ | $2n\alpha$ |
| $n_{total}$ | $n - n\alpha + 2n\alpha = n(1+\alpha)$ | |

El número de moles iniciales de $I_2$ es:

$$n = 3{,}976\ \text{g}\ I_2 \cdot \frac{1\ \text{mol}\ I_2}{253{,}8\ \text{g}\ I_2} = 0{,}01567\ \text{mol}\ I_2$$

Considerando comportamiento ideal, la ecuación de estado relaciona las condiciones de la mezcla gaseosa con el grado de disociación:

$$\alpha = \frac{1{,}33\ \text{atm} \cdot 2{,}00\ \text{L}}{0{,}01567\ \text{mol} \cdot (0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot 1.473\ \text{K}} - 1 = 0{,}405 \quad \rightarrow \quad \alpha = 40{,}5\ \%$$

La expresión de la constante de equilibrio $K_c$ es:

$$K_c = \frac{[I]^2}{[I_2]} = \frac{\left(\frac{2n\alpha}{V}\right)^2}{\frac{n(1-\alpha)}{V}}$$

Las concentraciones en el equilibrio son:

$$[I_2] = \frac{n(1-\alpha)}{V} = \frac{0{,}01567\ \text{mol} \cdot (1-0{,}405)}{2{,}00\ \text{L}} = 4{,}66{\cdot}10^{-3}\ \text{mol L}^{-1}$$

$$[I] = \frac{2n\alpha}{V} = \frac{2 \cdot 0{,}405 \cdot 0{,}01567\ \text{mol}}{2{,}00\ \text{L}} = 6{,}35{\cdot}10^{-3}\ \text{mol L}^{-1}$$

El valor de la constante $K_c$:

$$K_c = \frac{(6{,}35{\cdot}10^{-3})^2}{4{,}66{\cdot}10^{-3}} = 8{,}65{\cdot}10^{-3}$$

La relación entre las constantes $K_c$ y $K_p$ viene dada por la expresión:

$$K_p = K_c\ (RT)^{\Delta\nu}$$

siendo, $\Delta\nu$ = Σ coef. esteq. productos gaseosos – Σ coef. esteq. reactivos gaseosos = 2 – 1 = 1

Se obtiene, $K_p = K_c\ RT$

El valor de la constante $K_p$ es:

$$K_p = 8{,}65{\cdot}10^{-3} \cdot 0{,}08206 \cdot 1.473 = 1{,}04$$

b) Como al calentar se ha variado la temperatura, el valor de la constante de equilibrio con el nuevo grado de disociación es:

$$K_c = \frac{\left(\frac{2n\alpha}{V}\right)^2}{\frac{n(1-\alpha)}{V}} = \frac{4n\alpha^2}{V(1-\alpha)} = \frac{4 \cdot 0{,}01567 \cdot 0510^2}{2{,}00 \cdot (1-0{,}510)} = 1{,}66{\cdot}10^{-2}$$

Si, además, al equilibrio anterior se añade $I_2$:

$$c_0 = \frac{0{,}500\ \text{g}\ I_2}{2{,}00\ \text{L}} \cdot \frac{1\ \text{mol}\ I_2}{253{,}8\ \text{g}\ I_2} = 9{,}85{\cdot}10^{-4}\ \text{mol L}^{-1}$$

de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el equilibrio se desplaza en el sentido en el que se consuma la sustancia añadida, es decir, hacia la formación de I(g). La tabla de concentraciones correspondiente al nuevo equilibrio es:

| | $I_2$ | I |
|---|---|---|
| $c_{\text{inicial}}$ | $4{,}66{\cdot}10^{-3} + 9{,}85{\cdot}10^{-4}$ | $6{,}35{\cdot}10^{-3}$ |
| $c_{\text{transformado}}$ | — | $2x$ |
| $c_{\text{formado}}$ | $x$ | — |
| $c_{\text{equilibrio}}$ | $5{,}63{\cdot}10^{-3} - x$ | $6{,}35{\cdot}10^{-3} + 2x$ |

Sustituyendo en la expresión $K_c$ se obtiene que la concentración de sustancia formada es:

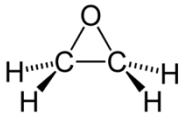
$$1{,}66{\cdot}10^{-2} = \frac{(6{,}35 \cdot 10^{-3} + 2x)^2}{5{,}63{\cdot}10^{-3} - x} \quad \rightarrow \quad x = 1{,}15{\cdot}10^{-3}\ \text{mol L}^{-1}$$

Las concentraciones al alcanzarse de nuevo el equilibrio son:

$$[I_2] = (5{,}63{\cdot}10^{-3} - 1{,}15{\cdot}10^{-3}) = 4{,}50{\cdot}10^{-3}\ \text{mol L}^{-1}$$

$$[I] = (6{,}35{\cdot}10^{-3} + 1{,}15{\cdot}10^{-3}) = 8{,}65{\cdot}10^{-3}\ \text{mol L}^{-1}$$

**4.74. El óxido de etileno, $C_2H_4O$, es un éter cíclico gaseoso incoloro y muy inflamable. Se utiliza en la industria no alimentaria como a materia prima para la elaboración de productos químicos orgánicos como detergentes, fibras de poliéster o anticongelantes.**



**La Unión Europea lo ha prohibido para el uso alimentario, debido a su carácter cancerígeno y mutagénico. Se obtiene a partir de la oxidación del eteno con un exceso de oxígeno, empleando plata como catalizador según el equilibrio:**

**$2\ C_2H_4(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\ C_2H_4O(g)$ $\quad\quad$ $\Delta H°$ (a 298 K) = –210 kJ**

**Si dentro de un reactor de 2,00 L, a una temperatura de 298 K, se hacen reaccionar 2,50 mol de eteno y 2,00 mol de oxígeno en presencia de plata, para obtener 1,00 mol de óxido de etileno.**

**a) ¿Cuáles serán los valores de $K_c$ y $K_p$ a 298 K?**

**b) Explique razonadamente como variara la $K_p$ si:**

**b1) Se utiliza un reactor de 2,00 L a una temperatura de 400 K.**

**b2) Se utiliza un reactor de 1,00 L a una temperatura de 298 K.**

**b3) No se utiliza el catalizador de plata.**

**c) ¿Cuál sería el valor de $K_c$ y $K_p$ para la siguiente reacción?**

**$C_2H_4O(g) \rightleftharpoons C_2H_4(g) + ½\ O_2(g)$**

***(Baleares 2022)***

a) La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

| | $C_2H_4$ | $O_2$ | $C_2H_4O$ |
|---|---|---|---|
| $n_{\text{inicial}}$ | 2,50 | 2,00 | — |
| $n_{\text{transformado}}$ | $2x$ | $x$ | — |
| $n_{\text{formado}}$ | — | — | $2x$ |
| $n_{\text{equilibrio}}$ | $2{,}50 - 2x$ | $2{,}00 - x$ | $2x$ |

La cantidad de $C_2H_4O$ en el equilibrio permite obtener el valor de $x$:

$$2x = 1{,}00 \quad \rightarrow \quad x = 0{,}500 \text{ mol}$$

La expresión de la constante $K_c$ es:

$$K_c = \frac{[C_2H_4O]^2}{[C_2H_4]^2\,[O_2]}$$

Sustituyendo en la expresión de $K_c$:

$$K_c = \frac{\left(\frac{1{,}00}{2{,}00}\right)^2}{\left(\frac{2{,}50-1{,}00}{2{,}00}\right)^2 \cdot \left(\frac{2{,}00-0{,}500}{2{,}00}\right)} = 0{,}593$$

La relación entre las constantes $K_c$ y $K_p$ viene dada por la expresión:

$$K_p = K_c\,(RT)^{\Delta\nu}$$

siendo, $\Delta\nu$ = Σ coef. esteq. productos gaseosos – Σ coef. esteq. reactivos gaseosos = 2 – (2 + 1) = –1

Se obtiene, $K_p = K_c\,(RT)^{-1}$

El valor de la constante $K_p$ es:

$$K_c = 0{,}593 \cdot (0{,}08206 \cdot 298)^{-1} = 0{,}0242$$

b) El principio de Le Châtelier (1884) dice:

> "cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada".

b1) Si se aumenta la temperatura, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se consuma calor y esta descienda. Como se trata de un proceso exotérmico se desplaza hacia la formación de $C_2H_4O$.

b2) Si disminuye el volumen a temperatura constante, según la ley de Boyle-Mariotte (1662) aumenta la presión. De acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que esta disminuya, es decir, hacia donde se formen menos moles de gas, en este caso, hacia la formación de $C_2H_4O$.

b3) Si se elimina la plata, que actúa como catalizador, aumenta la energía de activación tanto de la reacción directa como inversa, por tanto, disminuyen las velocidades en ambos sentidos y, aunque el equilibrio no se modifica, disminuye el rendimiento en $C_2H_4O$.

c) Dado el equilibrio:

$$C_2H_4O(g) \rightleftharpoons C_2H_4(g) + ½\ O_2(g)$$

La expresión de la constante $K_c'$ es:

$$K_c' = \frac{[C_2H_4O]}{[C_2H_4]\,[O_2]^{½}}$$

La relación que existe entre las constantes $K_c'$ y $K_c$ viene dada por la expresión:

$$K_c' = (K_c)^{½}$$

El valor de la constante $K_c'$ es:

$$K_c' = (0{,}593)^{½} = 0{,}770$$

Análogamente, para la constante $K_p'$ se obtiene:

$$K_p' = (K_p)^{½} = (0{,}0242)^{½} = 0{,}156$$

**4.75. En un recipiente de 5,00 L y a la temperatura de 250 °C se encuentran en equilibrio 0,0961 mol de $PCl_5$, 0,100 mol de $PCl_3$ y 0,200 mol de $Cl_2$. Calcule:**
**a) La constante $K_c$ para el equilibrio:**

$$PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$$

**b) Las presiones parciales de cada gas en el equilibrio.**
**c) Las concentraciones de cada especie en el equilibrio, si el volumen del recipiente se reduce a la mitad.**
**d) La presión total del recipiente en estas nuevas condiciones.**

*(Castilla-La Mancha 2023)*

a) La expresión de la constante $K_c$ es:

$$K_c = \frac{[PCl_3]\,[Cl_2]}{[PCl_5]}$$

Las concentraciones de todas las especies en el equilibrio son:

$$[PCl_3] = \frac{0{,}100\ \text{mol}}{5{,}00\ \text{L}} = 0{,}0200\ \text{mol L}^{-1}$$

$$[Cl_2] = \frac{0{,}200\ \text{mol}}{5{,}00\ \text{L}} = 0{,}0400\ \text{mol L}^{-1}$$

$$[PCl_5] = \frac{0{,}0961\ \text{mol}}{5{,}00\ \text{L}} = 0{,}0192\ \text{mol L}^{-1}$$

El valor de la constante $K_c$ es:

$$K_c = \frac{0{,}0200 \cdot 0{,}0400}{0{,}0192} = 0{,}0417$$

b) Considerando comportamiento ideal, las presiones parciales en el nuevo equilibrio son:

$$p_{PCl_3} = (0{,}0200\ \text{mol L}^{-1}) \cdot \left(0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}\right) \cdot (250 + 273{,}15)\ \text{K} = 0{,}859\ \text{atm}$$

$$p_{Cl_2} = (0{,}0400\ \text{mol L}^{-1}) \cdot \left(0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}\right) \cdot (250 + 273{,}15)\ \text{K} = 1{,}72\ \text{atm}$$

$$p_{PCl_5} = (0{,}0192\ \text{mol L}^{-1}) \cdot \left(0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}\right) \cdot (250 + 273{,}15)\ \text{K} = 0{,}825\ \text{atm}$$

c) Si en el equilibrio del apartado a) se reduce el volumen a la mitad, de acuerdo con la ley de Boyle-Mariotte (1662), la concentración y la presión se duplican; y según el principio de Le Châtelier, el equilibrio se desplaza hacia donde menos moles de gas haya para que descienda la presión, es decir, hacia la formación de $PCl_5$.

La tabla de concentraciones correspondiente al nuevo equilibrio es:

| | $PCl_5$ | $PCl_3$ | $Cl_2$ |
|---|---|---|---|
| $c_{\text{inicial}}$ | $2 \cdot 0{,}0192$ | $2 \cdot 0{,}0200$ | $2 \cdot 0{,}0400$ |
| $c_{\text{transformado}}$ | — | $x$ | $x$ |
| $c_{\text{formado}}$ | $x$ | — | — |
| $c_{\text{equilibrio}}$ | $0{,}0384 + x$ | $0{,}0400 - x$ | $0{,}0800 - x$ |

Ssustituyendo en la expresión de $K_c$ se obtiene la concentración de sustancia transformada:

$$0{,}0417 = \frac{(0{,}0400 - x) \cdot (0{,}0800 - x)}{(0{,}0384 + x)} \qquad \rightarrow \qquad x = 0{,}0106\ \text{mol L}^{-1}$$

Las concentraciones al alcanzarse de nuevo el equilibrio son:

$$[PCl_3] = (0{,}0400 - 0{,}0106) = 0{,}0294\ \text{mol L}^{-1}$$

$$[Cl_2] = (0{,}0800 - 0{,}0106) = 0{,}0694 \text{ mol L}^{-1}$$

$$[PCl_5] = (0{,}0384 + 0{,}0106) = 0{,}0490 \text{ mol L}^{-1}$$

d) Considerando comportamiento ideal, las nuevas presiones parciales en el nuevo equilibrio son:

$$p_{PCl_3} = (0{,}0294 \text{ mol L}^{-1}) \cdot \left(0{,}08206 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}\right) \cdot (250 + 273{,}15) \text{ K} = 1{,}26 \text{ atm}$$

$$p_{Cl_2} = (0{,}06940 \text{ mol L}^{-1}) \cdot \left(0{,}08206 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}\right) \cdot (250 + 273{,}15) \text{ K} = 2{,}98 \text{ atm}$$

$$p_{PCl_5} = (0{,}0490 \text{ mol L}^{-1}) \cdot \left(0{,}08206 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}\right) \cdot (250 + 273{,}15) \text{ K} = 2{,}10 \text{ atm}$$

De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801), la presión total de la mezcla es:

$$p_{total} = p_{Cl_2} + p_{PCl_3} + p_{PCl_5} = (1{,}26 + 2{,}98 + 2{,}10) = 6{,}34 \text{ atm}$$

**4.76. A 532 K se introducen 0,100 mol de pentacloruro de fósforo en un recipiente X de 1,20 L y 0,100 mol en otro recipiente Y. Se establece el equilibrio**

**$PCl_5 \rightleftharpoons PCl_3 + Cl_2$**

**y la cantidad de $PCl_5$ se reduce un 50,0 % en el recipiente X y un 90,0 % en el recipiente Y. Todas las especies se encuentran en fase gaseosa. Calcule:**

**a) La presión en el equilibrio en el recipiente X.**

**b) La constante de equilibrio $K_c$.**

**c) El volumen del recipiente Y.**

**d) La presión en el equilibrio en el recipiente Y.**

***(Extremadura 2023)***

La tabla de moles en el equilibrio es:

| | $PCl_5$ | $PCl_3$ | $Cl_2$ |
|---|---|---|---|
| $n_{inicial}$ | 0,100 | — | — |
| $n_{transformado}$ | $x$ | — | — |
| $n_{formado}$ | — | $x$ | $x$ |
| $n_{equilibrio}$ | $0{,}100 - x$ | $x$ | $x$ |
| $n_{total}$ | $(0{,}100 - x) + x + x = (0{,}100 + x)$ | | |

a) Considerando comportamiento ideal, la presión que ejerce la mezcla en equilibrio en el interior del recipiente X, donde $x = 0{,}0500$, es:

$$p_X = \frac{(0{,}100 + 0{,}0500) \text{ mol} \cdot (0{,}08206 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot 532 \text{ K}}{1{,}20 \text{ L}} = 5{,}46 \text{ atm}$$

b) La expresión de la constante $K_c$ es:

$$K_c = \frac{[PCl_3]\,[Cl_2]}{[PCl_5]}$$

Sustituyendo en la expresión de $K_c$ los valores de la tabla se obtiene la siguiente expresión:

$$K_c = \frac{\frac{x}{V} \cdot \frac{x}{V}}{\frac{0{,}100 - x}{V}} = \frac{x^2}{(0{,}100 - x)\,V}$$

Teniendo en cuenta que en el recipiente X, $x = 0{,}0500$, el valor de la constante $K_c$ a 532 K es:

$$K_c = \frac{0{,}0500^2}{(0{,}100 - 0{,}0500) \cdot 1{,}20} = 4{,}17 \cdot 10^{-2}$$

c) Considerando que el recipiente Y, donde $x = 0{,}0900$, la temperatura de equilibrio es la misma que en el recipiente X, a partir de la expresión de la constante $K_c$ obtenida en el apartado b) se puede obtener el volumen de este recipiente:

$$\frac{0{,}0900^2}{(0{,}100 - 0{,}0900) \cdot V} = 4{,}17{\cdot}10^{-2} \qquad \rightarrow \qquad V = 19{,}4 \text{ L}$$

d) Considerando comportamiento ideal, la presión que ejerce la mezcla en equilibrio en el interior del recipiente Y, donde $x = 0{,}0900$, es:

$$p_\text{Y} = \frac{(0{,}100 + 0{,}0900) \text{ mol} \cdot (0{,}08206 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot 532 \text{ K}}{19{,}4 \text{ L}} = 0{,}428 \text{ atm}$$

**4.77. A 240 °C, el NOCl gaseoso se descompone de acuerdo con la siguiente ecuación química en equilibrio:**

**$2\,\text{NOCl(g)} \rightleftharpoons 2\,\text{NO(g)} + \text{Cl}_2\text{(g)}$**

**a) En un recipiente termostatado a 240 °C se introduce NOCl(g) a una presión de 1,20 atm. Cuando se alcanza el equilibrio, la presión total tiene un valor de 1,35 atm. Calcule la $K_\text{p}$ y la presión parcial de todos los gases en el equilibrio.**

**b) ¿Cuántos moles por litro de NOCl(g) es necesario añadir o eliminar del equilibrio anterior, manteniendo el volumen constante, para que, una vez se alcance el nuevo equilibrio, la concentración de $\text{Cl}_2\text{(g)}$ tenga un valor de $5{,}00{\cdot}10^{-3}$ mol $\text{L}^{-1}$?**

***(Valencia 2023)***

a) La tabla de presiones correspondiente al equilibrio es:

| | NOCl | NO | $\text{Cl}_2$ |
|---|---|---|---|
| $p_\text{inicial}$ | 1,20 | — | — |
| $p_\text{transformado}$ | $2p$ | — | — |
| $p_\text{formado}$ | — | $2p$ | $p$ |
| $p_\text{equilibrio}$ | $1{,}20 - 2p$ | $2p$ | $p$ |
| $p_\text{total}$ | $(1{,}20 - 2p) + 2p + p = (1{,}20 + p)$ | | |

La presión de la mezcla en el equilibrio permite calcular el valor de $p$:

$$(1{,}20 + p) = 1{,}35 \qquad \rightarrow \qquad p = 0{,}150 \text{ atm}$$

Las presiones parciales en el equilibrio son:

$$p_\text{NOCl} = 1{,}20 - (2 \cdot 0{,}150) = 0{,}900 \text{ atm}$$

$$p_\text{NO} = 2 \cdot 0{,}150 = 0{,}300 \text{ atm}$$

$$p_{\text{Cl}_2} = 0{,}150 \text{ atm}$$

La expresión de la constante $K_\text{p}$ es:

$$K_\text{p} = \frac{(p_{\text{Cl}_2})\,(p_\text{NO})^2}{(p_\text{NOCl})^2}$$

El valor de la constante $K_\text{p}$ es:

$$K_\text{p} = \frac{0{,}300 \cdot 0{,}150^2}{0{,}900^2} = 0{,}0167$$

b) Considerando comportamiento ideal, las concentraciones correspondientes a las presiones en el equilibrio son:

$$[\text{NOCl}] = \frac{p_\text{NOCl}}{RT} = \frac{0{,}900 \text{ atm}}{(0{,}08206 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (240 + 273{,}15) \text{ K}} = 2{,}14{\cdot}10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{NO}] = \frac{p_\text{NO}}{RT} = \frac{0{,}300 \text{ atm}}{(0{,}08206 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (240 + 273{,}15) \text{ K}} = 7{,}12{\cdot}10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{Cl}_2] = \frac{p_{\text{Cl}_2}}{RT} = \frac{0{,}150 \text{ atm}}{(0{,}08206 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (240 + 273{,}15) \text{ K}} = 3{,}56{\cdot}10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

El principio de Le Châtelier (1884) dice:

> "cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada".

Para que la concentración de $Cl_2$ aumente, acuerdo con el principio de Le Châtelier es necesario que el equilibrio se desplace hacia la formación de esta sustancia, es decir, aumente la concentración de NOCl.

La tabla de concentraciones correspondiente al equilibrio es:

| | NOCl | NO | $Cl_2$ |
|---|---|---|---|
| $c_{inicial}$ | $2{,}14\cdot10^{-2}+c$ | $7{,}12\cdot10^{-3}$ | $3{,}56\cdot10^{-3}$ |
| $c_{transformado}$ | $2x$ | — | — |
| $c_{formado}$ | — | $2x$ | $x$ |
| $c_{equilibrio}$ | $(2{,}14\cdot10^{-2}+c)-2x$ | $7{,}12\cdot10^{-3}+2x$ | $3{,}56\cdot10^{-3}+x$ |

La concentración de $Cl_2$ en el equilibrio permite calcular el valor de $x$:

$$(3{,}56\cdot10^{-3}+x)=5{,}00\cdot10^{-3} \quad \rightarrow \quad x=1{,}44\cdot10^{-3}\ \text{mol L}^{-1}$$

La relación entre las constantes $K_c$ y $K_p$ viene dada por la expresión:

$$K_c=K_p\,(RT)^{-\Delta\nu}$$

siendo, $\Delta\nu$ = Σ coef. esteq. productos gaseosos – Σ coef. esteq. reactivos gaseosos = (2 + 1) – 2 = 1

El valor de la constante $K_c$ es:

$$K_c=0{,}0167\cdot[0{,}08206\cdot(240+273{,}15)]^{-1}=3{,}97\cdot10^{-4}$$

La expresión de la constante $K_c$ es:

$$K_c=\frac{[NO]^2\,[Cl_2]}{[NOCl]^2}$$

Las concentraciones en el equilibrio son:

$$[NOCl]=(2{,}14\cdot10^{-2}+c)-(2\cdot1{,}44\cdot10^{-3})=(0{,}0185+c)\ \text{mol L}^{-1}$$

$$[NO]=(7{,}12\cdot10^{-3})+(2\cdot1{,}44\cdot10^{-3})=0{,}0100\ \text{mol L}^{-1}$$

$$[Cl_2]=5{,}00\cdot10^{-3}\ \text{mol L}^{-1}$$

Sustituyendo en la expresión de $K_c$ se obtiene que la concentración de NOCl a añadir al equilibrio es:

$$3{,}97\cdot10^{-4}=\frac{(0{,}0100)^2\cdot5{,}00\cdot10^{-3}}{(0{,}0185+c)^2} \quad \rightarrow \quad c=0{,}0170\ \text{mol L}^{-1}$$

## 5. CÁLCULOS EN EQUILIBRIOS HETEROGÉNEOS

**5.1. A temperaturas elevadas el carbono y el dióxido de carbono reaccionan según la ecuación química en equilibrio:**

$$C(s) + CO_2(g) \rightleftharpoons 2\ CO(g)$$

**El carbonato de calcio también se descompone a temperaturas elevadas de acuerdo con la ecuación química:**

$$CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$$

**A 1.000 K, la constante de equilibrio $K_p$ para la primera reacción vale 1,72 atm, mientras que para la segunda, $K_c = 0{,}00600$ mol L$^{-1}$.**

**En un recipiente se introducen cantidades suficientes de carbono y de carbonato de calcio, ambos sólidos, se cierra herméticamente y se calienta hasta 1.000 K. Calcule, una vez establecido el equilibrio, las presiones parciales de cada uno de los gases presentes en el recipiente, la presión total a la que está sometido este y las concentraciones de todas las especies gaseosas.**

**(Dato. El volumen ocupado por la mezcla en equilibrio es de 10,0 L).**

*(Murcia 1997)*

---

Considerando que en el equilibrio existen $x$ mol de CO e $y$ mol $CO_2$, y que existe comportamiento ideal, las constantes de equilibrio de la primera y segunda reacción, $K_{p_1}$ y $K_{c_2}$ son, respectivamente:

$$K_{p_1} = \frac{(p_{CO})^2}{(p_{CO_2})} \qquad\qquad K_{c_2} = [CO_2]$$

Considerando comportamiento ideal, ambas constantes se pueden escribir en función de $x$ e $y$:

$$K_{p_1} = \frac{\left(\frac{xRT}{V}\right)^2}{\left(\frac{yRT}{V}\right)} = \frac{x^2}{y} \cdot \frac{RT}{V} = 1{,}72 \qquad\qquad K_{c_2} = \left(\frac{y}{V}\right) = 0{,}00600$$

teniendo en cuenta que $V = 10{,}0$ L, a partir de $K_{c_2}$ se obtiene el valor de $y = 6{,}00{\cdot}10^{-2}$ mol $CO_2$.

Sustituyendo este valor en la ecuación de $K_{p_1}$ se obtiene el valor de $x$:

$$x = \sqrt{\frac{1{,}72\ V}{RT}}\, y = \sqrt{\frac{1{,}72\ \text{atm} \cdot 10{,}0\ \text{L}}{(0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot 1.000\ \text{K}}} \cdot (6{,}00{\cdot}10^{-2}\ \text{mol}) = 0{,}112\ \text{mol CO}$$

Las presiones parciales en el equilibrio son:

$$p_{CO} = \frac{0{,}112\ \text{mol} \cdot (0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot 1.000\ \text{K}}{10{,}0\ \text{L}} = 0{,}920\ \text{atm}$$

$$p_{CO_2} = \frac{(6{,}00{\cdot}10^{-2}\ \text{mol}) \cdot (0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot 1.000\ \text{K}}{10{,}0\ \text{L}} = 0{,}492\ \text{atm}$$

De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801), la presión total de la mezcla es:

$$p_t = 0{,}920 + 0{,}492 = 1{,}41\ \text{atm}$$

Considerando comportamiento ideal, las concentraciones de las especies gaseosas se calculan a partir de las correspondientes presiones parciales:

$$[CO] = \frac{0{,}920\ \text{atm}}{(0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot 1.000\ \text{K}} = 1{,}12{\cdot}10^{-2}\ \text{M}$$

$$[CO_2] = \frac{0{,}492\ \text{atm}}{(0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot 1.000\ \text{K}} = 6{,}00{\cdot}10^{-3}\ \text{M}$$

▪ Otra forma de resolver el problema pero sin utilizar el volumen es:

Si las cantidades de $CaCO_3$ y C son suficientes, se formará $CO_2$ para mantener este equilibrio de disociación del $CaCO_3$ y conseguir que se alcance el siguiente:

$$C(s) + CO_2(g) \rightleftharpoons 2\ CO(g)$$

La constante de equilibrio para la segunda reacción, $K_{p_2}$, es:

$$K_{p_2} = (p_{CO_2})$$

La relación entre las constantes $K_c$ y $K_p$ viene dada por la expresión:

$$K_p = K_c\ (RT)^{\Delta\nu}$$

siendo, $\Delta\nu$ = Σ coef. esteq. productos gaseosos – Σ coef. esteq. reactivos gaseosos = 2 – 1 = 1

Se obtiene, $K_p = K_c\ (RT)$

El valor de $K_{p_2}$ es:

$$K_{p_2} = 0{,}00600 \cdot (0{,}08206 \cdot 1.000) = 0{,}492$$

La presión parcial del $CO_2$:

$$p_{CO_2} = K_{p_2} = 0{,}492 \text{ atm}$$

La constante de equilibrio de la primera reacción, $K_{p_1}$, es:

$$K_{p_1} = \frac{(p_{CO})^2}{(p_{CO_2})}$$

Combinando las expresiones de $K_{p_1}$ y $K_{p_2}$ se obtiene presión del CO:

$$p_{CO} = \sqrt{K_{p_1} \cdot K_{p_2}}$$

El valor de la presión del CO es:

$$p_{CO} = \sqrt{0{,}492 \cdot 1{,}72} = 0{,}920 \text{ atm}$$

De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801), la presión total de la mezcla es:

$$p_t = 0{,}920 + 0{,}492 = 1{,}41 \text{ atm}$$

**5.2. En un laboratorio puede obtenerse carbonato de sodio (sosa Solvay) por descomposición de hidrogenocarbonato de sodio sólido. En el proceso se desprenden dióxido de carbono y vapor de agua. Si en un matraz de 2,00 L de capacidad, sin aire, se introduce hidrogenocarbonato de sodio seco, se calienta hasta 100 °C y la presión total del sistema en equilibrio es de 0,962 atm.**
**a) Escriba la reacción de descomposición térmica del hidrogenocarbonato de sodio.**
**b) Determine el valor de la constante de equilibrio $K_p$.**
**c) Calcule la cantidad de hidrogenocarbonato de sodio descompuesto.**
**d) Calcule la cantidad de carbonato de sodio obtenido.**
**e) El carbonato de sodio anhidro obtenido se puede disolver en agua y cristalizarlo. Si el rendimiento fuera del 80,0 % determine la cantidad de carbonato de sodio decahidrato que podría obtenerse.**

***(Valencia 1998) (País Vasco 2007) (Castilla y León 2013)***

a) A 100 °C se alcanza el equilibrio:

$$2\ NaHCO_3(s) \rightleftharpoons Na_2CO_3(s) + CO_2(g) + H_2O(g)$$

b) La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

| | $NaHCO_3$ | $Na_2CO_3$ | $CO_2$ | $H_2O$ |
|---|---|---|---|---|
| $n_{inicial}$ | $n$ | — | — | — |
| $n_{transformado}$ | $2x$ | — | — | — |
| $n_{formado}$ | — | $x$ | $x$ | $x$ |
| $n_{equilibrio}$ | $n - 2x$ | $x$ | $x$ | $x$ |

Se trata de un equilibrio heterogéneo y la expresión de la constante $K_p$ es:

$$K_p = (p_{H_2O})\ (p_{CO_2})$$

Según la estequiometría de la reacción, los moles y presiones parciales de $CO_2$ y $H_2O$ en el equilibrio son iguales; y de acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801):

$$\left.\begin{array}{l} p_{total} = p_{CO_2} + p_{H_2O} \\ p_{CO_2} = p_{H_2O} \end{array}\right\} \rightarrow \quad p_{H_2O} = \frac{p_{total}}{2} = \frac{0{,}962 \text{ atm}}{2} = 0{,}481 \text{ atm}$$

El valor de la constante $K_p$ es:

$$K_p = (0{,}481)^2 = 0{,}231$$

c) Considerando comportamiento ideal, el número de moles de $CO_2$ formados:

$$x = \frac{0{,}481 \text{ atm} \cdot 2{,}00 \text{ L}}{(0{,}08206 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (100 + 273{,}15) \text{ K}} = 0{,}0315 \text{ mol } CO_2$$

Relacionando $CO_2$ con $NaHCO_3$:

$$0{,}0315 \text{ mol } CO_2 \cdot \frac{2 \text{ mol } NaHCO_3}{1 \text{ mol } CO_2} \cdot \frac{84{,}0 \text{ g } NaHCO_3}{1 \text{ mol } NaHCO_3} = 5{,}28 \text{ g } NaHCO_3$$

d) Relacionando $CO_2$ con $Na_2CO_3$:

$$0{,}0315 \text{ mol } CO_2 \cdot \frac{1 \text{ mol } Na_2CO_3}{1 \text{ mol } CO_2} \cdot \frac{106{,}0 \text{ g } Na_2CO_3}{1 \text{ mol } Na_2CO_3} = 3{,}34 \text{ g } Na_2CO_3$$

e) Relacionando sal anhidra con sal hidratada:

$$3{,}34 \text{ g } Na_2CO_3 \cdot \frac{1 \text{ mol } Na_2CO_3}{106{,}0 \text{ g } Na_2CO_3} \cdot \frac{1 \text{ mol } Na_2CO_3 \cdot 10H_2O}{1 \text{ mol } Na_2CO_3} = 0{,}0315 \text{ mol } Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$$

Considerando un rendimiento del 80,0 % la cantidad que cristaliza es:

$$0{,}0315 \text{ mol } Na_2CO_3 \cdot 10H_2O \cdot \frac{80{,}0 \text{ mol } Na_2CO_3 \cdot 10\ H_2O \text{ (real)}}{100 \text{ mol } Na_2CO_3 \cdot 10\ H_2O \text{ (teórico)}} = 0{,}0252 \text{ mol } Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$$

La masa correspondiente es:

$$0{,}0252 \text{ mol } Na_2CO_3 \cdot 10H_2O \cdot \frac{286{,}0 \text{ g } Na_2CO_3 \cdot 10H_2O}{1 \text{ mol } Na_2CO_3 \cdot 10H_2O} = 7{,}21 \text{ g } Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$$

(En el problema propuesto en Valencia 1998 solo se preguntan los apartados b y c).

**5.3. En un recipiente vacío se introduce una cantidad de hidrogenocarbonato de sodio (bicarbonato de sodio). Se cierra herméticamente el recipiente y se calienta hasta que la temperatura se estabiliza al llegar a 120 °C, en ese momento la presión interior alcanza los 1.720 mmHg.**
**¿Qué proceso químico tiene lugar en el interior del recipiente? ¿Cuál será su constante de equilibrio, referida a la presión?**

***(Galicia 1999)***

A 120 °C se alcanza el equilibrio:

$$2\ NaHCO_3(s) \rightleftharpoons Na_2CO_3(s) + CO_2(g) + H_2O(g)$$

La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

| | $NaHCO_3$ | $Na_2CO_3$ | $CO_2$ | $H_2O$ |
|---|---|---|---|---|
| $n_{inicial}$ | $n$ | — | — | — |
| $n_{transformado}$ | $2x$ | — | — | — |
| $n_{formado}$ | — | $x$ | $x$ | $x$ |
| $n_{equilibrio}$ | $n - 2x$ | $x$ | $x$ | $x$ |

Se trata de un equilibrio heterogéneo y la expresión de la constante $K_p$ es:

$$K_p = (p_{H_2O})\,(p_{CO_2})$$

Según la estequiometría de la reacción, los moles y presiones parciales de $CO_2$ y $H_2O$ en el equilibrio son iguales; y de acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801):

$$\left.\begin{array}{l} p_{total} = p_{CO_2} + p_{H_2O} \\ p_{CO_2} = p_{H_2O} \end{array}\right\} \rightarrow \quad p_{H_2O} = \frac{p_{total}}{2} = \frac{1.720\ \text{mmHg}}{2} \cdot \frac{1\ \text{atm}}{760\ \text{mmHg}} = 1{,}13\ \text{atm}$$

El valor de la constante $K_p$ es:

$$K_p = (1{,}13)^2 = 1{,}28$$

(Problema similar al propuesto en Valencia 1998).

**5.4. El hidrogenocarbonato de sodio, $NaHCO_3$, se descompone al suministrarle la energía calorífica suficiente, de acuerdo a la ecuación química:**

**$2\ NaHCO_3(s) \rightleftharpoons Na_2CO_3(s) + CO_2(g) + H_2O(g)$**

**Una muestra de 100 g de $NaHCO_3$ se coloca en un recipiente cerrado de 5,00 L de capacidad y se calienta hasta 160 °C, temperatura a la que se descompone el hidrogenocarbonato de sodio. Después de alcanzarse el equilibrio queda algo de hidrogenocarbonato de sodio sin descomponer, siendo la presión en el recipiente de 7,76 atm.**

**a) ¿Cuántos moles de agua se han formado?**

**b) ¿Cuántos gramos de hidrogenocarbonato de sodio quedarán sin descomponer?**

**c) Calcule la presión parcial de cada gas y el valor de la constante de equilibrio $K_p$ a esa temperatura.**

**d) ¿Cuál habría sido la presión en el recipiente si en vez de colocar 100 g se hubiese colocado 110 g de hidrogenocarbonato de sodio y se hubiese calentado hasta la temperatura indicada?**

***(Murcia 2002) (Murcia 2013)***

a) La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

| | $NaHCO_3$ | $Na_2CO_3$ | $CO_2$ | $H_2O$ |
|---|---|---|---|---|
| $n_{inicial}$ | $n$ | — | — | — |
| $n_{transformado}$ | $2x$ | — | — | — |
| $n_{formado}$ | — | $x$ | $x$ | $x$ |
| $n_{equilibrio}$ | $n - 2x$ | $x$ | $x$ | $x$ |

A partir de la presión se puede obtener el número de moles de gas formado en el equilibrio:

$$n_{CO_2} + n_{H_2O} = x + x = 2x$$

Considerando comportamiento ideal, el valor de $x$ es:

$$2x = \frac{7{,}76\ \text{atm} \cdot 5{,}00\ \text{L}}{(0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (160 + 273{,}15)\ \text{K}} \quad \rightarrow \quad x = 0{,}546\ \text{mol}\ H_2O$$

b) La masa de $NaHCO_3$ que se descompone es:

$$0{,}546\ \text{mol}\ H_2O \cdot \frac{2\ \text{mol}\ NaHCO_3}{1\ \text{mol}\ H_2O} \cdot \frac{84{,}0\ \text{g}\ NaHCO_3}{1\ \text{mol}\ NaHCO_3} = 91{,}7\ \text{g}\ NaHCO_3$$

Mediante un balance de materia se obtiene la masa de $NaHCO_3$ que queda sin descomponer:

$$100\ \text{g}\ NaHCO_3\ \text{(inicial)} - 91{,}7\ \text{g}\ NaHCO_3\ \text{(transformado)} = 8{,}30\ \text{g}\ NaHCO_3$$

c) Según la estequiometría de la reacción, los moles y presiones parciales de $CO_2$ y $H_2O$ en el equilibrio son iguales; y de acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801):

$$\left.\begin{array}{l} p_{total} = p_{CO_2} + p_{H_2O} \\ p_{CO_2} = p_{H_2O} \end{array}\right\} \rightarrow \quad p_{H_2O} = \frac{p_{total}}{2} = \frac{7{,}76\ \text{atm}}{2} = 3{,}88\ \text{atm}$$

Se trata de un equilibrio heterogéneo y la expresión de la constante $K_p$ es:

$$K_p = (p_{CO_2})\,(p_{H_2O})$$

El valor de la constante $K_p$ es:

$$K_p = (3{,}88)^2 = 15{,}1$$

d) Si la temperatura permanece constante, el valor de la constante de equilibrio no cambia, por lo tanto, la presión en el recipiente será la misma.

La única diferencia estaría en la cantidad de $NaHCO_3$ que permanecería en el equilibrio. Al haberse introducido inicialmente 10 g más de esta sustancia, en el equilibrio aparecerían esos 10 g de más.

(Problema similar al propuesto en Valencia 1998).

**5.5. Una muestra de 25 g de carbamato de amonio sólido se introduce en un recipiente vacío de 3,0 L y al calentar a 225 °C se descompone según la reacción:**

**$NH_2CO_2NH_4(s) \rightleftharpoons 2\,NH_3(g) + CO_2(g)$**

**En el equilibrio la presión total del sistema es de 6,0 atm. Calcule:**

**a) Las constantes de equilibrio $K_c$ y $K_p$.**

**b) El porcentaje de carbamato de amonio que se ha descompuesto.**

**c) La fracción molar en amoniaco.**

***(Córdoba 2003)***

a) Según la estequiometría de la reacción, la cantidad de $NH_3$ en el equilibrio es el doble que la de $CO_2$ por lo que su presión parcial también lo será; y de acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801):

$$\left.\begin{array}{l} p_{total} = p_{NH_3} + p_{CO_2} \\ p_{NH_3} = 2\,p_{CO_2} = 2\,p \end{array}\right\} \rightarrow \quad p_{CO_2} = \frac{p_{total}}{3} = \frac{6{,}0\ atm}{3} = 2{,}0\ atm$$

Se trata de un equilibrio heterogéneo y la expresión de la constante $K_p$ es:

$$K_p = (p_{NH_3})^2\,(p_{CO_2})$$

El valor de la constante $K_p$ es:

$$K_p = (2 \cdot 2{,}0)^2 \cdot 2{,}0 = 32$$

La relación entre las constantes $K_c$ y $K_p$ viene dada por la expresión:

$$K_p = K_c\,(RT)^{\Delta\nu}$$

siendo, $\Delta\nu$ = Σ coef. esteq. productos gaseosos – Σ coef. esteq. reactivos gaseosos = 3 – 0 = 3

Se obtiene, $K_c = K_p\,(RT)^{-3}$

El valor de la constante $K_c$ es:

$$K_c = 32 \cdot [0{,}08206 \cdot (225 + 273{,}15)]^{-3} = 4{,}7{\cdot}10^{-4}$$

b) La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

| | $NH_2CO_2NH_4$ | $NH_3$ | $CO_2$ |
|---|---|---|---|
| $n_{inicial}$ | $n$ | — | — |
| $n_{transformado}$ | $x$ | — | — |
| $n_{formado}$ | — | $2x$ | $x$ |
| $n_{equilibrio}$ | $n - x$ | $2x$ | $x$ |

Considerando comportamiento ideal, a partir de la presión parcial, se puede obtener la cantidad de $CO_2$ formado:

$$x = \frac{2{,}0\ atm \cdot 3{,}0\ L}{(0{,}08206\ atm\ L\ mol^{-1}\ K^{-1}) \cdot (225 + 273{,}15)\ K} = 0{,}15\ mol\ CO_2$$

La masa de $NH_2CO_2NH_4$ que se descompone es:

$$0{,}15\ \text{mol}\ CO_2 \cdot \frac{1\ \text{mol}\ NH_2CO_2NH_4}{1\ \text{mol}\ CO_2} \cdot \frac{78{,}0\ \text{g}\ NH_2CO_2NH_4}{1\ \text{mol}\ NH_2CO_2NH_4} = 12\ \text{g}\ NH_2CO_2NH_4$$

El porcentaje de $NH_2CO_2NH_4$ que se ha descompuesto es:

$$\frac{12\ \text{g}\ NH_2CO_2NH_4\ \text{(transformado)}}{25\ \text{g}\ NH_2CO_2NH_4\ \text{(inicial)}} \cdot 100 = 48\ \%$$

c) La fracción molar de $NH_3$ en el equilibrio es:

$$y_{NH_3} = \frac{2x}{3x} = 0{,}67$$

**5.6. Dada la reacción:**

$$SnO_2(s) + 2\ H_2(g) \rightleftharpoons Sn(s) + 2\ H_2O(g) \qquad \Delta H = 160\ \text{kcal}$$

**a) Calcule la constante $K_c$ a 500 °C para el equilibrio anterior sabiendo que una mezcla de las cuatro sustancias dio en equilibrio 0,10 mol de agua y 0,10 mol de hidrógeno molecular en un recipiente de 1,0 L de capacidad.**
**b) ¿Cuánto vale la constante $K_c$?**
**c) Si al equilibrio anterior se le añaden 3,0 g de dihidrógeno, ¿cuáles serán las nuevas concentraciones de las sustancias en el equilibrio?**
**d) Si se aumenta la temperatura, ¿se formará más agua? Conteste de forma razonada.**
**e) Si se disminuye la presión, ¿se obtendrá más cantidad de agua o por el contrario se obtendrá más cantidad de hidrógeno?**

***(Asturias 2003)***

a) Se trata de un equilibrio heterogéneo y la expresión de la constante de equilibrio $K_c$ es:

$$K_c = \frac{[H_2O]^2}{[H_2]^2} = \frac{(n_{H_2O})^2}{(n_{H_2})^2}$$

Teniendo en cuenta que el volumen no afecta al valor de la constante de equilibrio $K_c$:

$$K_c = \frac{(0{,}10)^2}{(0{,}10)^2} = 1{,}0$$

b) La relación entre las constantes $K_c$ y $K_p$ viene dada por la expresión:

$$K_p = K_c\ (RT)^{\Delta\nu}$$

siendo, $\Delta\nu$ = Σ coef. esteq. productos gaseosos − Σ coef. esteq. reactivos gaseosos = 0

Se obtiene, $K_p = K_c = 1{,}0$

c) El principio de Le Châtelier (1884) dice:

> "cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada".

Si se añaden a la mezcla en equilibrio 3,0 g de $H_2$, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el equilibrio se desplaza en el sentido en el que se consuma la sustancia añadida, es decir, hacia la formación de $H_2O$.

El número de moles de $H_2$ añadido es:

$$3{,}0\ \text{g}\ H_2 \cdot \frac{1\ \text{mol}\ H_2}{2{,}0\ \text{g}\ H_2} = 1{,}5\ \text{mol}\ H_2$$

La tabla de moles en el equilibrio es:

| | $H_2$ | $H_2O$ |
|---|---|---|
| $n_{inicial}$ | 0,10 + 1,5 | 0,10 |
| $n_{transformado}$ | $2x$ | — |
| $n_{formado}$ | — | $2x$ |
| $n_{equilibrio}$ | 1,6 – $2x$ | 0,1 + $2x$ |

Sustituyendo en la expresión de $K_c$ se obtiene que el número de moles transformados es:

$$\frac{(0{,}10 + 2x)^2}{(1{,}6 - 2x)^2} = 1{,}0 \qquad \rightarrow \qquad 2x = 0{,}75 \text{ mol}$$

Las concentraciones en el equilibrio son:

$$[H_2O] = \frac{(0{,}10 + 0{,}75) \text{ mol}}{1{,}0 \text{ L}} = 0{,}85 \text{ mol L}^{-1}$$

$$[H_2] = \frac{(1{,}6 - 0{,}75) \text{ mol}}{1{,}0 \text{ L}} = 0{,}85 \text{ mol L}^{-1}$$

d) Si se aumenta la temperatura, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se consuma calor y descienda esta. Como se trata de un proceso endotérmico el equilibrio se desplaza hacia la formación de $H_2O$, por lo que la cantidad de esta aumenta.

e) Si se disminuye la presión, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que suba esta, es decir, hacia donde aumente el número de moles de gas en el equilibrio. Como se trata de un proceso en el que hay la mismo cantidad de gas en productos que en reactivos el equilibrio permanece inalterado, por lo que la cantidad de $H_2O$ permanece constante.

**5.7. En un recipiente de 5,00 L se introducen 0,1700 g de $NH_3$ y 0,7290 de HCl. Al calentar a 275 °C y, después de alcanzado el equilibrio, se observa la formación de 0,1497 g de $NH_4Cl$ sólido. Calcule las constantes $K_c$ y $K_p$ del equilibrio:**

$$NH_4Cl(s) \rightleftharpoons NH_3(g) + HCl(g)$$

**Calcule la composición en el equilibrio en los casos siguientes:**

**a) En un recipiente de 1,00 L se introducen 1,000 g de $NH_4Cl$, 0,1700 g de $NH_3$ y se calienta a 275 °C.**

**b) En un recipiente de 3,00 L se introducen 0,100 g de $NH_4Cl$, 0,1700 g de $NH_3$ y se calienta a 275 °C.**

**c) En un recipiente de 5,00 L se introducen 0,0680 g de $NH_4Cl$, 0,2916 g de $NH_3$ y se calienta a 275 °C.**

***(Valencia 2003)***

Se trata de un equilibrio heterogéneo y la expresión de la constante $K_c$ es:

$$K_c = [NH_3]\,[HCl]$$

Para poder calcular la composición de una mezcla en equilibrio es preciso determinar, previamente, el valor de la constante de equilibrio a esa temperatura.

Las cantidades iniciales de $NH_3$ y HCl son, respectivamente:

$$0{,}1700 \text{ g } NH_3 \cdot \frac{1 \text{ mol } NH_3}{17{,}0 \text{ g } NH_3} = 1{,}00{\cdot}10^{-2} \text{ mol } NH_3$$

$$0{,}7290 \text{ g HCl} \cdot \frac{1 \text{ mol HCl}}{36{,}5 \text{ g HCl}} = 2{,}00{\cdot}10^{-2} \text{ mol HCl}$$

La tabla de moles en equilibrio es:

| | $NH_4Cl$ | $NH_3$ | HCl |
|---|---|---|---|
| $n_{inicial}$ | — | $1{,}00{\cdot}10^{-2}$ | $2{,}00{\cdot}10^{-2}$ |
| $n_{transformado}$ | — | $x$ | $x$ |
| $n_{formado}$ | $x$ | — | — |
| $n_{equilibrio}$ | $x$ | $1{,}00{\cdot}10^{-2} - x$ | $2{,}00{\cdot}10^{-2} - x$ |

La cantidad de $NH_4Cl$ en el equilibrio permite determinar la concentración de especie transformada:

$$x = 0{,}1497\ \text{g}\ NH_4Cl \cdot \frac{1\ \text{mol}\ NH_4Cl}{53{,}5\ \text{g}\ NH_4Cl} \cdot \frac{1\ \text{mol}\ NH_3}{1\ \text{mol}\ NH_4Cl} = 2{,}80{\cdot}10^{-3}\ \text{mol}\ NH_3$$

Las concentraciones de $NH_3$ y HCl en el equilibrio son, respectivamente:

$$[NH_3] = \frac{(1{,}00{\cdot}10^{-2} - 2{,}80{\cdot}10^{-3})\ \text{mol}\ NH_3}{5{,}00\ \text{L}} = 1{,}44{\cdot}10^{-3}\ \text{mol L}^{-1}$$

$$[HCl] = \frac{(2{,}00{\cdot}10^{-2} - 2{,}80{\cdot}10^{-3})\ \text{mol HCl}}{5{,}00\ \text{L}} = 3{,}44{\cdot}10^{-3}\ \text{mol L}^{-1}$$

El valor de la constante $K_c$ es:

$$K_c = (1{,}44{\cdot}10^{-3}) \cdot (3{,}44{\cdot}10^{-3}) = 4{,}95{\cdot}10^{-6}$$

La relación entre las constantes $K_c$ y $K_p$ viene dada por la expresión:

$$K_p = K_c\ (RT)^{\Delta\nu}$$

siendo, $\Delta\nu$ = Σ coef. esteq. productos gaseosos – Σ coef. esteq. reactivos gaseosos = 2 – 0 = 2

Se obtiene, $K_p = K_c\ (RT)^2$

El valor de la constante $K_p$ es:

$$K_p = (4{,}95{\cdot}10^{-6}) \cdot [0{,}08206 \cdot (275 + 273{,}15)]^2 = 1{,}00{\cdot}10^{-2}$$

a) Si inicialmente el sistema contiene, en un recipiente de 1,00 L, 1,000 g de $NH_4Cl$ y, además, 0,1700 g de $NH_3$ tal que su cantidad inicial es:

$$0{,}1700\ \text{g}\ NH_3 \cdot \frac{1\ \text{mol}\ NH_3}{17{,}0\ \text{g}\ NH_3} = 1{,}00{\cdot}10^{-2}\ \text{mol}\ NH_3$$

para que se alcance el equilibrio el sistema se desplaza hacia la formación de HCl, la única especie no presente en el mismo.

La tabla de moles en equilibrio es:

| | $NH_4Cl$ | $NH_3$ | HCl |
|---|---|---|---|
| $n_{\text{inicial}}$ | $n$ | $1{,}00{\cdot}10^{-2}$ | — |
| $n_{\text{transformado}}$ | $x$ | — | — |
| $n_{\text{formado}}$ | — | $x$ | $x$ |
| $n_{\text{equilibrio}}$ | $n - x$ | $1{,}00{\cdot}10^{-2} + x$ | $x$ |

Teniendo en cuenta que $V = 1{,}00$ L y sustituyendo en la expresión de $K_c$ se obtiene la cantidad de especie formada, $x$:

$$4{,}95{\cdot}10^{-6} = (1{,}00{\cdot}10^{-2} + x) \cdot x \qquad \rightarrow \qquad x = 4{,}73{\cdot}10^{-4}\ \text{mol}$$

Las masas de las especies presentes en el equilibrio son:

$$(0{,}1700\ \text{g}\ NH_3) + (1{,}00{\cdot}10^{-2} + 4{,}73 \cdot 10^{-4})\ \text{mol}\ NH_3 \cdot \frac{17{,}0\ \text{g}\ NH_3}{1\ \text{mol}\ NH_3} = 0{,}178\ \text{g}\ NH_3$$

$$4{,}73{\cdot}10^{-4}\ \text{mol HCl} \cdot \frac{36{,}5\ \text{g HCl}}{1\ \text{mol HCl}} = 0{,}0173\ \text{g HCl}$$

$$1{,}000\ \text{g}\ NH_4Cl - \left(4{,}73{\cdot}10^{-4}\ \text{mol}\ NH_4Cl \cdot \frac{53{,}5\ \text{g}\ NH_4Cl}{1\ \text{mol}\ NH_4Cl}\right) = 0{,}975\ \text{g}\ NH_4Cl$$

b) Este apartado es idéntico al anterior con las diferencias del volumen del recipiente, 3,00 L, y la cantidad inicial de $NH_4Cl$ que ahora es 0,100 g. Sustituyendo en la expresión de $K_c$:

$$4{,}95{\cdot}10^{-6} = \frac{(1{,}00{\cdot}10^{-2} + x)}{3{,}00} \cdot \frac{x}{3{,}00} \qquad \rightarrow \qquad x = 3{,}34{\cdot}10^{-3}\ \text{mol}$$

La masa de $NH_4Cl$ en el equilibrio es:

$$0{,}100\ \text{g}\ NH_4Cl - \left(3{,}34{\cdot}10^{-3}\ \text{mol}\ NH_4Cl \cdot \frac{53{,}5\ \text{g}\ NH_4Cl}{1\ \text{mol}\ NH_4Cl}\right) = -0{,}079\ \text{g}\ NH_4Cl$$

Como se observa, el resultado obtenido es absurdo, lo que quiere decir que la cantidad inicial de $NH_4Cl$ es inferior a la mínima necesaria para que se alcance el equilibrio a esa temperatura en un recipiente con ese volumen.

La expresión de la constante $K_p$ es:

$$K_p = (p_{NH_3})\,(p_{HCl})$$

A partir del valor de $K_p$ se puede calcular cuál debería ser esa cantidad mínima:

$$1{,}00{\cdot}10^{-2} = (p_{NH_3})\,(p_{HCl}) \qquad \rightarrow \qquad p_{NH_3} = p_{HCl} = 0{,}100\ \text{atm}$$

Considerando comportamiento ideal para los gases que se forman:

$$x = \frac{0{,}100\ \text{atm} \cdot 3{,}00\ \text{L}}{(0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (275 + 273{,}15)\ \text{K}} = 6{,}67{\cdot}10^{-3}\ \text{mol}\ NH_3$$

La masa mínima de $NH_4Cl$ que debería contener ese recipiente para que se alcanzase el equilibio en las condiciones propuestas (275 °C y 3,00 L) es:

$$6{,}67{\cdot}10^{-3}\ \text{mol}\ NH_3 \cdot \frac{1\ \text{mol}\ NH_4Cl}{1\ \text{mol}\ NH_3} \cdot \frac{53{,}5\ \text{g}\ NH_4Cl}{1\ \text{mol}\ NH_4Cl} = 0{,}357\ \text{g}\ NH_4Cl$$

Esta cantidad es superior a la cantidad inicial (0,100 g) contenida en el matraz, por lo que todo el sólido se descompone y no se alcanza el equilibrio.

c) Este apartado es como el anterior con la única diferencia del volumen que es 5,00 L. Operando de igual forma, se calcula la cantidad mínima necesaria de $NH_4Cl$ para que se alcance el equilibrio:

$$x = \frac{0{,}100\ \text{atm} \cdot 5{,}00\ \text{L}}{(0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (275 + 273{,}15)\ \text{K}} = 1{,}11{\cdot}10^{-2}\ \text{mol}\ NH_3$$

La masa mínima de $NH_4Cl$ que debería contener ese recipiente para que se alcanzase el equilibio en las condiciones propuestas (275 °C y 5,00 L) es:

$$1{,}11{\cdot}10^{-2}\ \text{mol}\ NH_3 \cdot \frac{1\ \text{mol}\ NH_4Cl}{1\ \text{mol}\ NH_3} \cdot \frac{53{,}5\ \text{g}\ NH_4Cl}{1\ \text{mol}\ NH_4Cl} = 0{,}595\ \text{g}\ NH_4Cl$$

Esta cantidad es superior a la cantidad inicial (0,0680 g) contenida en el matraz, por lo que todo el sólido se descompone y no se alcanza el equilibrio.

**5.8. La descomposición del HgO(s) a 420 °C se realiza según la reacción:**

$$\mathbf{2\ HgO(s) \rightleftharpoons 2\ Hg(g) + O_2(g)}$$

**Se introduce en un matraz una cierta cantidad de HgO y se calienta a 420 °C. La presión en el interior del matraz una vez establecido el equilibrio es de 0,510 atm. Calcule:**

**a) La constante de equilibrio $K_p$ del proceso anterior.**

**b) La cantidad de HgO que se ha descompuesto si el matraz tiene una capacidad de 5,00 L.**

***(Cádiz 2003)***

a) Según la estequiometría de la reacción, los moles y presión parcial del Hg es el doble de la de $O_2$; y de acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801):

$$\left.\begin{array}{l} p_{total} = p_{O_2} + p_{Hg} \\ p_{Hg} = 2\,p_{O_2} \end{array}\right\} \qquad \rightarrow \qquad p_{O_2} = \frac{p_{total}}{3} = \frac{0{,}510\ \text{atm}}{3} = 0{,}170\ \text{atm}$$

Se trata de un equilibrio heterogéneo y la expresión de la constante $K_p$ es:

$$K_p = (p_{Hg})^2\,(p_{O_2})$$

El valor de la constante $K_p$ es:

$$K_p = (2 \cdot 0{,}170)^2 \cdot 0{,}170 = 0{,}0197$$

b) Considerando comportamiento ideal, la cantidad de $O_2$ formado es:

$$x = \frac{0{,}170\ \text{atm} \cdot 5{,}00\ \text{L}}{(0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (420 + 273{,}15)\ \text{K}} = 1{,}50{\cdot}10^{-2}\ \text{mol } O_2$$

Relacionando $O_2$ con HgO se obtiene la cantidad de esta sustancia que se ha descompuesto:

$$1{,}50{\cdot}10^{-2}\ \text{mol } O_2 \cdot \frac{2\ \text{mol HgO}}{1\ \text{mol } O_2} \cdot \frac{216{,}6\ \text{g HgO}}{1\ \text{mol HgO}} = 6{,}50\ \text{g HgO}$$

**5.9. El sulfato de cobre(II) pentahidrato absorbe energía a 23 °C y se transforma de forma espontánea en sulfato de cobre trihidrato y vapor de agua. Entre ambos sólidos se establece, dentro de un recipiente cerrado a 23 °C, un equilibrio cuya $K_p$ es $1{,}0{\cdot}10^{-4}$ atm.**
**a) Escriba la reacción química del proceso.**
**b) Calcule la presión (mmHg) del vapor de agua al alcanzarse el equilibrio.**
**c) ¿En qué sentido se desplazará la reacción si se eleva la temperatura?**
**d) Conociendo que la presión de vapor del agua pura a 23 °C es de 23,8 mmHg, razone en qué sentido se desplazará la reacción anterior si la mezcla en equilibrio a 23 °C se deposita en un recipiente cerrado con una humedad relativa del 50 %.**

*(Asturias 2004) (Galicia 2006) (Murcia 2008)*

a) La ecuación química correspondiente al equilibrio es:

$$CuSO_4{\cdot}5H_2O(s) \rightleftharpoons CuSO_4{\cdot}3H_2O(s) + 2\ H_2O(g)$$

b) Se trata de un equilibrio heterogéneo y la expresión de la constante $K_p$ es:

$$K_p = (p_{H_2O})^2$$

De la expresión anterior se obtiene que la presión de vapor del agua en el equilibrio es:

$$1{,}0{\cdot}10^{-4} = (p_{H_2O})^2 \qquad \rightarrow \qquad p_{H_2O} = 1{,}0{\cdot}10^{-2}\ \text{atm} \cdot \frac{760\ \text{mmHg}}{1\ \text{atm}} = 7{,}6\ \text{mmHg}$$

c) El principio de Le Châtelier (1884) dice:

> "cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada".

Si se aumenta la temperatura, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se consuma calor y esta disminuya. Como se trata de un proceso endotérmico se desplaza hacia la formación de $H_2O$.

d) Si la mezcla en equilibrio se introduce en un recipiente con una humedad relativa del 50 % quiere decir que el vapor de agua que contiene el recipiente ejerce una presión:

$$p_{H_2O} = 0{,}5 \cdot (23{,}8\ \text{mmHg}) = 11{,}9\ \text{mmHg}$$

Como el valor de la presión inicial (11,9 mmHg) es mayor que la presión de equilibrio (7,6 mmHg) el sistema se desplaza en el sentido en el que se consuma $H_2O(g)$, es decir, hacia la formación de $CuSO_4{\cdot}5H_2O$.

**5.10. En un recipiente de volumen fijo se calentó a 1.000 K una mezcla de carbono y dióxido de carbono. Una vez alcanzado el equilibrio, se analizó la mezcla gaseosa existente y se encontró un 40,0 % en volumen de $CO_2$. Sabiendo que a dicha temperatura, $K_p = 13{,}5$ para el equilibrio:**

$$C(s) + CO_2(g) \rightleftharpoons 2\ CO(g)$$

**Calcule:**

**a) La presión que se medirá en el recipiente.**

**b) La concentración molar de los gases de la mezcla.**

**c) ¿Cómo afectará un aumento de presión a este equilibrio si se mantiene constante la temperatura?**

***(Murcia 2004)***

a) En el equilibrio se tiene una mezcla formada por dos gases, $CO_2$ y CO. Si la mezcla contiene un 40,0 % en volumen de $CO_2$, el 60,0 % restante corresponde al CO.

De acuerdo con la ley de Avogadro (1811), en una mezcla gaseosa la composición en volumen coincide con la composición molar, por lo que las fracciones molares respectivas son:

$$y_{CO_2} = 0{,}400$$

$$y_{CO} = 1 - y_{CO_2} = 0{,}600$$

Se trata de un equilibrio heterogéneo y la expresión de la constante $K_p$ es:

$$K_p = \frac{(p_{CO})^2}{(p_{CO_2})}$$

Aplicando la ley de Dalton de las presiones parciales la expresión de $K_p$ queda como:

$$K_p = \frac{(p\ y_{CO})^2}{(p\ y_{CO_2})} = p\frac{(y_{CO})^2}{(y_{CO_2})}$$

Sustituyendo en la expresión de $K_p$ se obtiene que el valor de presión de la mezcla es:

$$13{,}5 = p \cdot \frac{(0{,}600)^2}{0{,}400} \qquad \rightarrow \qquad p = 15{,}0\ \text{atm}$$

b) Las presiones parciales en el equilibrio son:

$$p_{CO_2} = (15{,}0\ \text{atm}) \cdot 0{,}400 = 6{,}00\ \text{atm}$$

$$p_{CO} = (15{,}0\ \text{atm}) \cdot 0{,}600 = 9{,}00\ \text{atm}$$

Considerando comportamiento ideal, las concentraciones de los gases en el equilibrio son:

$$[CO_2] = \frac{6{,}00\ \text{atm}}{(0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot 1.000\ \text{K}} = 0{,}0732\ \text{mol L}^{-1}$$

$$[CO] = \frac{9{,}00\ \text{atm}}{(0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot 1.000\ \text{K}} = 0{,}110\ \text{mol L}^{-1}$$

c) El principio de Le Châtelier (1884) dice:

> "cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada".

Si se aumenta la presión a temperatura constante, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que esta descienda, es decir, hacia donde disminuya el número de moles de gas en el equilibrio, en este caso, hacia la formación de $CO_2$.

**5.11. Se introdujo cierta cantidad de $NaHCO_3$ en un recipiente vacío. A 120 °C se estableció el siguiente equilibrio:**

**$2\ NaHCO_3(s) \rightleftharpoons Na_2CO_3(s) + CO_2(g) + H_2O(g)$ $\Delta H = 50\ kJ\ mol^{-1}$**

**cuando la presión era 1.720 mmHg. Calcule:**

**a) Las presiones parciales del $CO_2$ y $H_2O$ en el equilibrio.**

**b) El valor de las constantes $K_c$ y $K_p$.**

**c) Las concentraciones de las sustancias en el equilibrio.**

**d) Si se añade 1,00 g de $NaHCO_3$, ¿qué le ocurrirá a la cantidad de $CO_2$?**

**e) Si se quiere obtener más cantidad de agua, ¿qué se puede hacer?**

**f) ¿Hacia dónde se desplaza el equilibrio si se añade un catalizador?**

***(Asturias 2005)***

a) Según la estequiometría de la reacción, los moles y presiones parciales de $CO_2$ y $H_2O$ en el equilibrio son iguales; y de acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801):

$$\left.\begin{array}{l} p_{total} = p_{CO_2} + p_{H_2O} \\ p_{CO_2} = p_{H_2O} \end{array}\right\} \rightarrow \quad p_{H_2O} = \frac{p_{total}}{2} = \frac{1.720\ mmHg}{2} \cdot \frac{1\ atm}{760\ mmHg} = 1{,}132\ atm$$

b) Se trata de un equilibrio heterogéneo y la expresión de la constante $K_p$ es:

$$K_p = (p_{CO_2})\,(p_{H_2O})$$

El valor de la constante $K_p$ es:

$$K_p = (1{,}132)^2 = 1{,}281$$

La relación entre las constantes $K_c$ y $K_p$ viene dada por la expresión:

$$K_p = K_c\,(RT)^{\Delta\nu}$$

siendo, $\Delta\nu$ = Σ coef. esteq. productos gaseosos – Σ coef. esteq. reactivos gaseosos = (1 + 1) – 0 = 2

Se obtiene, $K_c = K_p\,(RT)^{-2}$

El valor de la constante $K_c$ es:

$$K_c = 1{,}132 \cdot [0{,}08206 \cdot (120 + 273{,}15)\ K]^{-2} = 1{,}089 \cdot 10^{-3}$$

c) Considerando comportamiento ideal, a partir de la presión parcial se obtiene la concentración en el equilibrio:

$$[H_2O] = [CO_2] = \frac{1{,}132\ atm}{(0{,}08206\ atm\ L\ mol^{-1}\ K^{-1}) \cdot (120 + 273{,}15)\ K} = 0{,}0351\ mol\ L^{-1}$$

d) El $NaHCO_3$ no aparece en la expresión de la constante ya que se trata de un equilibrio heterogéneo, esto quiere decir que se necesita una cantidad mínima de esta sustancia para que en un recipiente con un determinado volumen y a cierta temperatura se alcance el equilibrio, por tanto, si se añade más $NaHCO_3$ el equilibrio no se altera.

Si la temperatura permanece constante, el valor de la constante de equilibrio no cambia, luego la presión en el recipiente sería la misma.

e) El principio de Le Châtelier (1884) dice:

> "cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada".

Para obtener más $H_2O$, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, es necesario extraer cualquiera de los dos productos gaseosos ya que el sistema se desplazará en el sentido en el que se repongan estas sustancias.

f) La adición de un catalizador disminuye por igual las energías de activación de las reacciones directa e inversa con lo que se consigue que la reacción sea más rápida sin alterar el equilibrio.

(En Galicia 1999 solo se pregunta la reacción y el valor de la constante).

**5.12. En un recipiente de 2,00 L se introducen 4,90 g de CuO y se calienta hasta 1.025 °C alcanzándose el equilibrio siguiente:**

**$4\ CuO(s) \rightleftharpoons 2\ Cu_2O(s) + O_2(g)$**

**La presión que se mide entonces es de 0,50 atm. Calcule:**

**a) Los moles de oxígeno que se han formado.**

**b) Las constantes $K_p$ y $K_c$ a esa temperatura.**

**c) Los gramos de CuO que quedan sin descomponer.**

***(Murcia 2007)***

a) Considerando comportamiento ideal, el número de moles de $O_2$ es:

$$n = \frac{0{,}50\ \text{atm} \cdot 2{,}00\ \text{L}}{(0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (1.025 + 273{,}15)\ \text{K}} = 9{,}4{\cdot}10^{-3}\ \text{mol}\ O_2$$

b) Se trata de un equilibrio heterogéneo y la expresión y valor de la constante $K_p$ son:

$$K_p = p_{O_2} = 0{,}50$$

La relación entre las constantes $K_c$ y $K_p$ viene dada por la expresión:

$$K_p = K_c\ (RT)^{\Delta\nu}$$

siendo, $\Delta\nu$ = Σ coef. esteq. productos gaseosos – Σ coef. esteq. reactivos gaseosos = 1 – 0 = 1

Se obtiene, $K_c = K_p\ (RT)^{-1}$

El valor de la constante $K_c$ es:

$$K_c = 0{,}50 \cdot [0{,}08206 \cdot (1.025 + 273{,}15)]^{-1} = 4{,}7{\cdot}10^{-3}$$

c) Relacionando $O_2$ con CuO se calcula la masa de este que se descompone:

$$9{,}4{\cdot}10^{-3}\ \text{mol}\ O_2 \cdot \frac{4\ \text{mol CuO}}{1\ \text{mol}\ O_2} \cdot \frac{79{,}5\ \text{g CuO}}{1\ \text{mol CuO}} = 3{,}0\ \text{g CuO}$$

Un balance de materia de CuO permite obtener la masa de este que queda sin descomponer en el equilibrio:

$$4{,}90\ \text{g CuO (inicial)} - 3{,}0\ \text{g CuO (descompuesto)} = 1{,}9\ \text{g CuO}$$

**5.13. Se tiene el equilibrio:**

**$NH_4HS(s) \rightleftharpoons NH_3(g) + H_2S(g)$ cuya constante es $K_p = 1{,}7$ a 50 °C.**

**a) En un recipiente de 1,00 L, donde previamente se ha hecho el vacío, se introducen 20,44 g de $NH_4HS$, y se calienta a 50 °C. Calcule los moles de cada especie presentes en el equilibrio.**

**b) ¿Qué pasa si el recipiente es de 100 L en las mismas condiciones que el apartado anterior? Calcule los moles de cada especie presentes en el equilibrio.**

**c) Calcule la composición del sistema en equilibrio si en un recipiente de 1,00 L, en donde previamente se ha hecho el vacío, se introducen 0,200 mol de $NH_3$ y 0,100 mol de $H_2S$ a 50 °C.**

**d) Calcule la composición del sistema en equilibrio si en un recipiente de 1,00 L, en donde previamente se ha hecho el vacío, se introducen 0,00100 mol de $NH_3$ y 0,100 mol de $H_2S$ a 50 °C.**

***(Valencia 2007)***

a) El número de moles inciales de $NH_4HS$ es:

$$20{,}44\ \text{g}\ NH_4HS \cdot \frac{1\ \text{mol}\ NH_4HS}{51{,}1\ \text{g}\ NH_4HS} = 0{,}400\ \text{mol}\ NH_4HS$$

La tabla de moles en equilibrio es:

| | $NH_4HS$ | $NH_3$ | $H_2S$ |
|---|---|---|---|
| $n_{inicial}$ | 0,400 | — | — |
| $n_{transformado}$ | $x$ | — | — |
| $n_{formado}$ | — | $x$ | $x$ |
| $n_{equilibrio}$ | 0,400 – $x$ | $x$ | $x$ |

De acuerdo con la estequiometría de la reacción, existe el mismo número de moles de $NH_3$ y $H_2S$ por lo que sus presiones parciales serán iguales:

$$p = p_{NH_3} = p_{H_2S}$$

Se trata de un equilibrio heterogéneo y la expresión de la constante $K_p$ es:

$$K_p = (p_{NH_3})\,(p_{H_2S}) = p^2$$

Sustituyendo en la expresión de $K_p$ se obtiene el valor de la presión parcial de cada gas:

$$1{,}7 = p^2 \qquad \rightarrow \qquad p = 1{,}3 \text{ atm}$$

Considerando comportamiento ideal, el número de moles de $NH_3$ y $H_2S$ correspondientes a esa presión es:

$$x = \frac{1{,}3 \text{ atm} \cdot 1{,}00 \text{ L}}{(0{,}08206 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (50 + 273{,}15) \text{ K}} = 0{,}049 \text{ mol } NH_3 \text{ } (H_2S)$$

La cantidad de $NH_4HS$ en el equilibrio es:

$$0{,}400 \text{ mol } NH_4HS - \left(0{,}049 \text{ mol } NH_3 \cdot \frac{1 \text{ mol } NH_4HS}{1 \text{ mol } NH_3}\right) = 0{,}35 \text{ mol } NH_4HS$$

b) Como la temperatura es la misma, se mantienen los valores de la constante de equilibrio y de las presiones parciales de los gases:

$$p_{NH_3} = p_{H_2S} = 1{,}3 \text{ atm}$$

El número de moles de $NH_3$ y $H_2S$ correspondientes a esa presión para un recipiente de 100 L es:

$$x = \frac{1{,}3 \text{ atm} \cdot 100 \text{ L}}{(0{,}08206 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (50 + 273{,}15) \text{ K}} = 4{,}9 \text{ mol } NH_3 \text{ } (H_2S)$$

Como se observa, el número de moles de gas que se forman y, por tanto, de $NH_4HS$ que se transforman (4,9) es mucho mayor que el número de moles de $NH_4HS$ iniciales (0,400) lo cual quiere decir que en un matraz de 100 L todo el $NH_4HS$ se descompone y no se alcanza el equilibrio.

c) Al permanecer constante la temperatura, la situación es la misma que la del apartado anterior y las presiones correspondiente a las cantidades iniciales de $NH_3$ y $H_2S$ son:

$$p_{NH_3} = \frac{0{,}200 \text{ mol} \cdot (0{,}08206 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (50 + 273{,}15) \text{ K}}{1{,}00 \text{ L}} = 5{,}30 \text{ atm}$$

$$p_{H_2S} = \frac{0{,}100 \text{ mol} \cdot (0{,}08206 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (50 + 273{,}15) \text{ K}}{1{,}00 \text{ L}} = 2{,}65 \text{ atm}$$

La reacción evoluciona hacia la izquierda para la formación de $NH_4HS$ y que se alcance el equilibrio. La tabla de presiones es:

| | $NH_4HS$ | $NH_3$ | $H_2S$ |
|---|---|---|---|
| $p_{inicial}$ | — | 5,30 | 2,65 |
| $p_{transformado}$ | — | $p$ | $p$ |
| $p_{formado}$ | $x$ | — | — |
| $p_{equilibrio}$ | $x$ | 5,30 – $p$ | 2,65 – $p$ |

La presión correspondiente a la cantidad de sustancia transformada es:

$$1{,}7 = (5{,}30 - p) \cdot (2{,}65 - p) \qquad \rightarrow \qquad p = 2{,}1 \text{ atm}$$

El número de moles transformados correspondiente a esa presión es:

$$x = \frac{2{,}1 \text{ atm} \cdot 1{,}00 \text{ L}}{(0{,}08206 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (50 + 273{,}15) \text{ K}} = 0{,}079 \text{ mol}$$

Las cantidades de las especies en el equilibrio son:

$$(0{,}200 - 0{,}079) \text{ mol } NH_3 = 0{,}12 \text{ mol } NH_3$$

$$(0{,}100 - 0{,}079) \text{ mol } H_2S = 0{,}021 \text{ mol } H_2S$$

$$0{,}079 \text{ mol } NH_3 \cdot \frac{1 \text{ mol } NH_4HS}{1 \text{ mol } NH_3} = 0{,}079 \text{ mol } NH_4HS$$

d) Como la temperatura permanece constante, la situación es la misma que la del apartado anterior y las presiones correspondiente a los moles iniciales de $NH_3$ y $H_2S$ son:

$$p_{NH_3} = \frac{0{,}0100 \text{ mol} \cdot (0{,}08206 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (50 + 273{,}15) \text{ K}}{1{,}00 \text{ L}} = 0{,}0265 \text{ atm}$$

$$p_{H_2S} = \frac{0{,}100 \text{ mol} \cdot (0{,}08206 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (50 + 273{,}15) \text{ K}}{1{,}00 \text{ L}} = 2{,}65 \text{ atm}$$

El sistema se desplaza hacia la izquierda para la formación de $NH_4HS$ y que se alcance el equilibrio. La tabla de presiones es:

| | $NH_4HS$ | $NH_3$ | $H_2S$ |
|---|---|---|---|
| $p_{\text{inicial}}$ | — | 0,0265 | 2,65 |
| $p_{\text{transformado}}$ | — | $p$ | $p$ |
| $p_{\text{formado}}$ | $x$ | — | — |
| $p_{\text{equilibrio}}$ | $x$ | 0,0265 – $p$ | 2,65 – $p$ |

La presión correspondiente a la cantidad de sustancia transformada es:

$$1{,}7 = (0{,}0265 - p) \cdot (2{,}65 - p) \qquad \rightarrow \qquad p = 3{,}2 \text{ atm}$$

El valor de la presión obtenido carece de sentido, ya que es mayor que las presiones parciales iniciales de ambos gases. Esto quiere decir que las cantidades de $NH_3$ y $H_2S$ se consumen completamente para formar $NH_4HS$ y no se alcanza el equilibrio en esas condiciones de presión y temperatura.

**5.14. A 25 °C el equilibrio:**

**$2\ ICl(s) \rightleftharpoons I_2(s) + Cl_2(g)$**

**posee un valor de la constante $K_p = 0{,}24$.**

**Si se colocan 2,00 mol de cloro y un exceso de yodo en un recipiente de 1,00 L, calcule:**

**a) La presión de cloro y su concentración en el equilibrio.**

**b) El valor de la constante de equilibrio $K_c$.**

**c) La cantidad de ICl formado.**

***(Córdoba 2008)***

a) Se trata de un equilibrio heterogéneo y la expresión de la constante $K_p$ es:

$$K_p = p_{Cl_2}$$

Considerando comportamiento ideal, la concentración de $Cl_2$ en el equilibrio es:

$$[Cl_2] = \frac{p_{Cl_2}}{RT} = \frac{0{,}24 \text{ atm}}{(0{,}08206 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (25 + 273{,}15) \text{ K}} = 9{,}8 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

b) La expresión y valor de la constante $K_c$ son:

$$K_c = [Cl_2] = 9{,}8 \cdot 10^{-3}$$

c) Relacionando $Cl_2$ con ICl se obtiene la masa de este que se forma:

$$1{,}00\ \text{L} \cdot \frac{9{,}8{\cdot}10^{-3}\ \text{mol Cl}_2}{1{,}00\ \text{L}} \cdot \frac{2\ \text{mol ICl}}{1\ \text{mol Cl}_2} \cdot \frac{162{,}5\ \text{g ICl}}{1\ \text{mol ICl}} = 3{,}2\ \text{g ICl}$$

**5.15. La constante de equilibrio de la reacción:**

**$2\ H_2S(g) + SO_2(g) \rightleftharpoons 2\ H_2O(l) + 3\ S(s)$, es $K_p = 3{,}94{\cdot}10^{17}$ a 25 °C.**

**Calcule el número de moles de cada gas en el equilibrio cuando se trata 1,00 mol de agua con exceso de azufre en un recipiente cerrado de 10,0 L a 25 °C.**

***(Canarias 2009)***

Se trata de un equilibrio heterogéneo y la expresión de la constante $K_p$ es:

$$K_p = \frac{1}{(p_{H_2S})^2\ (p_{SO_2})}$$

De acuerdo con la estequiometría de la reacción reacciona doble número de moles de $H_2S$ que de $SO_2$ por lo que en el equilibrio la presión parcial del $H_2S$ será el doble que la del $SO_2$:

$$p_{H_2S} = 2\ p_{SO_2} = 2p$$

Sustituyendo en la expresión de $K_p$ se obtiene el valor de la presión parcial del $SO_2$:

$$3{,}94{\cdot}10^{17} = \frac{1}{(2p)^2 \cdot p} \qquad \rightarrow \qquad p = 8{,}59{\cdot}10^{-7}\ \text{atm}$$

Considerando comportamiento ideal, el número de moles de cada gas en el equilibrio es:

$$n_{H_2S} = \frac{2pV}{RT} = \frac{2 \cdot (8{,}59{\cdot}10^{-7}\ \text{atm}) \cdot 10{,}0\ \text{L}}{(0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (25 + 273{,}15)\ \text{K}} = 7{,}02{\cdot}10^{-7}\ \text{mol } H_2S$$

$$n_{SO_2} = \frac{pV}{RT} = \frac{8{,}59{\cdot}10^{-7}\ \text{atm} \cdot 10{,}0\ \text{L}}{(0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (25 + 273{,}15)\ \text{K}} = 3{,}51{\cdot}10^{-7}\ \text{mol } SO_2$$

**5.16. Al poner en contacto 4,40 g de dióxido de carbono con carbono sólido en un recipiente cerrado de 10,0 L a 850 °C se establece el siguiente equilibrio:**

**$C(s) + CO_2(g) \rightleftharpoons 2\ CO(g)$**

**El valor de $K_c$ para este equilibrio a 850 °C es de 0,153. Calcule:**

**a) El valor de $K_p$ a 850 °C.**

**b) La presión total en el equilibrio.**

**c) La presión del monóxido de carbono en el equilibrio.**

**d) La masa de dióxido de carbono en el equilibrio.**

***(Castilla y León 2010)***

a) La relación entre las constantes $K_c$ y $K_p$ viene dada por la expresión:

$$K_p = K_c\ (RT)^{\Delta\nu}$$

siendo, $\Delta\nu$ = Σ coef. esteq. productos gaseosos – Σ coef. esteq. reactivos gaseosos = 2 – 1 = 1

Se obtiene, $K_p = K_c\ (RT)$

El valor de la constante $K_p$ es:

$$K_p = 0{,}153 \cdot [0{,}08206 \cdot (850 + 273{,}15)] = 14{,}1$$

b-c) El número de moles iniciales es:

$$4{,}40\ \text{g CO}_2 \cdot \frac{1\ \text{mol CO}_2}{44\ \text{g CO}_2} = 0{,}100\ \text{mol CO}_2$$

La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

| | C | $CO_2$ | CO |
|---|---|---|---|
| $n_{inicial}$ | $n$ | 0,100 | — |
| $n_{transformado}$ | $x$ | $x$ | — |
| $n_{formado}$ | — | — | $2x$ |
| $n_{equilibrio}$ | $n - x$ | $0{,}100 - x$ | $2x$ |
| $n_{total}$ | $(0{,}100 - x) + 2x = (0{,}1 + x)$ | | |

La expresión de la constante $K_c$ es:

$$K_c = \frac{[CO]^2}{[CO_2]} = \frac{\left(\frac{2x}{V}\right)^2}{\frac{(0{,}1 - x)}{V}} = \frac{4x^2}{V\,(0{,}1 - x)}$$

Sustituyendo en la expresión de $K_c$ se obtiene que el número de moles transformados es:

$$0{,}153 = \frac{4x^2}{10{,}0 \cdot (0{,}100 - x)} \quad \rightarrow \quad x = 0{,}0823 \text{ mol}$$

Considerando comportamiento ideal, las presiones total y parcial del CO son:

$$p_{total} = \frac{(0{,}100 + 0{,}0823) \text{ mol} \cdot (0{,}08206 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (850 + 273{,}15) \text{ K}}{10{,}0 \text{ L}} = 1{,}68 \text{ atm}$$

$$p_{CO} = \frac{(2 \cdot 0{,}0823 \text{ mol}) \cdot (0{,}08206 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (240 + 273{,}15) \text{ K}}{10{,}0 \text{ L}} = 1{,}52 \text{ atm}$$

d) Un balance de materia de $CO_2$ proporciona la masa de este en el equilibrio:

$$4{,}40 \text{ g } CO_2 \text{ (inicial)} - \left(0{,}0823 \text{ mol } CO_2 \text{ (transformado)} \cdot \frac{44{,}0 \text{ g } CO_2}{1 \text{ mol } CO_2}\right) = 0{,}792 \text{ g } CO_2$$

**5.17. Se introducen 10,0 g de hidrogenocarbonato de sodio sólido en un recipiente de 1,00 L y se calienta a 120 °C transformándose en carbonato de sodio sólido, dióxido de carbono gaseoso y vapor de agua según la reacción:**

**$2\,NaHCO_3(s) \rightleftharpoons Na_2CO_3(s) + CO_2(g) + H_2O(g)$ $\qquad K_p = 1{,}28$**

**Calcule la presión total en el equilibrio y el porcentaje de $NaHCO_3$ descompuesto.**

***(Córdoba 2011)***

Se trata de un equilibrio heterogéneo y la expresión de la constante $K_p$ es:

$$K_p = (p_{H_2O})\,(p_{CO_2})$$

La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

| | $NaHCO_3$ | $Na_2CO_3$ | $CO_2$ | $H_2O$ |
|---|---|---|---|---|
| $n_{inicial}$ | $n$ | — | — | — |
| $n_{transformado}$ | $2x$ | — | — | — |
| $n_{formado}$ | — | $x$ | $x$ | $x$ |
| $n_{equilibrio}$ | $n - 2x$ | $x$ | $x$ | $x$ |

Según la estequiometría de la reacción, los moles y presiones parciales de $CO_2$ y $H_2O$ en el equilibrio son iguales y; de acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801):

$$\left.\begin{array}{l} p_{total} = p_{CO_2} + p_{H_2O} \\ p_{CO_2} = p_{H_2O} \end{array}\right\} \quad \rightarrow \quad p_{H_2O} = \frac{p_{total}}{2}$$

La expresión de $K_p$ queda como:

$$K_p = \left(\frac{p_{total}}{2}\right)\left(\frac{p_{total}}{2}\right) = \frac{(p_{total})^2}{4}$$

El valor de la presión total de la mezcla en equilibrio es:

$$1{,}28 = \frac{(p_{\text{total}})^2}{4} \quad \rightarrow \quad p_{\text{total}} = 2{,}26 \text{ atm}$$

La presión parcial del $CO_2$ en el equilibrio es:

$$p_{CO_2} = \frac{2{,}26 \text{ atm}}{2} = 1{,}13 \text{ atm}$$

Considerando comportamiento ideal, la presión parcial del gas permite calcular el número de moles de $CO_2$ formados:

$$x = \frac{1{,}13 \text{ atm} \cdot 1{,}00 \text{ L}}{(0{,}08206 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (120 + 273{,}15) \text{ K}} = 3{,}51 \cdot 10^{-2} \text{ mol } CO_2$$

Relacionando $CO_2$ con $NaHCO_3$:

$$3{,}51 \cdot 10^{-2} \text{ mol } CO_2 \cdot \frac{2 \text{ mol } NaHCO_3}{1 \text{ mol } CO_2} \cdot \frac{84{,}0 \text{ g } NaHCO_3}{1 \text{ mol } NaHCO_3} = 5{,}90 \text{ g } NaHCO_3$$

El porcentaje de $NaHCO_3$ que se transforma es:

$$\frac{5{,}90 \text{ g } NaHCO_3 \text{ (transformado)}}{10{,}0 \text{ g } NaHCO_3 \text{ (inicial)}} \cdot 100 = 59{,}0 \text{ \%}$$

**5.18. Para el equilibrio:**

**$C(s) + CO_2(g) \rightleftharpoons 2\ CO(g)$ $\quad K_p = 0{,}17$ a 900 K.**

**En un recipiente hermético de 100 L se introduce $CO_2$ a 0,80 atm y 900 K. Si existe carbono en exceso, calcule:**

**a) Moles de CO en el equilibrio.**

**b) La presión en el recipiente.**

***(Murcia 2011)***

Se trata de un equilibrio heterogéneo y la expresión de la constante $K_p$ es:

$$K_p = \frac{(p_{CO})^2}{p_{CO_2}}$$

a) La tabla de presiones correspondiente al equilibrio es:

| | $CO_2$ | CO |
|---|---|---|
| $p_{\text{inicial}}$ | 0,80 | — |
| $p_{\text{transformado}}$ | $p$ | — |
| $p_{\text{formado}}$ | — | $2p$ |
| $p_{\text{equilibrio}}$ | $0{,}80 - p$ | $2p$ |

Sustituyendo en la expresión de la constante de equilibrio se obtiene que el valor de presión correspondiente a la cantidad de sustancia transformada es:

$$0{,}17 = \frac{(2p)^2}{0{,}80 - p} \quad \rightarrow \quad p = 0{,}16 \text{ atm}$$

El valor de la presión parcial del CO en el equilibrio es:

$$p_{CO} = 2 \cdot (0{,}16 \text{ atm}) = 0{,}32 \text{ atm}$$

Considerando comportamiento ideal, a partir de la presión parcial del gas se obtiene el número de moles de CO:

$$n_{CO} = \frac{0{,}32 \text{ atm} \cdot 1{,}00 \text{ L}}{(0{,}08206 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot 900 \text{ K}} = 0{,}43 \text{ mol CO}$$

b) La presión parcial del $CO_2$ en el equilibrio es:

$$p_{CO_2} = (0{,}80 - 0{,}16) \text{ atm} = 0{,}64 \text{ atm}$$

De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801), la presión total de la mezcla es:

$$p_{\text{total}} = p_{\text{CO}} + p_{\text{CO}_2} = 0{,}64 + 0{,}32 = 0{,}96 \text{ atm}$$

**5.19. En un recipiente de 1,00 L, en el que previamente se ha hecho el vacío, se introducen 0,0500 g de $NH_3(g)$ y 0,110 g de HCl(g). Al calentar hasta 275 °C la presión varía hasta que se estabiliza a 0,204 atm.**
**En un segundo experimento se introducen 0,100 g de $NH_4Cl(s)$ en el mismo recipiente, donde también se había hecho el vacío previamente. Al calentar hasta a 275 °C el sólido se descompone en $NH_3(g)$ y HCl(g), la presión en el interior del recipiente va aumentando y alcanza un valor máximo de 0,168 atm.**
**En un tercer experimento se introducen en el mismo recipiente, donde también se ha hecho el vacío previamente, 0,110 g de $NH_4Cl(s)$. Al calentar a 275 °C el sólido se va descomponiendo en $NH_3(g)$ y HCl(g) y la presión en el interior del recipiente va aumentando hasta un valor máximo de 0,185 atm.**
**a) Calcule $K_p$ y $K_c$ para el equilibrio:**

$$\mathbf{NH_4Cl(s) \rightleftharpoons NH_3(g) + HCl(g)}$$

**b) Explique los resultados de los experimentos segundo y tercero.**

*(Valencia 2012)*

a) El número de moles iniciales de cada especie es:

$$0{,}0500 \text{ g } NH_3 \cdot \frac{1 \text{ mol } NH_3}{17{,}0 \text{ g } NH_3} = 2{,}94{\cdot}10^{-3} \text{ mol } NH_3$$

$$0{,}110 \text{ g HCl} \cdot \frac{1 \text{ mol HCl}}{36{,}5 \text{ g HCl}} = 3{,}01{\cdot}10^{-3} \text{ mol HCl}$$

La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

| | $NH_4Cl$ | $NH_3$ | HCl |
|---|---|---|---|
| $n_{\text{inicial}}$ | — | $2{,}94{\cdot}10^{-3}$ | $3{,}01{\cdot}10^{-3}$ |
| $n_{\text{transformado}}$ | — | $x$ | $x$ |
| $n_{\text{formado}}$ | $x$ | — | — |
| $n_{\text{equilibrio}}$ | $x$ | $2{,}94{\cdot}10^{-3} - x$ | $3{,}01{\cdot}10^{-3} - x$ |
| $n_{\text{total}}$ | $(2{,}94{\cdot}10^{-3} - x) + (3{,}01{\cdot}10^{-3} - x) = (5{,}95{\cdot}10^{-3} - 2x)$ | | |

Considerando comportamiento ideal, la presión en el equilibrio permite calcular las presiones de las especies gaseosas presentes en el mismo:

$$(5{,}95{\cdot}10^{-3} - 2x) \text{ mol} = \frac{0{,}204 \text{ atm} \cdot 1{,}00 \text{ L}}{(0{,}08206 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (275 + 273{,}15) \text{ K}} \quad \rightarrow \quad x = 7{,}05{\cdot}10^{-4} \text{ mol}$$

Las presiones parciales en el equilibrio son:

$$p_{NH_3} = \frac{(2{,}94{\cdot}10^{-3} - 7{,}05{\cdot}10^{-4}) \text{ mol} \cdot (0{,}08206 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (275 + 273{,}15) \text{ K}}{1{,}00 \text{ L}} = 0{,}100 \text{ atm}$$

$$p_{\text{HCl}} = \frac{(3{,}01{\cdot}10^{-3} - 7{,}05{\cdot}10^{-4}) \text{ mol} \cdot (0{,}08206 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (275 + 273{,}15) \text{ K}}{1{,}00 \text{ L}} = 0{,}104 \text{ atm}$$

Se trata de un equilibrio heterogéneo y la expresión de la constante $K_p$ es:

$$K_p = (p_{NH_3})\,(p_{\text{HCl}})$$

El valor de la constante $K_p$ es:

$$K_p = 0{,}100 \cdot 0{,}104 = 1{,}04{\cdot}10^{-2}$$

La relación entre las constantes $K_c$ y $K_p$ viene dada por la expresión:

$$K_p = K_c\,(RT)^{\Delta\nu}$$

siendo, $\Delta\nu$ = Σ coef. esteq. productos gaseosos – Σ coef. esteq. reactivos gaseosos = 2 – 0 = 2

Se obtiene, $K_c = K_p\,(RT)^{-2}$

El valor de la constante $K_c$ es:

$$K_c = (1{,}04{\cdot}10^{-2}) \cdot [0{,}08206 \cdot (275 + 273{,}15)]^{-2} = 5{,}13{\cdot}10^{-6}$$

b) La presión del equilibrio determina la mínima cantidad de sólido que debe existir en el recipiente para que se alcance el equilibrio en ese recipiente y a esa temperatura, y se calcula a partir de las presiones parciales en el equilibrio.

De acuerdo con la estequiometría de la reacción, el número de moles de HCl y $NH_3$ es el mismo, por lo que sus presiones parciales también lo serán:

$$p_{NH_3} = p_{HCl} = p$$

A partir del valor de la constante de equilibrio se puede obtener que el valor de la presión parcial a esa temperatura y en ese recipiente es:

$$p = \sqrt{1{,}04{\cdot}10^{-2}} = 0{,}102 \text{ atm}$$

El número de moles de gas correspondiente a esa presión es:

$$n_{NH_3} = \frac{0{,}102 \text{ atm} \cdot 1{,}00 \text{ L}}{(0{,}08206 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (275 + 273{,}15) \text{ K}} = 2{,}27{\cdot}10^{-3} \text{ mol } NH_3$$

Relacionando $NH_3$ y $NH_4Cl$ se obtiene la cantidad mínima necesaria de sólido para que se alcance el equilibrio en las condiciones propuestas:

$$2{,}27{\cdot}10^{-3} \text{ mol } NH_3 \cdot \frac{1 \text{ mol } NH_4Cl}{1 \text{ mol } NH_3} \cdot \frac{53{,}5 \text{ g } NH_4Cl}{1 \text{ mol } NH_4Cl} = 0{,}121 \text{ g } NH_4Cl$$

▪ En el segundo experimento la presión de equilibrio (0,168 atm) y la masa inicial de sólido (0,100 g) en el recipiente son menores que las necesarias (0,204 atm y 0,121 g) para que se alcance el equilibrio en esas condiciones, por lo que todo el sólido se descompone y no se alcanza el equilibrio.

▪ En el tercer experimento, ocurre lo mismo que en el anterior, la presión de equilibrio (0,185 atm) y la masa inicial de sólido (0,110 g) en el recipiente son menores que las necesarias (0,204 atm y 0,120 g) para que se alcance el equilibrio en esas condiciones, por lo que todo el sólido se descompone y tampoco se alcanza el equilibrio.

**5.20. En un recipiente de 2,00 L de capacidad se calienta a 125 °C, 100 g de hidrogenocarbonato de sodio sólido que se descompone parcialmente en carbonato de sodio sólido, dióxido de carbono y vapor de agua. Sabiendo que cuando se alcanza el equilibrio la constante $K_p$ a esa temperatura es 0,231; calcule:**
**a) Las presiones parciales de todas las especies presentes en el equilibrio.**
**b) La cantidad de hidrogenocarbonato de sodio que se ha descompuesto y la de carbonato de sodio formada.**

***(Granada 2013)***

a) La ecuación correspondiente al equilibrio de descomposición térmica del $NaHCO_3$ es:

$$2\ NaHCO_3(s) \rightleftharpoons Na_2CO_3(s) + CO_2(g) + H_2O(g)$$

Se trata de un equilibrio heterogéneo y la expresión de la constante $K_p$ es:

$$K_p = (p_{H_2O})\,(p_{CO_2})$$

Según la estequiometría de la reacción, los moles y presiones parciales de $CO_2$ y $H_2O$ en el equilibrio son iguales:

$$p_{CO_2} = p_{H_2O}$$

Sustituyendo en la expresión de $K_p$ se obtiene el valor de la presión parcial de cada gas en el equilibrio:

$$0{,}231 = (p_{CO_2})^2 \quad \rightarrow \quad p_{CO_2} = p_{H_2O} = 0{,}481 \text{ atm}$$

b) Considerando comportamiento ideal, la presión parcial del gas permite calcular el número de moles de $CO_2$ formados:

$$x = \frac{0{,}481\ \text{atm} \cdot 2{,}00\ \text{L}}{(0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (125 + 273{,}15)\ \text{K}} = 2{,}95{\cdot}10^{-2}\ \text{mol}\ CO_2$$

Relacionando $CO_2$ con $NaHCO_3$ se obtiene la masa de este que se ha descompuesto:

$$2{,}95{\cdot}10^{-2}\ \text{mol}\ CO_2 \cdot \frac{2\ \text{mol}\ NaHCO_3}{1\ \text{mol}\ CO_2} \cdot \frac{84{,}0\ \text{g}\ NaHCO_3}{1\ \text{mol}\ NaHCO_3} = 4{,}95\ \text{g}\ NaHCO_3$$

Un balance de materia de $NaHCO_3$ proporciona la masa de este sin descomponer en el equilibrio:

$$100\ \text{g}\ NaHCO_3\ \text{(inicial)} - 4{,}59\ \text{g}\ NaHCO_3\ \text{(transformado)} = 95{,}4\ \text{g}\ NaHCO_3\ \text{(equilibrio)}$$

Relacionando $CO_2$ con $Na_2CO_3$ se obtiene la masa de este que se forma:

$$2{,}95{\cdot}10^{-2}\ \text{mol}\ CO_2 \cdot \frac{1\ \text{mol}\ Na_2CO_3}{1\ \text{mol}\ CO_2} \cdot \frac{106{,}0\ \text{g}\ Na_2CO_3}{1\ \text{mol}\ Na_2CO_3} = 3{,}12\ \text{g}\ Na_2CO_3$$

(Problema similar al propuesto en Asturias 2009, Córdoba 2013 y otros).

**5.21. Se introduce una cantidad de $NaHCO_3$ sólido en un recipiente de 2,00 L a 120 °C y se establece el siguiente equilibrio:**

$$2\ NaHCO_3(s) \rightleftharpoons Na_2CO_3(s) + CO_2(g) + H_2O(g)$$

**El valor de $K_p$ a esa temperatura es 1,28. Calcule:**

**a) La presión de $CO_2$ y los gramos de carbonato de sodio presentes en el equilibrio.**

**b) Los gramos de hidrogenocarbonato de sodio que se formarán al añadir al equilibrio anterior 0,0100 mol de gas $CO_2$.**

***(Córdoba 2013)***

a) Se trata de un equilibrio heterogéneo y la expresión de la constante $K_p$ es:

$$K_p = (p_{H_2O})\,(p_{CO_2})$$

Según la estequiometría de la reacción, los moles y presiones parciales de $CO_2$ y $H_2O$ en el equilibrio son iguales:

$$p_{CO_2} = p_{H_2O}$$

Sustituyendo en la expresión de $K_p$ se obtiene el valor de la presión parcial de cada gas en el equilibrio:

$$1{,}28 = (p_{CO_2})^2 \quad \rightarrow \quad p_{CO_2} = 1{,}13\ \text{atm}$$

Considerando comportamiento ideal, la presión parcial del gas permite calcular el número de moles de $CO_2$ formados:

$$x = \frac{1{,}13\ \text{atm} \cdot 2{,}00\ \text{L}}{(0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (120 + 273{,}15)\ \text{K}} = 7{,}01{\cdot}10^{-2}\ \text{mol}\ CO_2$$

Relacionando $CO_2$ con $Na_2CO_3$ se obtiene la masa de este que se forma:

$$7{,}01{\cdot}10^{-2}\ \text{mol}\ CO_2 \cdot \frac{1\ \text{mol}\ Na_2CO_3}{1\ \text{mol}\ CO_2} \cdot \frac{106{,}0\ \text{g}\ Na_2CO_3}{1\ \text{mol}\ Na_2CO_3} = 7{,}43\ \text{g}\ Na_2CO_3$$

b) Si al equilibrio anterior se le añaden 0,0100 mol de $CO_2$, considerando comportamiento ideal la presión parcial que ejerce este gas es:

$$p_{CO_2} = \frac{(7{,}01{\cdot}10^{-2} + 0{,}0100)\ \text{mol}\ CO_2 \cdot (0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (120 + 273{,}15)\ \text{K}}{2{,}00\ \text{L}} = 1{,}29\ \text{atm}$$

El principio de Le Châtelier (1884) dice:

> "cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada".

De acuerdo con el principio de Le Châtelier, al añadir $CO_2$ al sistema en equilibrio este se desplaza en el sentido en el la sustancia añadida se consuma, en este caso hacia la izquierda. La tabla de presiones correspondiente al nuevo equilibrio es:

| | $NaHCO_3$ | $Na_2CO_3$ | $CO_2$ | $H_2O$ |
|---|---|---|---|---|
| $n_{inicial}$ | $n'$ | $n$ | 1,29 | 1,13 |
| $n_{transformado}$ | — | $x$ | $p$ | $p$ |
| $n_{formado}$ | $2x$ | — | — | — |
| $n_{equilibrio}$ | $n' + 2x$ | $n - x$ | $1{,}29 - p$ | $1{,}13 - p$ |

Sustituyendo en la expresión de $K_p$ se obtiene la presión correspondiente a la sustancia transformada:

$$1{,}28 = (1{,}29 - p) \cdot (1{,}13 - p) \quad \rightarrow \quad p = 7{,}58{\cdot}10^{-2}\ \text{atm}$$

Considerando comportamiento ideal, la presión permite calcular el número de moles transformados:

$$x = \frac{(7{,}58{\cdot}10^{-2}\ \text{atm}) \cdot 2{,}00\ \text{L}}{(0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (120 + 273{,}15)\ \text{K}} = 4{,}70{\cdot}10^{-3}\ \text{mol}\ CO_2$$

Relacionando $CO_2$ con $NaHCO_3$ se obtiene la masa de esta sustancia formada en el equilibrio:

$$4{,}70{\cdot}10^{-3}\ \text{mol}\ CO_2 \cdot \frac{2\ \text{mol}\ NaHCO_3}{1\ \text{mol}\ CO_2} \cdot \frac{84{,}0\ \text{g}\ NaHCO_3}{1\ \text{mol}\ NaHCO_3} = 0{,}790\ \text{g}\ NaHCO_3$$

**5.22. Se calienta a 900 K un recipiente que contiene 1,00 atm de $H_2O(g)$ y 100 g de carbón de coque. En el equilibrio las presiones parciales fueron: $p_{H_2O} = 0{,}520$ atm, $p_{CO} = 0{,}480$ atm, $p_{H_2} = 0{,}480$ atm. Una vez alcanzado el equilibrio el volumen del recipiente se aumentó por un factor 4, manteniendo constante la temperatura.**
**a) Calcule el valor de $K_p$.**
**b) Indique hacia dónde evoluciona el equilibrio al aumentar el volumen.**
**c) Calcule el valor de las nuevas presiones parciales una vez restablecido el equilibrio.**
**(Nota. Considere despreciable el volumen que ocupa el carbón).**

***(Valencia 2014)***

a) El equilibrio a estudiar viene dado por la ecuación:

$$C(s) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2(g)$$

Se trata de un equilibrio heterogéneo y la expresión de la constante $K_p$ es:

$$K_p = \frac{(p_{CO})\,(p_{H_2})}{(p_{H_2O})}$$

El valor de la constante $K_p$ a 900 K es:

$$K_p = \frac{0{,}48 \cdot 0{,}48}{0{,}52} = 0{,}44$$

b) El principio de Le Châtelier (1884) dice:

> "cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada".

Si se aumenta el volumen del reactor a temperatura constante, según la ley de Boyle-Mariotte (1662), se reduce la presión. De acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que esta aumente, es decir, desplazándose hacia donde haya más moles de gas, en este caso, hacia la formación de CO y $H_2$.

c) Si el volumen del reactor se cuadruplica, las presiones se reducen a la cuarta parte:

$$p_{H_2O} = \frac{0{,}52 \text{ atm}}{4} = 0{,}13 \text{ atm} \qquad p_{CO} = p_{H_2} = \frac{0{,}48 \text{ atm}}{4} = 0{,}12 \text{ atm}$$

La tabla de presiones correspondiente al nuevo equilibrio es:

| | $H_2O$ | $H_2$ | CO |
|---|---|---|---|
| $p_{inicial}$ | 0,13 | 0,12 | 0,12 |
| $p_{transformado}$ | $p$ | — | — |
| $p_{formado}$ | — | $p$ | $p$ |
| $p_{equilibrio}$ | $0{,}13 - p$ | $0{,}12 + p$ | $0{,}12 + p$ |

Sustituyendo en la expresión de la constante de equilibrio se obtiene el valor de la presión correspondiente a la sustancia transformada:

$$0{,}44 = \frac{(0{,}12 + p)^2}{0{,}13 - p} \quad \rightarrow \quad p = 0{,}058 \text{ atm}$$

Las presiones parciales al alcanzarse de nuevo el equilibrio son:

$$p_{H_2O} = (0{,}13 - 0{,}058) = 0{,}072 \text{ atm}$$

$$p_{H_2} = p_{CO} = (0{,}12 + 0{,}058) = 0{,}18 \text{ atm}$$

**5.23. El valor de $K_p$ a 20 °C es 0,0500 para la reacción:**
**$NH_4HS(s) \rightleftharpoons H_2S(g) + NH_3(g)$**
**Si se introducen 0,0600 mol de $NH_4HS(s)$ en un frasco de 2,40 L a dicha temperatura calcule:**
**a) El porcentaje molar de sólido descompuesto en el equilibrio.**
**b) El número de moles de $NH_3$ que hay que introducir en la vasija para reducir la descomposición del sólido al 1,10 %.**

***(Córdoba 2015)***

Se trata de un equilibrio heterogéneo y la expresión de la constante $K_c$ es:

$$K_c = [H_2S]\,[NH_3]$$

La relación entre las constantes $K_c$ y $K_p$ viene dada por la expresión:

$$K_p = K_c\,(RT)^{\Delta\nu}$$

siendo, $\Delta\nu$ = Σ coef. esteq. productos gaseosos – Σ coef. esteq. reactivos gaseosos = 2 – 0 = 2

Se obtiene, $K_p = K_c\,(RT)^2$

El valor de la constante $K_c$ es:

$$K_c = \frac{0{,}0500}{[0{,}08206 \cdot (20 + 273{,}15)]^2} = 8{,}65 \cdot 10^{-5}$$

La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

| | $NH_4HS$ | $H_2S$ | $NH_3$ |
|---|---|---|---|
| $n_{inicial}$ | 0,0600 | — | — |
| $n_{transformado}$ | $x$ | — | — |
| $n_{formado}$ | — | $x$ | $x$ |
| $n_{equilibrio}$ | $0{,}0600 - x$ | $x$ | $x$ |

Sustituyendo en la expresión de $K_c$ se obtiene que la cantidad de sustancia transformada es:

$$8{,}65 \cdot 10^{-5} = \left(\frac{x}{2{,}40}\right)^2 \quad \rightarrow \quad x = 0{,}0223 \text{ mol}$$

El porcentaje de $NH_4HS$ que se transforma es:

$$\frac{0{,}0223 \text{ mol } NH_4HS \text{ (transformado)}}{0{,}0600 \text{ mol } NH_4HS \text{ (inicial)}} \cdot 100 = 37{,}2\ \%$$

b) El principio de Le Châtelier (1884) dice:

> "cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada".

Si se añade $NH_3$ a temperatura constante, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que este se consuma, es decir hacia la formación de $NH_4HS$, lo provoca que disminuya la descomposición de esta sustancia.

Si se desea que la descomposición del sólido sea del 1,10 % la cantidad que debe transformarse es:

$$\frac{x \text{ mol } NH_4HS \text{ (transformado)}}{0{,}0600 \text{ mol } NH_4HS \text{ (inicial)}} \cdot 100 = 1{,}10 \quad \rightarrow \quad x = 6{,}60{\cdot}10^{-4} \text{ mol } NH_4HS \text{ (transformado)}$$

La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

| | $NH_4HS$ | $H_2S$ | $NH_3$ |
|---|---|---|---|
| $n_{inicial}$ | 0,0600 | — | $n$ |
| $n_{transformado}$ | $x$ | — | — |
| $n_{formado}$ | — | $x$ | $x$ |
| $n_{equilibrio}$ | 0,0600 – $x$ | $x$ | $n + x$ |

Sustituyendo en la expresión de $K_c$ y teniendo en cuenta el valor de $x$, se obtiene que la cantidad de $NH_3$ a añadir inicialmente es:

$$8{,}65{\cdot}10^{-5} = \left(\frac{6{,}60{\cdot}10^{-4}}{2{,}40}\right) \cdot \left(\frac{n + 6{,}60{\cdot}10^{-4}}{2{,}40}\right) \quad \rightarrow \quad n = 0{,}754 \text{ mol } NH_3$$

**5.24. El cloruro de amonio sólido se descompone según el proceso:**
**$NH_4Cl(s) \rightleftharpoons NH_3(g) + HCl(g)$**
**La presión total en el equilibrio a 520 K es 0,0500 atm. Calcule:**
**a) El valor de las constantes $K_p$ y $K_c$ a esa temperatura.**
**b) Los gramos de cada sustancia en el equilibrio que se alcanza después de mezclar 0,0200 mol de $NH_4Cl$ y 0,0200 mol de $NH_3(g)$ en un matraz de 42,7 L a 520 K.**
**c) Las presiones parciales de las sustancias gaseosas.**

***(Córdoba 2016) (Córdoba 2017)***

a) Se trata de un equilibrio heterogéneo y la expresión de la constante $K_p$ es:

$$K_p = (p_{NH_3})\,(p_{HCl})$$

Según la estequiometría de la reacción, los moles y presiones parciales de $NH_3$ y HCl en el equilibrio son iguales; y de acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801):

$$\left.\begin{aligned} p_{total} &= p_{NH_3} + p_{HCl} \\ p_{NH_3} &= p_{HCl} \end{aligned}\right\} \quad \rightarrow \quad p_{NH_3} = \frac{p_{total}}{2} = \frac{0{,}0500 \text{ atm}}{2} = 0{,}0250 \text{ atm}$$

El valor de la constante $K_p$ es:

$$K_p = (0{,}0250)^2 = 6{,}25{\cdot}10^{-4}$$

La relación entre las constantes $K_c$ y $K_p$ viene dada por la expresión:

$$K_p = K_c\,(RT)^{\Delta\nu}$$

siendo, $\Delta\nu$ = Σ coef. esteq. productos gaseosos – Σ coef. esteq. reactivos gaseosos = 2 – 0 = 2

Se obtiene, $K_p = K_c\,(RT)^2$

El valor de la constante $K_c$ es:

$$K_c = \frac{6{,}25\cdot10^{-4}}{(0{,}08206\cdot 520)^2} = 3{,}44\cdot10^{-7}$$

b) En el caso de que además de $NH_4Cl$, el recipiente contenga inicialmente $NH_3$, considerando comportamiento ideal, su presión parcial es:

$$p_{NH_3} = \frac{(0{,}0200\ \text{mol}\ NH_3)\cdot(0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1})\cdot 520\ \text{K}}{42{,}7\ \text{L}} = 0{,}0200\ \text{atm}$$

La tabla de presiones en el equilibrio es:

| | $NH_4Cl$ | $NH_3$ | HCl |
|---|---|---|---|
| $p_{\text{inicial}}$ | $n$ | 0,0200 | — |
| $p_{\text{transformado}}$ | $x$ | — | — |
| $p_{\text{formado}}$ | $x$ | $p$ | $p$ |
| $p_{\text{equilibrio}}$ | $n-x$ | $0{,}0200+p$ | $p$ |

Sustituyendo en la expresión de la constante se obtiene la presión correspondiente a la sustancia formada:

$$6{,}25\cdot10^{-4} = (0{,}0200+p)\cdot p \qquad \rightarrow \qquad p = 0{,}0169\ \text{atm}$$

Considerando comportamiento ideal, el número de moles formados correspondientes a esa presión es:

$$x = \frac{0{,}0169\ \text{atm}\cdot 42{,}7\ \text{L}}{(0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1})\cdot 520\ \text{K}} = 0{,}0169\ \text{mol}$$

Las masas de sustancias en el equilibrio son:

$$(0{,}0200+0{,}0169)\ \text{mol}\ NH_3\cdot\frac{17{,}0\ \text{g}\ NH_3}{1\ \text{mol}\ NH_3} = 0{,}627\ \text{g}\ NH_3$$

$$0{,}0169\ \text{mol HCl}\cdot\frac{36{,}5\ \text{g HCl}}{1\ \text{mol HCl}} = 0{,}617\ \text{g HCl}$$

$$(0{,}0200-0{,}0169)\ \text{mol}\ NH_4Cl\cdot\frac{53{,}5\ \text{g}\ NH_4Cl}{1\ \text{mol}\ NH_4Cl} = 0{,}166\ \text{g}\ NH_4Cl$$

c) Las presiones parciales de ambos gases en el equilibrio son, respectivamente:

$$p_{HCl} = 0{,}0169\ \text{atm}$$

$$p_{NH_3} = (0{,}0200+0{,}0169)\ \text{atm} = 0{,}0369\ \text{atm}$$

**5.25. El CO, monóxido de carbono es un gas muy peligroso. Todos los años, los medios de comunicación, informan del fallecimiento de algunas personas presuntamente por haber inhalado este gas. Desde el punto de vista químico eso sucede porque el CO tiene mayor afinidad que el oxígeno por la hemoglobina que es la proteína encargada de transportar el oxígeno desde los órganos respiratorios hasta los tejidos. Es conocida como "muerte dulce" – ¡como si hubiese alguna muerte que sea dulce! – debido a que los afectados caen antes en un sopor que les impide enterarse del problema que están sufriendo, se duermen y ya no despiertan.**

**a) En una sala de dimensiones 7,00 x 4,50 x 2,75 m hay una estufa que por un funcionamiento deficiente emite CO a una velocidad de 0,45 mol por minuto, ¿en cuánto tiempo se alcanzarán niveles peligrosos si se estima estos aparecen cuando se ha formado un 0,400 % en volumen? La habitación se encuentra a la temperatura de 22 °C y presión de 1 atm.**

**b) El CO también se produce cuando, a temperaturas elevadas, el carbón(s) y el $CO_2$(g) reaccionan alcanzando un equilibrio representado por la ecuación:**

$$C(s) + CO_2(g) \rightleftharpoons 2\ CO(g)$$

**A 1.000 K, la constante de equilibrio de esa reacción vale $K_p = 1{,}72$ y la presión total alcanza el valor de 4,70 atm. A esa temperatura, ¿cuáles serán las presiones parciales de CO y $CO_2$?**

**c) Si en tres recipientes A, B y C, de 1,00 L de capacidad, y que se encuentran a 1.000 K, se coloca 1,00 mol de $CO_2$ en cada uno de ellos, ¿cuáles serán las presiones parciales finales, en cada recipiente, si en el primero se coloca 1,0 mol de C sólido, en el segundo 0,10 mol y en el tercero 0,050 mol?**

*(Valencia 2016)*

a) El volumen de aire que contiene la habitación es:

$$V = (7{,}00\ \text{m}) \cdot (4{,}50\ \text{m}) \cdot (2{,}75\ \text{m}) = 86{,}6\ \text{m}^3\ \text{aire}$$

La cantidad de CO que contamina la habitación es:

$$86{,}6\ \text{m}^3\ \text{aire} \cdot \frac{10^3\ \text{L aire}}{1\ \text{m}^3\ \text{aire}} \cdot \frac{0{,}40\ \text{L CO}}{100\ \text{L aire}} = 346\ \text{L CO}$$

Considerando comportamiento ideal, el número de moles de CO que se han formado en la habitación es:

$$n = \frac{(1\ \text{atm}) \cdot (346\ \text{L CO})}{(0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (22 + 273{,}15)\ \text{K}} = 14{,}3\ \text{mol CO}$$

Relacionando la cantidad total de CO con su velocidad de formación se obtiene el tiempo que tarda en formarse el CO:

$$t = \frac{14{,}3\ \text{mol CO}}{0{,}45\ \text{mol CO min}^{-1}} = 32\ \text{min}$$

b) Se trata de un equilibrio heterogéneo y la expresión de la constante $K_p$ es:

$$K_p = \frac{(p_{CO})^2}{(p_{CO_2})}$$

De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801):

$$p_{total} = p_{CO_2} + p_{CO}$$

de donde se obtiene que la presión parcial del $CO_2$ se puede escribir como:

$$p_{CO_2} = 4{,}70 - p_{CO}$$

Sustituyendo en la expresión de la constante $K_p$ se obtiene el valor de la presión parcial del CO:

$$1{,}72 = \frac{(p_{CO})^2}{4{,}70 - p_{CO}} \qquad \rightarrow \qquad p_{CO} = 2{,}11\ \text{atm}$$

El valor de la presión parcial del $CO_2$ es:

$$p_{CO_2} = (4{,}70 - 2{,}11)\ \text{atm} = 2{,}59\ \text{atm}$$

c) Considerando comportamiento ideal, la presión inicial correspondiente al $CO_2$ que se introduce en cada uno de los recipientes es:

$$p = \frac{(1{,}00\ \text{mol}\ CO_2) \cdot (0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot 1.000\ \text{K}}{1{,}00\ \text{L}} = 82{,}0\ \text{atm}$$

La tabla de presiones correspondiente al equilibrio es:

| | C | $CO_2$ | CO |
|---|---|---|---|
| $p_{\text{inicial}}$ | $n$ | 82,0 | — |
| $p_{\text{transformado}}$ | $x$ | $p$ | — |
| $p_{\text{formado}}$ | — | — | $2p$ |
| $p_{\text{equilibrio}}$ | $n - x$ | $82{,}0 - p$ | $2p$ |

Sustituyendo en la expresión de la constante se obtiene la presión correspondiente a la sustancia transformada:

$$1{,}72 = \frac{(2p)^2}{82{,}0 - p} \qquad \rightarrow \qquad p = 5{,}70\ \text{atm}$$

Considerando comportamiento ideal, este valor permite calcular la cantidad de sustancia que se transforma:

$$x = \frac{(5{,}70\ \text{atm}) \cdot (1{,}00\ \text{L}\ CO_2)}{(0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot 1.000\ \text{K}} = 0{,}0695\ \text{mol}\ CO_2$$

De acuerdo con la estequiometría de la reacción, la cantidad correspondiente de C(s) que se consume es la misma, 0,0695 mol C.

▪ Recipientes A y B. Comparando la cantidad de carbono anterior con las que se introducen en los tres recipientes, se observa que aquélla es menor que la que existe inicialmente en los recipientes A (1,0 mol C) y B (0,10 mol C), por lo que en ellos se alcanza el equilibrio y las presiones parciales en el equilibrio serán las misma en ambos:

$$p_{CO} = 2 \cdot (5{,}70)\text{atm} = 11{,}4\ \text{atm} \qquad p_{CO_2} = (82{,}0 - 5{,}70)\ \text{atm} = 76{,}3\ \text{atm}$$

▪ Recipiente C. Comparando la cantidad de carbono que se transforma con la que existe inicialmente en este recipiente (0,050 mol), se observa que esta última es menor, por lo que aquí el carbono se descompone totalmente y no se alcanza el equilibrio. Considerando comportamiento ideal, las presión finales en este recipientes son:

El CO formado se obtiene a partir del C que reacciona:

$$0{,}050\ \text{mol C} \cdot \frac{2\ \text{mol CO}}{1\ \text{mol C}} = 0{,}10\ \text{mol CO}$$

$$p_{CO} = \frac{(0{,}10\ \text{mol CO}) \cdot (0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot 1.000\ \text{K}}{1{,}00\ \text{L}} = 8{,}2\ \text{atm}$$

El $CO_2$ transformado se obtiene a partir del inicial y del que reacciona con C:

$$1{,}0\ \text{mol}\ CO_2\ \text{(inicial)} - \left(0{,}050\ \text{mol C} \cdot \frac{1\ \text{mol}\ CO_2\ \text{(consumido)}}{1\ \text{mol C}}\right) = 0{,}95\ \text{mol}\ CO_2\ \text{(consumido)}$$

$$p_{CO_2} = \frac{(0{,}95\ \text{mol}\ CO_2) \cdot (0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot 1.000\ \text{K}}{1{,}00\ \text{L}} = 78\ \text{atm}$$

**5.26. El carbamato de amonio se descompone según la ecuación no ajustada:**
**$NH_2CO_2NH_4(s) \rightleftharpoons NH_3(g) + CO_2(g)$**
**En un recipiente de 5,00 L se introducen 25,0 g y se calienta a 308 K hasta que se alcance el equilibrio. Sabiendo que $K_p = 1{,}83 \cdot 10^{-3}$ ($atm^3$) a dicha temperatura, calcule:**
**a) La presión total de los gases.**
**b) La masa de carbamato de amonio que queda en el recipiente.**

*(Extremadura 2017) (Extremadura 2020)*

a) La ecuación química ajustada correspondiente a la descomposición del carbamato de amonio es:

$$NH_2CO_2NH_4(s) \leftrightarrows 2\ NH_3(g) + CO_2(g)$$

Según la estequiometría de la reacción, la cantidad de $NH_3$ en el equilibrio es el doble que la de $CO_2$ por lo que su presión parcial también lo será; y de acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801):

$$\left.\begin{array}{l} p_{\text{total}} = p_{NH_3} + p_{CO_2} \\ p_{NH_3} = 2\,p_{CO_2} = 2\,p \end{array}\right\} \quad \rightarrow \quad p_{\text{total}} = 3\,p$$

Se trata de un equilibrio heterogéneo y la expresión de la constante $K_p$ es:

$$K_p = (p_{NH_3})^2\,(p_{CO_2})$$

Sustituyendo en la expresión de $K_p$ se obtiene la presión parcial de las sustancias formadas:

$$1{,}83 \cdot 10^{-3} = (2\,p)^2 \cdot p \quad \rightarrow \quad p = 0{,}0771\ \text{atm}$$

La presión total de la mezcla gasesosa es:

$$p_{\text{total}} = 3 \cdot (0{,}0771\ \text{atm}) = 0{,}231\ \text{atm}$$

b) Considerando comportamiento ideal, la presión parcial obtenida permite calcular la cantidad de $NH_2CO_2NH_4$ descompuesto:

$$n = \frac{0{,}0771\ \text{atm} \cdot 5{,}00\ \text{L}}{(0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot 308\ \text{K}} = 0{,}0153\ \text{mol}\ CO_2$$

Relacionando $CO_2$ con $NH_2CO_2NH_4$ se obtiene la masa de este que se descompone:

$$0{,}0153\ \text{mol}\ CO_2 \cdot \frac{1\ \text{mol}\ NH_2CO_2NH_4}{1\ \text{mol}\ CO_2} \cdot \frac{78{,}0\ \text{g}\ NH_2CO_2NH_4}{1\ \text{mol}\ NH_2CO_2NH_4} = 1{,}19\ \text{g}\ NH_2CO_2NH_4$$

Un balance de materia de $NH_2CO_2NH_4$ permite calcular cuánto queda sin descomponer en el equilibrio:

$$25{,}0\ \text{g}\ NH_2CO_2NH_4\ \text{(inicial)} - 1{,}19\ \text{g}\ NH_2CO_2NH_4\ \text{(transformado)} = 23{,}8\ \text{g}\ NH_2CO_2NH_4\ \text{(equilibrio)}$$

**5.27. En repostería es muy frecuente utilizar la denominada levadura química. En Mercadona se puede encontrar esta sustancia bajo la denominación de Gasificante/Litines. Este producto comercial contiene dos sobres: uno con hidrogenocarbonato de sodio, $NaHCO_3$ y otro con una mezcla de acido málico y de ácido tartárico. Cuando se mezclan los compuestos de ambos sobres junto con la masa húmeda, se produce la generación de $CO_2(g)$ que es la sustancia que provoca que la masa "suba" y se esponje de forma adecuada.**




**El hidrogenocarbonato de sodio también puede descomponerse cuando lo calentamos a temperaturas que se pueden alcanzar en un horno doméstico. Esta descomposición produce agua en estado gaseoso, dióxido de carbono y carbonato de sodio. Esta reacción es endotérmica.**

**Para estudiar este proceso de descomposición se introducen 3,95 g de $NaHCO_3$ en un recipiente de un litro de capacidad y se calienta a 100 °C. Cuando se alcanza el equilibrio, la cantidad de hidrogenocarbonato de sodio que ha quedado por descomponer es de 1,42 g.**

**a) Escriba la reacción de descomposición térmica del hidrogenocarbonato de sodio.**

**b) Calcule la cantidad (en gramos y en moles) de $CO_2$ que se ha formado.**

**c) Calcule la presión parcial de cada compuesto gaseoso y la presión total dentro del recipiente.**

**d) Calcule el valor de la constante de equilibrio, $K_p$, a esa temperatura.**

**A continuación, se introduce una determinada cantidad de dióxido de carbono, dejando que el sistema vuelva al equilibrio, manteniendo la temperatura constante. En ese momento se determina que la presión de $CO_2$ es de 2,00 atm.**

**e) Calcule la presión parcial de $H_2O(g)$ en estas condiciones.**

**f) Calcule la nueva presión total en este segundo equilibrio.**

***(Valencia 2020)***

---

a) A 100 °C se alcanza el equilibrio:

$$2\ NaHCO_3(s) \rightleftharpoons Na_2CO_3(s) + CO_2(g) + H_2O(g)$$

b) La masa de hidrogenocarbonato de sodio que se ha descompuesto es:

$$3{,}59\ g\ NaHCO_3\ \text{(inicial)} - 1{,}42\ g\ NaHCO_3\ \text{(final)} = 2{,}53\ g\ NaHCO_3\ \text{(descompuesto)}$$

Relacionando $NaHCO_3$ con $CO_2$:

$$2{,}53\ g\ NaHCO_3 \cdot \frac{1\ mol\ NaHCO_3}{84{,}0\ g\ NaHCO_3} \cdot \frac{1\ mol\ CO_2}{2\ mol\ NaHCO_3} = 0{,}0151\ mol\ CO_2$$

$$0{,}0151\ mol\ CO_2 \cdot \frac{44{,}0\ g\ CO_2}{1\ mol\ CO_2} = 0{,}663\ g\ CO_2$$

c) Según la estequiometría de la reacción, los moles y presiones parciales de $CO_2$ y $H_2O$ en el equilibrio son iguales y, considerando comportamiento ideal, el valor de esas presiones parciales es:

$$p_{CO_2} = p_{H_2O} = \frac{0{,}0151\ mol\ CO_2 \cdot (0{,}08206\ atm\ L\ mol^{-1}\ K^{-1}) \cdot (100 + 273{,}15)\ K}{1{,}00\ L} = 0{,}462\ atm$$

De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801):

$$p_{total} = p_{CO_2} + p_{H_2O}$$

El valor de la presión total de la mezcla en el equilibrio es:

$$p_{total} = 2 \cdot (0{,}462\ atm) = 0{,}924\ atm$$

d) Se trata de un equilibrio heterogéneo y la expresión de la constante $K_p$ es:

$$K_p = (p_{H_2O})\ (p_{CO_2})$$

El valor de la constante $K_p$ es:

$$K_p = (0{,}462)^2 = 0{,}213$$

e) Sustituyendo en la expresión de la constante de equilibrio se obtiene la presión parcial del $H_2O$:

$$p_{H_2O} = \frac{0{,}213}{2{,}00\ \text{atm}} = 0{,}107\ \text{atm}$$

f) El valor de la presión total de la mezcla en estas nuevas condiciones es:

$$p_{total} = 2{,}00\ \text{atm} + 0{,}107\ \text{atm} = 2{,}11\ \text{atm}$$

**5.28. En repostería y pastelería, con el objeto de dar volumen y esponjosidad a la masa para pasteles, se usa, entre otros productos, el hidrogenocarbonato de sodio, $NaHCO_3$, para liberar dióxido de carbono que, en último término, es responsable de que la masa "suba" y se esponje. Su uso se puede realizar de dos maneras:**

**▪ Vía húmeda: A la masa para hacer pasteles se le añade una mezcla de hidrogenocarbonato de sodio con "cremor potásico" (hidrogenotartrato de potasio, $KC_4H_5O_6$) que, al entrar en contacto con la humedad de la masa, tiene lugar la reacción:**

$$NaHCO_3(aq) + KC_4H_5O_6(aq) \rightarrow KNaC_4H_4O_6(aq) + H_2O(l) + CO_2(g)$$

**▪ Vía seca: A la masa se le añade hidrogenocarbonato de sodio en polvo de modo que, al hornear la masa, se produce la descomposición térmica siguiente (reacción no igualada):**

$$NaHCO_3(s) \rightleftharpoons Na_2CO_3(s) + H_2O(g) + CO_2(g)$$

**Con el fin de estudiar estos procesos se hace lo siguiente:**

**I. Puesto que en una receta dice que se debe tomar doble masa de cremor potásico que de hidrogenocarbonato de sodio, se pesa y se mezcla 5,300 g de hidrogenocarbonato de sodio y 10,600 g de hidrogenotartrato de potasio. La experiencia se realiza a 20 °C y en un recipiente de 2,000 L de capacidad.**

**II. En otro recipiente de 2,000 L de capacidad, se introduce 5,300 g de hidrogenocarbonato de sodio, calentando el recipiente a 100 °C, temperatura a la que, para el equilibrio que se establece, $K_p$ = 0,2330 (cuando las presiones parciales se expresan en atmósferas).**

**a) Si se considera que la efectividad del proceso depende del dióxido de carbono liberado, indique que proceso será más efectivo para "subir" la masa.**

**b) Para el equilibrio heterogéneo del proceso II, calcule el rendimiento de la reacción.**

**c) Indique como se modificará el rendimiento del proceso II si, en vez de partir de 5,300 g de $NaHCO_3$, se toman 10,600 g.**

***(Asturias 2020)***

a) Será más efectiva la reacción que más $CO_2$ libere.

▪ Vía húmeda

Como se tienen cantidades de ambos reactivos es preciso determinar previamente cuál de ellos es el reactivo limitante. La cantidad de cada una de las especies reaccionantes es:

$$\left.\begin{array}{l} 5{,}300\ \text{g}\ NaHCO_3 \cdot \dfrac{1\ \text{mol}\ NaHCO_3}{84{,}0\ \text{g}\ NaHCO_3} = 0{,}0631\ \text{mol}\ NaHCO_3 \\ 10{,}600\ \text{g}\ KC_4H_5O_6 \cdot \dfrac{1\ \text{mol}\ KC_4H_5O_6}{188{,}1\ \text{g}\ KC_4H_5O_6} = 0{,}05635\ \text{mol}\ KC_4H_5O_6 \end{array}\right\} \rightarrow \frac{0{,}0631\ \text{mol}\ NaHCO_3}{0{,}05635\ \text{mol}\ KC_4H_5O_6} = 1{,}12$$

como la relación molar en la que se encuentran ambos reactivos es mayor que 1, quiere decir que queda $NaHCO_3$ sin reaccionar, por lo que el $KC_4H_5O_6$ es el reactivo limitante que determina la cantidad de $CO_2$ que se obtiene.

Relacionando $KC_4H_5O_6$ con $(NH_2)_2CO$:

$$0{,}05635\ \text{mol}\ KC_4H_5O_6 \cdot \frac{1\ \text{mol}\ CO_2}{1\ \text{mol}\ KC_4H_5O_6} = 0{,}05635\ \text{mol}\ CO_2$$

▪ Vía seca

A 100 °C se alcanza el equilibrio:

$$2\ NaHCO_3(s) \leftrightarrows Na_2CO_3(s) + CO_2(g) + H_2O(g)$$

Se trata de un equilibrio heterogéneo y la expresión de la constante $K_p$ es:

$$K_p = (p_{H_2O})\ (p_{CO_2})$$

Según la estequiometría de la reacción, los moles y presiones parciales de $CO_2$ y $H_2O$ en el equilibrio son iguales:

$$p_{CO_2} = p_{H_2O} = p$$

Sustituyendo en la expresión de $K_p$ se obtiene la presión parcial de las sustancias formadas:

$$p = \sqrt{K_p} \quad \rightarrow \quad p = \sqrt{0{,}2330} = 0{,}4827\ atm$$

Considerando comportamiento ideal, el número de moles de $CO_2$ formados:

$$x = \frac{0{,}4827\ atm \cdot 2{,}000\ L}{(0{,}08206\ atm\ L\ mol^{-1}\ K^{-1}) \cdot (100 + 273{,}15)\ K} = 0{,}03155\ mol\ CO_2$$

A la vista de las cantidades de $CO_2$ obtenidas en ambos procesos, es más eficiente el proceso por vía húmeda.

b) Relacionando el $CO_2$ con el $NaHCO_3$ descompuesto:

$$0{,}03155\ mol\ CO_2 \cdot \frac{2\ mol\ NaHCO_3}{1\ mol\ CO_2} \cdot \frac{84{,}0\ g\ NaHCO_3}{1\ mol\ NaHCO_3} = 5{,}300\ g\ NaHCO_3$$

Como se observa, se descompone todo el $NaHCO_3$ introducido en el recipiente, por tanto, el rendimiento de este proceso es del 100 % y no se alcanza el equilibrio en las condiciones propuestas.

c) Puesto que se trata de un equilibrio heterogéneo, el rendimiento no cambia por tener un exceso de una sustancia pura sólida. El resultado seguiría siendo del 100 %.

**5.29. "A bica" es un dulce típico de Galicia, su origen se sitúa en la comarca de Terra de Trives, en la provincia de Ourense, donde incluso se celebra la Fiesta de la Bica, el último domingo del mes de julio. Este popular bizcocho se elabora a partir de un pie de masa de pan que se enriquece con abundante manteca cocida de vaca, azúcar y huevos. El resultado es un dulce denso, esponjoso y de profundo sabor lácteo.**



**De dar volumen y esponjosidad a la masa es responsable, entre otros productos, el hidrogenocarbonato de sodio, $NaHCO_3$, que libera dióxido de carbono, responsable final, de que la masa "suba" y la bica sea esponjosa. En la receta nos indica que añadamos la levadura a la harina y lo tamizamos todo sobre la masa. Es decir, se le añade hidrogenocarbonato de sodio en polvo de modo que, al hornear la masa, se produce la descomposición térmica según la siguiente reacción no ajustada:**

$$NaHCO_3(s) \rightleftharpoons Na_2CO_3(s) + CO_2(g) + H_2O(g)$$

**La receta nos indica que debemos introducir la mezcla en el horno a 170 °C.**

**a) En el laboratorio queremos simular las condiciones en las que se produce el proceso de descomposición del hidrogenocarbonato de sodio. En un recipiente cerrado de 4,00 L, en el que previamente se ha hecho el vacío, se colocan 80,0 g de $NaHCO_3$. Determine la cantidad de hidrogenocarbonato de sodio sin descomponer si, al alcanzarse el equilibrio a la temperatura de 170 °C, la presión es de 7,80 atm.**

**b) Calcule la presión parcial de cada gas y el valor de las constantes de equilibrio $K_p$ y $K_c$ a la temperatura de 170 °C.**

**c) Y después de una copiosa comida con bica, es bueno recordar que las propiedades del hidrogenocarbonato de sodio son ampliamente aceptadas en gran parte del mundo. Se le atribuyen numerosos beneficios para la salud intestinal, entre ellos la indigestión. Calcule el pH de la disolución que obtenemos al disolver hidrogenocarbonato de sodio en agua destilada a 25 °C.**

**(Datos. $K_{a_1}$ $(H_2CO_3) = 4{,}45\cdot10^{-7}$; $K_{a_2}$ $(HCO_3^-) = 4{,}69\cdot10^{-11}$).**

*(Galicia 2022)*

a) A 170 °C se alcanza el equilibrio:

$$2\ NaHCO_3(s) \rightleftharpoons Na_2CO_3(s) + CO_2(g) + H_2O(g)$$

Se trata de un equilibrio heterogéneo y la expresión de la constante $K_p$ es:

$$K_p = (p_{H_2O})\,(p_{CO_2})$$

Según la estequiometría de la reacción, los moles y presiones parciales de $CO_2$ y $H_2O$ en el equilibrio son iguales; y de acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801):

$$\left.\begin{array}{l} p_{total} = p_{CO_2} + p_{H_2O} \\ p_{CO_2} = p_{H_2O} \end{array}\right\} \rightarrow \quad p_{H_2O} = \frac{p_{total}}{2} = \frac{7{,}80\ atm}{2} = 3{,}90\ atm$$

Considerando comportamiento ideal, el número de moles de gas, $CO_2$ y $H_2O$, formados es:

$$n_{CO_2} = \frac{3{,}90\ atm \cdot 4{,}00\ L}{(0{,}08206\ atm\ L\ mol^{-1}\ K^{-1}) \cdot (170 + 273{,}15)\ K} = 0{,}429\ mol\ CO_2$$

Relacionando $CO_2$ con $NaHCO_3$ se obtiene la masa mínima de esta sustancia para que se alcance el equilibrio en el recipiente propuesto a 170 °C:

$$0{,}429\ mol\ CO_2 \cdot \frac{2\ mol\ NaHCO_3}{1\ mol\ CO_2} \cdot \frac{84{,}0\ g\ NaHCO_3}{1\ mol\ NaHCO_3} = 36{,}0\ g\ NaHCO_3$$

Mediante un balance de materia se obtiene la masa de $NaHCO_3$ que queda sin descomponer:

$$80{,}0\ g\ NaHCO_3\ (inicial) - 36{,}0\ g\ NaHCO_3\ (transformado) = 44{,}0\ g\ NaHCO_3$$

b) El valor de la constante $K_p$ es:

$$K_p = (3{,}60)^2 = 13{,}0$$

La relación entre las constantes $K_c$ y $K_p$ viene dada por la expresión:

$$K_p = K_c\,(RT)^{\Delta\nu}$$

siendo, Δν = Σ coef. esteq. productos gaseosos – Σ coef. esteq. reactivos gaseosos = 2 – 0 = 2

Se obtiene, $K_c = K_p\,(RT)^{-2}$

El valor de la constante $K_c$ es:

$$K_c = 13{,}0 \cdot [0{,}08206 \cdot (170 + 273{,}15)]^{-2} = 9{,}83{\cdot}10^{-3}$$

c) El hidrogenocarbonato de sodio, $NaHCO_3$, en disolución acuosa se encuentra disociado según la ecuación:

$$NaHCO_3(aq) \rightarrow HCO_3^-(aq) + Na^+(aq)$$

▪ El ion $Na^+$ es la especie conjugada de una base fuerte y no se hidroliza.

▪ El ion $HCO_3^-$, es la base conjugada débil del ácido débil $H_2CO_3$, pero también es el ácido conjugado débil de la base débil $CO_3^{2-}$. Se trata de un anfótero que se comporta como ácido y como base de acuerdo con las siguientes ecuaciones:

$$HCO_3^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons CO_3^{2-}(aq) + H_3O^+(aq)$$

$$HCO_3^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_2CO_3(aq) + OH^-(aq)$$

Sumando ambas ecuaciones y teniendo en cuenta que los iones $H_3O^+$ y $OH^-$ formados se neutralizan entre sí:

$$2\,HCO_3^-(aq) \rightleftharpoons CO_3^{2-}(aq) + H_2CO_3(aq) \quad \rightarrow \quad [CO_3^{2-}] = [H_2CO_3]$$

La expresión de las constantes de acidez y basicidad (hidrólisis) de ambas reacciones es:

$$\left.\begin{array}{l} K_{a_1} = \dfrac{[CO_3^{2-}]\,[H_3O^+]}{[HCO_3^-]} \\ \\ K_h = \dfrac{K_w}{K_{a_2}} = \dfrac{[H_2CO_3][OH^-]}{[HCO_3^-]} \end{array}\right\} \rightarrow \quad K_{a_1} \cdot K_{a_2} = [H_3O^+]^2$$

Aplicando logaritmos y multiplicando por –1 se obtiene:

$$pH = \frac{1}{2}\left(pK_{a_1} + pK_{a_2}\right)$$

Los valores de los $pK_a$ del ácido carbónico con:

$$pK_{a_1} = -\log(4{,}45{\cdot}10^{-7}) = 6{,}35 \qquad pK_{a_2} = -\log(4{,}69{\cdot}10^{-11}) = 10{,}3$$

El pH de la disolución es:

$$pH = \frac{1}{2}(6{,}35 + 10{,}3) = 8{,}33$$

(Los apartados a) y b) son iguales, pero con diferentes datos numéricos, que los propuestos en Murcia 2002 y Murcia 2013).

**5.30. El carbamato de amonio sólido se descompone en amoniaco y dióxido de carbono, de acuerdo con la siguiente ecuación química en equilibrio:**

$$NH_4CO_2NH_2(s) \rightleftharpoons 2\ NH_3(g) + CO_2(g)$$

**A 40 °C, $K_p$ tiene un valor de $7{,}10 \cdot 10^{-4}$.**

**a) Calcule la cantidad mínima (en gramos) de carbamato de amonio que hay que introducir en un recipiente de 100 L a 40 °C para que se llegue a establecer el equilibrio. Calcule el número de moles de amoniaco y dióxido de carbono gaseosos presentes en el recipiente en ese momento.**

**Una vez alcanzado el equilibrio, el recipiente se comprime, manteniendo constante la temperatura, de manera que su volumen se reduce a la mitad:**

**b) Justifique de forma razonada en qué sentido se desplaza el equilibrio.**

**c) Calcule la masa, en gramos, de carbamato de amonio que se formará una vez se vuelva a establecer el equilibrio.**

***(Valencia 2022)***

a) Según la estequiometría de la reacción, la cantidad de $NH_3$ en el equilibrio es el doble que la de $CO_2$ por lo que su presión parcial también lo será y, de acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801):

$$\left.\begin{array}{l} p_{\text{total}} = p_{NH_3} + p_{CO_2} \\ p_{NH_3} = 2\,p_{CO_2} = 2\,p \end{array}\right\} \quad \rightarrow \quad p_{\text{total}} = 3\,p$$

Se trata de un equilibrio heterogéneo y la expresión de la constante $K_p$ es:

$$K_p = (p_{NH_3})^2\,(p_{CO_2})$$

Sustituyendo en la expresión de $K_p$ se obtiene la presión parcial de las sustancias formadas:

$$7{,}10 \cdot 10^{-4} = (2\,p)^2 \cdot p \quad \rightarrow \quad p = 0{,}0562 \text{ atm}$$

Considerando comportamiento ideal, la presión parcial obtenida permite calcular las cantidades de todas las especies presentes en el equilibrio.

$$n_{CO_2} = \frac{0{,}0562 \text{ atm} \cdot 100 \text{ L}}{(0{,}08206 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (40 + 273{,}15) \text{ K}} = 0{,}219 \text{ mol } CO_2$$

$$n_{NH_3} = \frac{2 \cdot (0{,}0562 \text{ atm}) \cdot 100 \text{ L}}{(0{,}08206 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (40 + 273{,}15) \text{ K}} = 0{,}438 \text{ mol } CO_2$$

Relacionando $CO_2$ con $NH_4CO_2NH_2$ se obtiene la masa de este que se descompone:

$$0{,}219 \text{ mol } CO_2 \cdot \frac{1 \text{ mol } NH_4CO_2NH_2}{1 \text{ mol } CO_2} \cdot \frac{78{,}0 \text{ g } NH_4CO_2NH_2}{1 \text{ mol } NH_4CO_2NH_2} = 17{,}1 \text{ g } NH_4CO_2NH_2$$

b) El principio de Le Châtelier (1884) dice:

> "cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada".

Si se reduce el volumen a la mitad a temperatura constante, de acuerdo con la ley de Boyle-Mariotte (1662) las presiones se duplican:

$$p_{CO_2} = 2 \cdot (0{,}0562 \text{ atm}) = 0{,}112 \text{ atm}$$

$$p_{NH_3} = 2 \cdot (2 \cdot 0{,}0562 \text{ atm}) = 0{,}224 \text{ atm}$$

Si aumenta la presión, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que esta disminuya, es decir, hacia donde se formen menos moles de gas, en este caso, hacia la formación de $NH_4CO_2NH_2$.

La tabla de presiones correspondiente al equilibrio es:

| | $CO_2$ | $NO_2$ |
|---|---|---|
| $p_{inicial}$ | 0,112 | 0,224 |
| $p_{transformado}$ | $p$ | $2p$ |
| $p_{formado}$ | — | — |
| $p_{equilibrio}$ | $0{,}112 - p$ | $0{,}224 - 2p$ |

Sustituyendo en la expresión de la constante $K_p$ se obtiene la presión correspondiente a la cantidad de sustancia que se ha transformado al alcanzarse el equilibrio:

$$7{,}10\cdot10^{-4} = [2\cdot(0{,}112-p)]^2\cdot(0{,}112-p) \quad \rightarrow \quad p = 0{,}0562 \text{ atm}$$

Considerando comportamiento ideal, la presión parcial obtenida permite calcular las cantidades de especies descompuesta y formada al alcanzarse el equilibrio.

$$n_{CO_2} = \frac{0{,}0562 \text{ atm} \cdot 50{,}0 \text{ L}}{(0{,}08206 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (40 + 273{,}15) \text{ K}} = 0{,}109 \text{ mol } CO_2$$

Relacionando $CO_2$ con $NH_4CO_2NH_2$ se obtiene la masa de este que se forma:

$$0{,}109 \text{ mol } CO_2 \cdot \frac{1 \text{ mol } NH_4CO_2NH_2}{1 \text{ mol } CO_2} \cdot \frac{78{,}0 \text{ g } NH_4CO_2NH_2}{1 \text{ mol } NH_4CO_2NH_2} = 8{,}49 \text{ g } NH_4CO_2NH_2$$

**5.31. Para el equilibrio:**
**$SnO_2(s) + 2\ H_2(g) \rightleftharpoons Sn(s) + 2\ H_2O(g)$ a 750 °C**
**en una vasija cerrada de 20,0 L, la presión total del sistema es 32,0 mmHg y la presión parcial del agua 23,7 mmHg, ambas medidas en el equilibrio. Calcule:**
**a) La constante $K_p$ a dicha temperatura.**
**b) La fracción molar de hidrógeno en el equilibrio.**
**c) Si al sistema en equilibrio anterior se le añaden 2,00 mmol de agua, calcule la nueva composición, en moles, en el nuevo equilibrio.**
**d) ¿Cuál es la cantidad mínima necesaria de óxido para alcanzar el equilibrio del apartado anterior?**
**e) Analice qué le sucede al sistema en equilibrio si se añade estaño.**

***(Castilla-La Mancha 2022)***

a) Se trata de un equilibrio heterogéneo y la expresión de la constante de equilibrio $K_p$ es:

$$K_p = \frac{(p_{H_2O})^2}{(p_{H_2})^2}$$

De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801):

$$p_{total} = p_{H_2O} + p_{H_2}$$

$$p_{H_2} = p_{total} - p_{H_2O} = 32{,}0 - 23{,}7 = 8{,}30 \text{ mmHg}$$

El valor de la constante de equilibrio $K_p$ es:

$$K_p = \frac{\left(23{,}7 \text{ mmHg} \cdot \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mmHg}} \cdot \frac{1{,}013 \text{ bar}}{1 \text{ atm}}\right)^2}{\left(8{,}30 \text{ mmHg} \cdot \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mmHg}} \cdot \frac{1{,}013 \text{ bar}}{1 \text{ atm}}\right)^2} = 8{,}15$$

b) Aplicando la ley de Dalton de las presiones parciales:

$$p_{H_2} = p\ y_{H_2}$$

La fracción molar del $H_2$ es:

$$y_{H_2} = \frac{8{,}30 \text{ mmHg}}{32{,}0 \text{ mmHg}} = 0{,}259$$

c) La relación entre las constantes $K_c$ y $K_p$ viene dada por la expresión:

$$K_p = K_c\,(RT)^{\Delta\nu}$$

siendo, $\Delta\nu$ = Σ coef. esteq. productos gaseosos − Σ coef. esteq. reactivos gaseosos = 0

para este caso se cumple que:

$$K_p = K_c = \frac{[H_2O]^2}{[H_2]^2} = \frac{(n_{H_2O})^2}{(n_{H_2})^2}$$

Considerando comportamiento ideal, el número de moles de cada gas en el equilibrio es:

$$n_{H_2O} = \frac{23{,}7\ \text{mmHg} \cdot 20{,}0\ \text{L}}{(0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (750 + 273{,}15)\ \text{K}} \cdot \frac{1\ \text{atm}}{760\ \text{mmHg}} \cdot \frac{10^3\ \text{mmol}}{1\ \text{mol}} = 7{,}43\ \text{mmol}\ H_2O$$

$$n_{H_2} = \frac{8{,}30\ \text{mmHg} \cdot 20{,}0\ \text{L}}{(0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (750 + 273{,}15)\ \text{K}} \cdot \frac{1\ \text{atm}}{760\ \text{mmHg}} \cdot \frac{10^3\ \text{mmol}}{1\ \text{mol}} = 2{,}60\ \text{mmol}\ H_2$$

El principio de Le Châtelier (1884) dice:

> "cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada".

Si se añade $H_2O$ a temperatura constante, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que esta se consuma, es decir hacia la formación de $H_2$. La tabla de moles en el equilibrio es:

| | $H_2$ | $H_2O$ |
|---|---|---|
| $n_{\text{inicial}}$ | 2,60 | (7,43 + 2,00) |
| $n_{\text{transformado}}$ | — | $2x$ |
| $n_{\text{formado}}$ | $2x$ | — |
| $n_{\text{equilibrio}}$ | $2{,}60 + 2x$ | $9{,}43 - 2x$ |

Sustituyendo en la expresión de $K_c$ se obtiene que el número de moles transformados es:

$$\frac{(9{,}43 - 2x)^2}{(2{,}60 + 2x)^2} = 8{,}15 \qquad \rightarrow \qquad 2x = 0{,}519\ \text{mmol}$$

Las nuevas cantidades en el equilibrio son:

$$n_{H_2O} = (9{,}43 - 0{,}519) = 8{,}91\ \text{mmol}\ H_2O$$

$$n_{H_2} = (2{,}60 + 0{,}519) = 3{,}12\ \text{mmol}\ H_2$$

d) Relacionando $H_2$ con el óxido se obtiene la mínima cantidad de este que es necesaria para que se alcance el equilibrio:

$$3{,}12\ \text{mmol}\ H_2 \cdot \frac{1\ \text{mmol}\ SnO_2}{2\ \text{mmol}\ H_2} = 1{,}56\ \text{mmol}\ SnO_2$$

e) Como se observa en la expresión de la constante $K_p$, el Sn(s) no aparece en la misma, por tanto, si se añade Sn(s) el equilibrio no se modifica.

# IV. ÁCIDOS Y BASES

## 1. TEORÍAS ÁCIDO-BASE

**1.1. De acuerdo con la teoría ácido-base de Brønsted, complete los siguientes equilibrios, de tal forma que el primer miembro de la ecuación sea siempre un ácido:**
**a)** $NH_4^+ + \ldots\ldots \rightleftharpoons H_2O + \ldots\ldots$
**b)** $HSO_4^- + \ldots\ldots \rightleftharpoons H_3O^+ + \ldots\ldots$
**c)** $H_2O + CN^- \rightleftharpoons OH^- + \ldots\ldots$
**d)** $H_2CO_3 + H_2O \rightleftharpoons \ldots\ldots + \ldots\ldots$

*(Canarias 1995) (Canarias 2002) (Canarias 2011)*

De acuerdo con la teoría ácido-base de Brønsted-Lowry (1923):

- Ácido es una especie química capaz de ceder protones a una base.
- Base es una especie química capaz de aceptar protones de un ácido.

a) La ecuación correspondiente al comportamiento del ion $NH_4^+$ como ácido es:

$$NH_4^+ + OH^- \rightleftharpoons H_2O + NH_3$$

b) La ecuación correspondiente al comportamiento del ion $HSO_4^-$ como ácido es:

$$HSO_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + SO_4^{2-}$$

c) La ecuación correspondiente al comportamiento del $H_2O$ como ácido es:

$$H_2O + CN^- \rightleftharpoons OH^- + HCN$$

d) La ecuación correspondiente al comportamiento del HCN como ácido es:

$$H_2CO_3 + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + H_3O^+$$

**1.2. Escriba los procesos ácido-base resultantes al disolver en agua las siguientes especies:**
**a)** $CN^-$
**b)** $ClO^-$
**c)** $NH_4^+$
**d)** $HCOOH$
**e)** $NH_3$

*(Canarias 2004)*

De acuerdo con la teoría ácido-base de Brønsted-Lowry (1923):

- Ácido es una especie química capaz de ceder protones a una base.
- Base es una especie química capaz de aceptar protones de un ácido.

a) El ion $CN^-$ es la base conjugada del ácido débil HCN y se hidroliza produciendo iones $OH^-$ de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$CN^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons HCN(aq) + OH^-(aq)$$

b) El ion $ClO^-$ es la base conjugada del ácido débil HClO y se hidroliza produciendo iones $OH^-$ de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$ClO^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons HClO(aq) + OH^-(aq)$$

c) El ion $NH_4^+$ es el ácido conjugado de la base débil $NH_3$ y se hidroliza produciendo iones $H_3O^+$ de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$NH_4^+(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_3(aq) + H_3O^+(aq)$$

d) El HCOOH es un ácido débil que se disocia parcialmente en agua produciendo iones $H_3O^+$ de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$HCOOH(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons HCOO^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

e) El $NH_3$ es una base débil se disocia parcialmente en agua produciendo iones $OH^-$ de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$NH_3(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_4^+(aq) + OH^-(aq)$$

**1.3. Complete las siguientes reacciones entre pares ácido-base conjugados de Brønsted-Lowry:**
**a)** $NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons$
**b)** $NH_4^+ + OH^- \rightleftharpoons$
**c)** $CO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons$
**d)** $H_3O^+ + CH_3COO^- \rightleftharpoons$

***(Canarias 2005)***

---

De acuerdo con la teoría ácido-base de Brønsted-Lowry (1923):

- Ácido es una especie química capaz de ceder protones a una base.
- Base es una especie química capaz de aceptar protones de un ácido.

a) El ion $NH_4^+$ (ácido) reacciona con el $H_2O$ (base) de acuerdo con la siguiente ecuación química:

$$\underset{\text{ácido 1}}{NH_4^+(aq)} + \underset{\text{base 2}}{H_2O(l)} \rightleftharpoons \underset{\text{base 1}}{NH_3(aq)} + \underset{\text{ácido 2}}{H_3O^+(aq)}$$

b) El ion $NH_4^+$ (ácido) reacciona con el ion $OH^-$ (base) de acuerdo con la siguiente ecuación química:

$$\underset{\text{ácido 1}}{NH_4^+(aq)} + \underset{\text{base 2}}{OH^-(aq)} \rightleftharpoons \underset{\text{base 1}}{NH_3(aq)} + \underset{\text{ácido 2}}{H_2O(l)}$$

c) El ion $CO_3^{2-}$ (base) reacciona con el $H_2O$ (ácido) de acuerdo con la siguiente ecuación química:

$$\underset{\text{base 1}}{CO_3^{2-}(aq)} + \underset{\text{ácido 2}}{H_2O(l)} \rightleftharpoons \underset{\text{ácido 1}}{HCO_3^-(aq)} + \underset{\text{base 2}}{OH^-(aq)}$$

d) El ion $CH_3COO^-$ (base) reacciona con el $H_3O^+$ (ácido) de acuerdo con la siguiente ecuación química:

$$\underset{\text{base 1}}{CH_3COO^-(aq)} + \underset{\text{ácido 2}}{H_3O^+(aq)} \rightleftharpoons \underset{\text{ácido 1}}{CH_3COOH(aq)} + \underset{\text{base 2}}{H_2O(l)}$$

**1.4. Escriba una reacción química que explique por qué las siguientes especies en disolución acuosa dan lugar a una disolución básica.**
**a)** $NO_2^-$
**b)** $CO_3^{2-}$
**c)** $HCO_3^-$

***(Canarias 2006)***

---

De acuerdo con la teoría ácido-base de Brønsted-Lowry (1923):

- Ácido es una especie química capaz de ceder protones a una base.
- Base es una especie química capaz de aceptar protones de un ácido.

a) El ion $NO_2^-$ es la base conjugada del ácido débil $HNO_2$ y se hidroliza según la ecuación:

$$NO_2^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons HNO_2(aq) + OH^-(aq)$$

Como se observa, se producen iones $OH^-$, por lo que la disolución es básica.

b) El ion $CO_3^{2-}$ es la base conjugada del ácido débil $HCO_3^-$ y se hidroliza según la ecuación:

$$CO_3^{2-}(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons HCO_3^-(aq) + OH^-(aq)$$

Como se observa, se producen iones $OH^-$, por lo que la disolución es básica.

c) El ion $HCO_3^-$ es una especie anfótera que en medio ácido reacciona según la ecuación:

$$HCO_3^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_2CO_3(aq) + OH^-(aq)$$

Como se observa, se producen iones $OH^-$, por lo que la disolución es básica.

**1.5. Considerando los valores aproximados de $K_a$ de los ácidos:**
**HCN ($10^{-10}$) $C_6H_5COOH$ ($10^{-5}$) $HClO_2$ ($10^{-2}$) HF ($10^{-4}$)**
**conteste razonadamente a las siguientes preguntas:**
**a) ¿Cuál es el orden de mayor a menor acidez en agua?**
**b) A igual concentración, ¿cuál de ellos presenta una disolución acuosa con menor pH?**
**c) Utilizando el equilibrio en disolución acuosa, ¿cuáles son sus bases conjugadas?**
**d) Ordene las bases conjugadas de mayor a menor basicidad.**

***(Canarias 2012)***

a) La fuerza de un ácido viene determinada por el valor de su constante de acidez, $K_a$. Cuánto mayor es este valor mayor es su acidez. Por tanto, los ácidos propuestos ordenados de mayor a menor acidez son:

$$HClO_2\ (K_a = 10^{-2}) > HF\ (K_a = 10^{-4}) > C_6H_5COOH\ (K_a = 10^{-5}) > HCN\ (K_a = 10^{-10})$$

b) Como se trata de ácidos débiles, a igualdad de concentración, el valor de $[H_3O^+]$ y, por tanto, del pH, solo depende del valor la constante de acidez. Por este motivo, tendrá menor pH la disolución del ácido con mayor constante de acidez. En este caso, se trata del $HClO_2$.

c) De acuerdo con la teoría ácido-base de Brønsted-Lowry (1923) los equilibrios en disolución acuosa de los ácidos propuestos permiten identificar a las bases conjugadas de cada uno de ellos:

$$\underset{\text{ácido}}{HCN(aq)} + H_2O(l) \rightleftharpoons \underset{\text{base}}{CN^-(aq)} + H_3O^+(aq)$$

$$\underset{\text{ácido}}{C_6H_5COOH(aq)} + H_2O(l) \rightleftharpoons \underset{\text{base}}{C_6H_5COO^-(aq)} + H_3O^+(aq)$$

$$\underset{\text{ácido}}{HClO_2(aq)} + H_2O(l) \rightleftharpoons \underset{\text{base}}{ClO_2^-(aq)} + H_3O^+(aq)$$

$$\underset{\text{ácido}}{HF(aq)} + H_2O(l) \rightleftharpoons \underset{\text{base}}{F^-(aq)} + H_3O^+(aq)$$

d) La fuerza de una base viene determinada por el valor de su constante de basicidad, $K_b$. Cuánto mayor es este valor, mayor es su basicidad y menor es el valor de la constante de acidez, $K_a$. Por este motivo, el orden de basicidad es el opuesto al orden de acidez.

Para calcular la constante de basicidad se usa la siguiente relación:

$$K_b = \frac{K_w}{K_a}$$

Por tanto, las bases conjugadas ordenadas de mayor a menor basicidad son:

$$CN^-\ (K_b = 10^{-4}) > C_6H_5COO^-\ (K_b = 10^{-9}) > F^-\ (K_b = 10^{-11}) > ClO_2^-\ (K_b = 10^{-12})$$

**1.6. Aunque muchas reacciones químicas transcurren en agua, con frecuencia es necesario utilizar otros disolventes, como por ejemplo el amoniaco líquido (punto de ebullición –33 °C), que experimenta un proceso de autoprotólisis semejante al del agua, lo que hace que muchas de las reacciones químicas que tienen lugar en el agua presenten reacciones análogas en amoniaco líquido.**
**a) Escriba la ecuación química que representa la autoprotólisis del amoniaco**
**b) Nombre y escriba las fórmulas de las especies de ácido y de base conjugados que resultan de la autoprotólisis del amoniaco líquido**
**c) La constante de autoprotólisis del amoniaco es $K_{am} = 1{,}00\cdot10^{-33}$ a –33 °C, cuando las concentraciones se expresan en mol $L^{-1}$. Calcule el valor de $pK_{am}$ a –33 °.**
**d) Calcule la molaridad de los iones amonio en el amoniaco líquido a –33 °C**
**e) Escriba la notación de los parámetros equivalentes a pH y pOH del agua en el amoniaco líquido y calcule sus valores para –33 °C. ¿Qué relación existe entre esos parámetros y el valor de $pK_{am}$?**

***(Asturias 2023)***

a-b) De acuerdo con la teoría ácido-base de Brønsted-Lowry (1923):

- Ácido es una especie química capaz de ceder protones a una base.
- Base es una especie química capaz de aceptar protones de un ácido.

La ecuación química correspondiente a la reacción de autoprotólisis del $NH_3$ es:

$$\underset{\text{ácido 1}}{NH_3(l)} + \underset{\text{base 2}}{NH_3(l)} \rightleftharpoons \underset{\text{base 1}}{NH_2^-(l)} + \underset{\text{ácido 2}}{NH_4^+(l)}$$

- La base conjugada del $NH_3$ es el ion amida.
- El ácido conjugado del $NH_3$ es el ion amonio.

c) El $pK_{am}$ se define como:

$$pK_{am} = -\log K_{am}$$

Su valor a –33 °C:

$$pK_{am} = -\log (1{,}00\cdot10^{-33}) = 33{,}0$$

d) En el equilibrio a la temperatura propuesta se cumple que:

$$K_{am} = [NH_2^-]\,[NH_4^+]$$

$$[NH_2^-] = [NH_4^+]$$

De acuerdo con lo anterior se puede escribir:

$$[NH_2^-] = [NH_4^+] = \sqrt{K_{am}} \quad \rightarrow \quad [NH_2^-] = [NH_4^+] = \sqrt{1{,}00\cdot10^{-33}} = 3{,}16\cdot10^{-17}\ \text{mol}\ L^{-1}$$

e) Los parámetros equivalentes a pH y pOH del agua en el amoniaco líquido son:

$$pNH_2^- = -\log [NH_2^-] = 16{,}5$$

$$pNH_4^+ = -\log [NH_4^+] = 16{,}5$$

Y la relación entre ambos se obtiene tomando logaritmos y cambiando el signo a la expresión de $K_{am}$:

$$pNH_2^- + pNH_4^+ = pK_{am} = 33{,}0$$

## 2. ÁCIDOS Y BASES FUERTES

### 2.1. ¿Qué variación de pH se producirá al añadir 10,0 mL de NaOH 0,150 M a medio litro de agua pura?

*(Canarias 2002)*

Si se añaden 10 mL de NaOH 0,150 M a 500 mL de $H_2O$ la concentración de la disolución resultante, considerando volúmenes aditivos, es:

$$[\text{NaOH}] = \frac{10{,}0\ \text{mL NaOH 0,150 M}}{(500 + 10{,}0)\ \text{mL disolución}} \cdot \frac{0{,}150\ \text{mmol NaOH}}{1\ \text{mL NaOH 0,150 M}} = 2{,}94{\cdot}10^{-3}\ \text{M}$$

El hidróxido de sodio, NaOH, es una base fuerte que en disolución acuosa se encuentra completamente ionizada de acuerdo con la ecuación:

$$\text{NaOH(aq)} \rightarrow \text{Na}^+\text{(aq)} + \text{OH}^-\text{(aq)}$$

De acuerdo con el balance de materia:

$$[\text{OH}^-] = [\text{NaOH}] = 2{,}94{\cdot}10^{-3}\ \text{M}$$

El pOH y pH de la disolución son, respectivamente:

$$\text{pOH} = -\log (2{,}94{\cdot}10^{-3}) = 2{,}53 \qquad \text{pH} = 14{,}0 - 2{,}53 = 11{,}5$$

El $H_2O$ es neutra, por lo que su pH = 7,00; de modo que la variación de pH que experimenta al añadir el NaOH es:

$$\Delta\text{pH} = 11{,}5 - 7{,}00 = 4{,}50$$

### 2.2. ¿Qué volumen de una disolución de $Ba(OH)_2$ de pH = 14,0 será necesario para preparar un litro de otra de pH = 12,0 y cuántos mg de $Ba(OH)_2$ por litro contendrá esta última?

*(Galicia 2003)*

El $Ba(OH)_2$ es una base fuerte que en disolución acuosa se encuentra totalmente ionizada de acuerdo con la ecuación:

$$\text{Ba(OH)}_2\text{(aq)} \rightarrow \text{Ba}^{2+}\text{(aq)} + 2\ \text{OH}^-\text{(aq)}$$

▪ Los valores del pOH y $[OH^-]$ de una disolución de $Ba(OH)_2$ de pH = 12,0 son, respectivamente:

$$\text{pOH} = 14{,}0 - 12{,}0 = 2{,}00 \qquad \rightarrow \qquad [\text{OH}^-] = 10^{-\text{pOH}} = 1{,}00{\cdot}10^{-2}\ \text{M}$$

De acuerdo con el balance materia la concentración de la disolución de $Ba(OH)_2$ será la mitad que la de $OH^-$:

$$c = \frac{1{,}00{\cdot}10^{-2}\ \text{mol OH}^-}{\text{L}} \cdot \frac{1\ \text{mol Ba(OH)}_2}{2\ \text{mol OH}^-} = 5{,}00{\cdot}10^{-3}\ \text{mol L}^{-1}$$

▪ Análogamente, para una disolución de $Ba(OH)_2$ de pH = 14,0 son, se tienen:

$$\text{pOH} = 14{,}0 - 14{,}0 = 0{,}00 \qquad \rightarrow \qquad [\text{OH}^-] = 10^{-\text{pOH}} = 1{,}00\ \text{mol L}^{-1}$$

y la concentración de la disolución de $Ba(OH)_2$:

$$c' = \frac{1{,}00\ \text{mol OH}^-}{\text{L}} \cdot \frac{1\ \text{mol Ba(OH)}_2}{2\ \text{mol OH}^-} = 0{,}500\ \text{M}$$

La masa de $Ba(OH)_2$ que contiene disuelto 1,00 L de disolución de $Ba(OH)_2$ de pH = 12,0 es:

$$1{,}00\ \text{L Ba(OH)}_2\ 5{,}00{\cdot}10^{-3}\ \text{M} \cdot \frac{5{,}00{\cdot}10^{-3}\ \text{mol Ba(OH)}_2}{1\ \text{L Ba(OH)}_2\ 5{,}00{\cdot}10^{-3}\ \text{M}} = 5{,}00{\cdot}10^{-3}\ \text{mol Ba(OH)}_2$$

$$5{,}00{\cdot}10^{-3}\ \text{mol Ba(OH)}_2 \cdot \frac{171{,}3\ \text{g Ba(OH)}_2}{1\ \text{mol Ba(OH)}_2} \cdot \frac{10^3\ \text{mg Ba(OH)}_2}{1\ \text{g Ba(OH)}_2} = 860\ \text{mg Ba(OH)}_2$$

Para preparar 1,0 L de disolución de $Ba(OH)_2$ de pH = 12,0 ($5{,}00{\cdot}10^{-3}$ mol $L^{-1}$) a partir de otra de pH = 14,0 (0,500 mol $L^{-1}$) el volumen que se necesita de esta es:

$$1{,}00\ \text{L Ba(OH)}_2\ 5{,}00{\cdot}10^{-3}\ \text{M} \cdot \frac{5{,}00{\cdot}10^{-3}\ \text{mol Ba(OH)}_2}{1\ \text{L Ba(OH)}_2\ 5{,}00{\cdot}10^{-3}\ \text{M}} = 5{,}00{\cdot}10^{-3}\ \text{mol Ba(OH)}_2$$

$$5{,}00{\cdot}10^{-3}\ \text{mol Ba(OH)}_2 \cdot \frac{1\ \text{L Ba(OH)}_2\ 0{,}500\ \text{M}}{0{,}500\ \text{mol Ba(OH)}_2} \cdot \frac{10^3\ \text{mL Ba(OH)}_2\ 0{,}500\ \text{M}}{1\ \text{L Ba(OH)}_2\ 0{,}500\ \text{M}} = 10{,}0\ \text{mL Ba(OH)}_2\ 0{,}500\ \text{M}$$

**2.3. Una central térmica de producción de energía eléctrica libera 5,0 t de dióxido de azufre por hora a la atmósfera. En días húmedos, el $SO_2$ liberado reacciona con el oxígeno atmosférico y con el agua produciendo ácido sulfúrico.**
**A cierta distancia de la central térmica existe una laguna con un volumen de 5,0 $hm^3$. Un 1,0 % de todo el $SO_2$ producido durante un día precipita en forma de ácido sulfúrico sobre la laguna.**
**Calcule el pH de la laguna después de producirse la lluvia ácida. Debe suponerse el ácido sulfúrico está completamente disociado en el agua.**

***(Galicia 2005) (Castilla-La Mancha 2019)***

La ecuación de química correspondiente al proceso de formación de lluvia ácida es:

$$SO_2(g) + ½\ O_2(g) + H_2O(l) \rightarrow H_2SO_4(aq)$$

La cantidad de $SO_2$ liberado durante un día en la combustión es:

$$24\ \text{h} \cdot \frac{5{,}0\ \text{t SO}_2}{\text{h}} \cdot \frac{10^6\ \text{g SO}_2}{1\ \text{t SO}_2} \cdot \frac{1\ \text{mol SO}_2}{64{,}1\ \text{g SO}_2} = 1{,}9{\cdot}10^6\ \text{mol SO}_2$$

Relacionando $SO_2$ con $H_2SO_4$ teniendo en cuenta que la conversión es del 1,0 %:

$$1{,}9{\cdot}10^6\ \text{mol SO}_2 \cdot \frac{1{,}0\ \text{mol SO}_2\ \text{(reaccionado)}}{100\ \text{mol SO}_2\ \text{(total)}} \cdot \frac{1\ \text{mol H}_2\text{SO}_4}{1\ \text{mol SO}_2} = 1{,}9{\cdot}10^4\ \text{mol H}_2\text{SO}_4$$

Al ser el volumen de agua contenida en la laguna mucho mayor que el volumen de ácido que cae en la misma, se supone que no se produce variación apreciable de volumen, por lo que la concentración molar de la disolución de $H_2SO_4$ formada es:

$$\frac{1{,}9{\cdot}10^4\ \text{mol H}_2\text{SO}_4}{5{,}0\ \text{hm}^3\ \text{H}_2\text{O}} \cdot \frac{1\ \text{hm}^3\ \text{H}_2\text{O}}{10^9\ \text{L H}_2\text{O}} = 3{,}8{\cdot}10^{-6}\ \text{mol L}^{-1}$$

La ecuación química correspondiente a la disolución del ácido sulfúrico en agua considerando que se comporta como un ácido diprótico fuerte completamente ionizado es:

$$H_2SO_4(aq) + H_2O(l) \rightarrow 2\ H_3O^+(aq) + SO_4^{2-}(aq)$$

De acuerdo con el balance de materia:

$$[H_3O^+] = 2\ [H_2SO_4] = 2 \cdot (3{,}8{\cdot}10^{-6}) = 7{,}2{\cdot}10^{-6}\ \text{mol L}^{-1}$$

El pH de la disolución es:

$$\text{pH} = -\log\ (7{,}2{\cdot}10^{-6}) = 5{,}1$$

**2.4. Se dispone en el laboratorio de una disolución de ácido nítrico, $HNO_3$, del 36,0 % de riqueza y densidad 1,18 kg $L^{-1}$. Teniendo en cuenta que el ácido nítrico es un ácido fuerte, calcule:**
**a) La molaridad de la disolución de $HNO_3$ inicial.**
**b) El pH de la disolución resultante de añadir 5,00 mL de disolución de $HNO_3$ inicial a 600 mL de agua.**
**c) El pH de la disolución resultante de mezclar 125 mL de la disolución de $HNO_3$ del apartado anterior con 175 mL de una disolución de NaOH de concentración 0,0750 M.**

***(Canarias 2010)***

a) La concentración inicial de la disolución es:

$$c = \frac{36{,}0\ \text{g HNO}_3}{100\ \text{g disolución}} \cdot \frac{1\ \text{mol HNO}_3}{63{,}0\ \text{g HNO}_3} \cdot \frac{10^3\ \text{g disolución}}{1\ \text{kg disolución}} \cdot \frac{1{,}18\ \text{kg disolución}}{1\ \text{L disolución}} = 6{,}74\ \text{mol L}^{-1}$$

b) Considerando volúmenes aditivos, la concentración de la disolución resultante después de la dilución de la disolución inicial es:

$$c = \frac{5{,}00\ \text{mL HNO}_3\ 6{,}74\ \text{M}}{(600 + 5{,}00)\ \text{mL disolución}} \cdot \frac{6{,}74\ \text{mmol HNO}_3}{1\ \text{mL HNO}_3\ 6{,}74\ \text{M}} = 0{,}0557\ \text{mol L}^{-1}$$

El $HNO_3$ es un ácido fuerte que en disolución acuosa se encuentra completamente ionizado según la siguiente ecuación:

$$HNO_3(aq) + H_2O(l) \rightarrow NO_3^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

De acuerdo con el balance de materia:

$$[H_3O^+] = [HNO_3] = c = 0{,}0557\ \text{mol L}^{-1}$$

El pH de dicha disolución es:

$$\text{pH} = -\log(0{,}0557) = 1{,}25$$

c) La ecuación química correspondiente a la reacción de neutralización entre NaOH y $HNO_3$ es:

$$HNO_3(aq) + NaOH(aq) \rightarrow NaNO_3(aq) + H_2O(l)$$

Las cantidades de cada una de las sustancias que reaccionan son:

$$125\ \text{mL HNO}_3\ 0{,}0557\ \text{M} \cdot \frac{0{,}0557\ \text{mmol HNO}_3}{1\ \text{mL HNO}_3\ 0{,}0557\ \text{M}} = 6{,}96\ \text{mmol HNO}_3$$

$$175\ \text{mL NaOH}\ 0{,}0750\ \text{M} \cdot \frac{0{,}0750\ \text{mL NaOH}}{1\ \text{mL NaOH}\ 0{,}0750\ \text{M}} = 13{,}1\ \text{mmol NaOH}$$

Como la reacción es mol a mol, la sustancia que se encuentra en menor cantidad, el $HNO_3$ es el reactivo limitante que determina las cantidades formadas y en exceso.

Relacionando $HNO_3$ con NaOH:

$$6{,}96\ \text{mmol HNO}_3 \cdot \frac{1\ \text{mmol NaOH}}{1\ \text{mmol HNO}_3} = 6{,}96\ \text{mmol NaOH}$$

$$13{,}1\ \text{mmol NaOH (inicial)} - 6{,}96\ \text{mmol NaOH (consumido)} = 6{,}0\ \text{mmol NaOH (exceso)}$$

La concentración de la disolución resultante, considerando volúmenes aditivos, es:

$$c = \frac{6{,}16\ \text{mmol NaOH}}{(125 + 175)\ \text{mL disolución}} = 0{,}0205\ \text{mol L}^{-1}$$

El nitrato de sodio formado, $NaNO_3$, se disuelve en agua de acuerdo con la ecuación:

$$NaNO_3(aq) \rightarrow Na^+(aq) + NO_3^-(aq)$$

Los iones $Na^+$ y $NO_3^-$ son, respectivamente, las especies conjugadas de una base y de un ácido fuerte y no se hidrolizan.

De acuerdo con lo expuesto, la sal formada no inluye en el pH del medio y el valor de este lo proporciona la disolución formada por el NaOH sobrante. Se trata de una base fuerte que en disolución acuosa se encuentra completamente ionizada según la siguiente ecuación:

$$NaOH(aq) \rightarrow Na^+(aq) + OH^-(aq)$$

De acuerdo con el balance de materia:

$$[OH^-] = [NaOH] = c = 0{,}0205\ \text{mol L}^{-1}$$

Los valores del pOH y el pH de dicha disolución son, respectivamente:

$$\text{pOH} = -\log(0{,}0205) = 1{,}69 \quad \rightarrow \quad \text{pH} = 14{,}0 - 1{,}69 = 12{,}3$$

**2.5. Una muestra de 20,0 mL de una disolución de NaOH 0,500 M se mezcla con otra de 10,0 mL de NaOH 0,250 M. Calcule:**
**a) El pH de la disolución resultante.**
**b) El volumen de HCl del 20,0 % de riqueza y densidad 1,056 g $cm^{-3}$ necesario para neutralizar la disolución obtenida.**
**c) La concentración de la disolución de HCl expresada en molaridad y g $L^{-1}$.**

***(Canarias 2013)***

a) El hidróxido de sodio es una base fuerte que en disolución acuosa se encuentra completamente ionizada de acuerdo con la ecuación:

$$NaOH(aq) \rightarrow Na^+(aq) + OH^-(aq)$$

La cantidad de $OH^-$ contenido en cada una de las disoluciones que se mezclan es:

$$20\ mL\ NaOH\ 0{,}50\ M \cdot \frac{0{,}50\ mmol\ NaOH}{1\ mL\ NaOH\ 0{,}50\ M} \cdot \frac{1\ mmol\ OH^-}{1\ mmol\ NaOH} = 10\ mmol\ OH^-$$

$$10\ mL\ NaOH\ 0{,}25\ M \cdot \frac{0{,}25\ mmol\ NaOH}{1\ mL\ NaOH\ 0{,}25\ M} \cdot \frac{1\ mmol\ OH^-}{1\ mmol\ NaOH} = 2{,}5\ mmol\ OH^-$$

Considerando volúmenes aditivos, la concentración molar de disolución resultante es:

$$\frac{(10 + 2{,}5)\ mmol\ OH^-}{(20 + 10)\ mL\ disolución} = 0{,}42\ mol\ L^{-1}$$

Los valores del pOH y pH de esta disolución son, respectivamente:

$$pOH = -\log(0{,}42) = 0{,}38 \qquad \rightarrow \qquad pH = 14{,}0 - 0{,}38 = 13{,}6$$

b) La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción entre NaOH y HCl es:

$$NaOH(aq) + HCl(aq) \rightarrow NaCl(aq) + H_2O(l)$$

Relacionando NaOH con HCl:

$$12{,}5\ mmol\ NaOH \cdot \frac{1\ mmol\ HCl}{1\ mmol\ NaOH} \cdot \frac{1\ mol\ HCl}{10^3\ mmol\ HCl} = 0{,}0125\ mol\ HCl$$

El volumen de disolución de HCl del 20 % de riqueza que corresponde es:

$$0{,}0125\ mol\ HCl \cdot \frac{36{,}5\ g\ HCl}{1\ mol\ HCl} \cdot \frac{100\ g\ HCl\ 20\ \%}{20\ g\ HCl} \cdot \frac{1\ mL\ HCl\ 20\ \%}{1{,}056\ g\ HCl\ 20\ \%} = 2{,}2\ mL\ HCl\ 20\ \%$$

c) La concentración de la disolución de HCl expresada como molaridad y g $L^{-1}$ es:

$$\frac{20\ g\ HCl}{100\ g\ HCl\ 20\ \%} \cdot \frac{1\ mol\ HCl}{36{,}5\ g\ HCl} \cdot \frac{1{,}056\ g\ HCl\ 20\ \%}{1\ mL\ HCl\ 20\ \%} \cdot \frac{10^3\ mL\ HCl\ 20\ \%}{1\ L\ HCl\ 20\ \%} = 5{,}8\ mol\ L^{-1}$$

$$\frac{20\ g\ HCl}{100\ g\ HCl\ 20\ \%} \cdot \frac{1{,}056\ g\ HCl\ 20\ \%}{1\ mL\ HCl\ 20\ \%} \cdot \frac{10^3\ mL\ HCl\ 20\ \%}{1\ L\ HCl\ 20\ \%} = 2{,}1 \cdot 10^2\ g\ L^{-1}$$

**2.6. Se tiene 1,0 L de disolución de hidróxido de sodio cuyo pH es 13. Calcule:**
**a) La cantidad (en gramos) de hidróxido de sodio que se ha utilizado en su preparación.**
**b) El volumen de agua que hay que añadir a 1,0 L de la disolución anterior para que su pH sea 12.**
**c) El volumen de ácido clorhídrico 0,50 M que hay que añadir a 1,0 L de la disolución anterior para que su pH sea 7.**
**d) Explique cuál será el pH de la disolución formada al diluir la disolución final obtenida en el apartado anterior hasta el doble de su volumen inicial.**

***(Castilla-La Mancha 2017)***

a) El hidróxido de sodio es una base fuerte que en disolución acuosa se encuentra ionizada según la ecuación:

$$NaOH(aq) \rightarrow Na^+(aq) + OH^-(aq)$$

Si la disolución tiene pH = 13; los valores del pOH y $OH^-$ de la misma son, respectivamente:

$$pOH = 14 - 13 = 1{,}0 \qquad \rightarrow \qquad [OH^-] = 10^{-pOH} = 0{,}10 \text{ mol } L^{-1}$$

Según el balance de materia se tiene que:

$$[OH^-] = [NaOH] = 0{,}10 \text{ mol } L^{-1}$$

La masa de NaOH contenida en la disolución es:

$$1{,}0 \text{ L NaOH } 0{,}10 \text{ M} \cdot \frac{0{,}10 \text{ mol NaOH}}{1 \text{ L NaOH } 0{,}10 \text{ M}} \cdot \frac{40{,}0 \text{ g NaOH}}{1 \text{ mol NaOH}} = 4{,}0 \text{ g NaOH}$$

b) Los valores del pOH y $[OH^-]$ para una disolución con pH = 12 son, respectivamente:

$$pOH = 14 - pH = 14 - 12 = 2{,}0 \qquad \rightarrow \qquad [OH^-] = 10^{-pOH} = 0{,}010 \text{ M}$$

Considerando volúmenes aditivos y llamando $V$ a los litros de agua a añadir a la disolución de pH = 13:

$$0{,}010 \text{ M} = \frac{0{,}10 \text{ mol } OH^-}{(1 + V) \text{ L disolución}} \qquad \rightarrow \qquad V = 9{,}0 \text{ L } H_2O$$

c) Para que la disolución resultante tenga pH = 7 se tiene que neutralizar todo el NaOH presente en la disolución con el HCl añadido, ya que el NaCl que se forma es una sal que no sufre hidrólisis y el pH del medio lo proporciona el agua.

La ecuación química correspondiente a la reacción de neutralización del NaOH con HCl es:

$$HCl(aq) + NaOH(aq) \rightarrow NaCl(aq) + H_2O(l)$$

Relacionando NaOH con HCl:

$$1{,}0 \text{ L NaOH } 0{,}10 \text{ M} \cdot \frac{0{,}10 \text{ mol NaOH}}{1 \text{ L NaOH } 0{,}10 \text{ M}} \cdot \frac{1 \text{ mol HCl}}{1 \text{ mol NaOH}} \cdot \frac{1 \text{ L HCl } 0{,}50 \text{ M}}{0{,}50 \text{ mol HCl}} = 0{,}20 \text{ L HCl } 0{,}50 \text{ M}$$

d) Si el volumen de la disolución resultante del apartado anterior se duplica, el pH sigue siendo 7, ya que como se ha explicado antes, el NaCl que contiene dicha disolución es una sal que no sufre hidrólisis y el pH del medio lo proporciona el agua.

(Los apartados a) y b) se preguntan, respectivamente, en Castilla-La Mancha 2016 y Alicante 2013 como cuestión multirrespuesta).

**2.7. De un frasco que contiene el producto comercial "agua fuerte" (HCl del 25 % en masa y densidad 1,09 g $mL^{-1}$), se toman con una pipeta 20 mL y se vierten en un matraz aforado de 200 mL, enrasado con agua hasta ese volumen. Calcule:**
**a) El pH de la disolución diluida.**
**b) ¿Qué volumen de NaOH 0,50 M será necesario para neutralizar 20 L de la disolución diluida?**

***(Córdoba 2018)***

a) La concentración de la disolución diluida de ácido clorhídrico es:

$$\frac{20\text{ mL HCl 25 \%}}{200\text{ mL disolución}}\cdot\frac{1{,}09\text{ g HCl 25 \%}}{1\text{ mL HCl 25 \%}}\cdot\frac{25\text{ g HCl}}{100\text{ g HCl 25 \%}}\cdot\frac{1\text{ mol HCl}}{36{,}5\text{ g HCl}}\cdot\frac{10^3\text{ mL disolución}}{1\text{ L disolución}}=0{,}75\text{ mol L}^{-1}$$

El HCl es un ácido fuerte que en disolución acuosa se encuentra completamente ionizado según la siguiente ecuación:

$$HCl(aq)+H_2O(l)\rightarrow Cl^-(aq)+H_3O^+(aq)$$

De acuerdo con el balance de materia:

$$[H_3O^+]=[HCl]=0{,}75\text{ mol L}^{-1}$$

El pH de dicha disolución es:

$$pH=-\log(0{,}75)=-0{,}13$$

b) La ecuación química correspondiente a la reacción de neutralización entre NaOH y HCl es:

$$HCl(aq)+NaOH(aq)\rightarrow NaCl(aq)+H_2O(l)$$

Relacionando HCl con NaOH:

$$20\text{ L HCl 0,75 M}\cdot\frac{0{,}75\text{ mol HCl}}{1\text{ L HCl 0,75 M}}\cdot\frac{1\text{ mol NaOH}}{1\text{ mol HCl}}\cdot\frac{1\text{ L NaOH 0,50 M}}{0{,}50\text{ mol NaOH}}=30\text{ L NaOH 0,50 M}$$

**2.8. En un matraz se tienen 10 mL de disolución de HCl 0,10 M. ¿Qué volumen de agua se le debe añadir si se quiere que la disolución tenga un pH = 2,0?**

***(Canarias 2020)***

El HCl es un ácido fuerte que en disolución acuosa se encuentra completamente ionizado según la ecuación:

$$HCl(aq)+H_2O(l)\rightarrow Cl^-(aq)+H_3O^+(aq)$$

La cantidad de $H_3O^+$ que contiene la disolución de HCl es:

$$10\text{ mL HCl 0,10 M}\cdot\frac{0{,}10\text{ mmol HCl}}{1\text{ mL HCl 0,10 M}}=1{,}0\text{ mmol HCl}$$

El valor de $[H_3O^+]$ para una disolución con pH = 2,0 es:

$$[H_3O^+]=10^{-pH}=0{,}010\text{ mol L}^{-1}$$

Considerando volúmenes aditivos el volumen de agua a añadir es:

$$\frac{1{,}0\text{ mmol HCl}}{(10+V)\text{ mL disolución}}\cdot\frac{1\text{ mmol }H_3O^+}{1\text{ mmol HCl}}=0{,}010\text{ mol L}^{-1}\qquad\rightarrow\qquad V=90\text{ mL }H_2O$$

**2.9. Aigor, el fiel e inepto ayudante del profesor Sergei Deveraux, tiene la mala costumbre de echar los residuos ácidos del laboratorio en un estanque de su universidad. El resultado de este vertido reiterado ha sido una mutación genética en las carpas anaranjadas (Carassius auratus) que también viven en dicho estanque: ahora sus escamas son de un color amarillo fosforescente que hace que brillen intensamente en la oscuridad.**



**A raíz del descubrimiento, Aigor ha tenido la brillante idea de montar una "start-up" dedicada a la cría de estos peces con el fin de venderlos como fuente de iluminación, esperando así conseguir un suplemento a su escaso sueldo como investigador español. El único inconveniente que debe superar Aigor es que estos pececillos necesitan vivir en medios muy ácidos (pH < 4).**

**Con el permiso del profesor para desarrollar su proyecto, Aigor ha construido una planta piloto con una pecera de kevlar® de 2.500 $m^3$ de capacidad que ha llenado con agua destilada a 20 °C hasta sus 4/5 partes y a la que debe añadir la cantidad necesaria de ácido clorhídrico hasta conseguir que la concentración de iones $H^+(aq)$ sea $2{,}00\cdot10^{-4}$ mol $L^{-1}$, que proporciona un pH más que suficiente para esta rara especie.**

**a) Calcule el volumen (en litros) de disolución acuosa de ácido clorhídrico, HCl, de riqueza 10,0 % en masa y densidad 1,05 g $cm^{-3}$ que debe utilizar.**

**Joe M. Hairless, un competidor del profesor, se ha enterado del descubrimiento de los pececillos mutantes y ha pensado en sabotear el proyecto. Para ello, amparado por la oscuridad de la noche, se ha colado en el laboratorio y ha vertido en la pecera una botella de 1,0 L de disolución acuosa de hidróxido de sodio, NaOH, de riqueza 40,0 % en masa y densidad 1,43 g $cm^{-3}$.**

**b) Calcule el pH que alcanza la disolución del tanque para ver si el malhechor consigue sabotear el experimento.**

**c) Calcule cuál sería el valor del pH si Joe hubiese vertido una garrafa de 50,0 L de la disolución de hidróxido de sodio en el interior del tanque?**

***(Valencia 2020)***

a) El volumen de $H_2O$ que contiene la pecera es:

$$V = \frac{4}{5}\cdot 2.500\ \text{m}^3 \cdot \frac{10^3\ \text{L}}{1\ \text{m}^3} = 2{,}000\cdot10^6\ \text{L H}_2\text{O}$$

Llamando $x$ al volumen (mL) de HCl del 10,0 % a añadir a la pecera para preparar la disolución de concentración $2{,}00\cdot10^{-4}$ M:

$$\frac{x\ \text{mL HCl 10,0 \%}\cdot\dfrac{1{,}05\ \text{g HCl 10,0 \%}}{1\ \text{mL HCl 10,0 \%}}\cdot\dfrac{10{,}0\ \text{g HCl}}{100\ \text{g HCl 10,0 \%}}\cdot\dfrac{1\ \text{mol HCl}}{36{,}5\ \text{g HCl}}}{2{,}000\cdot10^6\ \text{L H}_2\text{O} + \left(x\ \text{mL HCl 10,0 \%}\cdot\dfrac{1\ \text{L HCl 10,0 \%}}{10^3\ \text{mL HCl 10,0 \%}}\right)} = 2{,}00\cdot10^{-4}\ \text{mol L}^{-1}$$

Se obtiene, $x =$ 139 L HCl 10,0 %.

El segundo término del denominador correspondiente al ácido se puede despreciar por ser muy inferior al correspondiente al agua.

b) La cantidad de HCl contenida en los 139 L de disolución ácida añadida es:

$$139\ \text{L HCl 10,0 \%}\cdot\frac{10^3\ \text{mL HCl 10,0 \%}}{1\ \text{L HCl 10,0 \%}}\cdot\frac{1{,}05\ \text{g HCl 10,0 \%}}{1\ \text{mL HCl 10,0 \%}} = 1{,}46\cdot10^5\ \text{g HCl 10,0 \%}$$

$$1{,}46\cdot10^5\ \text{g HCl 10,0 \%}\cdot\frac{10{,}0\ \text{g HCl}}{100\ \text{g HCl 10,0 \%}}\cdot\frac{1\ \text{mol HCl}}{36{,}5\ \text{g HCl}} = 400\ \text{mol HCl}$$

La cantidad de NaOH contenida en 1,0 L de sosa cáustica añadida es:

$$1{,}00\ \text{L NaOH 40,0 \%}\cdot\frac{10^3\ \text{mL NaOH 40,0 \%}}{1\ \text{L NaOH 40,0 \%}}\cdot\frac{1{,}43\ \text{g NaOH 40,0 \%}}{1\ \text{mL NaOH 40,0 \%}} = 1{,}43\cdot10^3\ \text{g NaOH 40,0 \%}$$

$$1{,}43{\cdot}10^3\ \text{g NaOH 40,0 \%}\cdot\frac{40{,}0\ \text{g NaOH}}{100\ \text{g NaOH 40,0 \%}}\cdot\frac{1\ \text{mol NaOH}}{40{,}0\ \text{g NaOH}}=14{,}3\ \text{mol NaOH}$$

La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción entre HCl y NaOH es:

$$\text{HCl(aq)} + \text{NaOH(aq)} \rightarrow \text{NaCl(aq)} + \text{H}_2\text{O(l)}$$

Como la reacción es mol a mol, la sustancia que se encuentra en menor cantidad, el NaOH, es el reactivo limitante que determina las cantidades formadas y en exceso.

Relacionando NaOH con HCl:

$$14{,}3\ \text{mol NaOH}\cdot\frac{1\ \text{mol HCl}}{1\ \text{mol NaOH}}=14{,}3\ \text{mol HCl}$$

$$400\ \text{mol HCl (total)} - 14{,}3\ \text{mol HCl (consumido)} = 386\ \text{mol HCl (exceso)}$$

La concentración de HCl en la disolución resultante es:

$$c=\frac{386\ \text{mol HCl}}{(2{,}000{\cdot}10^6\ \text{L H}_2\text{O} + 139\ \text{L HCl} + 1{,}0\ \text{L NaOH})\ \text{disolución}}=1{,}93{\cdot}10^{-4}\ \text{mol L}^{-1}$$

El segundo y tercer términos del denominador correspondiente al ácido y la base se pueden despreciar por ser muy inferiores al correspondiente al agua.

El cloruro de sodio formado, NaCl, se disuelve en agua de acuerdo con la ecuación:

$$\text{NaCl(aq)} \rightarrow \text{Na}^+\text{(aq)} + \text{Cl}^-\text{(aq)}$$

Los iones $\text{Na}^+$ y $\text{Cl}^-$ son, respectivamente, las especies conjugadas de una base y de un ácido fuerte y no se hidrolizan y, por lo que no contribuyen a modificar el pH de la disolución resultante.

De acuerdo con lo expuesto, la sal formada no influye en el pH del medio y el valor de este lo proporciona la disolución formada por el HCl sobrante. Se trata de un ácido fuerte que en disolución acuosa se encuentra completamente ionizado según la siguiente ecuación:

$$\text{HCl(aq)} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+\text{(aq)} + \text{Cl}^-\text{(aq)}$$

Según el balance de materia:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HCl}] = c = 1{,}93{\cdot}10^{-4}\ \text{mol L}^{-1}$$

El valor del pH de la disolución es:

$$\text{pH} = -\log\,(1{,}93{\cdot}10^{-4}) = 3{,}71$$

Como se puede observar, la disolución sigue teniendo pH < 4, por lo que Joe Hairless no consigue sabotear el experimento.

c) La cantidad de NaOH contenida en los 50,0 L de sosa cáustica del 40,0 % es:

$$50{,}0\ \text{L NaOH 40,0 \%}\cdot\frac{10^3\ \text{mL NaOH 40,0 \%}}{1\ \text{L NaOH 40,0 \%}}\cdot\frac{1{,}43\ \text{g NaOH 40,0 \%}}{1\ \text{mL NaOH 40,0 \%}}=7{,}15{\cdot}10^4\ \text{g NaOH 40,0 \%}$$

$$7{,}15{\cdot}10^4\ \text{g NaOH 40,0 \%}\cdot\frac{40{,}0\ \text{g NaOH}}{100\ \text{g NaOH 40,0 \%}}\cdot\frac{1\ \text{mol NaOH}}{40{,}0\ \text{g NaOH}}=715\ \text{mol NaOH}$$

La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción entre HCl y NaOH es:

$$\text{HCl(aq)} + \text{NaOH(aq)} \rightarrow \text{NaCl(aq)} + \text{H}_2\text{O(l)}$$

Como la reacción es mol a mol, la sustancia que se encuentra en menor cantidad, el HCl, es el reactivo limitante que determina las cantidades formadas y en exceso.

Relacionando HCl con NaOH:

$$400\ \text{mol HCl}\cdot\frac{1\ \text{mol NaOH}}{1\ \text{mol HCl}}=400\ \text{mol NaOH}$$

$$715 \text{ mol NaOH (total)} - 400 \text{ mol NaOH (consumido)} = 315 \text{ mol NaOH (exceso)}$$

La concentración deNaOH en la disolución resultante es:

$$c = \frac{315 \text{ mol NaOH}}{(2{,}000{\cdot}10^6 \text{ L } H_2O + 139 \text{ L HCl} + 50{,}0 \text{ L NaOH}) \text{ disolución}} = 1{,}57{\cdot}10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

El segundo y tercer términos del denominador correspondiente al ácido y la base se pueden despreciar por ser muy inferiores al correspondiente al agua.

De acuerdo con lo expuesto anteriormente, la sal formada no inluye en el pH del medio y el valor de este lo proporciona la disolución formada por el NaOH sobrante. Se trata de una base fuerte que en disolución acuosa se encuentra completamente ionizada según la siguiente ecuación:

$$NaOH(aq) \rightarrow Na^+(aq) + OH^-(aq)$$

Según el balance de materia:

$$[OH^-] = [NaOH] = c = 1{,}57{\cdot}10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

Los valores del pOH y el pH de la disolución son, respectivamente:

$$pOH = -\log (1{,}57{\cdot}10^{-4}) = 3{,}80 \qquad \rightarrow \qquad pH = 14{,}0 - 3{,}80 = 10{,}2$$

**2.10. En una piscina de 10 metros de ancho, 15 metros de largo y 2 metros de profundidad se añade al agua, por equivocación de un operario inexperto, una cierta cantidad de hidróxido de sodio, elevándose el pH del agua hasta un valor de 11,5.**




**Para intentar resolver el problema el socorrista, estudiante de primer curso del grado de Química, decide añadir salfumán para tratar de neutralizar el pH del agua de la piscina. En las instrucciones de mantenimiento encuentra una tabla con la cantidad de disolución de ácido clorhídrico al 20,0 % en masa y densidad 1,098 g mL$^{-1}$ que debe utilizar.**

**a) ¿Cuántos litros de salfumán tendrá que añadir?**

**Después de añadir el volumen de salfumán establecido, el socorrista lee la etiqueta de la garrafa que contiene el salfumán y se da cuenta de que, en realidad, es de una riqueza del 25,0 % en masa y densidad 1,12 g mL$^{-1}$. Decide medir el pH del agua de la piscina para calibrar las consecuencias de este nuevo error.**

**b) ¿Cuál será el valor de este pH?**

**Para solventar el problema que ahora había ocasionado él mismo, el socorrista decidió utilizar hidróxido de sodio.**

**c) ¿Qué cantidad (en kg) de NaOH tendrá que añadir para conseguir que el agua de la piscina tenga un pH neutro?**

**Despues de tanto trabajo, el socorrista recordó aquello en que tanto insistían sus profesores en el laboratorio: "hay que leer la etiqueta de los botes que contienen reactivos químicos".**

***(Valencia 2021)***

a) El volumen de $H_2O$ que contiene la piscina es:

$$V = (10{,}0 \cdot 15{,}0 \cdot 2{,}00) = 300 \text{ m}^3 \cdot \frac{10^3 \text{ L}}{1 \text{ m}^3} = 3{,}00{\cdot}10^5 \text{ L } H_2O$$

El hidróxido de sodio es una base fuerte que en disolución acuosa se encuentra disociado según la ecuación:

$$NaOH(aq) \rightarrow Na^+(aq) + OH^-(aq)$$

Si la disolución tiene pH = 11,5; los valores del pOH y $OH^-$ de la misma son, respectivamente:

$$pOH = 14{,}0 - 11{,}5 = 2{,}50 \qquad \rightarrow \qquad [OH^-] = 10^{-pOH} = 3{,}16{\cdot}10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

Según el balance de materia se tiene que:

$$[OH^-] = [NaOH] = 3{,}16{\cdot}10^{-3}\ \text{mol L}^{-1}$$

Considerando despreciable la variación de volumen en el agua de la piscina a causa del vertido accidental de NaOH, la cantidad de este que hay en la piscina es:

$$3{,}00{\cdot}10^5\ \text{L H}_2\text{O} \cdot \frac{3{,}16{\cdot}10^{-3}\ \text{mol NaOH}}{1\ \text{L H}_2\text{O}} = 949\ \text{mol NaOH}$$

La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción entre HCl y NaOH es:

$$\text{HCl(aq)} + \text{NaOH(aq)} \rightarrow \text{NaCl(aq)} + \text{H}_2\text{O(l)}$$

Relacionando NaOH con HCl:

$$949\ \text{mol NaOH} \cdot \frac{949\ \text{mol HCl}}{949\ \text{mol NaOH}} \cdot \frac{36{,}5\ \text{g HCl}}{1\ \text{mol HCl}} = 3{,}46{\cdot}10^4\ \text{g HCl}$$

El volumen de salfumán (HCl 20,0 %) para conseguir esa cantidad de HCl es:

$$3{,}46{\cdot}10^4\ \text{g HCl} \cdot \frac{100\ \text{g HCl 20,0 \%}}{20{,}0\ \text{g HCl}} \cdot \frac{1\ \text{mL HCl 20,0 \%}}{1{,}098\ \text{g HCl 20,0 \%}} \cdot \frac{1\ \text{L HCl 20,0 \%}}{10^3\ \text{mL HCl 20,0 \%}} = 158\ \text{L HCl 20,0 \%}$$

b) Si a causa del error el salfumán es más concentrado (HCl 25,0 %), la cantidad de HCl añadida es:

$$158\ \text{L HCl 25,0 \%} \cdot \frac{10^3\ \text{mL HCl 25,0 \%}}{1\ \text{L HCl 25,0 \%}} \cdot \frac{1{,}12\ \text{g HCl 25,0 \%}}{1\ \text{mL HCl 25,0 \%}} \cdot \frac{25{,}0\ \text{g HCl}}{100\ \text{g HCl 25,0 \%}} = 4{,}42{\cdot}10^4\ \text{g HCl}$$

La masa de HCl añadida en exceso por error y que debe ser neutralizada es:

$$4{,}42{\cdot}10^4\ \text{g HCl (erróneo)} - 3{,}46{\cdot}10^4\ \text{g HCl (necesario)} = 9{,}64{\cdot}10^3\ \text{g HCl (exceso)}$$

La cantidad en exceso de HCl es:

$$9{,}64{\cdot}10^3\ \text{g HCl} \cdot \frac{1\ \text{mol HCl}}{36{,}5\ \text{g HCl}} = 264\ \text{mol HCl}$$

Considerando que el exceso de HCl no produce variación apreciable en el volumen de agua de la piscina, la concentración de HCl en la misma es:

$$c = \frac{264\ \text{mol HCl}}{3{,}00{\cdot}10^5\ \text{L H}_2\text{O}} = 8{,}80{\cdot}10^{-4}\ \text{mol L}^{-1}$$

El cloruro de sodio formado, NaCl, se disuelve en agua de acuerdo con la ecuación:

$$\text{NaCl(aq)} \rightarrow \text{Na}^+\text{(aq)} + \text{Cl}^-\text{(aq)}$$

Los iones $Na^+$ y $Cl^-$ son, respectivamente, las especies conjugadas de una base y de un ácido fuerte y no se hidrolizan y, por tanto, no contribuyen a modificar el pH de la disolución resultante que solo depende del HCl en exceso. Este es un ácido fuerte que en disolución acuosa se encuentra completamente disociado según la siguiente ecuación:

$$\text{HCl(aq)} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+\text{(aq)} + \text{Cl}^-\text{(aq)}$$

Según el balance de materia:

$$[H_3O^+] = [HCl] = 8{,}80{\cdot}10^{-4}\ \text{M}$$

El valor del pH de la disolución es:

$$\text{pH} = -\log\left(8{,}80{\cdot}10^{-4}\right) = 3{,}06$$

c) La cantidad de NaOH necesaria para neutralizar el exceso de HCl es:

$$264\ \text{mol HCl} \cdot \frac{1\ \text{mol NaOH}}{1\ \text{mol HCl}} \cdot \frac{40{,}0\ \text{g NaOH}}{1\ \text{mol NaOH}} \cdot \frac{1\ \text{kg NaOH}}{10^3\ \text{g NaOH}} = 10{,}6\ \text{kg NaOH}$$

## 3. ÁCIDOS Y BASES DÉBILES

**3.1. Calcule el pH de 800 mL de disolución acuosa 0,100 M de ácido etanoico (ácido acético). La constante de disociación de este ácido orgánico a 25 °C es $1{,}76\cdot10^{-5}$.**

***(Galicia 2001)***

El ácido acético, $CH_3COOH$ es un ácido débil en disolución acuosa se encuentra parcialmente ionizado de acuerdo con la ecuación:

$$CH_3COOH(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons CH_3COO^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

La expresión de la constante de acidez es:

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-]\,[H_3O^+]}{[CH_3COOH]}$$

Aplicando los correspondientes balances y aproximaciones se obtiene:

$$[CH_3COO^-] = [H_3O^+] \qquad \text{y} \qquad [CH_3COOH] = c - [H_3O^+]$$

siendo $c$ la concentración inicial de $CH_3COOH$.

La expresión de la constante queda como:

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{c - [H_3O^+]}$$

Como se cumple que:

$$\frac{c}{K_a} > 100 \qquad \text{se puede realizar la aproximación} \qquad c - [H_3O^+] \approx c$$

La expresión de la constante se reduce a:

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{c}$$

Sustituyendo en la expresión anterior se obtiene que el valor de $[H_3O^+]$ es:

$$1{,}76\cdot10^{-5} = \frac{[H_3O^+]^2}{0{,}100} \qquad \rightarrow \qquad [H_3O^+] = 1{,}33\cdot10^{-3}\ \text{mol L}^{-1}$$

El pH de la disolución es:

$$pH = -\log(1{,}33\cdot10^{-3}) = 2{,}88$$

**3.2. Una disolución de un ácido débil tiene el mismo pH que una disolución de ácido clorhídrico $5{,}49\cdot10^{-3}$ M. Calcule:**
**a) El pH de la disolución.**
**b) La constante de ionización del ácido débil.**
**c) El grado de disociación del ácido débil.**

***(Canarias 2001)***

a) El HCl es un ácido fuerte que en disolución acuosa se encuentra completamente ionizado según la ecuación:

$$HCl(aq) + H_2O(l) \rightarrow H_3O^+(aq) + Cl^-(aq)$$

De acuerdo con el balance de materia:

$$[H_3O^+] = [HCl] = 5{,}49\cdot10^{-3}\ \text{mol L}^{-1}$$

El pH de la disolución es:

$$pH = -\log(5{,}49\cdot10^{-3}) = 2{,}26$$

b) El ácido débil HA en disolución acuosa se encuentra parcialmente ionizado según la ecuación:

$$HA(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons A^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

La expresión de la constante de acidez es:

$$K_a = \frac{[A^-]\,[H_3O^+]}{[HA]}$$

Aplicando los correspondientes balances y aproximaciones se puede escribir:

$$[A^-] = [H_3O^+] \qquad \text{y} \qquad [HA] = c - [H_3O^+]$$

siendo $c$ la concentración inicial de HA.

La expresión de la constante de acidez queda como:

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{c - [H_3O^+]}$$

Suponiendo que para el ácido HA su concentración inicial es, $c = 0{,}10$ M, el valor de $K_a$ es:

$$K_a = \frac{(5{,}49\cdot10^{-3})^2}{(0{,}10 - 5{,}49\cdot10^{-3})} = 3{,}2\cdot10^{-4}$$

c) El grado de disociación del ácido es:

$$\alpha = \frac{[A^-]}{[HA]_0} = \frac{5{,}49\cdot10^{-3}}{0{,}10} = 0{,}055 \;\rightarrow\; 5{,}5\ \%$$

**3.3. El ácido láctico es un ácido monocarboxílico alifático de masa molecular 90 constituido por carbono, hidrógeno y oxígeno, con una función alcohol en su estructura y que presenta isomería óptica. Se encuentra ampliamente distribuido en la naturaleza y su nombre vulgar proviene de su existencia en la leche agria. En la década de 1920, Meyerhoff demostró que en la contracción de los músculos de los seres vivos para realizar un trabajo en condiciones anaerobias, se transforma el glucógeno en ácido láctico. Su determinación en los deportistas es de gran interés al existir una relación causal entre la acumulación del mismo y la fatiga de los músculos humanos.**
**Una muestra de 3,52 mg de ácido láctico se quemó en un tubo de combustión en presencia de una corriente de oxígeno seco. De los incrementos de peso en los tubos de adsorción se dedujo que se habían formado 5,15 mg de dióxido de carbono y 2,11 mg de agua.**
**a) Deduzca la fórmula molecular del ácido láctico.**
**b) Indique razonadamente la hibridación y los tipos de enlace que presentan cada uno de los átomos de carbono de la molécula del ácido láctico.**
**c) Se disuelven en agua 0,6257 g de ácido láctico (sólido puro) hasta un volumen total de 100 mL y con un pHmetro se determina que el pH de la disolución es de 2,14. A partir de estos datos estime el grado de disociación y el valor de la constante de disociación del ácido láctico.**

***(Sevilla 2002)***

a) Para obtener la fórmula molecular del ácido láctico (HAcL):

▪ El C contenido en el ácido láctico se determina en forma de $CO_2$:

$$\frac{5{,}15\ \text{mg}\ CO_2}{3{,}52\ \text{mg HAcL}} \cdot \frac{1\ \text{mmol}\ CO_2}{44{,}0\ \text{mg}\ CO_2} \cdot \frac{1\ \text{mmol C}}{1\ \text{mmol}\ CO_2} \cdot \frac{90\ \text{mg HAcL}}{1\ \text{mmol HAcL}} = 3\,\frac{\text{mmol C}}{\text{mmol HAcL}}$$

▪ El H contenido en el ácido láctico se determina en forma de $H_2O$:

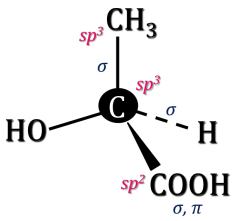
$$\frac{2{,}11\ \text{mg}\ H_2O}{3{,}52\ \text{mg HAcL}} \cdot \frac{1\ \text{mmol}\ H_2O}{18{,}0\ \text{mg}\ H_2O} \cdot \frac{2\ \text{mmol H}}{1\ \text{mmol}\ H_2O} \cdot \frac{90\ \text{mg HAcL}}{1\ \text{mmol HAcL}} = 6\,\frac{\text{mmol H}}{\text{mmol HAcL}}$$

▪ El O contenido en el ácido láctico se determina por diferencia:

$$\frac{90\ \text{mg HAcL} - \left[3\ \text{mmol C}\ \frac{12\ \text{mg C}}{1\ \text{mmol C}}\right] - \left[6\ \text{mmol H}\ \frac{1\ \text{mg H}}{1\ \text{mmol H}}\right]}{1\ \text{mmol HAcL}}\ \text{g O} \cdot \frac{1\ \text{mmol O}}{16{,}0\ \text{mg O}} = 3\,\frac{\text{mmol O}}{\text{mmol HAcL}}$$

La fórmula molecular o verdadera es $C_3H_6O_3$.

b) La hibridación y los tipos de enlace que presentan cada uno de los átomos de carbono de la molécula del ácido láctico son:




- El átomo de carbono del grupo $CH_3$ tiene todos los enlaces sencillos, presenta hibridación $sp^3$ y tiene 4 enlaces σ.
- El átomo de carbono del grupo OH tiene todos los enlaces sencillos, presenta hibridación $sp^3$ y tiene 4 enlaces σ.
- El átomo de carbono del grupo COOH tiene un doble enlace, presenta hibridación $sp^2$ y tiene 3 enlaces σ y 1 enlace π.

c) La concentración molar de la disolución es:

$$c = \frac{0{,}6257\ \text{g}\ C_3H_6O_3}{100\ \text{mL disolución}} \cdot \frac{1\ \text{mol}\ C_3H_6O_3}{90{,}0\ \text{g}\ C_3H_6O_3} \cdot \frac{10^3\ \text{mL disolución}}{1\ \text{L disolución}} = 0{,}0695\ \text{mol L}^{-1}$$

Se trata de un ácido débil monoprótico que en disolución acuosa se encuentra parcialmente ionizado según la ecuación:

$$C_3H_6O_3(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons C_3H_5O_3^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

La expresión de la constante de acidez es:

$$K_a = \frac{[C_3H_5O_3^-]\,[H_3O^+]}{[C_3H_6O_3]}$$

Las concentraciones en el equilibrio son:

$$[C_3H_5O_3^-] = [H_3O^+] = x \qquad \text{y} \qquad [C_3H_6O_3] = c - x$$

$$[H_3O^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-2{,}14}\ \text{mol L}^{-1}$$

El valor de la constante $K_a$ es:

$$K_a = \frac{x^2}{c-x} = \frac{(10^{-2{,}14})^2}{0{,}0695 - 10^{-2{,}14}} = 8{,}43{\cdot}10^{-4}$$

El grado de disociación del ácido es:

$$\alpha = \frac{[C_3H_5O_3^-]}{[C_3H_6O_3]_0} = \frac{10^{-2{,}14}}{0{,}0695} = 0{,}104 \ \rightarrow\ 10{,}4\ \%$$

(Los apartados a) y b) de este problema forman parte del problema propuesto en O.N.Q. Barcelona 2001).

**3.4. Calcule el pH y el grado de disociación del ácido acético en una disolución que es simultáneamente 0,10 M en ácido ácetico y 0,050 M en ácido clorhídrico.**
**(Dato. $K_a$ (ácido acético) = $1{,}8{\cdot}10^{-5}$).**

***(Asturias 2003)***

- Cálculo del pH de la mezcla:

El ácido clorhídrico, HCl, es un ácido fuerte que en disolución acuosa se encuentra completamente ionizado de acuerdo con la ecuación:

$$HCl(aq) + H_2O(l) \rightarrow Cl^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

El ácido acético, $CH_3COOH$, abreviadamente HAc, es un ácido débil que en disolución acuosa se encuentra parcialmente ionizado de acuerdo con la ecuación:

$$CH_3COOH(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons CH_3COO^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

Como se trata de una disolución que contiene una mezcla de ambos ácidos con una concentración similar, se puede realizar, sin cometer gran error, la siguiente aproximación:

$$[H_3O^+]_{HCl} >> [H_3O^+]_{HAc} \quad \rightarrow \quad [H_3O^+]_{HCl} \approx [H_3O^+]_{total}$$

Por tanto, el pH de la disolución resultante es:

$$pH = -\log (0{,}050) = 1{,}3$$

▪ Cálculo del grado de disociación del $CH_3COOH$ en la mezcla:

La tabla de concentraciones correspondiente al equilibrio del ácido débil es:

| | $CH_3COOH$ | $CH_3COO^-$ | $H_3O^+$ |
|---|---|---|---|
| $c_{inicial}$ | 0,10 | — | 0,050 |
| $c_{transformado}$ | $x$ | — | — |
| $c_{formado}$ | — | $x$ | $x$ |
| $c_{equilibrio}$ | $0{,}10 - x$ | $x$ | $0{,}050 + x$ |

La expresión de la constante de acidez es:

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-]\,[H_3O^+]}{[CH_3COOH]}$$

Sustituyendo en la expresión anterior se obtiene:

$$1{,}8{\cdot}10^{-5} = \frac{x \cdot (0{,}050 + x)}{(0{,}10 - x)} \qquad \rightarrow \qquad x = [CH_3COO^-] = 3{,}6{\cdot}10^{-5}\ \text{mol L}^{-1}$$

El grado de disociación del ácido es:

$$\alpha = \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]_0} = \frac{3{,}6{\cdot}10^{-5}}{0{,}10} = 3{,}6{\cdot}10^{-4} \quad \rightarrow \ 0{,}036\ \%$$

**3.5. La aspirina se forma a partir del ácido salicílico, $C_6H_4OHCOOH$. Si la constante de ionización de dicho ácido es $K_a = 1{,}1{\cdot}10^{-3}$, calcule el pH y el grado de disociación de una disolución de ácido salicílico que se obtiene al disolver una tableta de aspirina que contiene 0,50 g de dicho ácido en 100 mL de agua.**

***(Canarias 2004)***

Suponiendo que al disolver el sólido no hay variación apreciable de volumen, la concentración de ácido salícilico en la disolución es:

$$c = \frac{0{,}50\ \text{g } C_6H_4OHCOOH}{100\ \text{mL disolución}} \cdot \frac{1\ \text{mol } C_6H_4OHCOOH}{138{,}0\ \text{g } C_6H_4OHCOOH} \cdot \frac{10^3\ \text{mL disolución}}{1\ \text{L disolución}} = 0{,}036\ \text{mol L}^{-1}$$

El ácido salicílico, abreviadamente HSal, es un ácido débil que en disolución acuosa se encuentra parcialmente ionizado de acuerdo con la ecuación:

$$HSal(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons Sal^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

La expresión de la constante de acidez es:

$$K_a = \frac{[Sal^-]\,[H_3O^+]}{[HSal]}$$

Aplicando los correspondientes balances y aproximaciones se obtiene:

$$[Sal^-] = [H_3O^+] \qquad \text{y} \qquad [SalH] = c - [H_3O^+]$$

La expresión de la constante queda como:

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{c - [H_3O^+]}$$

Sustituyendo en la expresión anterior se obtiene que el valor de $[H_3O^+]$ es:

$$1{,}1\cdot10^{-3} = \frac{[H_3O^+]^2}{0{,}036 - [H_3O^+]} \quad \rightarrow \quad [H_3O^+] = 5{,}8\cdot10^{-3}\ \text{mol L}^{-1}$$

El pH de la disolución es:

$$\text{pH} = -\log (5{,}8\cdot10^{-3}) = 2{,}2$$

El grado de disociación del ácido es:

$$\alpha = \frac{[\text{Sal}^-]}{[\text{SalH}]_0} = \frac{5{,}8\cdot10^{-3}}{0{,}036} = 0{,}16 \ \rightarrow \ 16\ \%$$

**3.6. La codeína (COD) es un compuesto que se obtiene del opio y que se emplea para combatir la tos. Sabiendo que su $K_b = 1{,}0\cdot10^{-6}$, determine si:**
**a) ¿Es la codeína una base débil?**

$$\text{COD} + H_2O \rightleftharpoons \text{HCOD}^+ + \text{OH}^-$$

**b) Calcule el pH y el grado de disociación de una disolución acuosa de una tableta de codeína cuya concentración es 0,020 M.**

***(Canarias 2005)***

a) La codeína es una base débil ya que, de acuerdo con la ecuación propuesta, en disolución acuosa se encuentra parcialmente disociada en iones. Por ese motivo presenta una constante de basicidad menor que la unidad:

$$K_b = \frac{[\text{HCOD}^+]\,[\text{OH}^-]}{[\text{COD}]} = 1{,}0\cdot10^{-6}$$

El pequeño valor de la constante quiere decir que el equilibrio se encuentra desplazado hacia la izquierda, y que en este, se encuentran presentes más moléculas de codeína sin disociar, COD, que moléculas de codeína protonadas, $\text{HCOD}^+$.

b) Aplicando los correspondientes balances y aproximaciones se obtiene:

$$[\text{HCOD}^+] = [\text{OH}^-] \qquad \text{y} \qquad [\text{COD}] = c - [\text{OH}^-]$$

siendo $c$ la concentración inicial de COD.

La expresión de la constante de basicidad queda como:

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-]^2}{c - [\text{OH}^-]}$$

Como se cumple que:

$$\frac{c}{K_b} > 100 \qquad \text{se puede realizar la aproximación} \qquad c - [\text{OH}^-] \approx c$$

La expresión de la constante se reduce a:

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-]^2}{c}$$

Sustituyendo en la expresión anterior se obtiene que el valor de $[\text{OH}^-]$ es:

$$1{,}0\cdot10^{-6} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{0{,}020} \quad \rightarrow \quad [\text{OH}^-] = 1{,}4\cdot10^{-4}\ \text{mol L}^{-1}$$

Los valores del pOH y pH son, respectivamente:

$$\text{pOH} = -\log (1{,}4\cdot10^{-4}) = 3{,}9 \qquad \rightarrow \qquad \text{pH} = 14 - 3{,}9 = 10{,}1$$

El grado de disociación de la codeína es:

$$\alpha = \frac{[\text{HCOD}^+]}{[\text{COD}]_0} = \frac{1{,}4\cdot10^{-4}}{0{,}020} = 0{,}0070 \ \rightarrow \ 0{,}70\ \%$$

**3.7. Se prepara una disolución de ácido acético ($K_a = 1{,}8\cdot10^{-5}$) añadiendo agua hasta que el pH = 3,0. El volumen final de la disolución es 0,400 L. Calcule:**
**a) La concentración molar del ácido en la disolución y la cantidad de ácido que contenía la misma.**
**b) El grado de disociación. Escriba el equilibrio que tiene lugar.**
**c) El volumen de disolución 1,00 M de hidróxido de sodio necesario para neutralizar totalmente la disolución.**

*(Asturias 2005) (Granada 2018)*

a-b) El ácido acético es un ácido débil que en disolución acuosa se encuentra parcialmente ionizado según la ecuación:

$$CH_3COOH(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons CH_3COO^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

La expresión de la constante de acidez es:

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-]\,[H_3O^+]}{[CH_3COOH]}$$

Aplicando los correspondientes balances y aproximaciones se puede escribir:

$$[CH_3COO^-] = [H_3O^+] \qquad \text{y} \qquad [CH_3COOH] = c - [H_3O^+]$$

siendo $c$ la concentración inicial de $CH_3COOH$.

La expresión de la constante queda como:

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{c - [H_3O^+]}$$

El valor de $[H_3O^+]$ para una disolución que tiene pH = 3,0 es:

$$[H_3O^+] = 10^{-\text{pH}} = 1{,}0\cdot10^{-3}\ \text{mol L}^{-1}$$

Se obtiene que la concentración inicial de la disolución es:

$$1{,}8\cdot10^{-5} = \frac{(1{,}0\cdot10^{-3})^2}{c - 1{,}0\cdot10^{-3}} \qquad \rightarrow \qquad c = 0{,}057\ \text{mol L}^{-1}$$

La masa de $CH_3COOH$ disuelto es:

$$0{,}400\ \text{L disolución} \cdot \frac{0{,}057\ \text{mol } CH_3COOH}{1\ \text{L disolución}} \cdot \frac{60{,}0\ \text{g } CH_3COOH}{1\ \text{mol } CH_3COOH} = 1{,}4\ \text{g } CH_3COOH$$

El grado de disociación del $CH_3COOH$ es:

$$\alpha = \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]_0} = \frac{1{,}0\cdot10^{-3}}{0{,}057} = 0{,}018 \rightarrow 1{,}8\ \%$$

c) La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción entre NaOH y $CH_3COOH$ es:

$$NaOH(aq) + CH_3COOH(aq) \rightarrow NaCH_3COO(aq) + H_2O(l)$$

La cantidad de $CH_3COOH$ a neutralizar es:

$$0{,}400\ \text{L } CH_3COOH\ 0{,}057\ \text{M} \cdot \frac{10^3\ \text{mL } CH_3COOH\ 0{,}057\ \text{M}}{1\ \text{L } CH_3COOH\ 0{,}057\ \text{M}} \cdot \frac{0{,}057\ \text{mmol } CH_3COOH}{1\ \text{mL } CH_3COOH\ 0{,}057\ \text{M}} = 23\ \text{mmol } CH_3COOH$$

Relacionando $CH_3COOH$ con NaOH:

$$23\ \text{mmol } CH_3COOH \cdot \frac{1\ \text{mmol NaOH}}{1\ \text{mmol } CH_3COOH} \cdot \frac{1\ \text{mL NaOH 1,0 M}}{1{,}0\ \text{mmol NaOH}} = 23\ \text{mL NaOH 1,0 M}$$

**3.8. Se tienen 100 mL de una disolución de ácido clorhídrico 0,010 M y otros 100 mL de otra disolución 0,010 M de ácido acético. Si $K_a$ para el ácido acético es $1{,}8\cdot10^{-5}$, calcule:**
**a) El pH de ambas disoluciones.**
**b) La variación que experimenta el pH de ambas disoluciones, si en las dos se añadiera agua hasta que el volumen resultante fuera 10 veces el volumen inicial.**
**c) El valor del pH de la disolución resultante de la mezcla de las dos disoluciones ácidas diluidas del apartado anterior.**

*(Castilla y León 2005) (Jaén 2019)*

a) El ácido clorhídrico, HCl, es un ácido fuerte que en disolución acuosa se encuentra totalmente ionizado según la ecuación:

$$HCl(aq) + H_2O(l) \rightarrow Cl^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

Según el balance de materia:

$$[HCl]_0 = [H_3O^+] = 0{,}010 \text{ mol } L^{-1}$$

El pH de la disolución es:

$$pH = -\log (0{,}010) = 2{,}0$$

▪ El ácido acético, $CH_3COOH$, es un ácido débil que en disolución acuosa se encuentra parcialmente ionizado según la ecuación:

$$CH_3COOH(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons CH_3COO^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

La expresión de la constante de acidez es:

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-]\,[H_3O^+]}{[CH_3COOH]}$$

Aplicando los correspondientes balances y aproximaciones se puede escribir:

$$[CH_3COO^-] = [H_3O^+] \qquad \text{y} \qquad [CH_3COOH] = c - [H_3O^+]$$

siendo $c$ la concentración inicial de $CH_3COOH$.

La expresión de la constante queda como:

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{c - [H_3O^+]}$$

Como se cumple que:

$$\frac{c}{K_a} > 100 \qquad \text{se puede realizar la aproximación} \qquad c - [H_3O^+] \approx c$$

La expresión de la constante se reduce a:

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{c}$$

Sustituyendo en la expresión anterior se obtiene que el valor de $[H_3O^+]$ es:

$$1{,}8\cdot10^{-5} = \frac{[H_3O^+]^2}{0{,}010} \qquad \rightarrow \qquad [H_3O^+] = 4{,}2\cdot10^{-4} \text{ mol } L^{-1}$$

El pH de la disolución es:

$$pH = -\log (4{,}2\cdot10^{-4}) = 3{,}4$$

b) Si se añade agua a ambas disoluciones hasta que el volumen final sea 10 veces el volumen inicial, la concentración de ambas disoluciones se hace 10 veces menor, es decir; $1{,}0\cdot10^{-3}$ M.

El cálculo del pH se realiza de la misma forma que en el apartado anterior.

▪ HCl $1{,}0\cdot10^{-3}$ M:

$$\text{pH} = -\log(1{,}0\cdot10^{-3}) = 3{,}0$$

La variación de pH que se produce por la dilución es:

$$\Delta\text{pH} = 3{,}0 - 2{,}0 = 1{,}0$$

▪ $CH_3COOH$ $1{,}0\cdot10^{-3}$ M:

Ahora ya no se puede hacer la aproximación del apartado anterior y el cálculo del pH es ligeramente diferente:

$$1{,}8\cdot10^{-5} = \frac{[H_3O^+]^2}{1{,}0\cdot10^{-3} - [H_3O^+]} \quad \rightarrow \quad [H_3O^+] = 1{,}3\cdot10^{-4}\ \text{mol L}^{-1}$$

$$\text{pH} = -\log(1{,}3\cdot10^{-4}) = 3{,}9$$

La variación de pH que se produce por la dilución es:

$$\Delta\text{pH} = 3{,}9 - 3{,}4 = 0{,}50$$

c) Si se mezclan ambas disoluciones ácidas se obtiene una disolución que contiene una mezcla de un ácido fuerte y otro débil con la misma concentración ($1{,}0\cdot10^{-3}$ M) por lo que se puede realizar la siguiente aproximación:

$$[H_3O^+]_{HCl} >> [H_3O^+]_{CH_3COOH} \quad \rightarrow \quad [H_3O^+]_{HCl} \approx [H_3O^+]_{total}$$

El pH de la mezcla es:

$$\text{pH} = -\log(1{,}0\cdot10^{-3}) = 3{,}0$$

Si no se realiza la aproximación para el cálculo del pH de la mezcla, es necesario partir del equilibrio correspondiente al ácido débil:

| | $CH_3COOH$ | $CH_3COO^-$ | $H_3O^+$ |
|---|---|---|---|
| $c_{\text{inicial}}$ | $1{,}0\cdot10^{-3}$ | — | $1{,}0\cdot10^{-3}$ |
| $c_{\text{transformado}}$ | $x$ | — | — |
| $c_{\text{formado}}$ | — | $x$ | $x$ |
| $c_{\text{equilibrio}}$ | $1{,}0\cdot10^{-3} - x$ | $x$ | $1{,}0\cdot10^{-3} + x$ |

Sustituyendo en la expresión de $K_a$ se obtiene el valor de $x$:

$$1{,}8\cdot10^{-5} = \frac{x\cdot(1{,}0\cdot10^{-3} + x)}{(1{,}0\cdot10^{-3} - x)} \quad \rightarrow \quad x = 1{,}7\cdot10^{-5}\ \text{mol L}^{-1}$$

El valor de $[H_3O^+]$ de la disolución es:

$$[H_3O^+] = (1{,}0\cdot10^{-3} + 1{,}7\cdot10^{-5}) \approx 1{,}0\cdot10^{-3}\ \text{mol L}^{-1}$$

El pH de la disolución es:

$$\text{pH} = -\log(1{,}0\cdot10^{-3}) = 3{,}0$$

Como se puede observar, el método riguroso del cálculo del pH conduce al mismo resultado que si se realiza la aproximación.

**3.9. Otro nombre de la niacina es ácido nicotínico, $HC_6H_4O_2N$, ($K_a = 1{,}4\cdot10^{-5}$), un miembro importante del grupo de la vitamina B. Calcule:**
**a) El grado de disociación de dicho ácido en una disolución que se prepara disolviendo 0,10 mol de ácido nicotínico, HNic, en agua hasta obtener medio litro de disolución.**
**b) El pH de la disolución.**

***(Canarias 2006)***

a-b) El ácido nicotínico, $HC_6H_4O_2N$, abreviadamente HNic, es un ácido débil que en disolución acuosa se encuentra parcialmente ionizado según la ecuación:

$$HNic(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons Nic^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

La expresión de la constante de acidez es:

$$K_a = \frac{[Nic^-]\,[H_3O^+]}{[HNic]}$$

Aplicando los correspondientes balances y aproximaciones se obtiene:

$$[H_3O^+] = [Nic^-] \qquad [HNic] = c - [H_3O^+]$$

donde $c$ es la concentración de la disolución incial de HNic:

$$c = \frac{0{,}10 \text{ mol HNic}}{0{,}500 \text{ L disolución}} = 0{,}20 \text{ mol L}^{-1}$$

La expresión de la constante de acidez queda como:

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{c - [H_3O^+]}$$

Como se cumple que:

$$\frac{c}{K_a} > 100 \qquad \text{se puede realizar la aproximación} \qquad c - [H_3O^+] \approx c$$

La expresión de la constante se reduce a:

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{c}$$

Sustituyendo en la expresión anterior se obtiene que el valor de $[H_3O^+]$ es:

$$1{,}4\cdot10^{-5} = \frac{[H_3O^+]^2}{0{,}20} \qquad \rightarrow \qquad [H_3O^+] = [Nic^-] = 1{,}7\cdot10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

El grado de disociación del ácido es:

$$\alpha = \frac{[Nic^-]}{[HNic]_0} = \frac{1{,}7\cdot10^{-3}}{0{,}20} = 8{,}5\cdot10^{-3} \rightarrow 0{,}85\ \%$$

El pH de la disolución es:

$$pH = -\log (1{,}7\cdot10^{-3}) = 2{,}8$$

**3.10. Se disuelven 3,00 g de ácido acético, $CH_3COOH$, en 500 mL de agua obteniéndose una disolución de pH = 2,87. Calcule:**
**a) La concentración de cada especie en el equilibrio.**
**b) La constante de disociación del ácido acético.**
**c) El porcentaje de ácido acético ionizado.**
**d) El volumen de disolución de hidróxido de sodio $1{,}0\cdot10^{-3}$ M necesario para neutralizar 20 mL de la disolución anterior.**

***(Asturias 2006)***

a) Suponiendo que la adición de $CH_3COOH$ al agua no produce variación de volumen, la concentración de la disolución es:

$$c = \frac{3{,}00\ \text{g}\ CH_3COOH}{500\ \text{mL disolución}} \cdot \frac{1\ \text{mol}\ CH_3COOH}{60{,}0\ \text{g}\ CH_3COOH} \cdot \frac{10^3\ \text{mL disolución}}{1\ \text{L disolución}} = 0{,}100\ \text{mol L}^{-1}$$

El $CH_3COOH$ es un ácido débil que en disolución acuosa se encuentra parcialmente ionizado según la ecuación:

$$CH_3COOH(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons CH_3COO^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

La expresión de la constante de acidez es:

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-]\,[H_3O^+]}{[CH_3COOH]}$$

Aplicando los correspondientes balances y aproximaciones se puede escribir:

$$[CH_3COO^-] = [H_3O^+] \qquad \text{y} \qquad [CH_3COOH] = c - [H_3O^+]$$

La expresión de la constante queda como:

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{c - [H_3O^+]}$$

Las concentraciones de las especies en el equilibrio para una disolución que tiene pH = 2,87 son:

$$[H_3O^+] = [CH_3COO^-] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-2{,}87} = 1{,}35\cdot10^{-3}\ \text{mol L}^{-1}$$

$$[CH_3COOH] = 0{,}100 - 1{,}35\cdot10^{-3} = 9{,}87\cdot10^{-2}\ \text{mol L}^{-1}$$

El valor de la constante $K_a$ es:

$$K_a = \frac{(1{,}35\cdot10^{-3})^2}{9{,}87\cdot10^{-2}} = 1{,}84\cdot10^{-5}$$

c) El grado de disociación del ácido es:

$$\alpha = \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]_0} = \frac{1{,}35\cdot10^{-3}}{0{,}100} = 1{,}35\cdot10^{-2} \rightarrow 1{,}35\ \%$$

d) La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción entre NaOH y $CH_3COOH$ es:

$$NaOH(aq) + CH_3COOH(aq) \rightarrow NaCH_3COO(aq) + H_2O(l)$$

Relacionando $CH_3COOH$ con NaOH:

$$20\ \text{mL}\ CH_3COOH\ 0{,}100\ \text{M} \cdot \frac{0{,}100\ \text{mmol}\ CH_3COOH}{1\ \text{mL}\ CH_3COOH\ 0{,}100\ \text{M}} \cdot \frac{1\ \text{mmol NaOH}}{1\ \text{mmol}\ CH_3COOH} = 2{,}0\ \text{mmol NaOH}$$

Como se dispone de NaOH $1{,}0\cdot10^{-3}$ M:

$$2{,}0\ \text{mmol NaOH} \cdot \frac{1\ \text{mL NaOH}\ 1{,}0\cdot10^{-3}\ \text{M}}{1{,}0\cdot10^{-3}\ \text{mmol NaOH}} = 2{,}0\cdot10^3\ \text{mL NaOH}\ 1{,}0\cdot10^{-3}\ \text{M}$$

(Problema similar al propuesto en Asturias 2005).

**3.11. A partir de los valores de $K_a$ que se indican, razone en qué sentido se desplazaría el siguiente equilibrio:**

$$\mathbf{HCN + F^- \rightleftharpoons CN^- + HF}$$

**(Datos. $K_a$ (HF) = 6,8·10$^{-4}$ y $K_a$ (HCN) = 4,9·10$^{-10}$).**

*(Canarias 2007)*

Para poder determinar en qué sentido se desplaza el equilibrio se tiene que calcular el valor de la constante de equilibrio de la reacción propuesta.

Las ecuaciones químicas correspondientes a los dos ácidos implicados y las expresiones de sus reactivas constantes de acidez son:

$$HCN(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons CN^-(aq) + H_3O^+(aq) \qquad K_{a\,(HCN)} = \frac{[CN^-]\,[H_3O^+]}{[HCN]}$$

$$HF(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons F^-(aq) + H_3O^+(aq) \qquad K_{a\,(HF)} = \frac{[F^-]\,[H_3O^+]}{[HF]}$$

Despejando $[H_3O^+]$ en ambas expresiones e igualando se obtiene:

$$K_{a\,(HCN)}\frac{[HCN]}{[CN^-]} = K_{a\,(HF)}\frac{[HF]}{[F^-]}$$

Ordenando la ecuación anterior se llega a la expresión de la constante de equilibrio de la reacción propuesta:

$$\frac{K_{a\,(HCN)}}{K_{a\,(HF)}} = \frac{[CN^-]\,[HF]}{[HCN]\,[F^-]}$$

El valor de esta constante es:

$$K = \frac{K_{a\,(HCN)}}{K_{a\,(HF)}} = \frac{4{,}9\cdot10^{-10}}{6{,}8\cdot10^{-4}} = 7{,}2\cdot10^{-7}$$

El pequeño valor obtenido para la constante indica que el equilibrio propuesto se encuentra desplazado hacia la izquierda. Esto quiere decir que el ácido fluorhídrico, HF, es un ácido mucho más fuerte que el ácido cianhídrico, HCN, y tiene mayor tendencia que este para ceder un protón.

**3.12. La realización de un ejercicio físico da lugar a la formación de ácido láctico (HLac) en los músculos ¿Cuál sería el pH del fluido muscular cuando la concentración de ácido láctico es de 1,0·10$^{-3}$ M?**

**(Dato. $K_a$ (HLac) = 8,4·10$^{-4}$).**

*(Canarias 2007) (Galicia 2018)*

El ácido láctico es un ácido débil que en disolución acuosa se encuentra parcialmente ionizado según la ecuación:

$$HLac(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons Lac^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

La expresión de la constante de acidez es:

$$K_a = \frac{[Lac^-]\,[H_3O^+]}{[HLac]}$$

Aplicando los correspondientes balances y aproximaciones se obtiene:

$$[H_3O^+] = [Lac^-] \qquad \text{y} \qquad [HLac] = c - [H_3O^+]$$

siendo $c$ la concentración inicial de HLac.

La expresión de la constante de acidez queda como:

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{c - [H_3O^+]}$$

Sustituyendo en la expresión de $K_a$ se obtiene que el valor de $[H_3O^+]$ de la disolución es:

$$8{,}4\cdot10^{-4} = \frac{[H_3O^+]^2}{1{,}0\cdot10^{-3} - [H_3O^+]} \qquad \rightarrow \qquad [H_3O^+] = 5{,}9\cdot10^{-4}\ \text{mol L}^{-1}$$

El pH de la disolución es:

$$\text{pH} = -\log (5{,}9\cdot10^{-4}) = 3{,}2$$

(En Galicia 2018 se propone como cuestión multirrespuesta).

**3.13. Se disuelven 6,80 g de amoniaco en la cantidad de agua necesaria para obtener 500 mL de disolución. Calcule:**
**a) El pH de la disolución ($K_b$ (amoniaco) = $1{,}80\cdot10^{-5}$).**
**b) El volumen de ácido sulfúrico 0,10 M que se necesitará para neutralizar 20 mL de la disolución anterior.**

***(Canarias 2008)***

a) Suponiendo que al disolver el amoniaco no hay variación apreciable de volumen, la concentración inicial de la disolución es:

$$c = \frac{6{,}80\ \text{g NH}_3}{500\ \text{mL disolución}} \cdot \frac{1\ \text{mol NH}_3}{17{,}0\ \text{g NH}_3} \cdot \frac{10^3\ \text{mL disolución}}{1\ \text{L disolución}} = 0{,}800\ \text{mol L}^{-1}$$

El amoniaco, $NH_3$, es una base débil que en disolución acuosa se encuentra parcialmente ionizada de acuerdo con la ecuación:

$$NH_3(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_4^+(aq) + OH^-(aq)$$

La expresión de la constante de basicidad es:

$$K_b = \frac{[NH_4^+]\,[OH^-]}{[NH_3]}$$

Aplicando los correspondientes balances y aproximaciones se puede escribir:

$$[NH_4^+] = [OH^-] \qquad \text{y} \qquad [NH_3] = c - [OH^-]$$

La expresión de la constante queda como:

$$K_b = \frac{[OH^-]^2}{c - [OH^-]}$$

Como se cumple que:

$$\frac{c}{K_b} > 100 \qquad \text{se puede realizar la aproximación} \qquad c - [OH^-] \approx c$$

La expresión de la constante se reduce a:

$$K_b = \frac{[OH^-]^2}{c}$$

Sustituyendo en la expresión de $K_b$ se obtiene que el valor de $[OH^-]$ de la disolución es:

$$1{,}80\cdot10^{-5} = \frac{[OH^-]^2}{0{,}800} \qquad \rightarrow \qquad [OH^-] = 3{,}88\cdot10^{-3}\ \text{mol L}^{-1}$$

Los valores del pOH y pH de la disolución son, respectivamente:

$$\text{pOH} = -\log (3{,}88\cdot10^{-3}) = 2{,}42 \qquad \rightarrow \qquad \text{pH} = 14 - 2{,}42 = 11{,}6$$

b) La ecuación química correspondiente a la reacción de neutralización entre $NH_3$ y $H_2SO_4$ es:

$$2\ NH_3(aq) + H_2SO_4(aq) \rightarrow (NH_4)_2SO_4(aq) + 2\ H_2O(l)$$

Relacionando $NH_3$ con $H_2SO_4$:

$$20\ \text{mL}\ NH_3\ 0{,}80\ \text{M} \cdot \frac{0{,}800\ \text{mmol}\ NH_3}{1\ \text{mL}\ NH_3\ 0{,}800\ \text{M}} \cdot \frac{1\ \text{mmol}\ H_2SO_4}{2\ \text{mmol}\ NH_3} = 8{,}0\ \text{mmol}\ H_2SO_4$$

Como se dispone de disolución 0,10 M:

$$8{,}0\ \text{mmol}\ H_2SO_4 \cdot \frac{1\ \text{mL}\ H_2SO_4\ 0{,}10\ \text{M}}{0{,}10\ \text{mmol}\ H_2SO_4\ 0{,}10\ \text{M}} = 80\ \text{mL}\ H_2SO_4\ 0{,}10\ \text{M}$$

**3.14. En un laboratorio se tienen dos matraces, uno conteniendo 15 mL de HCl cuya concentración es 0,050 M y el otro 15 mL de ácido etanoico, $CH_3COOH$, de concentración 0,050 M. Calcule:**
**a) El pH de cada una de las dos disoluciones.**
**b) El volumen de agua que debe añadirse a la disolución más ácida para que el pH de las dos sea el mismo.**
**(Dato. $K_a$ ($CH_3COOH$) = $1{,}8 \cdot 10^{-5}$).**

*(Canarias 2008) (Canarias 2011) (Granada 2019)*

a) Se trata de dos disoluciones ácidas, HCl (ácido fuerte) completamente ionizado, y $CH_3COOH$ (ácido débil) parcialmente ionizado. Como se dispone del mismo volumen de ambas disoluciones y las concentraciones iniciales respectivas son iguales, la disolución de HCl tiene mayor $[H_3O^+]$ lo que hace sea más ácida.

▪ El HCl es un ácido fuerte que en disolución acuosa se encuentra completamente ionizado de acuerdo con la ecuación:

$$HCl(aq) + H_2O(l) \rightarrow Cl^-(aq) + H_3O^+\ (aq)$$

Haciendo un balance de materia se tiene que:

$$[HCl]_0 = [H_3O^+] = 0{,}050\ \text{mol}\ L^{-1}$$

El pH de la disolución es:

$$pH = -\log\ (0{,}050) = 1{,}3$$

▪ El $CH_3COOH$ es un ácido débil que en disolución acuosa se encuentra parcialmente ionizado de acuerdo la ecuación:

$$CH_3COOH(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons CH_3COO^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

La expresión de la constante de acidez es:

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-]\,[H_3O^+]}{[CH_3COOH]}$$

Aplicando los correspondientes balances y aproximaciones se obtiene:

$$[H_3O^+] = [CH_3COO^-] \qquad \text{y} \qquad [CH_3COOH] = c - [H_3O^+]$$

siendo $c$ la concentración inicial de $CH_3COOH$.

La expresión de la constante queda como:

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{c - [H_3O^+]}$$

Como se cumple que:

$$\frac{c}{K_a} > 100 \qquad \text{se puede realizar la aproximación} \qquad c - [H_3O^+] \approx c$$

La expresión de la constante se reduce a:

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{c}$$

Sustituyendo en la expresión de $K_a$ se obtiene que el valor de $[H_3O^+]$ de la disolución es:

$$1{,}8\cdot10^{-5} = \frac{[H_3O^+]^2}{0{,}050} \qquad \rightarrow \qquad [H_3O^+] = 9{,}4\cdot10^{-4}\ \text{mol L}^{-1}$$

El pH de disolución es:

$$\text{pH} = -\log\left(9{,}4\cdot10^{-4}\right) = 3{,}0$$

b) Como la disolución de HCl, es más ácida, es decir tiene mayor $[H_3O^+]$, es a la que hay que añadir agua hasta que el valor de $[H_3O^+]$ se iguale al de la disolución de $CH_3COOH$.

Considerando volúmenes aditivos, el volumen de agua a añadir a la disolución de HCl es:

$$15\ \text{mL HCl 0,050 M} \cdot \frac{0{,}050\ \text{mmol HCl}}{1\ \text{mL HCl 0,050 M}} \cdot \frac{0{,}75\ \text{mmol HCl}}{(15+V)\ \text{mL disolución}} \cdot \frac{1\ \text{mmol } H_3O^+}{1\ \text{mmol HCl}} = 9{,}4\cdot10^{-4}\ \text{mol L}^{-1}$$

Se obtiene, $V = 7{,}8\cdot10^2\ \text{mL } H_2O$

**3.15. El nitrato de amonio es un sólido blanco cristalino, obtenido por reacción a temperatura ambiente entre el $NH_3$(aq) y el $HNO_3$(aq), que se utiliza como fertilizante nitrogenado y explosivo. En la descomposición térmica del nitrato de amonio fundido, a 250-260 °C, se obtiene agua y un gas incoloro, óxido de nitrógeno(I) (también llamado óxido de dinitrógeno u óxido nitroso), caracterizado por sus leves propiedades anestésicas.**
**a) Calcule el pH de la disolución de amoniaco ($K_b = 1{,}80\cdot10^{-5}$), utilizada para la formación del nitrato de amonio, sabiendo que 2,00 g de $NH_3$, se disuelven en agua enrasando en un matraz aforado de 500 mL.**
**b) Escriba y ajuste la reacción de la descomposición térmica del nitrato de amonio fundido.**
**c) Calcule la cantidad de nitrato de amonio del 90 % de pureza necesario para producir 200 mL de agua a 20 °C y 1,00 atm.**

***(Asturias 2009)***

a) La concentración inicial de la disolución es:

$$c = \frac{2{,}00\ \text{g } NH_3}{500\ \text{mL disolución}} \cdot \frac{1\ \text{mol } NH_3}{17{,}0\ \text{g } NH_3} \cdot \frac{10^3\ \text{mL disolución}}{1\ \text{L disolución}} = 0{,}235\ \text{mol L}^{-1}$$

El amoniaco, $NH_3$, es una base débil que en disolución acuosa se encuentra parcialmente ionizada según la ecuación:

$$NH_3(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_4^+(aq) + OH^-(aq)$$

La expresión de la constante de basicidad es:

$$K_b = \frac{[NH_4^+]\,[OH^-]}{[NH_3]}$$

Aplicando los correspondientes balances y aproximaciones se puede escribir:

$$[NH_4^+] = [OH^-] \qquad \text{y} \qquad [NH_3] = c - [OH^-]$$

La expresión de la constante queda como:

$$K_b = \frac{[OH^-]^2}{c - [OH^-]}$$

Como se cumple que:

$$\frac{c}{K_b} > 100 \qquad \text{se puede realizar la aproximación} \qquad c - [OH^-] \approx c$$

La expresión de la constante se reduce a:

$$K_b = \frac{[OH^-]^2}{c}$$

Sustituyendo en la expresión de $K_b$ se obtiene que el valor de $[OH^-]$ de la disolución es:

$$1{,}80{\cdot}10^{-5} = \frac{[OH^-]^2}{0{,}235} \quad \rightarrow \quad [OH^-] = 2{,}06{\cdot}10^{-3}\ \text{mol L}^{-1}$$

Los valores del pOH y el pH son, respectivamente:

$$\text{pOH} = -\log (2{,}06{\cdot}10^{-3}) = 2{,}69 \quad \rightarrow \quad \text{pH} = 14{,}0 - 2{,}69 = 11{,}3$$

b) La ecuación química ajustada correspondiente a la descomposición térmica del $NH_4NO_3(l)$ es:

$$NH_4NO_3(l) \rightarrow N_2O(g) + 2\ H_2O(g)$$

c) Considerando comportamiento ideal, el número de moles de $H_2O$ a producir es:

$$n = \frac{1{,}00\ \text{atm} \cdot 200\ \text{mL}}{(0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (20 + 273{,}15)\ \text{K}} \cdot \frac{1\ \text{L}}{10^3\ \text{mL}} = 8{,}32{\cdot}10^{-3}\ \text{mol}\ H_2O$$

Relacionando $H_2O$ y $NH_4NO_3$:

$$8{,}32{\cdot}10^{-3}\ \text{mol}\ H_2O \cdot \frac{1\ \text{mol}\ NH_4NO_3}{2\ \text{mol}\ H_2O} \cdot \frac{80{,}0\ \text{g}\ NH_4NO_3}{1\ \text{mol}\ NH_4NO_3} = 0{,}333\ \text{g}\ NH_4NO_3$$

Como se dispone de $NH_4NO_3$ del 90 % de riqueza:

$$0{,}333\ \text{g}\ NH_4NO_3 \cdot \frac{100\ \text{g}\ NH_4NO_3\ 90\ \%}{90\ \text{g}\ NH_4NO_3} = 0{,}37\ \text{g}\ NH_4NO_3\ 90\ \%$$

**3.16. a) A un estudiante de química le piden la concentración de ácido láctico, $HC_3H_5O_3$, en un vaso de leche. Para ello determina la concentración de iones oxidanio obteniendo como resultado $3{,}09{\cdot}10^{-3}$ M. ¿Qué valor debería dar?**
**b) Si el pH de una taza de café (a 25 °C) es 5,12; ¿cuál será la concentración de iones oxidanio en el café?**
**c) Si se mezclan 125 mL del café anterior con un volumen igual de leche, ¿cuál será el pH del café con leche obtenido?**
**(Datos. Considere que la leche es una disolución acuosa y que toda su acidez se debe al ácido láctico y que este es un ácido monoprótico. $K_a$ (ácido láctico, 25 °C) = $1{,}40{\cdot}10^{-4}$. Suponga volúmenes aditivos).**

***(Canarias 2009)***

a) El ácido láctico, $HC_3H_5O_3$, es un ácido débil que en disolución acuosa se encuentra parcialmente ionizado de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$HC_3H_5O_3(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons C_3H_5O_3^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

La expresión de la constante de acidez es:

$$K_a = \frac{[C_3H_5O_3^-]\,[H_3O^+]}{[HC_3H_5O_3]}$$

Aplicando los correspondientes balances y aproximaciones se obtiene:

$$[H_3O^+] = [C_3H_5O_3^-] \quad \text{y} \quad [HC_3H_5O_3] = c - [H_3O^+]$$

siendo $c$ la concentración inicial de $HC_3H_5O_3$.

La expresión de la constante queda como:

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{c - [H_3O^+]}$$

Sustituyendo en la expresión de $K_a$ se obtiene que el valor de la concentración de la disolución es:

$$8{,}4{\cdot}10^{-4} = \frac{(3{,}09{\cdot}10^{-3})^2}{c - 3{,}09{\cdot}10^{-3}} \qquad \rightarrow \qquad c = 0{,}071 \text{ mol L}^{-1}$$

b) El valor de $[H_3O^+]$ para un café cuyo pH = 5,12 es:

$$[H_3O^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-5{,}12} = 7{,}59{\cdot}10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$$

c) El principio de Le Châtelier (1884) dice:

> "cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada".

Si a la leche (disolución de ácido láctico) se le añade café (ácido). De acuerdo con el principio de Le Châtelier, el equilibrio se desplaza en el sentido en el que se consuman los $H_3O^+$ añadidos, es decir hacia la formación de ácido láctico sin disociar. No obstante, como $[H_3O^+]_{\text{leche}} >> [H_3O^+]_{\text{café}}$ se puede considerar que el pH de la disolución resultante apenas disminuye y lo proporciona la leche.

### 3.17. A 25 °C, una disolución 0,10 M de amoniaco tiene un pH de 11,12. Determine la constante de basicidad del amoniaco y la de acidez del ion amonio.

*(Canarias 2009)*

El amoniaco, $NH_3$, es una base débil que en disolución acuosa se encuentra parcialmente ionizada según la ecuación:

$$NH_3(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_4^+(aq) + OH^-(aq)$$

La expresión de la constante de basicidad es:

$$K_b = \frac{[NH_4^+]\,[OH^-]}{[NH_3]}$$

Aplicando los correspondientes balances y aproximaciones se puede escribir:

$$[NH_4^+] = [OH^-] \qquad \text{y} \qquad [NH_3] = c - [OH^-]$$

La expresión de la constante queda como:

$$K_b = \frac{[OH^-]^2}{c - [OH^-]}$$

El valor de $[H_3O^+]$ de una disolución que tiene un pH = 11,12 es:

$$[H_3O^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-11{,}12} = 7{,}856{\cdot}10^{12} \text{ mol L}^{-1}$$

Del producto iónico del agua se obtiene que:

$$[OH^-] = \frac{K_w}{[H_3O^+]} = \frac{1{,}0{\cdot}10^{-14}}{7{,}586{\cdot}10^{-12}} = 1{,}3{\cdot}10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

El valor de la constante de basicidad es:

$$K_b = \frac{(1{,}3{\cdot}10^{-3})^2}{0{,}10 - 1{,}3{\cdot}10^{-3}} = 1{,}7{\cdot}10^{-5}$$

La constante de acidez del $NH_4^+$ se calcula mediante la siguiente expresión:

$$K_{a\,(NH_4^+)} = \frac{K_w}{K_{b\,(NH_3)}} = \frac{1{,}0{\cdot}10^{-14}}{1{,}7{\cdot}10^{-5}} = 5{,}9{\cdot}10^{-10}$$

**3.18. Una disolución de ácido nitroso, $HNO_2$, ($K_a = 4{,}5\cdot10^{-4}$) tiene un pH = 2,5. Calcule:**
**a) La concentración de ácido nitroso inicial.**
**b) La concentración de ácido nitroso en el equilibrio.**
**c) El grado de disociación del ácido nitroso en estas condiciones, expresado en porcentaje.**

***(Canarias 2010)***

a-b) El ácido nitroso, $HNO_2$, es un ácido débil que en disolución acuosa se encuentra parcialmente ionizado de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$HNO_2(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons NO_2^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

La expresión de la constante de acidez es:

$$K_a = \frac{[NO_2^-]\,[H_3O^+]}{[HNO_2]}$$

Aplicando los correspondientes balances y aproximaciones se obtiene:

$$[H_3O^+] = [NO_2^-] \qquad \text{y} \qquad [HNO_2] = c - [H_3O^+]$$

siendo $c$ la concentración inicial.

La expresión de la constante de acidez queda como:

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{c - [H_3O^+]}$$

El valor de $[H_3O^+]$ de una disolución que tiene un pH = 2,5 es:

$$[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-2{,}5} = 3{,}2\cdot10^{-3}\ \text{mol L}^{-1}$$

Sustituyendo en la expresión de $K_a$ se obtiene que la concentración inicial de la disolución es:

$$4{,}5\cdot10^{-4} = \frac{(3{,}2\cdot10^{-3})^2}{c - 3{,}2\cdot10^{-3}} \qquad \rightarrow \qquad c = [HNO_2]_0 = 0{,}025\ \text{mol L}^{-1}$$

El valor de $[HNO_2]$ en el equilibrio es:

$$[HNO_2] = 0{,}025 - 3{,}2\cdot10^{-3} = 0{,}022\ \text{mol L}^{-1}$$

c) El grado de disociación del $HNO_2$ es:

$$\alpha = \frac{[NO_2^-]}{[HNO_2]_0} = \frac{3{,}2\cdot10^{-3}}{0{,}025} = 0{,}13 \rightarrow 13\ \%$$

**3.19. Una disolución acuosa de ácido acético 0,010 M está disociada en un 4,2 %. Calcule:**
**a) Su constante de ionización.**
**b) La concentración de una disolución de ácido clorhídrico que tenga un pH igual al de la disolución problema.**

***(Canarias 2012)***

a) El ácido acético es un ácido débil que en disolución acuosa se encuentra parcialmente ionizado según la ecuación:

$$CH_3COOH(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons CH_3COO^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

La expresión de la constante de acidez es:

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-]\,[H_3O^+]}{[CH_3COOH]}$$

Aplicando los correspondientes balances y aproximaciones se puede escribir:

$$[CH_3COO^-] = [H_3O^+] \qquad \text{y} \qquad [CH_3COOH] = c - [H_3O^+]$$

La expresión de la constante queda como:

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{c - [H_3O^+]}$$

Las concentraciones de las especies iónicas si el ácido se encuentra disociado un 4,2 % son:

$$[CH_3COO^-] = [H_3O^+] = 0{,}042 \cdot 0{,}010 = 4{,}2{\cdot}10^{-4}\ \text{mol L}^{-1}$$

El valor de la constante $K_a$ es:

$$K_a = \frac{(4{,}2{\cdot}10^{-4})^2}{0{,}010 - 4{,}2{\cdot}10^{-4}} = 1{,}8{\cdot}10^{-5}$$

b) Si ambas disoluciones tienen el mismo pH deben tener idéntico valor de $[H_3O^+]$. Como el ácido clorhídrico, HCl, es un ácido fuerte, se encuentra completamente ionizado según la ecuación:

$$HCl(aq) + H_2O(l) \rightarrow Cl^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

De acuerdo con el balance de materia:

$$[HCl] = [H_3O^+] = [H_3O^+]_{CH_3COOH} = 4{,}2{\cdot}10^{-4}\ \text{mol L}^{-1}$$

**3.20. Calcule el pH de la disolución obtenida al introducir 50,0 mL de $NH_3$ (25,0 % de riqueza y densidad 0,910 g cm$^{-3}$) en un matraz aforado y completando hasta 500 mL con agua destilada. ¿Qué le ocurriría al pH si se añadiera cloruro de amonio a la disolución de $NH_3$? (Dato. $K_b$ ($NH_3$) = 1,80·10$^{-5}$).**

*(Cádiz 2017)*

▪ La concentración inicial de la disolución es:

$$\frac{50{,}0\ \text{mL NH}_3\ 25{,}0\ \%}{500\ \text{mL disolución}} \cdot \frac{0{,}910\ \text{g NH}_3\ 25{,}0\ \%}{1\ \text{mL NH}_3\ 25{,}0\ \%} \cdot \frac{25{,}0\ \text{g NH}_3}{100\ \text{g NH}_3\ 25{,}0\ \%} \cdot \frac{1\ \text{mol NH}_3}{17{,}0\ \text{g NH}_3} \cdot \frac{10^3\ \text{mL dis}}{1\ \text{L dis}} = 1{,}34\ \text{mol L}^{-1}$$

El amoniaco, $NH_3$, es una base débil que en disolución acuosa se encuentra parcialmente ionizada según la ecuación:

$$NH_3(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_4^+(aq) + OH^-(aq)$$

La expresión de la constante de basicidad es:

$$K_b = \frac{[NH_4^+]\,[OH^-]}{[NH_3]}$$

Aplicando los correspondientes balances y aproximaciones se puede escribir:

$$[NH_4^+] = [OH^-] \qquad \text{y} \qquad [NH_3] = c - [OH^-]$$

La expresión de la constante queda como:

$$K_b = \frac{[OH^-]^2}{c - [OH^-]}$$

Como se cumple que:

$$\frac{c}{K_b} > 100 \qquad \text{se puede realizar la aproximación} \qquad c - [OH^-] \approx c$$

La expresión de la constante se reduce a:

$$K_b = \frac{[OH^-]^2}{c}$$

Sustituyendo en la expresión de $K_b$ se obtiene que el valor de $[OH^-]$ de la disolución es:

$$1{,}80{\cdot}10^{-5} = \frac{[OH^-]^2}{1{,}34} \qquad \rightarrow \qquad [OH^-] = 4{,}91{\cdot}10^{-3}\ \text{mol L}^{-1}$$

Los valores del pOH y el pH son, respectivamente:

$$pOH = -\log (4{,}91 \cdot 10^{-3}) = 2{,}31 \qquad \rightarrow \qquad pH = 14{,}0 - 2{,}31 = 11{,}7$$

▪ Si a la disolución anterior se le añade cloruro de amonio, $NH_4Cl$, una sal que se disuelve en agua de acuerdo con la siguiente ecuación:

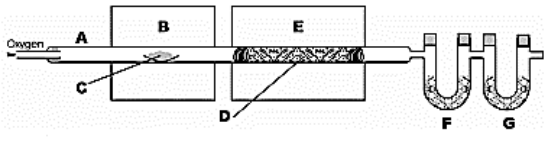
$$NH_4Cl(aq) \rightarrow NH_4^+(aq) + Cl^-(aq)$$

El principio de Le Châtelier (1884) dice:

> "cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada".

De acuerdo con el principio de Le Châtelier, el equilibrio se desplaza en el sentido en el que se consuma el $NH_4^+$ añadido, es decir, hacia la izquierda, de forma que se consuma $OH^-$ y que se forme $NH_3$, lo provoca que el pH disminuya.

**3.21. En el laboratorio se ha encontrado un frasco, cuya etiqueta, muy deteriorada y reproducida en la figura adjunta, indica que es un ácido monoprótico de punto de ebullición 141 °C y que, previsiblemente, es un compuesto que contiene carbono, hidrógeno y oxígeno.**
**Para analizar el contenido del frasco se ha utilizado el método de Justus von Liebig (1803–1873) de análisis de carbono e hidrógeno en compuestos orgánicos, desarrollado inicialmente por Joseph Louis Gay Lussac (1778–1850) a partir de una idea inicial Antoine de Lavoisier (1743–1794).**
**El método consiste en vaporizar la muestra de compuesto C contenida en una navecilla ubicada en un tubo de cuarzo (A), por el que circula una corriente de dioxígeno seco, situado en un horno caliente (B). Los gases procedentes de la combustión del compuesto C pasan a otro horno (E) en el que hay óxido de cobre(II) (D) a elevada temperatura (aproximadamente 800 °C) con lo que se produce la combustión completa de la sustancia.**




**El vapor de agua producido se recoge en un tubo (F), pesado con precisión, que contiene perclorato de magnesio o cloruro de calcio que absorben toda el agua producida en la combustión.**
**El dióxido de carbono producido en la combustión se recoge por absorción en otro tubo (G), pesado con precisión, que contiene una malla de fibra de vidrio empapada en una disolución de hidróxido de sodio.**
**Los datos obtenidos en el análisis son:**
**masa de la navecilla = 3,284 g; masa de la navecilla con muestra = 4,352 g; masa del tubo F = 32,675 g; masa del tubo F después de la absorción de agua = 33,209 g; masa del tubo G = 35,628 g; masa del tubo G después de la absorción de dióxido de carbono = 37,584 g.**
**a) Determine la fórmula empírica de la sustancia.**
**En otro experimento, se introducen 0,299 g del compuesto C en un matraz de volumen 100 mL, se cierra herméticamente el matraz y se calienta a 200 °C, temperatura a la que solo existe la fase vapor, alcanzándose entonces una presión de 1,61 atm.**
**b) Con estos datos, determine la formula molecular de la sustancia.**
**Las fórmulas empírica y molecular determinadas y el punto de ebullición, parecen indicar que el compuesto C puede ser el ácido acrílico, que es un ácido monoprótico con una constante de acidez $K_a = 4{,}5 \cdot 10^{-5}$. Para comprobar si realmente es este ácido, se disuelven 1,500 g en agua hasta un volumen de 100 mL, resultando una disolución ácida de pH = 2,5.**
**c) Justifique si la identificación del compuesto C como ácido acrílico es correcta.**

***(Asturias 2018)***

a-b) Para evitar errores de redondeo resulta más útil calcular primero la fórmula molecular del ácido HX y simplificando esta obtener la fórmula empírica. Considerando que este se comporta de forma ideal se puede calcular la masa molar del mismo:

$$M = \frac{0{,}299\ \text{g} \cdot (0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (200 + 273{,}15)\ \text{K}}{(1{,}61\ \text{atm}) \cdot (100\ \text{mL})} \cdot \frac{10^3\ \text{mL}}{1\ \text{L}} = 72{,}1\ \text{g mol}^{-1}$$

Las masas de sustancias obtenidas en el experimento con el aparato usando el método de Liebig son:

sustancia problema HX = (4,352 – 3,248) g = 1,068 g

agua formada en la combustión de HX = (33,209 – 32,675) g = 0,534 g

dióxido de carbono formado en la combustión de HX = (37,584 – 35,628) g = 1,956 g

▪ El C contenido en el ácido HX se determina en forma de $CO_2$:

$$\frac{1{,}956\ \text{g CO}_2}{1{,}068\ \text{g HX}} \cdot \frac{1\ \text{mol CO}_2}{44{,}0\ \text{g CO}_2} \cdot \frac{1\ \text{mol C}}{1\ \text{mol CO}_2} \cdot \frac{72{,}1\ \text{g HX}}{1\ \text{mol HX}} = 3\,\frac{\text{mol C}}{\text{mol HX}}$$

▪ El H contenido en el ácido HX se determina en forma de $H_2O$:

$$\frac{0{,}534\ \text{g H}_2\text{O}}{1{,}068\ \text{g X}} \cdot \frac{1\ \text{mol H}_2\text{O}}{18{,}0\ \text{g H}_2\text{O}} \cdot \frac{2\ \text{mol H}}{1\ \text{mol H}_2\text{O}} \cdot \frac{72{,}1\ \text{g HX}}{1\ \text{mol HX}} = 4\,\frac{\text{mol H}}{\text{mol HX}}$$

▪ El O contenido en el ácido HX se determina por diferencia:

$$\frac{72{,}1\ \text{g HX} - \left(3\ \text{mol C} \cdot \frac{12{,}0\ \text{g C}}{1\ \text{mol C}}\right) - \left(4\ \text{mol H} \cdot \frac{1{,}0\ \text{g H}}{1\ \text{mol H}}\right)}{1\ \text{mol HX}}\ \text{g O} \cdot \frac{1\ \text{mol O}}{16{,}0\ \text{g O}} = 2\,\frac{\text{mol O}}{\text{mol HX}}$$

La fórmula molecular es $C_3H_4O_2$ y como no puede simplificarse es también la fórmula empírica.

c) Para comprobar si se trata del ácido acrílico se determina el valor de la constante $K_a$ a partir de los datos experimentales obtenidos.

La concentración molar de la disolución ácida es:

$$\frac{1{,}500\ \text{g HX}}{100\ \text{mL disolución}} \cdot \frac{1\ \text{mol HX}}{72{,}1\ \text{g HX}} \cdot \frac{10^3\ \text{mL disolución}}{1\ \text{L disolución}} = 0{,}208\ \text{mol L}^{-1}$$

Como se trata de un ácido débil monoprótico que se encuentra parcialmente disociado según la ecuación:

$$\text{HX(aq)} + \text{H}_2\text{O(l)} \rightleftharpoons \text{X}^-\text{(aq)} + \text{H}_3\text{O}^+\text{(aq)}$$

La expresión de la constante de acidez es:

$$K_a = \frac{[\text{X}^-]\,[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HX}]}$$

Las concentraciones en el equilibrio son:

$$[\text{X}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = x \qquad \text{y} \qquad [\text{HX}] = c - x$$

El valor de $[H_3O^+]$ para una disolución con pH = 2,5 es:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-2{,}5}\ \text{mol L}^{-1}$$

El valor de la constante $K_a$ es:

$$K_a = \frac{x^2}{c - x} = \frac{(10^{-2{,}5})^2}{0{,}208 - 10^{-2{,}5}} = 4{,}9 \cdot 10^{-5}$$

Este valor es muy similar al obtenido en la bibliografía ($K_a = 4{,}5 \cdot 10^{-5}$), por lo que se puede afirmar que la sustancia desconocida es el ácido acrílico.

▪ Otra posibilidad sería obtener el pH teórico de la disolución a partir del valor de la constante $K_a$ del ácido acrílico y la concentración de la disolución preparada.

Sustituyendo en la expresión de la constante $K_a$:

$$4{,}5\cdot10^{-5} = \frac{[H_3O^+]^2}{0{,}208 - [H_3O^+]} \qquad \rightarrow \qquad [H_3O^+] = 3{,}1\cdot10^{-3}\ \text{mol L}^{-1}$$

El pH de la disolución es:

$$\text{pH} = -\log (3{,}1\cdot10^{-3}) = 2{,}5$$

Este valor coincide con el obtenido de forma experimental (pH = 2,5), por lo que se puede afirmar que la sustancia desconocida es el ácido acrílico.

**3.22. El ser humano produce y elimina $CO_2$ durante el proceso respiratorio. La enzima anhidrasa carbónica, presente en el organismo, cataliza la reacción de descomposición del ácido carbónico en agua y $CO_2$:**

$$H_2CO_3 \rightleftharpoons CO_2 + H_2O$$

**Este hecho hace posible que el principal sistema amortiguador de la sangre sea el formado por el par $CO_2/HCO_3^-$, de acuerdo con el siguiente equilibrio:**

$$CO_2 + 2\ H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + H_3O^+ \qquad K_a = 7{,}9\cdot10^{-7}$$

**Lo que permite mantener constante el pH del plasma en un valor de 7,4.**

**Sabiendo que la concentración total de dióxido de carbono e hidrogenocarbonato en el plasma sanguíneo es 0,025 M calcule:**

**a) Las concentraciones de dióxido de carbono e hidrogenocarbonato en el plasma.**

**b) El volumen de dióxido de carbono medido en condiciones normales que se desprendería de 1 L de plasma al bajar el pH 0,2 unidades.**

**d) Dibuje las estructuras de Lewis del carboxilato que se forma por tratamiento con una disolución de NaOH del ácido obtenido por hidrólisis ácida del compuesto orgánico. ¿Cómo sería el pH de la disolución? Razone la respuesta.**

**e) Para el ácido carboxílico, indique la hibridación de los átomos de carbono, el orden de enlace entre carbono y oxígenos y la geometría de dichos enlaces, dibujando el esquema correspondiente de los orbitales.**

***(Sevilla 2020)***

El equilibrio correspondiente a la formación del ion hidrogenocarbonato es:

$$CO_2(\text{dis}) + H_2O(\text{l}) \rightleftharpoons HCO_3^-(\text{aq}) + H_3O^+(\text{aq})$$

La expresión de la constante de equilibrio es:

$$K_a = \frac{[HCO_3^-]\,[H_3O^+]}{[CO_2]_{\text{dis}}} \qquad \rightarrow \qquad \frac{[HCO_3^-]}{[CO_2]_{\text{dis}}} = \frac{K_a}{[H_3O^+]}$$

Para el valor experimental propuesto para la sangre:

$$\text{pH} = 7{,}4 \qquad \rightarrow \qquad [H_3O^+] = 10^{-7{,}4} = 4{,}0\cdot10^{-8}\ \text{mol L}^{-1}$$

Sustituyendo en la expresión de la constante de equilibrio se obtiene:

$$\frac{[HCO_3^-]}{[CO_2]_{\text{dis}}} = \frac{7{,}9\cdot10^{-7}}{4{,}0\cdot10^{-8}} = 20$$

A partir de las relaciones:

$$\frac{[HCO_3^-]}{[CO_2]_{\text{dis}}} = 20 \qquad\qquad [CO_2]_{\text{dis}} + [HCO_3^-] = 0{,}025$$

Se obtienen los valores de $[HCO_3^-]$ y $[CO_2]_{\text{dis}}$:

$$[HCO_3^-] = 2{,}4\cdot10^{-2}\ \text{mol L}^{-1} \qquad [CO_2]_{\text{dis}} = 1{,}2\cdot10^{-3}\ \text{mol L}^{-1}$$

b) Para bajar el pH es necesario añadir protones al equilibrio, por lo que se consume hidrogenocarbonato y se forma dióxido de carbono que se libera en la espiración. Las concentraciones de las especies en el equilibrio son:

$$\text{pH} = 7{,}2 \quad \rightarrow \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7{,}2} = 6{,}3\cdot10^{-8}\ \text{mol L}^{-1}$$

$$[\text{HCO}_3^-] = (2{,}4\cdot10^{-2} - x)\ \text{mol L}^{-1}$$

$$[\text{CO}_2]_{\text{dis}} = (1{,}2\cdot10^{-3} + x)\ \text{mol L}^{-1}$$

Sustituyendo estos valores en la expresión de la constante de equilibrio se obtiene la cantidad de $CO_2$ formado:

$$7{,}9\cdot10^{-7} = \frac{2{,}4\cdot10^{-2} - x}{1{,}2\cdot10^{-3} + x}\cdot 6{,}3\cdot10^{-8} \quad \rightarrow \quad x = 6{,}4\cdot10^{-4}\ \text{mol L}^{-1}$$

Considerando comportamiento ideal para el gas:

$$1\ \text{L plasma}\cdot\frac{6{,}4\cdot10^{-4}\ \text{mol CO}_2}{1\ \text{L plasma}}\cdot\frac{22{,}4\ \text{L CO}_2}{1\ \text{mol CO}_2} = 0{,}014\ \text{L CO}_2$$

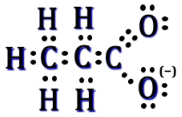
Este apartado también podría haberse resuelto como el anterior pero teniendo en cuenta el nuevo pH.

c) Si la hidrólisis de la acetazolamida produce un ácido, $C_2H_4O_2$, y una amina es que se trata de una amida. Si el ácido carboxílico tiene dos átomos de carbono y dos átomos de oxígeno quiere decir que se trata de un ácido monocarboxílico y su nombre es ácido etanoico o acético.

d) La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción de neutralización entre el ácido acético y el NaOH es:

$$\text{CH}_3\text{COOH(aq)} + \text{NaOH(aq)} \rightarrow \text{NaCH}_3\text{COO(aq)} + \text{H}_2\text{O(l)}$$

La estructura de Lewis del carboxilato del ácido acético es:



El acetato de sodio en disolución acuosa se encuentra disociado según la ecuación:

$$\text{NaCH}_3\text{COO(aq)} \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^-\text{(aq)} + \text{Na}^+\text{(aq)}$$

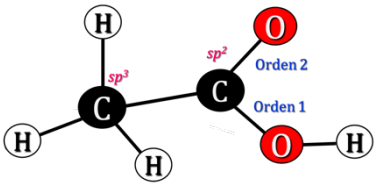
- El ion $Na^+$ es la especie conjugada de una base fuerte por lo que no se hidroliza.
- El ion $CH_3COO^-$ es la base conjugada del ácido débil $CH_3COOH$ y se hidroliza según la ecuación:

$$\text{CH}_3\text{COO}^-\text{(aq)} + \text{H}_2\text{O(l)} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH(aq)} + \text{OH}^-\text{(aq)}$$

Como en la hidrólisis se producen iones $OH^-$, la disolución tiene pH > 7.

e) Según se muestra en la imagen, la hibridación del átomo de carbono 2 es $sp^3$ ya que presenta todos sus enlaces sencillos, y la del carbono 1 que tiene el grupo carbonilo es $sp^2$ ya que tiene un enlace doble con el átomo de oxígeno. Respecto al orden de enlace, C–O, es 2 para el oxígeno del grupo carbonilo y 1 para el del grupo hidróxilo.

De acuerdo con la notación del modelo de RPECV el átomo de carbono unido a los dos átomos de oxígeno tiene una distribución de ligandos y pares de electrones solitarios alrededor del átomo central se ajusta a la fórmula $AX_3$, a la que corresponde un número estérico (m+n) = 3, por lo que su disposición y geometría es triangular plana.



**3.23. La "Feira do Cocido de Lalín" es una fiesta gastronómica que se celebra cada año, el domingo antes de carnavales. Declarada Fiesta de Interés Turístico Internacional, este año no se ha podido celebrar debido a las restricciones por la incidencia de la pandemia.**

**a) Tanto la carne de cerdo como los grelos (Brassica rapa), principales ingredientes de este plato, son fuente de vitamina $B_3$ (niacina). La niacina o ácido nicotínico, $HC_6H_4O_2N$, es importante para el desarrollo y la función de las células en el organismo. Este último también puede producir niacina a partir del tritófano, un aminoácido en las proteínas. Centrándonos en los grelos, la composición nutricional de estos indica que nuestro cuerpo obtiene 1,1 mg de niacina en cada 100 g de materia fresca, tanto directamente como a partir del triptófano. Calcule el número de moles de niacina que se obtendrían a partir de una tonelada de grelos.**

**b) La niacina es un ácido monoprótico (ácido nicotínico), HNic, ($K_a = 1{,}4 \cdot 10^{-5}$). Si con la cantidad de dicho ácido, obtenida en el apartado anterior, se prepara una disolución de medio litro, utilizando como disolvente agua destilada, calcule el grado de disociación del ácido y el pH de la disolución resultante.**

**c) Uno de los postres típicos que se sirven como acompañamiento del cocido es el queso con membrillo, en parte, por la gran variedad de queserías que se encuentran en la zona. El ácido láctico es el causante de la acidez de los derivados lácteos como es el caso del queso, que en esta variedad alcanza un pH entorno a 5. En una experiencia de laboratorio se producen 2,7 L de $CO_2$ medidos a 1,5 atm y 20 °C, y 3,02 g de $H_2O$ a partir de la combustión de una muestra de 5,04 g de ácido láctico con exceso de oxígeno. Por otro lado, cuando se valoran 0,252 g de ácido láctico disueltos en 20,0 mL de agua con una disolución de NaOH 0,100 M, se alcanza el punto de equivalencia con 28,0 mL. Deduzca la fórmula molecular del ácido láctico (ácido monoprótico).**

**d) Escriba y ajuste la reacción de combustión del ácido láctico.**

**d) Indique la hibridación y el tipo de enlace que presenta cada uno de los átomos de carbono del ácido láctico.**

***(Galicia 2021)***

a) Relacionando los grelos con la niacina (HNic):

$$1{,}0\ \text{t grelos} \cdot \frac{10^6\ \text{g grelos}}{1{,}0\ \text{t grelos}} \cdot \frac{1{,}1\ \text{mg HNic}}{100\ \text{g grelos}} \cdot \frac{1\ \text{g HNic}}{10^3\ \text{mg HNic}} \cdot \frac{1\ \text{mol HNic}}{123\ \text{g HNic}} = 0{,}089\ \text{mol HNic}$$

b) La concentración de la disolución de HNic es:

$$c = \frac{0{,}089\ \text{mol HNic}}{0{,}50\ \text{L disolución}} = 0{,}18\ \text{mol L}^{-1}$$

El ácido nicotínico, $HC_6H_4O_2N$, abreviadamente HNic, es un ácido débil que en disolución acuosa se encuentra parcialmente ionizado según la ecuación:

$$\text{HNic(aq)} + \text{H}_2\text{O(l)} \rightleftharpoons \text{Nic}^-\text{(aq)} + \text{H}_3\text{O}^+\text{(aq)}$$

La expresión de la constante de acidez es:

$$K_a = \frac{[\text{Nic}^-]\,[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HNic}]}$$

Aplicando los correspondientes balances y aproximaciones se obtiene:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{Nic}^-] \qquad [\text{HNic}] = c - [\text{H}_3\text{O}^+]$$

donde $c$ es la concentración de la disolución incial de HNic:

La expresión de la constante de acidez queda como:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{c - [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

Como se cumple que:

$$\frac{c}{K_a} > 100 \qquad \text{se puede realizar la aproximación} \qquad c - [\text{H}_3\text{O}^+] \approx c$$

La expresión de la constante se reduce a:

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{c}$$

Sustituyendo en la expresión anterior se obtiene que el valor de $[H_3O^+]$ es:

$$1{,}4{\cdot}10^{-5} = \frac{[H_3O^+]^2}{0{,}18} \quad \rightarrow \quad [H_3O^+] = [Nic^-] = 1{,}6{\cdot}10^{-3}\ mol\ L^{-1}$$

El grado de disociación del ácido es:

$$\alpha = \frac{[Nic^-]}{[HNic]_0} = \frac{1{,}6{\cdot}10^{-3}}{0{,}18} = 8{,}8{\cdot}10^{-3} \rightarrow 0{,}88\ \%$$

El pH de la disolución es:

$$pH = -\log (1{,}6{\cdot}10^{-3}) = 2{,}8$$

c) La ecuación química ajustada correspondiente a la neutralización entre el ácido láctico y NaOH es:

$$HLac(aq) + NaOH(aq) \rightarrow NaLac(aq) + H_2O(l)$$

La cantidad de NaOH consumido por el HLac permite calcular su masa molar:

$$28{,}0\ mL\ NaOH\ 0{,}100\ M \cdot \frac{0{,}100\ mol\ NaOH}{10^3\ mL\ NaOH\ 0{,}100\ M} \cdot \frac{1\ mol\ HLac}{1\ mol\ NaOH} \cdot \frac{M\ g\ HLac}{1\ mol\ HLac} = 0{,}252\ g\ HLac$$

Se obtiene, $M = 90{,}0\ g\ mol^{-1}$.

▪ El C contenido en el compuesto X se determina en forma de $CO_2$. Considerando comportamiento ideal, el número de moles es:

$$n = \frac{1{,}5\ atm \cdot 2{,}7\ L}{(0{,}08206\ atm\ L\ mol^{-1}\ K^{-1}) \cdot (20 + 273{,}15)\ K} = 0{,}17\ mol\ CO_2$$

$$\frac{0{,}17\ mol\ CO_2}{5{,}04\ g\ HLac} \cdot \frac{1\ mol\ C}{1\ mol\ CO_2} \cdot \frac{90{,}0\ g\ HLac}{1\ mol\ HLac} = 3\frac{mol\ C}{mol\ HLac}$$

▪ El H contenido en el compuesto X se determina en forma de $H_2O$:

$$\frac{3{,}02\ g\ H_2O}{5{,}04\ g\ HLac} \cdot \frac{1\ mol\ H_2O}{18{,}0\ g\ H_2O} \cdot \frac{2\ mol\ H}{1\ mol\ H_2O} \cdot \frac{90{,}0\ g\ HLac}{1\ mol\ HLac} = 6\frac{mol\ H}{mol\ HLac}$$

▪ El O contenido en el compuesto X se determina por diferencia:

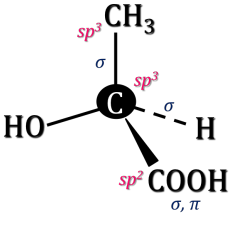
$$\frac{90{,}0\ g\ X - \left(3\ mol\ C \cdot \frac{12\ g\ C}{1\ mol\ C}\right) - \left(6\ mol\ H \cdot \frac{1\ g\ H}{1\ mol\ H}\right)}{1\ mol\ X}\ g\ O \cdot \frac{1\ mol\ O}{16{,}0\ g\ O} = 3\frac{mol\ O}{mol\ X}$$

La fórmula molecular del ácido láctico es $C_3H_6O_3$.

d) La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción de combustión del ácido láctico es:

$$C_3H_6O_3(l) + 3\ O_2(g) \rightarrow 3\ CO_2(g) + 3\ H_2O(l)$$

e) La hibridación y los tipos de enlace que presentan cada uno de los átomos de carbono de la molécula del ácido láctico son:

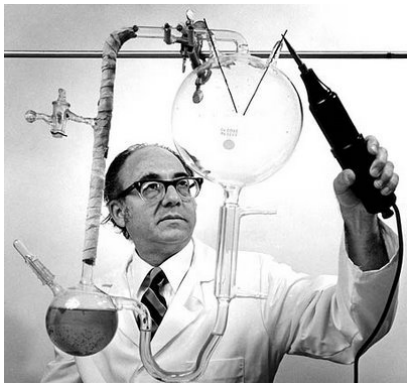



▪ El átomo de carbono del grupo $CH_3$ tiene todos los enlaces sencillos, presenta hibridación $sp^3$ y tiene 4 enlaces σ.

▪ El átomo de carbono del grupo OH tiene todos los enlaces sencillos, presenta hibridación $sp^3$ y tiene 4 enlaces σ.

▪ El átomo de carbono del grupo COOH tiene un doble enlace, presenta hibridación $sp^2$ y tiene 3 enlaces σ y 1 enlace π.

**3.24. Uno de los experimentos pioneros que intentaron explicar el origen de la vida en la tierra fue conducido por el químico Stanley L. Miller (que aparece en la fotografía) y el fisicoquímico Harold C. Urey en 1953, los cuales reprodujeron las condiciones prebióticas en la tierra (hace aproximadamente 4.000 millones de años) y observaron la aparición de aminoácidos y otras moléculas orgánicas simples. En este experimento, una atmósfera reductora que contenía gases tales como hidrógeno, amoníaco y metano, entre otros, era sometida a descargas eléctricas de 60.000 voltios, calor y luz ultravioleta en presencia de agua durante un período de una semana.**



**Se quiere reproducir el experimento introduciendo amoniaco, dióxido de carbono y metano (tres gases cuyo comportamiento puede considerarse ideal) en un recipiente herméticamente cerrado de 5,00 L que contiene 200 mL de agua en estado líquido a temperatura constante de 75 °C. Si la reacción simplificada para la preparación de glicina, $C_2H_5NO_2$, el aminoácido natural más simple, puede describirse a través del siguiente proceso en dos etapas que implican la formación intermedia de formaldehído, $CH_2O$, y ácido cianhídrico, HCN:**

$$2\ CO_2(g) + 2\ NH_3(g) + CH_4(g) \rightarrow CH_2O(g) + 2\ HCN(g) + 3\ H_2O$$

$$CH_2O(g) + HCN(g) + H_2O \rightarrow C_2H_5NO_2(aq)$$

**Calcule:**

**a) Las presiones parciales necesarias para obtener una disolución que contenga 2,00 ppm de glicina (2,00 mg de glicina por litro de disolución) en el agua introducida, sabiendo que los rendimientos de las reacciones son: 2,00 % y 96,0 %, respectivamente (considere despreciable el agua generada en la reacción global).**

**b) Esta hipótesis del origen de la vida es contraria a la que explica la aparición de los primeros aminoácidos por colisión de cometas provenientes del espacio exterior. Cometas como el "cometa verde" o C/2022 E3 ZTF, que este año visita el sistema solar, han demostrado contener glicina y otros componentes fundamentales para la vida. Si en estos cometas se ha detectado la siguiente composición de elementos químicos (C: 34,3 %; H: 6,7 %; N: 13,3 %; O: 45,7 %) para un aminoácido, ¿cuál sería su fórmula empírica y su fórmula molecular?**

**c) Se sabe que la solubilidad del aminoácido glicina (GlyOH) en agua es de 225 g/L. Imaginando que la aparición de este aminoácido en la corteza terrestre siguió la siguiente ecuación matemática:**

$$C = \frac{3{,}5\ t}{\sqrt{t^2+1}}$$

**donde $C$ hace referencia a la concentración de este aminoácido en agua en unidades de mg/L y $t$ a los millones de años transcurridos desde la aparición del primer aminoácido, ¿cuál es la concentración máxima que cabría esperar? ¿Cuál sería el potencial de hidrógeno, definido como: $pH = -\log [H^+]$, para dicha disolución?**

**Dato. $pK_a$ (GlyOH/GlyO$^-$) = 2,4.**

**d) Sabiendo que la entalpía de formación de la glicina es de –537,3 kJ mol$^{-1}$, escriba la ecuación de combustión y calcule la entalpía de combustión de este aminoácido. ¿Cuánta energía se desprende al quemar una tonelada de este aminoácido?**

**Datos. $\Delta_f H°$ (kJ mol$^{-1}$): $CO_2(g)$ = –393,5; $H_2O(l)$ = –285,8.**

***(País Vasco 2023)***

---

a) La cantidad de glicina en el recipiente al final del experimento es:

$$200\ \text{mL disol.} \cdot \frac{2{,}00\ \text{mg}\ C_2H_5NO_2}{\text{L disol.}} \cdot \frac{1\ \text{L disol.}}{10^3\ \text{mL disol.}} \cdot \frac{1\ \text{mmol}\ C_2H_5NO_2}{75{,}0\ \text{mg}\ C_2H_5NO_2} = 5{,}33 \cdot 10^{-3}\ \text{mmol}\ C_2H_5NO_2$$

Teniendo en cuenta los rendimientos de ambas reacciones:

$$5{,}33 \cdot 10^{-3}\ \text{mmol}\ C_2H_5NO_2 \cdot \frac{100\ \text{mmol}\ C_2H_5NO_2\ \text{(teórico)}}{96{,}0\ \text{mmol}\ C_2H_5NO_2\ \text{(real)}} = 5{,}56 \cdot 10^{-3}\ \text{mmol}\ C_2H_5NO_2$$

$$5{,}56{\cdot}10^{-3}\ \text{mmol}\ C_2H_5NO_2 \cdot \frac{100\ \text{mmol}\ C_2H_5NO_2\ \text{(teórico)}}{2{,}00\ \text{mmol}\ C_2H_5NO_2\ \text{(real)}} = 0{,}278\ \text{mmol}\ C_2H_5NO_2$$

La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción global de obtención de la glicina es:

$$2\ CO_2(g) + 2\ NH_3(g) + CH_4(g) \rightarrow C_2H_5NO_2(aq) + 2\ H_2O(l) + HCN(g)$$

Relacionando la glicina con todos los reactivos:

$$0{,}278\ \text{mmol}\ C_2H_5NO_2 \cdot \frac{1\ \text{mol}\ C_2H_5NO_2}{10^{-3}\ \text{mmol}\ C_2H_5NO_2} \cdot \frac{2\ \text{mol}\ CO_2}{1\ \text{mol}\ C_2H_5NO_2} = 5{,}56{\cdot}10^{-4}\ \text{mol}\ CO_2$$

$$0{,}278\ \text{mmol}\ C_2H_5NO_2 \cdot \frac{1\ \text{mol}\ C_2H_5NO_2}{10^{-3}\ \text{mmol}\ C_2H_5NO_2} \cdot \frac{2\ \text{mol}\ NH_3}{1\ \text{mol}\ C_2H_5NO_2} = 5{,}56{\cdot}10^{-4}\ \text{mol}\ NH_3$$

$$0{,}278\ \text{mmol}\ C_2H_5NO_2 \cdot \frac{1\ \text{mol}\ C_2H_5NO_2}{10^{-3}\ \text{mmol}\ C_2H_5NO_2} \cdot \frac{1\ \text{mol}\ CH_4}{1\ \text{mol}\ C_2H_5NO_2} = 2{,}28{\cdot}10^{-4}\ \text{mol}\ CH_4$$

Considerando comportamiento ideal, las presiones que ejercen los reactivos en el interior del recipiente son:

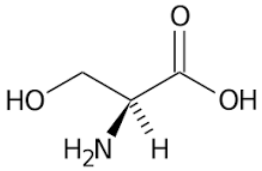
$$p_{CO_2} = p_{NH_3} = \frac{(5{,}56{\cdot}10^{-4}\ \text{mol}) \cdot (0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (75 + 273{,}15)\ \text{K}}{5{,}00\ \text{L}} = 3{,}18{\cdot}10^{-3}\ \text{atm}$$

$$p_{CH_4} = \frac{(2{,}28{\cdot}10^{-4}\ \text{mol}) \cdot (0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (75 + 273{,}15)\ \text{K}}{5{,}00\ \text{L}} = 1{,}59{\cdot}10^{-3}\ \text{atm}$$

b) Tomando una base de cálculo de 100 g de aminoácido y relacionando el número de moles del elemento que esté presente en menor cantidad con el del resto de los elementos se obtiene la fórmula empírica o sencilla de un compuesto:

$$\left.\begin{aligned} 34{,}3\ \text{g C} \cdot \frac{1\ \text{mol C}}{12{,}0\ \text{g C}} &= 2{,}86\ \text{mol C} \\ 6{,}7\ \text{g H} \cdot \frac{1\ \text{mol H}}{1{,}0\ \text{g H}} &= 6{,}7\ \text{mol H} \\ 13{,}3\ \text{g N} \cdot \frac{1\ \text{mol N}}{14{,}0\ \text{g N}} &= 0{,}950\ \text{mol N} \\ 45{,}7\ \text{g O} \cdot \frac{1\ \text{mol O}}{16{,}0\ \text{g O}} &= 2{,}86\ \text{mol O} \end{aligned}\right\} \rightarrow \left\{\begin{aligned} \frac{2{,}86\ \text{mol C}}{0{,}950\ \text{mol N}} &= 3\frac{\text{mol C}}{\text{mol N}} \\ \frac{6{,}7\ \text{mol H}}{0{,}950\ \text{mol N}} &= 7\frac{\text{mol H}}{\text{mol N}} \\ \frac{2{,}86\ \text{mol O}}{0{,}950\ \text{mol N}} &= 3\frac{\text{mol O}}{\text{mol N}} \end{aligned}\right\} \rightarrow \text{F. empírica: } (C_3H_7NO_3)_n$$

Suponiendo $n = 1$, se obtiene que la fórmula molecular es la misma. Corresponde al aminoácido serina cuya fórmula estructural es:




c) de acuerdo con la ecuación propuesta, la concentración máxima de glicina al cabo tiempo indicado es:

$$C = \frac{3{,}5 \cdot 4.000}{\sqrt{4.000^2 + 1}} = 3{,}5\ \text{mg L}^{-1}$$

La glicina, GlOH, es un ácido débil que en disolución acuosa se encuentra parcialmente ionizado según la ecuación:

$$GlOH(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons GlO^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

La expresión de la constante de acidez es:

$$K_a = \frac{[GlO^-]\,[H_3O^+]}{[GlOH]}$$

Aplicando los correspondientes balances y aproximaciones se puede escribir:

$$[GlO^-] = [H_3O^+] \qquad \text{y} \qquad [GlOH] = c - [H_3O^+]$$

siendo $c$ la concentración inicial de GlOH.

La expresión de la constante de acidez queda como:

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{c - [H_3O^+]}$$

La concentración molar de la disolución es:

$$c = \frac{3{,}5\ \text{mg GlOH}}{\text{L disolución}} \cdot \frac{1\ \text{g GlOH}}{10^3\ \text{mg GlOH}} \cdot \frac{1\ \text{mol GlOH}}{75{,}0\ \text{g GlOH}} = 4{,}7{\cdot}10^{-5}\ \text{mol L}^{-1}$$

El valor de $K_a$ para un ácido que tiene $pK_a = 2{,}4$ es:

$$K_a = 10^{-pK_a} = 4{,}0{\cdot}10^{-3}$$

Se obtiene que la concentración de $H_3O^+$ de la disolución es:

$$4{,}0{\cdot}10^{-3} = \frac{[H_3O^+]^2}{4{,}7{\cdot}10^{-5} - [H_3O^+]} \qquad \rightarrow \qquad [H_3O^+] = 4{,}5{\cdot}10^{-5}\ \text{mol L}^{-1}$$

El pH de la disolución es:

$$pH = -\log (4{,}5{\cdot}10^{-5}) = 4{,}4$$

d) La ecuación química ajustada correspondiente a la combustión de la glicina es:

$$4\ C_2H_5NO_2(s) + 6\ O_2(g) \rightarrow 8\ CO_2(g) + 10\ H_2O(l) + 2\ N_2(g)$$

La variación de entalpía asociada al proceso puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta H^\circ = \Sigma\, \nu_p\, \Delta_f H^\circ(\text{productos}) - \Sigma\, \nu_r\, \Delta_f H^\circ(\text{reactivos}) =$$

$$= 10\, \Delta_f H^\circ(H_2O) + 8\, \Delta_f H^\circ(CO_2) - 4\, \Delta_f H^\circ(C_2H_5NO_2) =$$

$$= \left(10\ \text{mol}\ H_2O \cdot \frac{-285{,}8\ \text{kJ}}{\text{mol}\ H_2O}\right) + \left(8\ \text{mol}\ CO_2 \cdot \frac{-393{,}5\ \text{kJ}}{\text{mol}\ CO_2}\right) - \left(4\ \text{mol}\ C_2H_5NO_2 \cdot \frac{-537{,}3\ \text{kJ}}{\text{mol}\ C_2H_5NO_2}\right)$$

Se obtiene, $\Delta H^\circ = -3.857\ \text{kJ mol}^{-1}$.

Como la entalpía de combustión se define por mol de sustancia que se quema:

$$\Delta_c H^\circ = \frac{-3.857\ \text{kJ}}{4\ \text{mol}\ C_2H_5NO_2} = -964{,}2\ \text{kJ mol}^{-1}$$

No se tienen en cuenta los valores de $\Delta_f H^\circ$ del $O_2(g)$ y $N_2(g)$ ya que, por convenio, son nulos.

**3.25. El vinagre se elabora a partir del vino gracias a un proceso de fermentación. Este proceso lo llevan a cabo acetobacterias, que combinan el alcohol del vino y el oxígeno ambiental para producir ácido etanoico (ácido acético) y agua. La norma de calidad del vinagre establece un mínimo de acidez, expresado como ácido acético, de 6 g/100 mL en el vinagre de vino. En el control de calidad durante el proceso de producción, se mide el pH de un vinagre y se obtiene un valor de 3,0. Asumiendo que el único ácido presente en el vinagre es el ácido acético, cuya $K_a = 1{,}78{\cdot}10^{-5}$, ¿estará este vinagre dentro de la norma, listo para comercializarse?**

***(Jaén 2023)***

El ácido acético es un ácido débil que en disolución acuosa se encuentra parcialmente ionizado de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$CH_3COOH(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons CH_3COO^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

La expresión de la constante de acidez es:

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-]\,[H_3O^+]}{[CH_3COOH]}$$

Aplicando los correspondientes balances y aproximaciones se obtiene:

$$[CH_3COO^-] = [H_3O^+] \qquad \text{y} \qquad [CH_3COOH] = c - [H_3O^+]$$

La expresión de la constante de acidez queda como:

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{c - [H_3O^+]}$$

El valor de $[H_3O^+]$ para una disolución cuyo pH = 3,0 es:

$$[H_3O^+] = 10^{-\mathrm{pH}} = 1{,}0{\cdot}10^{-3}\ \mathrm{mol\ L^{-1}}$$

Sustituyendo en la expresión de $K_a$ se obtiene que el valor de la concentración de la disolución es:

$$1{,}78{\cdot}10^{-5} = \frac{(1{,}0{\cdot}10^{-3})^2}{c - 1{,}0{\cdot}10^{-3}} \qquad \rightarrow \qquad c = 0{,}057\ \mathrm{mol\ L^{-1}}$$

Cambiando las unidades de la concentración de la disolución de $CH_3COOH$ a g/100 mL:

$$\frac{0{,}057\ \mathrm{mol\ CH_3COOH}}{\mathrm{L\ vinagre}} \cdot \frac{60{,}0\ \mathrm{g\ CH_3COOH}}{1\ \mathrm{mol\ CH_3COOH}} \cdot \frac{1\ \mathrm{L\ vinagre}}{10^3\ \mathrm{mL\ vinagre}} \cdot 100\ \mathrm{mL\ vinagre} = 0{,}34\ \mathrm{g\ CH_3COOH}$$

El valor de acidez obtenido para el vinagre analizado (0,34 g/100 mL) es inferior al que exige la norma de calidad (6 g/100 mL), por tanto, está fuera de la norma.

## 4. ÁCIDOS POLIPRÓTICOS

**4.1. Calcule el pH y las concentraciones de los aniones sulfuro e hidrogenosulfuro en una disolución $5{,}0\cdot10^{-2}$ M de sulfuro de dihidrógeno en agua.**
**(Datos. $K_1 = 1{,}0\cdot10^{-7}$ y $K_2 = 1{,}3\cdot10^{-13}$).**

*(Asturias 1993)*

El $H_2S$ es un ácido débil diprótico que en disolución acuosa se encuentra parcialmente ionizado de acuerdo con las siguientes ecuaciones:

$$H_2S(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons HS^-(aq) + H_3O^+(aq) \qquad HS^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons S^{2-}(aq) + H_3O^+(aq)$$

Las expresiones de las constantes de equilibrio $K_1$ y $K_2$ son, respectivamente:

$$K_1 = \frac{[HS^-]\,[H_3O^+]}{[H_2S]} \qquad K_2 = \frac{[S^{2-}]\,[H_3O^+]}{[HS^-]}$$

Para poder calcular las concentraciones de todas las especies en el equilibrio, así como el pH de la disolución, es preciso hacer las siguientes consideraciones previas:

- $K_1 >> K_2$
- Prácticamente todos los $H_3O^+$ se liberan en la primera reacción, por tanto, $[H_3O^+] \approx [HS^-] = x$.
- Como el $H_2S$ es un ácido débil, $[H_2S]_0 >> [H_3O^+]$.

Aplicando estas consideraciones a las expresiones de ambas constantes se tiene que:

$$K_1 = \frac{x^2}{c - x} \approx \frac{x^2}{c}$$

Expresión proporciona el valor de $x$, y con él, las concentraciones de todas especies del equilibrio:

$$x = [H_3O^+] = [HS^-] \qquad c - x = [H_2S] \qquad K_2 = [S^{2-}]$$

Sustituyendo en la expresión de $K_1$ se obtiene el valor de $x$:

$$1{,}0\cdot10^{-7} = \frac{x^2}{5{,}0\cdot10^{-2}}$$

Las concentraciones de las especies iónicas en el equilibrio son:

$$x = [H_3O^+] = [HS^-] = 7{,}1\cdot10^{-5}\ \text{mol L}^{-1} \qquad [S^{2-}] = 1{,}3\cdot10^{-13}\ \text{mol L}^{-1}$$

El pH de la disolución es:

$$pH = -\log(7{,}1\cdot10^{-5}) = 4{,}15$$

**4.2. Una botella contiene una disolución acuosa de ácido sulfúrico, diluido al 49,0 % en masa, que tiene una densidad de 1,15 g cm$^{-3}$. ¿Cuál es la molaridad del ácido? ¿Cuál es el pH de la disolución?**
**(Dato. Segunda constante de acidez, $K_{a_2}$, del ácido sulfúrico = $1{,}20\cdot10^{-2}$).**

*(Galicia 1999)*

Tomando una base de cálculo de 100 g de disolución de $H_2SO_4$ la concentración molar de la misma es:

$$c = \frac{49{,}0\ \text{g}\ H_2SO_4}{100\ \text{g}\ H_2SO_4\ 49{,}0\ \%} \cdot \frac{1\ \text{mol}\ H_2SO_4}{98{,}1\ \text{g}\ H_2SO_4} \cdot \frac{1{,}15\ \text{g}\ H_2SO_4\ 49\ \%}{1\ \text{cm}^3\ H_2SO_4\ 49\ \%} \cdot \frac{10^3\ \text{cm}^3\ H_2SO_4\ 49\ \%}{1\ \text{L}\ H_2SO_4\ 49\ \%} = 5{,}75\ \text{mol L}^{-1}$$

El $H_2SO_4$ es un ácido fuerte que en disolución acuosa se encuentra totalmente ionizado de acuerdo con la ecuación:

$$H_2SO_4(aq) + H_2O(l) \rightarrow HSO_4^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

El $HSO_4^-$ es un ácido débil que en disolución acuosa se encuentra parcialmente ionizado de acuerdo con la ecuación:

$$HSO_4^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons SO_4^{2-}(aq) + H_3O^+(aq)$$

La tabla de concentraciones correspondiente a esta segunda ionización es:

| | $HSO_4^-$ | $SO_4^{2-}$ | $H_3O^+$ |
|---|---|---|---|
| $c_{inicial}$ | 5,75 | — | 5,75 |
| $c_{transformado}$ | $x$ | — | — |
| $c_{formado}$ | — | $x$ | $x$ |
| $c_{equilibrio}$ | $5{,}75 - x$ | $x$ | $5{,}75 + x$ |

La expresión de la constante de acidez del $HSO_4^-$ es:

$$K_{a_2} = \frac{[SO_4^{2-}]\,[H_3O^+]}{[HSO_4^-]}$$

Sustituyendo los valores de la tabla se obtiene:

$$1{,}20\cdot10^{-2} = \frac{x\cdot(5{,}75+x)}{(5{,}75-x)} \quad \rightarrow \quad x = 0{,}0119 \text{ mol L}^{-1}$$

El valor de $[H_3O^+]$ de la disolución es:

$$[H_3O^+] = (5{,}75 + 0{,}0119) = 5{,}76 \text{ mol L}^{-1}$$

El pH de la disolución es:

$$\text{pH} = -\log(5{,}76) = -0{,}760$$

**4.3. Sea un aminoácido, $NH_2$–CHR–$CO_2H$, cuyos valores de p$K_a$, para las funciones ácida y básica son p$K_1 = 5$ y p$K_2 = 8$, respectivamente. Teniendo en cuenta que la expresión matemática, que relaciona el pH de una disolución acuosa de un aminoácido en agua con los valores de p$K_a$ de las funciones ácida y básica, es pH = ½ (p$K_1$ + p$K_2$).**
**a) En una disolución acuosa de este aminoácido, de concentración $10^{-1}$ M, ¿cuáles son los diversos iones presentes? Escriba los equilibrios (1) e (2), cuyas constantes de equilibrio son $K_1$ y $K_2$. Calcule la concentración de dichos iones.**
**b) Si a la disolución precedente se le añade una disolución de ácido clorhídrico, HCl de concentración $c$, ¿qué ocurrirá con los equilibrios (1) y (2)? ¿Cuál será el ion del aminoácido que se encontrará en menor concentración?**

*(Galicia 2008)*

a) Las características de los aminoácidos están determinadas por la presencia en su estructura de un grupo amino y de un grupo carboxilo libres, lo que les confiere carácter anfótero.

Este carácter anfótero hace que al disolverse la molécula de aminoácido se establezca un proceso tautomérico cuya constante es del orden de $10^5$ – $10^6$, lo que indica que en disolución esté favorecido un ion dipolar frente a la especie neutra.

$$NH_2\text{–CHR–COOH} \rightleftharpoons {}^+H_3N\text{–CHR–}COO^-$$

Debido a los grupos funcionales presentes en la molécula se establecen dos equilibrios ácido-base consecutivos que se muestran en la figura 1:

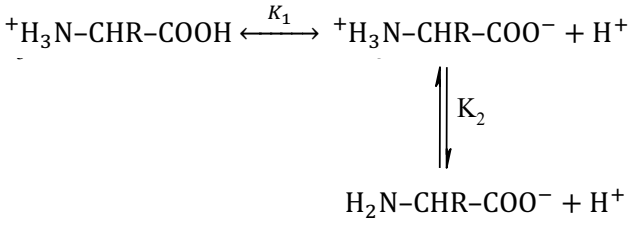



*Figura 1*

Un esquema más completo se muestra en la figura 2:

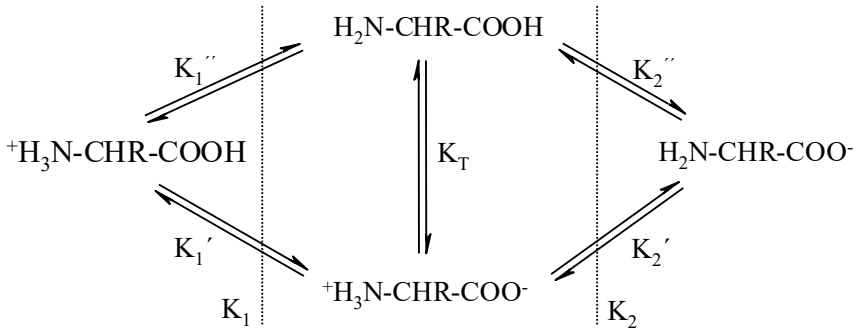



*Figura 2*

Por consiguiente, los iones presentes en el medio serían:

$H^+$, $^+H_3N–CHR–COO^-$, $^+H_3N–CHR–COOH$, $OH^-$

Además de los dos equilibrios anteriores correspondientes al aminoácido, es necesario tener en cuenta el equilibrio de disociación del agua:

$$2\ H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^- \qquad K_w = 10^{-14}$$

Para calcular $[H_3O^+]$ y $[OH^-]$, bastará con tener en cuenta la expresión para el pH dada en el enunciado, los valores de $pK_1$ y $pK_2$, y además será necesario tener en cuenta la constante del equilibrio de disociación del agua:

$$pH = ½\ (pK_1 + pK_2) = ½\ (5 + 8) = 6{,}5$$

de donde se obtiene que los valores de $[H_3O^+]$ y $[OH^-]$ de la disolución son:

$$[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-6{,}5} = 3{,}2{\cdot}10^{-7}\ \text{mol L}^{-1}$$

$$[OH^-] = \frac{K_w}{[H_3O^+]} = \frac{1{,}0{\cdot}10^{-14}}{3{,}16{\cdot}10^{-7}} = 3{,}2{\cdot}10^{-8}\ \text{mol L}^{-1}$$

Para calcular la concentración de cada uno de los dos iones presentes es necesario utilizar cada una de las expresiones correspondientes a los equilibrios anteriores (figura 1):

$$K_1 = \frac{[^+H_3N–CHR–COO^-]\,[H^+]}{[^+H_3N–CHR–COOH]} \quad \rightarrow \quad \frac{K_1}{[H^+]} = \frac{[^+H_3N–CHR–COO^-]}{[^+H_3N–CHR–COOH]} \quad \text{(I)}$$

$$K_2 = \frac{[NH_2–CHR–COO^-]\,[H^+]}{[^+H_3N–CHR–COO^-]} \quad \rightarrow \quad \frac{K_2}{[H^+]} = \frac{[NH_2–CHR–COO^-]}{[^+H_3N–CHR–COO^-]} \quad \text{(II)}$$

De esta forma se llega a una relación entre las especies iónicas de los aminoácidos, para obtener la concentración de cada una de ellas será necesario realizar un balance de materia de los aminoácidos, teniendo en cuenta los equilibrios anteriores:

$$[NH_2–CHR–COOH]_t = [NH_2–CHR–COO^-] + [^+H_3N–CHR–COO^-] + [^+H_3N–CHR–COOH] \quad \text{(III)}$$

La concentración de las especies $NH_2–CHR–COO^-$ y $^+H_3N–CHR–COOH$ se despeja de las expresiones de $K_2$ e $K_1$ respectivamente y se sustituyen en la ecuación (III), obteniendo de esta forma:

$$[NH_2–CHR–COOH]_t = \frac{K_2}{[H^+]}[^+H_3N–CHR–COO^-] + [^+H_3N–CHR–COO^-] + \frac{[H^+]}{K_1}[^+H_3N–CHR–COO^-]$$

se obtiene:

$$[NH_2–CHR–COOH]_t = [^+H_3N–CHR–COO^-]\left(1 + \frac{K_2}{[H^+]} + \frac{[H^+]}{K_1}\right)$$

de donde:

$$[^+H_3N–CHR–COO^-] = [NH_2–CHR–COOH]_t\left(\frac{K_1\,[H^+]}{K_1\,K_2 + K_1\,[H^+] + [H^+]^2}\right)$$

sustituyendo en la ecuación anterior:

$$[{}^{+}H_3N{-}CHR{-}COO^{-}] = 10^{-1} \cdot \frac{(10^{-5} \cdot 10^{-6,5})}{(10^{-5} \cdot 10^{-8}) + (10^{-5} \cdot 10^{-6,5}) + (10^{-6,5})^2} = 0{,}094 \text{ mol L}^{-1}$$

De la ecuación (I) se obtiene:

$$[{}^{+}H_3N{-}CHR{-}COOH] = \frac{[H^+]}{K_1}[{}^{+}H_3N{-}CHR{-}COO^{-}] = \frac{10^{-6,5}}{10^{-5}} \cdot 0{,}094 = 2{,}97{\cdot}10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

De la ecuación (II) se obtiene:

$$[NH_2{-}CHR{-}COO^{-}] = \frac{K_2}{[H^+]}[{}^{+}H_3N{-}CHR{-}COO^{-}] = \frac{10^{-8}}{10^{-6,5}} \cdot 0{,}094 = 2{,}97{\cdot}10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

b) Tal como se indica en el apartado a), en la figura 1, la adición de HCl hace que el equilibrio se desplace hacia la formación de la especie iónica: ${}^{+}H_3N{-}CHR{-}COOH$ y, por tanto, el ion del aminoácido que se encontrará en menor concentración será la especie $NH_2{-}CHR{-}COO^{-}$.

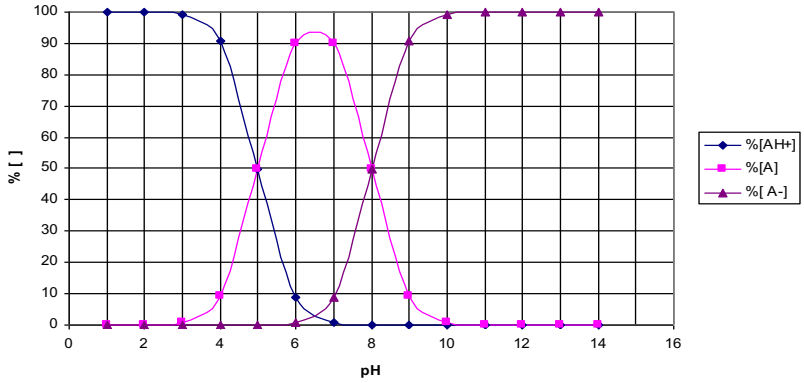



*Figura 3*

En la figura 3 se muestra la variación del pH frente a la cantidad de cada una de las especies del equilibrio.

**4.4. El ácido sulfúrico, $H_2SO_4$, aparece comúnmente descrito en la bibliografía como un ácido fuerte. ¿Sabría calcular la concentración de los iones presentes en una disolución 0,500 M del ácido y su pH?**
**Sin embargo, es probable que haya oído alguna vez que el ácido sulfúrico, realmente, solo se comporta como ácido fuerte en su primera ionización. En la segunda es un ácido débil y su $K_{a2}$ =1,10·10$^{-2}$. ¿Podría rehacer los cálculos del anterior apartado?**

***(Cádiz 2018)***

▪ Considerando el ácido sulfúrico, $H_2SO_4$, como un ácido diprótico fuerte que en disolución acuosa se disocia totalmente de acuerdo con la ecuación:

$$H_2SO_4(aq) + 2\ H_2O(l) \rightarrow SO_4^{2-}(aq) + 2\ H_3O^{+}(aq)$$

De acuerdo con el balance de materia:

$$[H_3O^{+}] = 2\ [H_2SO_4] = 1{,}00 \text{ mol L}^{-1}$$

El pH de la disolución es:

$$pH = -\log (1{,}00) = 0{,}00$$

▪ Considerando el $H_2SO_4$ como ácido fuerte en la primera disociación y como ácido débil en la segunda de acuerdo con las siguientes ecuaciones:

$$H_2SO_4(aq) + H_2O(l) \rightarrow HSO_4^{-}(aq) + H_3O^{+}(aq)$$

$$HSO_4^{-}(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons SO_4^{2-}(aq) + H_3O^{+}(aq)$$

La tabla de concentraciones correspondiente a esta segunda ionización es:

| | $HSO_4^-$ | $SO_4^{2-}$ | $H_3O^+$ |
|---|---|---|---|
| $c_{inicial}$ | 0,500 | — | 0,500 |
| $c_{transformado}$ | $x$ | — | — |
| $c_{formado}$ | — | $x$ | $x$ |
| $c_{equilibrio}$ | $0,500 - x$ | $x$ | $0,500 + x$ |

La expresión de la constante de acidez del $HSO_4^-$ es:

$$K_{a_2} = \frac{[SO_4^{2-}]\,[H_3O^+]}{[HSO_4^-]}$$

Sustituyendo los valores de la tabla se obtiene:

$$1{,}10 \cdot 10^{-2} = \frac{x \cdot (0{,}500 + x)}{(0{,}500 - x)} \quad \rightarrow \quad x = 0{,}0105 \text{ mol L}^{-1}$$

El valor de $[H_3O^+]$ de la disolución es:

$$[H_3O^+] = (0{,}50 + 0{,}0105) = 0{,}511 \text{ mol L}^{-1}$$

El pH de la disolución es:

$$\text{pH} = -\log (0{,}511) = -0{,}292$$

(Problema similar a los propuestos en Galicia 1999 y en Canarias 2003 y 2020).

**4.5. Las minas de Riotinto, ubicada en la provincia de Huelva, contienen un paisaje único debido al mineral de hierro que de ellas se puede extraer. Esta cuenca minera se conoce desde hace más de 3.000 años, y ha sido explotada, sucesivamente, por tartesios, fenicios y romanos, debido a su riqueza mineral, tal como recogía ya Plinio en el siglo I d.C.: "*Hispania es abundante, entre otros productos en hierro, plomo, cobre, plata y oro*".**

**El contenido de cobre en estado metálico (Cu) y de hierro formando el mineral de pirita, $FeS_2$, ha provocado que esta localidad haya sido una de las más prósperas económicamente durante muchos años. En concreto, la explotación denominada "Alfredo filón sur", una masa mineral creada en el período herciano y explotada a base de galerías, ha sufrido extracción de mineral en cifras de 700.000 t/año. Este "mineral bruto" se trituraba, se molía y, tras un proceso denominado ciclonado, se concentraba en la propia cuenca minera, consiguiendo concentraciones del 20 % en cobre y del 27 % en azufre (este último procedente del $FeS_2$). La empresa adjudicataria de los derechos de explotación comercializaba este "mineral concentrado" en cantidades de 170.000 t/año.**

**a) Tomando las cantidades anuales de extracción y comercialización del párrafo anterior, así como los contenidos, en porcentaje, del "mineral concentrado", estime la concentración de pirita y cobre que contiene el "mineral bruto", sabiendo que en el proceso global se pierde un 5 % de cobre total y un 6 % de pirita.**

**b) La denominada "fiebre del cobre", originada por los máximos históricos del precio de este metal (10.000 $/t), ha hecho resurgir otra de las explotaciones de Riotinto: "La Atalaya". En 2020, esta explotación produjo 55.890 t de concentrado de cobre (con una riqueza del 23,0 %). Sabiendo que La Atalaya cuenta con 197 millones de toneladas de reserva de mineral, y que se estima una vida útil de la explotación de 20 años, ¿cuánta cantidad de cobre se puede extraer de la reserva de la Atalaya, suponiendo que solamente se pueda extraer la cuarta parte de esta al mismo ritmo de extracción? ¿Qué beneficio bruto se obtendría, si se pudiera extraer todo el cobre de la reserva actual?**

**c) Actualmente se plantea crear una nueva planta de extracción que permita procesar este concentrado hasta la obtención de cobre puro (99,99 %), creando nuevos puestos de trabajo, al eliminar la dependencia de otros países. ¿Cuándo se prevé un máximo de producción, si se ha estimado que ésta variará durante los próximos 50 años según la función matemática dada por:**

$$y = 56 - (x^2 - 50\,x)$$

**donde $y$ representa la cantidad extraída (producción), en miles de toneladas (kt) y $x$ es el número de años transcurridos desde 2022?**

**El río Tinto, río que fluye a través de la cuenca minera, es el más ácido del mundo, y contiene 4 g de hierro por litro (procedente del mineral de pirita). La presencia de ácido sulfúrico disuelto hace que presente un pH aproximado de 2. Sabiendo que los microorganismos "extremófilos" son los encargados de la oxidación de la pirita según las siguientes reacciones bioquímicas:**

$$FeS_2 + O_2 \rightarrow Fe_2O_3 + SO_2 \qquad\qquad SO_2 + O_2 \rightarrow H_2SO_4$$

**d) Ajuste las reacciones, teniendo en cuenta que suceden en disolución acuosa, e indique qué especies químicas se oxidan y qué especies químicas se reducen. Indique también el número de electrones intercambiados.**

**e) Si la concentración de protones únicamente depende de la concentración de ácido sulfúrico en disolución y, sabiendo que el potencial de hidrógeno se define como $pH = -\log [H^+]$, ¿cuánta cantidad de mineral serían capaces de oxidar estos microorganismos? ($pK_a\ (HSO_4^-/SO_4^{2-}) = 1{,}99$).**

***(País Vasco 2022)***

a) Relacionando "mineral bruto" (MB), "mineral concentrado" (MC) y cobre se puede calcular el contenido de este en el "mineral bruto":

$$700.000\ \text{t MB} \cdot \frac{x\ \text{t Cu}}{100\ \text{t MB}} \cdot \frac{(100-5)\ \text{t Cu (neto)}}{100\ \text{t Cu (total)}} \cdot \frac{100\ \text{t MC}}{20\ \text{t Cu}} = 170.000\ \text{t MC}$$

Se obtiene, $x = 5{,}1$ % Cu en el MB.

El contenido de S en la pirita, $FeS_2$, es:

$$\frac{2\ \text{mol S}}{1\ \text{mol } FeS_2} \cdot \frac{32{,}1\ \text{g S}}{1\ \text{mol S}} \cdot \frac{1\ \text{mol } FeS_2}{120{,}0\ \text{g } FeS_2} \cdot 100 = 53{,}5\ \%\ \text{S}$$

Relacionando "mineral bruto" (MB), "mineral concentrado" (MC), azufre y pirita se puede calcular el contenido de esta en el "mineral bruto":

$$700.000\ \text{t MB} \cdot \frac{y\ \text{t pirita}}{100\ \text{t MB}} \cdot \frac{(100-6)\ \text{t pirita (neto)}}{100\ \text{t pirita (total)}} \cdot \frac{53{,}5\ \text{t S}}{100\ \text{t pirita}} \cdot \frac{100\ \text{t MC}}{27\ \text{t S}} = 170.000\ \text{t MC}$$

Se obtiene, $y = 13\ \%$ pirita en el MB.

b) Relacionando el mineral extraido con el Cu obtenido en 20 años:

$$\frac{55.890\ \text{t MC}}{\text{año}} \cdot \frac{23{,}0\ \text{t Cu}}{100\ \text{t MC}} \cdot 20\ \text{años} = 2{,}57{\cdot}10^5\ \text{t Cu}$$

Considerando que se extrajera todo el Cu posible:

$$4 \cdot 2{,}57{\cdot}10^5\ \text{t Cu} \cdot \frac{10.000\ \$}{\text{t Cu}} = 1{,}03{\cdot}10^{10}\ \$$$

c) El máximo de una función se produce cuando $dy/dx = 0$, aplicado a la ecuación propuesta se puede calcular el número de años que tardará en alcanzarse el máximo rendimiento en la explotación:

$$\frac{d}{dx}(56 - x^2 + 50x) = 0 \quad \rightarrow \quad x = 25\ \text{años}$$

d) Las semirreacciones ajustadas que tienen lugar en la primera reacción son:

oxidación: $4\ (Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^-)$

oxidación: $4\ (S_2^{2-} \rightarrow 2\ S^{4+} + 10\ e^-)$

reducción: $11\ (O_2 + 4\ e^- \rightarrow 2\ O^{2-})$

---

global: $4\ FeS_2 + 11\ O_2 \rightarrow 2\ Fe_2O_3 + 8\ SO_2$

$Fe^{2+}$ y $S_2^{2-}$ son los reductores, las especies que se oxidan, mientras que $O_2$ es el oxidante, la especie que se reduce. En el proceso se intercambian 44 electrones.

Las semirreacciones ajustadas que tienen lugar en la segunda reacción son:

oxidación: $2\ (S^{4+} \rightarrow S^{6+} + 2\ e^-)$

reducción: $O_2 + 4\ e^- \rightarrow 2\ O^{2-}$

---

global: $2\ SO_2 + O_2 + 2\ H_2O \rightarrow 2\ H_2SO_4$

$S^{4+}$ es el reductor, la especie que se oxida, mientras que $O_2$ es el oxidante, la especie que se reduce. En el proceso se intercambian 4 electrones.

Sumando ambas reacciones se obtiene para el proceso global:

$$4\ FeS_2 + 15\ O_2 + 8\ H_2O \rightarrow 2\ Fe_2O_3 + 8\ H_2SO_4$$

e) El $H_2SO_4$ es un ácido fuerte que en disolución acuosa se encuentra totalmente ionizado de acuerdo con la ecuación:

$$H_2SO_4(aq) + H_2O(l) \rightarrow HSO_4^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

El $HSO_4^-$ es un ácido débil que en disolución acuosa se encuentra parcialmente ionizado de acuerdo con la ecuación:

$$HSO_4^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons SO_4^{2-}(aq) + H_3O^+(aq)$$

Suponiendo que la concentración inicial del ácido sulfúrico es $c$ mol $L^{-1}$ y que la disolución resultante tiene pH = 2,00; los valores de $[H_3O^+]$ y $K_{a_2}$ son:

$$[H_3O^+] = 10^{-pH} = 0{,}0100\ \text{mol L}^{-1}$$

$$K_{a_2} = 10^{-pK_{a_2}} = 1{,}02{\cdot}10^{-2}$$

La tabla de concentraciones correspondiente a esta segunda ionización es:

| | $HSO_4^-$ | $SO_4^{2-}$ | $H_3O^+$ |
|---|---|---|---|
| $c_{inicial}$ | $c$ | — | $c$ |
| $c_{transformado}$ | $x$ | — | — |
| $c_{formado}$ | — | $x$ | $x$ |
| $c_{equilibrio}$ | $c - x$ | $x$ | $c + x$ |

Teniendo en cuenta que:

$$0{,}0100 = c + x \quad \rightarrow \quad x = 0{,}0100 - c$$

La expresión de la constante de acidez del $HSO_4^-$ es:

$$K_{a_2} = \frac{[SO_4^{2-}]\,[H_3O^+]}{[HSO_4^-]}$$

Sustituyendo los valores de la tabla se obtiene:

$$1{,}02{\cdot}10^{-2} = \frac{(0{,}0100 - c)\cdot 0{,}0100}{c - (0{,}0100 - c)} \quad \rightarrow \quad c = 6{,}64{\cdot}10^{-3}\ \text{mol L}^{-1}$$

A partir de esta concentración de ácido, que es la que permite vivir a los "extremófilos", se puede calcular la cantidad de mineral oxidado por estos. Tomando una base de cálculo de 1 L de la disolución ácida:

$$1{,}00\ \text{L}\ H_2SO_4\ 6{,}64{\cdot}10^{-3}\ \text{M} \cdot \frac{6{,}64{\cdot}10^{-3}\ \text{mol}\ H_2SO_4}{1\ \text{L}\ H_2SO_4\ 6{,}64{\cdot}10^{-3}\ \text{M}} \cdot \frac{4\ \text{mol}\ FeS_2}{8\ \text{mol}\ H_2SO_4} \cdot \frac{120{,}0\ \text{g}\ FeS_2}{1\ \text{mol}\ FeS_2} = 0{,}399\ \text{g}\ FeS_2$$

## 5. HIDRÓLISIS

**5.1. Una disolución de sulfato de amonio tiene pH = 4,0. Calcule la concentración de las especies presentes en la disolución sabiendo que la constante de ionización del amoniaco es $1{,}7\cdot10^{-5}$.**

*(Canarias 1992)*

El sulfato de amonio, $(NH_4)_2SO_4$, en disolución acuosa se disociada según la ecuación:

$$(NH_4)_2SO_4(aq) \rightarrow 2\ NH_4^+(aq) + SO_4^{2-}(aq)$$

Haciendo la aproximación de que el ion sulfato es la especie conjugada del ion hidrogenosulfato (ácido relativamente fuerte) y que, por tanto, no se hidroliza, el pH de la disolución se debe al ion amonio, que es el ácido conjugado de la base débil $NH_3$ y se hidroliza de acuerdo con la ecuación:

$$NH_4^+(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_3(aq) + H_3O^+(aq)$$

La expresión de la constante de acidez del ion amonio es:

$$K_a = \frac{[NH_3]\,[H_3O^+]}{[NH_4^+]}$$

Aplicando los correspondientes balances y aproximaciones se puede escribir:

$$[NH_3] = [H_3O^+] \qquad \text{y} \qquad [NH_4^+] = c - [H_3O^+]$$

siendo $c$ la concentración inicial de $NH_4^+$.

La expresión de la constante de acidez queda como:

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{c - [H_3O^+]}$$

El valor de la constante de acidez (hidrólisis) del amonio se calcula mediante la siguiente expresión:

$$K_{a\,(NH_4^+)} = \frac{K_w}{K_{b\,(NH_3)}} = \frac{1{,}0\cdot10^{-14}}{1{,}7\cdot10^{-5}} = 5{,}9\cdot10^{-10}$$

Como se cumple que:

$$\frac{c}{K_a} > 100 \qquad \text{se puede realizar la aproximación} \qquad c - [H_3O^+] \approx c$$

La expresión de la constante de acidez se reduce a:

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{c}$$

El valor de $[H_3O^+]$ de una disolución que tiene pH = 4,0 es:

$$[H_3O^+] = [NH_3] = 10^{-pH} = 1{,}0\cdot10^{-4}\ \text{mol L}^{-1}$$

Sustituyendo en la expresión de $K_a$ se obtiene que la concentración inicial de la disolución es:

$$5{,}9\cdot10^{-10} = \frac{(1{,}0\cdot10^{-4})^2}{c} \qquad \rightarrow \qquad c = 17\ \text{mol L}^{-1}$$

La concentración de ion amonio sin hidrolizar en equilibrio es:

$$[NH_4^+] = (c - [H_3O^+]) \approx 17\ \text{mol L}^{-1}$$

La concentración de ion sulfato, que se ha supuesto que no sufre hidrólisis, es la mitad de la de amonio:

$$[SO_4^{2-}] = \frac{17}{2} = 8{,}5\ \text{mol L}^{-1}$$

**5.2. Calcule el pH del agua de una piscina de 75 $m^3$ de capacidad a la que se han añadido 150 g de hipoclorito de sodio.**
**(Dato. $K_a$ (HClO) = $3{,}0\cdot10^{-8}$).**

***(Galicia 2000)***

Considerando que al disolver el NaClO en el agua de la piscina la variación en el volumen es despreciable, la concentración de la disolución resultante es:

$$c = \frac{150\text{ g NaClO}}{75\text{ m}^3\text{ disolución}} \cdot \frac{1\text{ mol NaClO}}{74{,}5\text{ g NaClO}} \cdot \frac{1\text{ m}^3\text{ disolución}}{10^3\text{ L disolución}} = 2{,}7\cdot10^{-5}\text{ mol L}^{-1}$$

El hipoclorito de sodio, NaClO, se disuelve en agua de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\text{NaClO(aq)} \rightarrow \text{ClO}^-\text{(aq)} + \text{Na}^+\text{(aq)}$$

- El ion $Na^+$ es la especie conjugada de una base fuerte y no se hidroliza.
- El ion $ClO^-$ es la base conjugada del ácido débil HClO y se hidroliza de acuerdo con la ecuación:

$$\text{ClO}^-\text{(aq)} + \text{H}_2\text{O(l)} \rightleftharpoons \text{HClO(aq)} + \text{OH}^-\text{(aq)}$$

La expresión de la constante de hidrólisis (basicidad) es:

$$K_b = \frac{[\text{HClO}]\,[\text{OH}^-]}{[\text{ClO}^-]}$$

Aplicando los correspondientes balances y aproximaciones se puede escribir:

$$[\text{HClO}] = [\text{OH}^-] \qquad \text{y} \qquad [\text{ClO}^-] = c - [\text{OH}^-]$$

La expresión de la constante de basicidad queda como:

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-]^2}{c - [\text{OH}^-]}$$

El valor de la constante de basicidad (hidrólisis) del hipoclorito se calcula mediante la siguiente expresión:

$$K_{b\,(\text{ClO}^-)} = \frac{K_w}{K_{a\,(\text{HClO})}} = \frac{1{,}0\cdot10^{-14}}{3{,}0\cdot10^{-8}} = 3{,}3\cdot10^{-7}$$

Sustituyendo en la expresión anterior se obtiene que el valor de $[OH^-]$ es:

$$3{,}3\cdot10^{-7} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{2{,}7\cdot10^{-5} - [\text{OH}^-]} \qquad \rightarrow \qquad [\text{OH}^-] = 2{,}8\cdot10^{-6}\text{ mol L}^{-1}$$

Los valores del pOH y pH de la disolución son, respectivamente:

$$\text{pOH} = -\log(2{,}8\cdot10^{-6}) = 5{,}5 \qquad\qquad \text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 5{,}5 = 8{,}5$$

**5.3. Si el pH de una disolución de cloruro de amonio es 5,2; calcule la concentración de cloruro de amonio y el grado de hidrólisis.**
**(Dato. $K_b$ (amoniaco) = $1{,}75\cdot10^{-5}$).**

***(Asturias 2001)***

El cloruro de amonio, $NH_4Cl$, se disuelve en agua de acuerdo con la ecuación:

$$NH_4Cl(aq) \rightarrow NH_4^+(aq) + Cl^-(aq)$$

- El ion $Cl^-$ es la especie conjugada de un ácido fuerte y no se hidroliza.
- El ion $NH_4^+$ es el ácido conjugado de la base débil $NH_3$ y se hidroliza de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$NH_4^+(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_3(aq) + H_3O^+(aq)$$

La expresión de la constante de acidez del ion amonio es:

$$K_a = \frac{[NH_3]\,[H_3O^+]}{[NH_4^+]}$$

Aplicando los correspondientes balances y aproximaciones se puede escribir:

$$[NH_3] = [H_3O^+] \qquad \text{y} \qquad [NH_4^+] = c - [H_3O^+]$$

siendo $c$ la concentración inicial de $NH_4Cl$.

La expresión de la constante queda como:

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{c - [H_3O^+]}$$

El valor de la constante de acidez (hidrólisis) del amonio se calcula mediante la siguiente expresión:

$$K_{a\,(NH_4^+)} = \frac{K_w}{K_{b\,(NH_3)}} = \frac{1{,}0\cdot10^{-14}}{1{,}75\cdot10^{-5}} = 5{,}7\cdot10^{-10}$$

El valor de $[H_3O^+]$ de una disolución que tiene pH = 5,2 es:

$$[H_3O^+] = [NH_3] = 10^{-pH} = 6{,}3\cdot10^{-6}\ \text{mol L}^{-1}$$

Sustituyendo en la expresión de la constante se obtiene que la concentración inicial de la disolución es:

$$5{,}7\cdot10^{-10} = \frac{(6{,}3\cdot10^{-6})^2}{c - 6{,}3\cdot10^{-6}} \qquad \rightarrow \qquad c = 7{,}0\cdot10^{-2}\ \text{mol L}^{-1}$$

El grado de hidrólisis del ion $NH_4^+$ es:

$$\alpha = \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]_0} = \frac{6{,}3\cdot10^{-6}}{7{,}0\cdot10^{-2}} = 9{,}0\cdot10^{-5} \quad \rightarrow \quad 0{,}0090\ \%$$

**5.4. Indique el carácter ácido, básico o neutro resultante de las disoluciones acuosas de las siguientes sales:**
**a) $KClO_4$**
**b) $Ba(CN)_2$**
**c) $NH_4Br$**

***(Canarias 2002)***

a) El perclorato de potasio, $KClO_4$, se disuelve en agua de acuerdo con la ecuación:

$$KClO_4(aq) \rightarrow K^+(aq) + ClO_4^-(aq)$$

Los iones $K^+$ y $ClO_4^-$ son, respectivamente, las especies conjugadas de una base y de un ácido fuerte y no se hidrolizan.

Los únicos iones $H_3O^+$ y $OH^-$ del medio los suministra el $H_2O$, por lo que la disolución tiene carácter neutro.

b) El cianuro de bario, $Ba(CN)_2$, se disuelve en agua de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$Ba(CN)_2(aq) \rightarrow Ba^{2+}(aq) + 2\ CN^-(aq)$$

- El ion $Ba^{2+}$ es la especie conjugada de una base fuerte y no se hidroliza.
- El ion $CN^-$ es la base conjugada del ácido débil HCN y se hidroliza de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$CN^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons HCN(aq) + OH^-(aq)$$

Como se observa, el medio contiene iones $OH^-$, por lo que la disolución tiene carácter básico.

c) El bromuro de amonio, $NH_4Br$, se disuelve en agua de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$NH_4Br(aq) \rightarrow NH_4^+(aq) + Br^-(aq)$$

- El ion $Br^-$ es la especie conjugada de un ácido fuerte y no se hidroliza.
- El ion $NH_4^+$ es el ácido conjugado de la base débil $NH_3$ y se hidroliza de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$NH_4^+(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_3(aq) + H_3O^+(aq)$$

Como se observa, el medio contiene iones $H_3O^+$, por lo que la disolución tiene carácter ácido.

**5.5. ¿Cuál o cuáles de las siguientes sales disueltas en agua originan una disolución ácida? Justifique la respuesta.**
**a) NaCl**
**b) KCN**
**c) $NH_4NO_3$**
**d) $KNO_3$**

***(Canarias 2004)***

a) El cloruro de sodio, NaCl, se disuelve en agua de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$NaCl(aq) \rightarrow Na^+(aq) + Cl^-(aq)$$

Los iones $Na^+$ y $Cl^-$ son, respectivamente, las especies conjugadas de una base y de un ácido fuerte y no se hidrolizan.

Los únicos $H_3O^+$ y $OH^-$ del medio los suministra el $H_2O$, por lo que la disolución tiene carácter neutro.

b) El cianuro de potasio, KCN, se disuelve en agua de acuerdo con la ecuación:

$$KCN(aq) \rightarrow K^+(aq) + CN^-(aq)$$

- El ion $K^+$ es la especie conjugada de una base fuerte y no se hidroliza.
- El ion $CN^-$ es la base conjugada del ácido débil HCN y se hidroliza de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$CN^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons HCN(aq) + OH^-(aq)$$

Como se observa, el medio contiene iones $OH^-$, por lo que la disolución tiene carácter básico.

c) El nitrato de amonio, $NH_4NO_3$, se disuelve en agua de acuerdo con la ecuación:

$$NH_4NO_3(aq) \rightarrow NH_4^+(aq) + NO_3^-(aq)$$

▪ El ion $NO_3^-$ es la especie conjugada de un ácido fuerte y no se hidroliza.

▪ El ion $NH_4^+$ es el ácido conjugado de la base débil $NH_3$ y se hidroliza de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$NH_4^+(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_3(aq) + H_3O^+(aq)$$

Como se observa, el medio contiene iones $H_3O^+$, por lo que la disolución tiene carácter ácido.

d) El nitrato de potasio, $KNO_3$, se disuelve en agua de acuerdo con la ecuación:

$$KNO_3(aq) \rightarrow K^+(aq) + NO_3^-(aq)$$

Los iones $K^+$ y $NO_3^-$ son, respectivamente, las especies conjugadas de una base y de un ácido fuerte por lo que no tienen ni carácter ácido ni básico y no se hidrolizan.

Los únicos $H_3O^+$ y $OH^-$ del medio los suministra el $H_2O$, por lo que la disolución tiene carácter neutro.

**5.6. La morfina, un poderoso analgésico, es una base débil con un $pK_b = 5{,}79$. Representando la morfina por "Mor" y su ácido conjugado como "HMor" y sabiendo que la morfina es poco soluble en agua, pero el nitrato de morfina ($HMorNO_3$) es una sal muy soluble, calcule:**
**a) El pH de una disolución 2,0 M de nitrato de morfina.**
**b) La concentración de morfina de la disolución anterior.**

***(Asturias 2004)***

a-b) El nitrato de morfina se disuelve en agua de acuerdo con la ecuación:

$$HMorNO_3(aq) \rightarrow HMor^+(aq) + NO_3^-(aq)$$

▪ El ion $NO_3^-$ es la especie conjugada de un ácido fuerte y no se hidroliza.

▪ El ion $HMor^+$ es el ácido conjugado de la base débil Mor y se hidroliza de acuerdo con la ecuación:

$$HMor^+(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons Mor(aq) + H_3O^+(aq)$$

La expresión de la constante de acidez es:

$$K_a = \frac{[Mor]\,[H_3O^+]}{[HMor^+]}$$

Aplicando los correspondientes balances y aproximaciones se puede escribir:

$$[Mor] = [H_3O^+] \qquad \text{y} \qquad [HMor^+] = c - [H_3O^+]$$

siendo $c$ la concentración inicial de $HMorNO_3$.

La expresión de la constante queda como:

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{c - [H_3O^+]}$$

El valor de la constante de acidez (hidrólisis) del catión se calcula mediante la siguiente expresión:

$$K_{a\,(HMor^+)} = \frac{K_w}{K_{b\,(Mor)}} \qquad \text{aplicando logaritmos} \qquad pK_{a\,(HMor^+)} + pK_{b\,(Mor)} = 14{,}0$$

$$pK_{a\,(HMor^+)} = 14{,}0 - 5{,}79 = 8{,}21 \qquad \rightarrow \qquad K_{a\,(HMor^+)} = 6{,}17 \cdot 10^{-9}$$

Como se cumple que:

$$\frac{c}{K_a} > 100 \qquad \text{se puede realizar la aproximación} \qquad c - [H_3O^+] \approx c$$

La ecuación de la constante de acidez se reduce a:

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{c}$$

El valor de la concentración de las especies iónicas de la disolución es:

$$6{,}17\cdot10^{-9} = \frac{[H_3O^+]^2}{2{,}0} \qquad \rightarrow \qquad [H_3O^+] = [Mor] = 1{,}1\cdot10^{-4}\ mol\ L^{-1}$$

El pH de la disolución es:

$$pH = -\log (1{,}1\cdot10^{-4}) = 4{,}0$$

**5.7. Indique, razonando la respuesta, el carácter ácido, básico o neutro de las disoluciones acuosas de las siguientes sales:**
**a) $NH_4Cl$**
**b) $NaNO_3$**
**c) KBr**
**d) $CH_3COOK$**

***(Canarias 2005)***

a) El cloruro de amonio, $NH_4Cl$, se disuelve en agua de acuerdo con la ecuación:

$$NH_4Cl(aq) \rightarrow NH_4^+(aq) + Cl^-(aq)$$

- El ion $Cl^-$ es la especie conjugada de un ácido fuerte y no se hidroliza.
- El ion $NH_4^+$ es el ácido conjugado de la base débil $NH_3$ y se hidroliza de acuerdo con la ecuación:

$$NH_4^+(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_3(aq) + H_3O^+(aq)$$

Como se observa, el medio contiene iones $H_3O^+$, por lo que la disolución tiene carácter ácido.

b) El nitrato de sodio, $NaNO_3$, se disuelve en agua de acuerdo con la ecuación:

$$NaNO_3(aq) \rightarrow Na^+(aq) + NO_3^-(aq)$$

Los iones $Na^+$ y $NO_3^-$ son, respectivamente, las especies conjugadas de una base y de un ácido fuerte y no se hidrolizan.

Los únicos $H_3O^+$ y $OH^-$ del medio los suministra el $H_2O$, por lo que la disolución tiene carácter neutro.

c) El bromuro de potasio, KBr, se disuelve en agua de acuerdo con la ecuación:

$$KBr(aq) \rightarrow K^+(aq) + Br^-(aq)$$

Los iones $K^+$ y $Br^-$ son, respectivamente, las especies conjugadas de una base y de un ácido fuerte y no se hidrolizan.

Los únicos $H_3O^+$ y $OH^-$ del medio los suministra el $H_2O$, por lo que la disolución tiene carácter neutro.

d) El acetato de potasio, $CH_3COOK$, se disuelve en agua de acuerdo con la ecuación:

$$CH_3COOK\ (aq) \rightarrow K^+(aq) + CH_3COO^-(aq)$$

- El ion $K^+$ es la especie conjugada de una base fuerte y no se hidroliza.
- El ion $CH_3COO^-$ es la base conjugada del ácido débil $CH_3COOH$ y se hidroliza según la ecuación:

$$CH_3COO^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons CH_3COOH(aq) + OH^-(aq)$$

Como se observa, el medio contiene iones $OH^-$, por lo que la disolución tiene carácter básico.

**5.8. Ordene, de menor a mayor pH, las disoluciones acuosas de las siguientes sales:**
**a) $NH_4F$**
**b) NaCl**
**c) NaClO**

***(Canarias 2006)***

a) El fluoruro de amonio, $NH_4F$, se disuelve en agua de acuerdo con la ecuación:

$$NH_4F(aq) \rightarrow NH_4^+(aq) + F^-(aq)$$

▪ El ion $F^-$ es la base conjugada del ácido débil HF y se hidroliza de acuerdo con la ecuación:

$$F^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons HF(aq) + OH^-(aq)$$

▪ El ion $NH_4^+$ es el ácido conjugado de la base débil $NH_3$ y se hidroliza de acuerdo con la ecuación:

$$NH_4^+(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_3(aq) + H_3O^+(aq)$$

Para determinar el carácter ácido o básico de la disolución es necesario conocer el valor de las constantes de acidez y basicidad del HF y $NH_3$ respectivamente. Estas son:

$$K_{a\,(HF)} = 7{,}0\cdot10^{-4} \qquad K_{b\,(NH_3)} = 1{,}8\cdot10^{-5}$$

El valor de las constantes de basicidad y acidez (hidrólisis) de los respectivos conjugados, $F^-$ y $NH_4^+$, son, respectivamente:

$$K_{b\,(F^-)} = \frac{K_w}{K_{a\,(HF)}} = \frac{1{,}0\cdot10^{-14}}{7{,}0\cdot10^{-4}} = 1{,}4\cdot10^{-11} \qquad K_{a\,(NH_4^+)} = \frac{K_w}{K_{b\,(NH_3)}} = \frac{1{,}0\cdot10^{-14}}{1{,}8\cdot10^{-5}} = 5{,}8\cdot10^{-10}$$

Como las concentraciones iniciales de ambas especies son idénticas, y $K_{a\,(NH_4^+)} > K_{b\,(F^-)}$, se producen más iones $H_3O^+$ que iones $OH^-$, por lo que la disolución resultante tiene carácter ácido y su $pH < 7$.

b) El cloruro de sodio, NaCl, se disuelve en agua de acuerdo con la ecuación:

$$NaCl(aq) \rightarrow Na^+(aq) + Cl^-(aq)$$

Los iones $Na^+$ y $Cl^-$ son, respectivamente, las especies conjugadas de una base y de un ácido fuerte y no se hidrolizan.

Los únicos $H_3O^+$ y $OH^-$ del medio los suministra el $H_2O$, por lo que la disolución tiene carácter neutro y su $pH = 7$.

c) El hipoclorito de sodio, NaClO, se disuelve en agua de acuerdo con la ecuación:

$$NaClO(aq) \rightarrow Na^+(aq) + ClO^-(aq)$$

▪ El ion $Na^+$ es la especie conjugada de una base fuerte y no se hidroliza.

▪ El ion $ClO^-$ es la base conjugada del ácido débil HClO y se hidroliza según la ecuación:

$$ClO^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons HClO(aq) + OH^-(aq)$$

Como se observa, el medio contiene iones $OH^-$ por lo que la disolución tiene carácter básico y su $pH > 7$.

El orden creciente de pH de las disoluciones propuestas es:

$$NH_4F < NaCl < NaClO$$

**5.9. Responda, razonando la respuesta, a las siguientes cuestiones:**
**a) El ion hidrogenocarbonato, $HCO_3^-$, puede tener comportamiento anfótero.**
**b) Un zumo de naranja tiene pH = 3,2. ¿Cuál es la concentración de iones $H_3O^+$? ¿Y la de iones $OH^-$?**
**c) Al disolver una sal en agua ¿se puede tener un pH básico?**

*(Canarias 2007)*

De acuerdo con la teoría ácido-base de Brönsted-Lowry (1923):

- Ácido es una especie química capaz de ceder protones a una base.
- Base es una especie química capaz de aceptar protones de un ácido.

a) Una sustancia es anfótera cuando es capaz de comportarse tanto como ácido o como base. El ion hidrogenocarbonato, $HCO_3^-$, es un ejemplo típico de anfótero.

- El $HCO_3^-$ frente a una base cede protones y se comporta como ácido:

$$HCO_3^-(aq) + OH^-(aq) \rightleftharpoons CO_3^{2-}(aq) + H_2O(l)$$

- El $HCO_3^-$ frente a un ácido capta protones y se comporta como base:

$$HCO_3^-(aq) + H_3O^+(aq) \rightleftharpoons H_2CO_3(aq) + H_2O(l)$$

b) Si el zumo de naranja tiene pH = 3,2:

$$[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-3,2} = 6{,}3\cdot10^{-4}\ \text{mol L}^{-1}$$

El producto iónico del agua proporciona la relación entre $[H_3O^+]$ y $[OH^-]$ en cualquier disolución acuosa:

$$[H_3O^+]\,[OH^-] = K_w$$

a partir de la misma se puede calcular el valor de $[OH^-]$ de la disolución:

$$[OH^-] = \frac{K_w}{[H_3O^+]} = \frac{1{,}0\cdot10^{-14}}{6{,}3\cdot10^{-4}} = 1{,}6\cdot10^{-11}\ \text{mol L}^{-1}$$

c) Para que la disolución de una sal en agua tenga un pH básico es necesario que la sal proceda de una base fuerte y de un ácido débil, por ejemplo, NaF. La disolución del NaF en agua produce la ionización de la sal de acuerdo con la ecuación:

$$NaF(aq) \rightarrow Na^+(aq) + F^-(aq)$$

- El ion $Na^+$ es la especie conjugada de una base fuerte y no se hidroliza.
- El ion $F^-$ es la base conjugada del ácido débil HClO y se hidroliza según la ecuación:

$$F^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons HF(aq) + OH^-(aq)$$

Como se observa, el medio contiene iones $OH^-$, por lo que la disolución tiene carácter básico y su pH > 7.

**5.10. Se tiene una disolución que contiene 2,45 g de la sal NaCN en 500 mL de agua. Calcule:**
**a) El pH de la disolución.**
**b) El porcentaje de sal hidrolizada.**
**(Dato. $K_b$ ($CN^-$) = $2{,}04 \cdot 10^{-5}$).**

*(Canarias 2007)*

a) Suponiendo que la adición de NaCN al agua no produce variación de volumen, la concentración de la disolución es:

$$c = \frac{2{,}45 \text{ g NaCN}}{500 \text{ mL disolución}} \cdot \frac{10^3 \text{ mL disolución}}{1 \text{ L disolución}} \cdot \frac{1 \text{ mol NaCN}}{49{,}0 \text{ g NaCN}} = 0{,}100 \text{ mol L}^{-1}$$

El cianuro de sodio, NaCN, se disuelve en agua de acuerdo con la ecuación:

$$NaCN(aq) \rightarrow Na^+(aq) + CN^-(aq)$$

- El ion $Na^+$ es la especie conjugada de una base fuerte y no se hidroliza.
- El ion $CN^-$ es la base conjugada del ácido débil HCN y se hidroliza según la ecuación:

$$CN^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons HCN(aq) + OH^-(aq)$$

La expresión de la constante de basicidad es:

$$K_b = \frac{[HCN]\,[OH^-]}{[CN^-]}$$

Aplicando los correspondientes balances y aproximaciones se puede escribir:

$$[HCN] = [OH^-] \qquad \text{y} \qquad [CN^-] = c - [OH^-]$$

La expresión de la constante de basicidad es:

$$K_b = \frac{[OH^-]^2}{c - [OH^-]}$$

Como se cumple que:

$$\frac{c}{K_b} > 100 \qquad \text{se puede realizar la aproximación} \qquad c - [OH^-] \approx c$$

La expresión de la constante se reduce a:

$$K_b = \frac{[OH^-]^2}{c}$$

Sustituyendo en la expresión de $K_b$ se obtiene que el valor de $[OH^-]$ de la disolución es:

$$2{,}04 \cdot 10^{-5} = \frac{[OH^-]^2}{0{,}100} \qquad \rightarrow \qquad [OH^-] = 1{,}43 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

Los valores del pOH y pH de la disolución son, respectivamente:

$$pOH = -\log (1{,}43 \cdot 10^{-3}) = 2{,}85 \qquad \rightarrow \qquad pH = 14{,}0 - 2{,}85 = 11{,}2$$

b) El grado de hidrólisis del cianuro es:

$$\alpha = \frac{[HCN]}{[CN^-]_0} = \frac{1{,}43 \cdot 10^{-3}}{0{,}100} = 1{,}43 \cdot 10^{-2} \rightarrow 1{,}43\ \%$$

**5.11. Cuando 3,10 g de una muestra de nitrito de sodio se calientan con un exceso de cloruro de amonio, el volumen de nitrógeno recogido sobre agua a 22 °C es de 567,3 $cm^3$ medidos a 741 Torr. Se pide:**
**a) Ajuste la reacción que tiene lugar.**
**b) Determine el volumen que ocuparía el nitrógeno recogido, una vez seco, en condiciones normales.**
**c) Calcule la riqueza de la muestra de nitrito de sodio calentada.**
**d) Si el exceso de cloruro de amonio que fue de 4,7 g se lleva a 250 mL de agua pura, indique el pH de la disolución resultante.**
**(Datos. Presión de vapor del agua a 22 °C = 20,5 Torr; $K_b$ ($NH_3$) = 1,8·$10^{-5}$).**

*(Asturias 2007) (Cádiz 2018)*

a) La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción entre $NaNO_2$ y $NH_4Cl$ es:

$$NaNO_2(s) + NH_4Cl(s) \rightarrow N_2(g) + NaCl(s) + 2\ H_2O(l)$$

b) De acuerdo con la ecuación general de los gases ideales:

$$\frac{p_1\ V_1}{T_1} = \frac{p_2\ V_2}{T_2}$$

el volumen que ocupa el $N_2$(g) seco en condiciones normales es:

$$\frac{(741 - 20{,}5)\ \text{Torr} \cdot 567{,}3\ \text{cm}^3}{(22 + 273{,}15)\ \text{K}} = \frac{760\ \text{Torr} \cdot V_2}{273{,}15\ \text{K}} \quad \rightarrow \quad V_2 = 498\ \text{cm}^3$$

c) Considerando comportamiento ideal, el número de moles de $N_2$ desprendido es:

$$n = \frac{(741 - 20{,}5)\ \text{Torr} \cdot 567{,}3\ \text{cm}^3}{(0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (22 + 273{,}15)\ \text{K}} \cdot \frac{1\ \text{L}}{10^3\ \text{cm}^3} \cdot \frac{1\ \text{atm}}{760\ \text{Torr}} = 2{,}22{\cdot}10^{-3}\ \text{mol}\ N_2$$

Relacionando $N_2$ con $NaNO_2$:

$$2{,}22{\cdot}10^{-3}\ \text{mol}\ N_2 \cdot \frac{1\ \text{mol}\ NaNO_2}{1\ \text{mol}\ N_2} \cdot \frac{69{,}0\ \text{g}\ NaNO_2}{1\ \text{mol}\ NaNO_2} = 1{,}53\ \text{g}\ NaNO_2$$

La riqueza de la muestra es:

$$\frac{1{,}53\ \text{g}\ NaNO_2}{3{,}10\ \text{g muestra}} \cdot 100 = 49{,}5\ \%\ NaNO_2$$

d) La concentración molar de la disolución de $NH_4Cl$ obtenida con la sustancia sobrante es:

$$c = \frac{4{,}7\ \text{g}\ NH_4Cl}{250\ \text{mL disolución}} \cdot \frac{10^3\ \text{mL disolución}}{1\ \text{L disolución}} \cdot \frac{1\ \text{mol}\ NH_4Cl}{53{,}5\ \text{g}\ NH_4ClNH_4Cl} = 0{,}35\ \text{mol L}^{-1}$$

y teniendo en cuenta que el cloruro de sodio formado no influye en el pH de la disolucion resultante, ya que este se disuelve en agua de acuerdo con la ecuación:

$$NaCl(aq) \rightarrow Na^+(aq) + Cl^-(aq)$$

Los iones $Na^+$ y $Cl^-$ son, respectivamente, las especies conjugadas de una base y de un ácido fuerte y no se hidrolizan, por lo que no afectan al pH de la disolución.

El pH de la disolución resultante depende exclusivamente cloruro de amonio en exceso que queda al final de la reacción. Este se disuelve en agua de acuerdo con la ecuación:

$$NH_4Cl(aq) \rightarrow NH_4^+(aq) + Cl^-(aq)$$

▪ El ion $Cl^-$ es la especie conjugada de un ácido fuerte y no se hidroliza.

▪ El ion $NH_4^+$ es el ácido conjugado de la base débil $NH_3$ y se hidroliza produciendo iones $H_3O^+$ de acuerdo con la siguiente ecuación química:

$$NH_4^+(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_3(aq) + H_3O^+(aq)$$

La expresión de la constante de acidez del amonio es:

$$K_a = \frac{[NH_3]\,[H_3O^+]}{[NH_4^+]}$$

Aplicando los correspondientes balances y aproximaciones se puede escribir:

$$[NH_3] = [H_3O^+] \qquad \text{y} \qquad [NH_4^+] = c - [H_3O^+]$$

siendo $c$ la concentración inicial de $NH_4Cl$.

Sustituyendo la expresión de la constante de acidez queda como:

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{c - [H_3O^+]}$$

El valor de la constante de acidez (hidrólisis) del amonio se calcula mediante la siguiente expresión:

$$K_{a\,(NH_4^+)} = \frac{K_w}{K_{b\,(NH_3)}} = \frac{1{,}0\cdot10^{-14}}{1{,}8\cdot10^{-5}} = 5{,}8\cdot10^{-10}$$

Como se cumple que:

$$\frac{c}{K_a} > 100 \qquad \text{se puede realizar la aproximación} \qquad c - [H_3O^+] \approx c$$

La expresión de la constante se reduce a:

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{c}$$

Sustituyendo en la expresión de $K_a$ se obtiene que el valor de $[H_3O^+]$ de la disolución es:

$$5{,}8\cdot10^{-10} = \frac{[H_3O^+]^2}{0{,}35} \qquad \rightarrow \qquad [H_3O^+] = 1{,}4\cdot10^{-5}\ \text{mol L}^{-1}$$

El pH de la disolución es:

$$\text{pH} = -\log\,(1{,}4\cdot10^{-5}) = 4{,}9$$

**5.12. Señale si son verdaderas o falsas las siguientes afirmaciones justificando las respuestas. Cuando a una disolución de amoniaco, $NH_3$, se le añade cloruro de amonio, $NH_4Cl$:**
**a) Aumenta el grado de disociación del amoniaco.**
**b) El pH disminuye.**

***(Canarias 2008)***

El amoniaco, $NH_3$, es una base débil que en disolución acuosa se encuentra ionizada de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$NH_3(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_4^+(aq) + OH^-(aq)$$

La expresión de la constante de basicidad es:

$$K_b = \frac{[NH_4^+]\,[OH^-]}{[NH_3]}$$

El cloruro de amonio, $NH_4Cl$, se disuelve en agua de acuerdo con la ecuación:

$$NH_4Cl(aq) \rightarrow NH_4^+(aq) + Cl^-(aq)$$

- El ion $Cl^-$ es la especie conjugada de un ácido fuerte y no se hidroliza.
- El ion $NH_4^+$ es el ácido conjugado de la base débil $NH_3$ y se hidroliza de acuerdo con la ecuación:

$$NH_4^+(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_3(aq) + H_3O^+(aq)$$

El principio de Le Châtelier (1884) dice:

> "cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada".

Si a la disolución de $NH_3$ se le añade $NH_4Cl$, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el equilibrio se desplaza en el sentido en el que se consuma el $NH_4^+$ añadido, es decir, que reaccione con los iones $OH^-$ y que se forme $NH_3$, por lo que al alcanzarse de nuevo el equilibrio se observa que:

$$\left.\begin{array}{l}\text{disminuye } [OH^-] \\ \text{aumenta } [NH_3]\end{array}\right\} \rightarrow \text{el equilibrio queda desplazado hacia la izquierda}$$

a) Falso. El equilibrio se ha desplazado hacia la formación de $NH_3$, por lo que el grado de disociación de este disminuye.

b) Verdadero. El valor de $[OH^-]$ disminuye lo que hace que el valor de $[H_3O^+]$ aumente y, por tanto, el pH disminuya.

**5.13. Discuta, razonadamente, las siguientes afirmaciones:**
**a) Si se añade agua destilada a una disolución de pH = 4, aumenta la concentración de protones.**
**b) Si se añade cloruro de amonio, $NH_4Cl$, a una disolución de pH = 7, disminuye el pH.**

***(Canarias 2008) (Canarias 2011)***

a) Falso. Si se añade agua destilada a la disolución disminuye su concentración, por lo que también disminuye $[H_3O^+]$.

b) Verdadero. El cloruro de amonio, $NH_4Cl$, se disuelve en agua de acuerdo con la ecuación:

$$NH_4Cl(aq) \rightarrow NH_4^+(aq) + Cl^-(aq)$$

- El ion $Cl^-$ es la especie conjugada de un ácido fuerte y no se hidroliza.
- El ion $NH_4^+$ es el ácido conjugado de la base débil $NH_3$ y se hidroliza de acuerdo con la ecuación:

$$NH_4^+(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_3(aq) + H_3O^+(aq)$$

Como se observa, si se añade $NH_4Cl$, aumenta $[H_3O^+]$, por lo que el pH disminuye.

**5.14. a) Indique cómo será el pH de una disolución 1 M de:**
**a1) NaCl**
**a2) $CH_3COONa$**
**a3) $NH_4Cl$**
**a4) $CH_3COONH_4$**
**b) En el caso de añadir unas gotas de NaOH $10^{-3}$ M a cada una de ellas, señale cómo variará el pH. Justifique las respuestas.**
**(Datos. $K_b$ $(NH_3) = K_a$ $(CH_3COOH) = 1{,}8\cdot10^{-5}$).**

***(Canarias 2009)***

a1) El cloruro de sodio, NaCl, se disuelve en agua de acuerdo con la ecuación:

$$NaCl(aq) \rightarrow Na^+(aq) + Cl^-(aq)$$

Los iones $Na^+$ y $Cl^-$ son, respectivamente, las especies conjugadas de una base y de un ácido fuerte y no se hidrolizan.

Los $H_3O^+$ y $OH^-$ del medio los suministra el $H_2O$, por lo que la disolución tiene carácter neutro y su pH = 7.

a2) El acetato de sodio, $CH_3COONa$, se disuelve en agua de acuerdo con la ecuación:

$$CH_3COONa\ (aq) \rightarrow Na^+(aq) + CH_3COO^-(aq)$$

- El ion $Na^+$ es la especie conjugada de una base fuerte y no se hidroliza.
- El ion $CH_3COO^-$ es la base conjugada del ácido débil $CH_3COOH$ y se hidroliza según la ecuación:

$$CH_3COO^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons CH_3COOH(aq) + OH^-(aq)$$

Como se observa, el medio contiene iones $OH^-$, por lo que la disolución tiene carácter básico y su pH > 7.

a3) El cloruro de amonio, $NH_4Cl$, se disuelve en agua de acuerdo con la ecuación:

$$NH_4Cl(aq) \rightarrow NH_4^+(aq) + Cl^-(aq)$$

- El ion $Cl^-$ es la especie conjugada de un ácido fuerte y no se hidroliza.
- El ion $NH_4^+$ es el ácido conjugado de la base débil $NH_3$ y se hidroliza según la ecuación:

$$NH_4^+(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_3(aq) + H_3O^+(aq)$$

Como se observa, el medio contiene iones $H_3O^+$, por lo que la disolución tiene carácter ácido y su pH < 7.

a4) El acetato de amonio, $CH_3COONH_4$, en disolución acuosa se encuentra disociado según la ecuación:

$$CH_3COONH_4(aq) \rightarrow NH_4^+(aq) + CH_3COO^-(aq)$$

- El ion $NH_4^+$ es el ácido conjugado de la base débil $NH_3$ y se hidroliza según la ecuación:

$$NH_4^+(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_3(aq) + H_3O^+(aq)$$

- El ion $CH_3COO^-$ es la base conjugada del ácido débil $CH_3COOH$ y se hidroliza según la ecuación:

$$CH_3COO^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons CH_3COOH(aq) + OH^-(aq)$$

Como se observa, se producen iones $H_3O^+$ y $OH^-$ procedentes de la hidrólisis doble de ambos iones de la sal. Además, como la fuerza de los iones es la misma ya que proceden de especies con igual valor de la constante, $K_a = K_b = 1{,}8\cdot10^{-5}$, y las concentraciones de las especies iniciales son idénticas, la cantidad de $H_3O^+$ y $OH^-$ formados es la misma, por lo que la disolución tiene carácter neutro y su pH = 7 ya que lo proporciona el agua.

b) El NaOH es una base fuerte que en disolución acuosa se encuentra totalmente ionizada según la ecuación:

$$NaOH(aq) \rightarrow OH^-(aq) + Na^+(aq)$$

Al añadir unas gotas de NaOH $10^{-3}$ M a la disolución 1 M de:

- NaCl (neutra), aumenta la concentración de iones $OH^-$ en la disolución, que se vuelve básica (pH > 7).

▪ $CH_3COONa$ (básica), aumenta la concentración de iones $OH^-$ en la disolución, que sigue siendo básica ($pH > 7$).

▪ $NH_4Cl$ (ácida), disminuye un poco la concentración de iones $H_3O^+$ en la disolución, que sigue siendo ácida ($pH < 7$).

▪ $CH_3COONH_4$ (neutra), aumenta la concentración de iones $OH^-$ en la disolución obtenida, que se vuelve básica ($pH > 7$).

**5.15. Algunas lejías de uso doméstico son disoluciones acuosas al 5,0 % en masa de hipoclorito de sodio que está totalmente disociado en disolución. El ácido hipocloroso tiene un $pK_a$ de 7,5.**
**a) ¿Cuál es la molaridad del hipoclorito de sodio en la lejía?**
**b) Formule la reacción del anión hipoclorito, $ClO^-(aq)$, en agua.**
**c) Escriba la expresión de la constante de quilibrio de esa reacción ¿Qué símbolo se suele emplear para designar la constante de equilibrio de una reacción como esta? ¿Cuál es el valor numérico de la constante de equilibrio? Explique las respuestas.**
**d) Si se desea cambiar el pH de la lejía a 6,5 ¿habría que añadir hidróxido de sodio o ácido clorhídrico? Explique la respuesta.**
**e) En una lejía cuyo pH se ha ajustado a 6,5 ¿cuál es el valor del cociente entre base y ácido conjugado? (Dato. Suponga que la lejía tiene la densidad del agua).**

*(Galicia 2011)*

a) La concentración molar de la disolución de lejía es:

$$c = \frac{5{,}0\ \text{g NaClO}}{100\ \text{g lejía}} \cdot \frac{1\ \text{mol NaClO}}{74{,}5\ \text{g NaClO}} \cdot \frac{1{,}0\ \text{g lejía}}{1{,}0\ \text{mL lejía}} \cdot \frac{10^3\ \text{mL lejía}}{1\ \text{L lejía}} = 0{,}67\ \text{mol L}^{-1}$$

b) El hipoclorito de sodio, NaClO, se disuelve en agua de acuerdo con la ecuación:

$$NaClO(aq) \rightarrow Na^+(aq) + ClO^-(aq)$$

▪ El ion $Na^+$ es la especie conjugada de una base fuerte y no se hidroliza.

▪ El ion $ClO^-$ es la base conjugada del ácido débil HClO y se hidroliza según la ecuación:

$$ClO^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons HClO(aq) + OH^-(aq)$$

La expresión de la constante de basicidad (hidrólisis) es:

$$K_{b\,(ClO^-)} = \frac{[HClO]\,[OH^-]}{[ClO^-]}$$

El valor de la constante de basicidad del ion hipoclorito se calcula mediante la siguiente expresión:

$$pK_{a\,(HClO)} + pK_{b\,(ClO^-)} = pK_w \qquad \rightarrow \qquad pK_{b\,(ClO^-)} = 14 - 7{,}5 = 6{,}5$$

$$K_{b\,(ClO^-)} = 10^{-pK_b} = 10^{-6{,}5} = 3{,}2 \cdot 10^{-7}$$

Aplicando los correspondientes balances y aproximaciones se puede escribir:

$$[HClO] = [OH^-] \qquad \text{y} \qquad [ClO^-] = c - [OH^-]$$

La expresión de la constante de basicidad queda como:

$$K_b = \frac{[OH^-]^2}{c - [OH^-]}$$

Como se cumple que:

$$\frac{c}{K_b} > 100 \qquad \text{se puede realizar la aproximación} \qquad c - [OH^-] \approx c$$

La expresión de la constante se reduce a:

$$K_b = \frac{[OH^-]^2}{c}$$

Sustituyendo en la expresión de $K_b$ se obtiene que el valor de $[OH^-]$ de la disolución es:

$$3{,}2\cdot10^{-7} = \frac{[OH^-]^2}{0{,}67} \qquad \rightarrow \qquad [OH^-] = 4{,}6\cdot10^{-4}\ \text{mol L}^{-1}$$

Los valores del pOH y el pH de la disolución son, respectivamente:

$$\text{pOH} = -\log(4{,}6\cdot10^{-4}) = 3{,}3 \qquad \rightarrow \qquad \text{pH} = 14 - 3{,}3 = 10{,}7$$

d) Si se desea que el pH baje hasta 6,5 se debe añadir ácido clorhídrico, HCl, ya que los $H_3O^+$ liberados por el ácido reaccionan con los $OH^-$ producidos en la hidrólisis del $ClO^-$ de acuerdo con la siguiente ecuación química:

$$ClO^-(aq) + HCl(aq) \rightarrow HClO(aq) + Cl^-(aq)$$

e) El valor de $[OH^-]$ para una lejía cuyo pH = 6,5 es:

$$[OH^-] = 10^{-\text{pOH}} = 10^{14-\text{pH}} = 10^{-7{,}5}\ \text{mol L}^{-1}$$

La relación base/ácido conjugado ($ClO^-/HClO$) se obtiene a partir de la constante de basicidad:

$$\frac{[ClO^-]}{[HClO]} = \frac{[OH^-]}{K_{b\,(ClO^-)}} = \frac{10^{-7{,}5}}{10^{-6{,}5}} = \frac{1}{10}$$

**5.16. Indique el carácter ácido, básico o neutro de las disoluciones acuosas de las siguientes sustancias:**
**a) $NH_4Cl$**
**b) $KNO_3$**
**c) KCN**
**d) $CH_3COONH_4$**
**(Datos. $K_a$ $(CH_3COOH) = K_b$ $(NH_3) = 1{,}85\cdot10^{-5}$; $K_a$ $(HCN) = 6{,}2\cdot10^{-10}$).**

***(Canarias 2020)***

a) El cloruro de amonio, $NH_4Cl$, se disuelve en agua de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$NH_4Cl(aq) \rightarrow NH_4^+(aq) + Cl^-(aq)$$

- El ion $Cl^-$ es la especie conjugada de un ácido fuerte y no se hidroliza.
- El ion $NH_4^+$ es el ácido conjugado de la base débil $NH_3$ y se hidroliza de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$NH_4^+(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_3(aq) + H_3O^+(aq)$$

Como se observa, el medio contiene iones $H_3O^+$, por lo que la disolución tiene carácter ácido.

b) El nitrato de potasio, $KNO_3$, se disuelve en agua de acuerdo con la ecuación:

$$KNO_3(aq) \rightarrow K^+(aq) + NO_3^-(aq)$$

Los iones $K^+$ y $NO_3^-$ son, respectivamente, las especies conjugadas de una base y de un ácido fuerte y no se hidrolizan. Los únicos iones $H_3O^+$ y $OH^-$ del medio los suministra el $H_2O$, por lo que la disolución tiene carácter neutro.

c) El cianuro de potasio, KCN, se disuelve en agua de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$KCN(aq) \rightarrow K^+(aq) + CN^-(aq)$$

- El ion $K^+$ es la especie conjugada de una base fuerte y no se hidroliza.
- El ion $CN^-$ es la base conjugada del ácido débil HCN y se hidroliza de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$CN^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons HCN(aq) + OH^-(aq)$$

Como se observa, el medio contiene iones $OH^-$, por lo que la disolución tiene carácter básico.

d) El acetato de amonio, $CH_3COONH_4$, en disolución acuosa se encuentra disociado según la ecuación:

$$CH_3COONH_4(aq) \rightarrow NH_4^+(aq) + CH_3COO^-(aq)$$

- El ion $NH_4^+$ es el ácido conjugado débil de la base débil $NH_3$ y se hidroliza según la ecuación:

$$NH_4^+(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_3(aq) + H_3O^+(aq)$$

- El ion $CH_3COO^-$ es la base conjugada del ácido débil $CH_3COOH$ y se hidroliza según la ecuación:

$$CH_3COO^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons CH_3COOH(aq) + OH^-(aq)$$

Como se observa, se producen iones $H_3O^+$ y $OH^-$ procedentes de la hidrólisis doble de ambos iones de la sal. Además, como la fuerza de los iones es la misma ya que proceden de especies con igual valor de la constante, $K_a = K_b = 1{,}85 \cdot 10^{-5}$:

$$K_{a\,(NH_4^+)} = K_{b\,(CH_3COO^-)} = \frac{K_w}{K_{b\,(NH_3)}} = \frac{K_w}{K_{a\,(CH_3COOH)}} = \frac{1{,}0 \cdot 10^{-14}}{1{,}85 \cdot 10^{-5}} = 5{,}4 \cdot 10^{-10}$$

Si además se tiene en cuenta que las concentraciones iniciales de ambos iones también son iguales, la cantidad de $H_3O^+$ y $OH^-$ formados a partir de ellos es la misma, por lo que el pH de la disolución es 7 ya que lo proporciona el $H_2O$ y la disolución tiene carácter neutro.

## 6. DISOLUCIONES REGULADORAS

**6.1. En 200 mL de ácido acético 0,100 N se disuelven 2,00 g de acetato de sodio anhidro y no se produce variación de volumen. Sabiendo que $K_a = 1{,}80 \cdot 10^{-5}$, calcule el pH:**
**a) De la disolución resultante.**
**b) Después de añadir 5,00 mL de disolución 0,200 N de NaOH.**
**c) Después de añadir 5,00 mL de disolución 0,200 N de HCl.**

***(Asturias 1990)***

a) En primer lugar es preciso considerar que en las disoluciones de ácidos monopróticos y bases monobásicas coinciden el valor de la normalidad y la molaridad.

La mezcla de $NaCH_3COO$ (base) y $CH_3COOH$ (ácido) constituye una disolución reguladora ácida en la que las concentraciones de ambas especies son, respectivamente:

$$[CH_3COOH] = 0{,}100 \text{ mol L}^{-1}$$

$$[NaCH_3COO] = \frac{2{,}00 \text{ g } NaCH_3COO}{200 \text{ mL disolución}} \cdot \frac{1 \text{ mol } NaCH_3COO}{82{,}0 \text{ g } NaCH_3COO} \cdot \frac{10^3 \text{ mL disolución}}{1 \text{ L disolución}} = 0{,}122 \text{ mol L}^{-1}$$

Las ecuaciones correspondientes a las reacciones de las sustancias en la disolución son:

$$CH_3COOH(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons CH_3COO^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

$$NaCH_3COO(aq) \rightarrow Na^+(aq) + CH_3COO^-(aq)$$

La tabla de concentraciones en el equilibrio es:

| | $CH_3COOH$ | $CH_3COO^-$ | $H_3O^+$ |
|---|---|---|---|
| $c_{inicial}$ | 0,100 | 0,122 | — |
| $c_{transformado}$ | $x$ | — | — |
| $c_{formado}$ | — | $x$ | $x$ |
| $c_{equilibrio}$ | $0{,}100 - x$ | $0{,}122 + x$ | $x$ |

El $CH_3COOH$ es un ácido débil que está poco disociado, por lo que no se comete gran error si se realiza la siguiente aproximación, $x \ll 0{,}100$ M. Esto determina que las concentraciones en el equilibrio sean:

$$[CH_3COOH] = 0{,}100 - x \approx 0{,}100 \text{ mol L}^{-1} \quad \text{y} \quad [CH_3COO^-] = 0{,}122 - x \approx 0{,}122 \text{ mol L}^{-1}$$

La expresión de la constante de equilibrio queda como:

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-]\,[H_3O^+]}{[CH_3COOH]} \quad \rightarrow \quad [H_3O^+] = K_a \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]}$$

Tomando logaritmos y multiplicando por –1 se obtiene la ecuación de Henderson-Hasselbach (1908) que permite calcular el pH de una disolución reguladora:

$$pH = pK_a + \log \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

El valor del $pK_a$ del ácido acético es:

$$pK_a = -\log K_a = -\log (1{,}80 \cdot 10^{-5}) = 4{,}74$$

Sustituyendo en la expresión de Henderson-Hasselbach se obtiene el valor del pH:

$$pH = 4{,}74 + \log \left(\frac{0{,}122}{0{,}100}\right) = 4{,}83$$

b) Si a la disolución original se le añaden 5,00 mL de NaOH 0,200 M se produce la siguiente reacción:

$$NaOH(aq) + CH_3COOH(aq) \rightarrow NaCH_3COO(aq) + H_2O(l)$$

La cantidad de NaOH añadido a la disolución es:

$$5{,}00 \text{ mL NaOH } 0{,}200 \text{ M} \cdot \frac{0{,}200 \text{ mmol NaOH}}{1 \text{ mL NaOH } 0{,}200 \text{ M}} = 1{,}00 \text{ mmol NaOH}$$

Relacionando NaOH con $CH_3COOH$ y $CH_3COO^-$, y considerando que no se produce variación apreciable de volumen, las concentraciones de ambas especies en el equilibrio después de la adición del NaOH son:

$$[CH_3COOH] = 0{,}100\ \text{mol L}^{-1} - \frac{1{,}00\ \text{mmol NaOH} \cdot \frac{1\ \text{mmol } CH_3COOH}{1\ \text{mmol NaOH}}}{200\ \text{mL}} = 0{,}0950\ \text{mol L}^{-1}$$

$$[CH_3COO^-] = 0{,}122\ \text{mol L}^{-1} + \frac{1{,}00\ \text{mmol NaOH} \cdot \frac{1\ \text{mmol } CH_3COO^-}{1\ \text{mmol NaOH}}}{200\ \text{mL}} = 0{,}127\ \text{mol L}^{-1}$$

El pH de la disolución resultante es:

$$\text{pH} = 4{,}74 + \log\left(\frac{0{,}127}{0{,}0950}\right) = 4{,}87$$

c) Si a la disolución original se le añaden 5,00 mL de HCl 0,200 M se produce la siguiente reacción:

$$CH_3COO^-(aq) + HCl(aq) \rightarrow CH_3COOH(aq) + Cl^-(aq)$$

La cantidad de HCl añadido a la disolución es:

$$5{,}00\ \text{mL HCl 0,200 M} \cdot \frac{0{,}200\ \text{mmol HCl}}{1\ \text{mL HCl 0,200 M}} = 1{,}00\ \text{mmol HCl}$$

Relacionando HCl con $CH_3COOH$ y $CH_3COO^-$, y considerando que no se produce variación apreciable de volumen, las concentraciones de ambas especies en el equilibrio después de la adición del HCl son:

$$[CH_3COOH] = 0{,}100\ \text{mol L}^{-1} + \frac{1{,}00\ \text{mmol HCl} \cdot \frac{1\ \text{mmol } CH_3COOH}{1\ \text{mmol HCl}}}{200\ \text{mL}} = 0{,}105\ \text{mol L}^{-1}$$

$$[CH_3COO^-] = 0{,}122\ \text{mol L}^{-1} - \frac{1{,}00\ \text{mmol HCl} \cdot \frac{1\ \text{mmol } CH_3COO^-}{1\ \text{mmol HCl}}}{200\ \text{mL}} = 0{,}117\ \text{mol L}^{-1}$$

El pH de la disolución resultante es:

$$\text{pH} = 4{,}75 + \log\left(\frac{0{,}117}{0{,}105}\right) = 4{,}80$$

**6.2. Calcule el pH que se obtiene al mezclar un litro de una disolución 0,25 M de acetato de sodio, $NaOOCCH_3$, con un litro de disolución 0,10 M de ácido clorhídrico. Considere que los volúmenes de ambas disoluciones son aditivos.**
**(Dato. Constante de disociación del ácido acético, $K_a = 1{,}7 \cdot 10^{-5}$).**

***(Galicia 2004)***

La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción entre HCl (ácido) y $NaCH_3COO$ (base) es:

$$HCl(aq) + NaCH_3COO(aq) \rightarrow NaCl(aq) + CH_3COOH(aq)$$

Para abreviar se representa el ácido acético $CH_3COOH$, por HAc, y el acetato de sodio $NaCH_3COO$, por NaAc.

La cantidad de cada uno de los reactivos es:

$$\left.\begin{array}{l} 1{,}0\ \text{L HCl 0,10 M} \cdot \dfrac{0{,}10\ \text{mol HCl}}{1\ \text{L HCl 0,10 M}} = 0{,}10\ \text{mol HCl} \\ 1{,}0\ \text{L NaAc 0,25 M} \cdot \dfrac{0{,}25\ \text{mol NaAc}}{1\ \text{L NaAc 0,25 M}} = 0{,}25\ \text{mol NaAc} \end{array}\right\} \rightarrow \frac{0{,}25\ \text{mol NaAc}}{0{,}10\ \text{mol HCl}} = 2{,}5$$

Como la relación molar en la que se encuentran ambos reactivos es mayor que 1, quiere decir que sobra NaAc, y que HCl es el reactivo limitante que determina la cantidad de NaAc consumida y la de HAc formada:

$$0{,}10\ \text{mol HCl} \cdot \frac{1\ \text{mol NaAc}}{1\ \text{mol HCl}} = 0{,}10\ \text{mol NaAc}$$

$$0{,}25\ \text{mol NaAc (inicial)} - 0{,}10\ \text{mol NaAc (consumido)} = 0{,}15\ \text{mol NaAc (exceso)}$$

$$0{,}10\ \text{mol HCl} \cdot \frac{1\ \text{mol HAc}}{1\ \text{mol HCl}} = 0{,}10\ \text{mol HAc}$$

La mezcla formada por 0,15 mol de NaAc (base) y 0,10 mol de HAc (ácido) constituye una disolución reguladora ácida en la que, considerando volúmenes aditivos, las concentraciones de ambas especies son:

$$[\text{HAc}] = c_\text{a} = \frac{0{,}10\ \text{mol HAc}}{(1{,}0 + 1{,}0)\ \text{L disolución}} = 0{,}050\ \text{mol L}^{-1}$$

$$[\text{NaAc}] = c_\text{s} = \frac{0{,}15\ \text{mol NaAc}}{(1{,}0 + 1{,}0)\ \text{L disolución}} = 0{,}075\ \text{mol L}^{-1}$$

Las ecuaciones químicas correspondientes a las reacciones de las sustancias en la disolución son:

$$\text{HAc(aq)} + \text{H}_2\text{O(l)} \rightleftharpoons \text{Ac}^-\text{(aq)} + \text{H}_3\text{O}^+\text{(aq)}$$

$$\text{NaAc(aq)} \rightarrow \text{Na}^+\text{(aq)} + \text{Ac}^-\text{(aq)}$$

La tabla de concentraciones en el equilibrio es:

| | HAc | $\text{Ac}^-$ | $\text{H}_3\text{O}^+$ |
|---|---|---|---|
| $c_\text{inicial}$ | $c_\text{a}$ | $c_\text{s}$ | — |
| $c_\text{transformado}$ | $x$ | — | — |
| $c_\text{formado}$ | — | $x$ | $x$ |
| $c_\text{equilibrio}$ | $c_\text{a} - x$ | $c_\text{s} - x$ | $x$ |

La expresión de la constante $K_\text{a}$ es:

$$K_\text{a} = \frac{[\text{Ac}^-]\,[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HAc}]}$$

Como el HAc es un ácido débil que está poco disociado, se puede considerar que $x \ll c_\text{a}$ y $x \ll c_\text{s}$, por lo que sin cometer gran error, se pueden realizar las siguientes aproximaciones:

$$(c_\text{a} - x) \approx c_\text{a} \qquad \text{y} \qquad (c_\text{s} - x) \approx c_\text{s}$$

Teniendo en cuenta estas aproximaciones, la expresión de la constante de acidez queda como:

$$K_\text{a} = \frac{c_\text{s}}{c_\text{a}}[\text{H}_3\text{O}^+]$$

El valor de $[\text{H}_3\text{O}^+]$ que se obtiene es:

$$1{,}7{\cdot}10^{-5} = \frac{0{,}075}{0{,}050} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] \qquad \rightarrow \qquad [\text{H}_3\text{O}^+] = 1{,}1{\cdot}10^{-5}\ \text{mol L}^{-1}$$

El pH de la disolución es:

$$\text{pH} = -\log\,(1{,}1{\cdot}10^{-5}) = 5{,}0$$

**6.3. Se tiene amoniaco del 25 % de riqueza y densidad 0,91 g $mL^{-1}$. Calcule:**
**a) El volumen del mismo para preparar 1,00 L de disolución 0,200 M.**
**b) El pH de esta nueva disolución ($K_b$ ($NH_3$) = $1{,}80 \cdot 10^{-5}$).**
**c) El pH de una disolución preparada con 0,50 g de cloruro de amonio y 250 mL de una disolución de amoniaco 0,010 M.**

***(Asturias 2007)***

a) La masa de $NH_3$ necesaria para preparar 1,00 L de disolución 0,200 M es:

$$1{,}00\ \text{L}\ NH_3\ 0{,}200\ \text{M} \cdot \frac{0{,}200\ \text{mol}\ NH_3}{1\ \text{L}\ NH_3\ 0{,}200\ \text{M}} \cdot \frac{17{,}0\ \text{g}\ NH_3}{1\ \text{mol}\ NH_3} = 3{,}40\ \text{g}\ NH_3$$

Como se dispone de disolución comercial de riqueza 25 %:

$$3{,}40\ \text{g}\ NH_3 \cdot \frac{100\ \text{g}\ NH_3\ 25\ \%}{25\ \text{g}\ NH_3} \cdot \frac{1\text{mL}\ NH_3\ 25\ \%}{0{,}91\ \text{g}\ NH_3\ 25\ \%} = 15\ \text{mL}\ NH_3\ 25\ \%$$

b) La ecuación química correspondiente a la ionización del $NH_3$ en disolución acuosa es:

$$NH_3(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_4^+(aq) + OH^-(aq)$$

La expresión de la constante de basicidad es:

$$K_b = \frac{[NH_4^+]\,[OH^-]}{[NH_3]}$$

Aplicando los correspondientes balances y aproximaciones se puede escribir:

$$[NH_4^+] = [OH^-] \qquad \text{y} \qquad [NH_3] = c - [OH^-]$$

siendo $c$ la concentración inicial de $NH_3$.

La expresión de la constante queda como:

$$K_b = \frac{[OH^-]^2}{c - [OH^-]}$$

Como se cumple que:

$$\frac{c}{K_b} > 100 \qquad \text{se puede realizar la aproximación} \qquad c - [OH^-] \approx c$$

La expresión de la constante se reduce a:

$$K_b = \frac{[OH^-]^2}{c}$$

Sustituyendo en la expresión de $K_b$ se obtiene que el valor de $[OH^-]$ de la disolución es:

$$1{,}80 \cdot 10^{-5} = \frac{[OH^-]^2}{0{,}200} \qquad \rightarrow \qquad [OH^-] = 1{,}90 \cdot 10^{-3}\ \text{mol}\ L^{-1}$$

Los valores del pOH y pH de la disolución son, respectivamente:

$$pOH = -\log (1{,}90 \cdot 10^{-3}) = 2{,}72 \qquad \rightarrow \qquad pH = 14{,}0 - 2{,}72 = 11{,}3$$

c) La mezcla de $NH_3$ y $NH_4Cl$ constituye una disolución reguladora y la ecuación química del equilibrio correspondiente a la misma es:

$$NH_3(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_4^+\,(aq) + OH^-(aq)$$

La expresión de la constante de basicidad es:

$$K_b = \frac{[NH_4^+]\,[OH^-]}{[NH_3]} \qquad \rightarrow \qquad [OH^-] = K_b \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]}$$

Tomando logaritmos y multiplicando por –1 se obtiene la ecuación de Henderson-Hasselbach (1908) que permite calcular el pH de una disolución reguladora:

$$\text{pOH} = \text{p}K_\text{b} + \log\frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]} \qquad \rightarrow \qquad \text{pH} = 14 - \text{p}K_\text{b} - \log\frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]}$$

donde el valor de $\text{p}K_{\text{b}\,(\text{NH}_3)}$ es:

$$\text{p}K_{\text{b}\,(\text{NH}_3)} = -\log\left(K_{\text{b}\,(\text{NH}_3)}\right) = -\log\left(1{,}80\cdot10^{-5}\right) = 4{,}74$$

La concentración de $\text{NH}_4\text{Cl}$, suponiendo que al disolverlo en la disolución de $\text{NH}_3$ no se produce variación de volumen, es:

$$[\text{NH}_4^+] = [\text{NH}_4\text{Cl}] = \frac{0{,}50\ \text{g NH}_4\text{Cl}}{250\ \text{mL disolución}}\cdot\frac{10^3\ \text{mL disolución}}{1\ \text{L disolución}}\cdot\frac{1\ \text{mol NH}_4\text{Cl}}{53{,}5\ \text{g NH}_4\text{Cl}} = 0{,}037\ \text{mol L}^{-1}$$

El pH de la disolución reguladora es:

$$\text{pH} = 14 - 4{,}74 - \log\left(\frac{0{,}037}{0{,}010}\right) = 8{,}7$$

**6.4. Se añade una disolución de ácido clorhídrico 0,010 M a las siguientes disoluciones:**
**1) Ácido acético 0,010 M**
**2) Ácido acético 0,010 M + acetato de sodio 0,010 M**
**3) Agua pura**
**a) Explique de forma razonada cuál de estas disoluciones experimentará un mayor cambio de pH.**
**b) Indique cuál de las disoluciones (1) y (2) del apartado anterior, tendrá un valor de pH mayor.**
**(Dato. $K_\text{a}$ (ácido acético) $= 1{,}8\cdot10^{-5}$).**

***(Canarias 2022)***

a) Suponiendo que se dispone de 1,0 L de cada una de las cuatro disoluciones. Los valores del pH son:

▪ El ácido clorhídrico, HCl, es un ácido fuerte que en disolución acuosa se encuentra totalmente ionizado según la ecuación:

$$\text{HCl(aq)} + \text{H}_2\text{O(l)} \rightarrow \text{Cl}^-\text{(aq)} + \text{H}_3\text{O}^+\text{(aq)}$$

Según el balance de materia:

$$[\text{HCl}]_0 = [\text{H}_3\text{O}^+] = 0{,}010\ \text{mol L}^{-1}$$

El pH de la disolución es:

$$\text{pH} = -\log(0{,}010) = 2{,}0$$

(1) El ácido acético, $\text{CH}_3\text{COOH}$, es un ácido débil que en disolución acuosa se encuentra parcialmente ionizado según la ecuación:

$$\text{CH}_3\text{COOH(aq)} + \text{H}_2\text{O(l)} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^-\text{(aq)} + \text{H}_3\text{O}^+\text{(aq)}$$

La expresión de la constante de acidez es:

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

Aplicando los correspondientes balances y aproximaciones se puede escribir:

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] \qquad \text{y} \qquad [\text{CH}_3\text{COOH}] = c - [\text{H}_3\text{O}^+]$$

siendo $c$ la concentración inicial de $\text{CH}_3\text{COOH}$.

La expresión de la constante queda como:

$$K_\text{a} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{c - [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

Como se cumple que:

$$\frac{c}{K_a} > 100 \qquad \text{se puede realizar la aproximación} \qquad c - [H_3O^+] \approx c$$

La expresión de la constante se reduce a:

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{c}$$

Sustituyendo en la expresión anterior se obtiene que el valor de $[H_3O^+]$ es:

$$1{,}8\cdot10^{-5} = \frac{[H_3O^+]^2}{0{,}010} \qquad \rightarrow \qquad [H_3O^+] = 4{,}2\cdot10^{-4}\ \text{mol L}^{-1}$$

El pH de la disolución es:

$$\text{pH} = -\log (4{,}2\cdot10^{-4}) = 3{,}4$$

▪ Si se mezclan ambas disoluciones ácidas se obtiene una disolución que contiene una mezcla de un ácido fuerte y otro débil con la misma concentración por lo que se puede realizar la siguiente aproximación:

$$[H_3O^+]_{HCl} >> [H_3O^+]_{CH_3COOH} \qquad \rightarrow \qquad [H_3O^+]_{HCl} \approx [H_3O^+]_{total}$$

Considerando volúmenes aditivos y que se mezclan volúmenes iguales de ambos ácidos sus respectivas concentraciones se hacen la mitad, por tanto:

$$[HCl] = [H_3O^+] = 0{,}0050\ \text{mol L}^{-1}$$

El pH de la mezcla es:

$$\text{pH} = -\log (0{,}0050) = 2{,}3$$

(2) La mezcla de $NaCH_3COO$ (base) y $CH_3COOH$ (ácido) constituye una disolución reguladora ácida en la que las concentraciones de ambas especies son:

$$[CH_3COOH] = [NaCH_3COO] = 0{,}010\ \text{mol L}^{-1}$$

Las ecuaciones correspondientes a las reacciones de las sustancias en la disolución son:

$$CH_3COOH(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons CH_3COO^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

$$NaCH_3COO(aq) \rightarrow Na^+(aq) + CH_3COO^-(aq)$$

La tabla de concentraciones en el equilibrio es:

| | $CH_3COOH$ | $CH_3COO^-$ | $H_3O^+$ |
|---|---|---|---|
| $c_{\text{inicial}}$ | 0,010 | 0,010 | — |
| $c_{\text{transformado}}$ | $x$ | — | — |
| $c_{\text{formado}}$ | — | $x$ | $x$ |
| $c_{\text{equilibrio}}$ | $0{,}010 - x$ | $0{,}010 + x$ | $x$ |

El $CH_3COOH$ es un ácido débil que está poco disociado, por lo que no se comete gran error si se realiza la siguiente aproximación, $x \ll 0{,}010$ M. Esto determina que las concentraciones en el equilibrio sean:

$$[CH_3COOH] = 0{,}010 - x \approx 0{,}010\ \text{mol L}^{-1} \qquad \text{y} \qquad [CH_3COO^-] = 0{,}010 - x \approx 0{,}010\ \text{mol L}^{-1}$$

La expresión de la constante de equilibrio queda como:

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-]\,[H_3O^+]}{[CH_3COOH]} \qquad \rightarrow \qquad [H_3O^+] = K_a \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]}$$

Tomando logaritmos y multiplicando por –1 se obtiene la ecuación de Henderson-Hasselbach (1908) que permite calcular el pH de una disolución reguladora:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

Sustituyendo en la expresión de Henderson-Hasselbach se obtiene el valor del pH:

$$\text{pH} = -\log (1{,}8\cdot 10^{-5}) + \log\left(\frac{0{,}010}{0{,}010}\right) = 4{,}7$$

▪ Si se mezclan la disolución de HCl 0,010 M con la disolución reguladora 0,010 M se produce la reacción que se representa por medio de la siguiente ecuación química:

$$NaCH_3COO(aq) + HCl(aq) \rightarrow CH_3COOH(aq) + NaCl(aq)$$

Como se mezclan volúmenes iguales de disolución y de la misma concentración, los 0,010 mol de HCl reaccionan con 0,010 mol de $NaCH_3COO$ y forman 0,010 mol de $CH_3COOH$ y 0,010 mol de NaCl.

Considerando volúmenes aditivos las concentraciones resultantes son:

$$[CH_3COOH] = \frac{(0{,}010 + 0{,}010)\ \text{mol}}{(1{,}0 + 1{,}0)\ \text{L}} = 0{,}010\ \text{mol L}^{-1}$$

$$[NaCl] = \frac{0{,}010\ \text{mol}}{(1{,}0 + 1{,}0)\ \text{L}} = 0{,}0050\ \text{mol L}^{-1}$$

El cloruro de sodio, NaCl, se disuelve en agua de acuerdo con la ecuación:

$$NaCl(aq) \rightarrow Na^+(aq) + Cl^-(aq)$$

Los iones $Na^+$ y $Cl^-$ son, respectivamente, las especies conjugadas de una base y de un ácido fuerte y no se hidrolizan por lo que no afectan al pH de la disolución resultante.

Respecto al pH de la disolución resultante de $CH_3COOH$ 0,010 M, será el mismo que el calculado al principio, ya que se trata de una disolución con la misma concentración (pH = 3,4).

(3) El agua pura a 25 °C tiene pH = 7,0.

▪ Si se mezclan la disolución del HCl 0,010 M con igual cantidad de agua pura, la concentración se hace la mitad, por tanto, es la misma situación que en el caso de la mezcla de HCl y $CH_3COOH$ (pH = 2,3).

La disolución que experimenta mayor cambio de pH al añadirle el HCl es la disolución (2).

b) La siguiente tabla muestra los diferentes valores del pH de las disoluciones 0,010 M y las mezclas efectuadas:

| Dis. | HCl | Dis (1) $CH_3COOH$ | Dis (2) $CH_3COOH$ /$NaCH_3COO$ | Dis (3) $H_2O$ | HCl + Dis (1) | HCl + Dis (2) | HCl + Dis (3) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| pH | 2,0 | 3,4 | 4,7 | 7,0 | 2,3 | 3,4 | 2,3 |

donde observa que el mayor pH lo presenta la disolución (2)

## 7. VALORACIONES ÁCIDO-BASE. INDICADORES

**7.1. Se valoran 40,0 mL de ácido acético 0,100 M con NaOH 0,200 N. Calcule:**
**a) pH de la disolución inicial de ácido acético.**
**b) pH de la disolución al añadirle 20,0 mL de la disolución básica.**
**c) pH de la disolución al añadirle otros 20,0 mL de la disolución básica.**
**(Dato. Constante de disociación del ácido acético, $K_a = 1{,}80\cdot10^{-5}$).**

*(Asturias 1988)*

a) En primer lugar es preciso considerar que en las disoluciones de ácidos monopróticos y bases monobásicas coinciden el valor de la normalidad y la molaridad.

El ácido acético, $CH_3COOH$ es un ácido débil en disolución acuosa se encuentra parcialmente ionizado de acuerdo con la ecuación:

$$CH_3COOH(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons CH_3COO^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

La expresión de la constante de acidez es:

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-]\,[H_3O^+]}{[CH_3COOH]}$$

Aplicando los correspondientes balances y aproximaciones se obtiene:

$$[CH_3COO^-] = [H_3O^+] \qquad \text{y} \qquad [CH_3COOH] = c - [H_3O^+]$$

siendo $c$ la concentración inicial de $CH_3COOH$.

La expresión de la constante queda como:

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{c - [H_3O^+]}$$

Como se cumple que:

$$\frac{c}{K_a} > 100 \qquad \text{se puede realizar la aproximación} \qquad c - [H_3O^+] \approx c$$

La expresión de la constante se reduce a:

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{c}$$

Sustituyendo en la expresión anterior se obtiene que el valor de $[H_3O^+]$ es:

$$1{,}80\cdot10^{-5} = \frac{[H_3O^+]^2}{0{,}100} \qquad \rightarrow \qquad [H_3O^+] = 1{,}34\cdot10^{-3}\ \text{mol L}^{-1}$$

El pH de la disolución es:

$$pH = -\log (1{,}34\cdot10^{-3}) = 2{,}87$$

b) La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción entre NaOH y $CH_3COOH$ es:

$$NaOH(aq) + CH_3COOH(aq) \rightarrow NaCH_3COO(aq) + H_2O(l)$$

Si se añaden 20,0 mL de NaOH 0,200 M, la cantidad de cada una de las sustancias es:

$$\left.\begin{aligned} &20{,}0\ \text{mL NaOH 0,200 M} \cdot \frac{0{,}200\ \text{mmol NaOH}}{1\ \text{mL NaOH 0,200 M}} = 4{,}00\ \text{mmol NaOH} \\ &40{,}0\ \text{mL } CH_3COOH\ 0{,}100\ \text{M} \cdot \frac{0{,}100\ \text{mmol } CH_3COOH}{1\ \text{mL } CH_3COOH\ 0{,}100\ \text{M}} = 4{,}00\ \text{mmol } CH_3COOH \end{aligned}\right\}$$

Como la reacción es mol a mol y se tienen cantidades iguales de ambos reactivos, quiere decir que se trata de cantidades estequiométricas, al final de la reacción se forman 4,00 mmol de $NaCH_3COO$ con lo que considerando volúmenes aditivos se obtiene que la concentración de la disolución formada es:

$$c = \frac{4{,}00\ \text{mmol}\ NaCH_3COO}{(40{,}0 + 20{,}0)\ \text{mL disolución}} = 0{,}0667\ \text{mol L}^{-1}$$

El acetato de sodio, $NaCH_3COO$, se disuelve en agua de acuerdo con la ecuación:

$$NaCH_3COO(aq) \rightarrow Na^+(aq) + CH_3COO^-(aq)$$

- El ion $Na^+$ es la especie conjugada de una base fuerte y no se hidroliza.
- El ion $CH_3COO^-$ es la base conjugada del ácido débil $CH_3COOH$ y se hidroliza según la ecuación:

$$CH_3COO^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons CH_3COOH(aq) + OH^-(aq)$$

La expresión de la constante de basicidad es:

$$K_b = \frac{[CH_3COOH]\,[OH^-]}{[CH_3COO^-]}$$

Aplicando los correspondientes balances y aproximaciones se puede escribir:

$$[CH_3COOH] = [OH^-] \qquad \text{y} \qquad [CH_3COO^-] = c - [OH^-]$$

siendo $c$ la concentración inicial de $NaCH_3COO$.

La expresión de la constante queda como:

$$K_b = \frac{[OH^-]^2}{c - [OH^-]}$$

El valor de la constante de basicidad (hidrólisis) del ion acetato se calcula mediante la siguiente expresión:

$$K_{b\,(CH_3COO^-)} = \frac{K_w}{K_{a\,(CH_3COOH)}} = \frac{1{,}00\cdot10^{-14}}{1{,}80\cdot10^{-4}} = 5{,}56\cdot10^{-10}$$

Como se cumple que:

$$\frac{c}{K_b} > 100 \qquad \text{se puede realizar la aproximación} \qquad c - [OH^-] \approx c$$

La expresión de la constante se reduce a:

$$K_b = \frac{[OH^-]^2}{c}$$

Sustituyendo en la expresión de $K_b$ se obtiene que el valor de $[OH^-]$ es:

$$5{,}56\cdot10^{-10} = \frac{[OH^-]^2}{0{,}0667} \qquad \rightarrow \qquad [OH^-] = 6{,}09\cdot10^{-6}\ \text{mol L}^{-1}$$

Los valores del pOH y pH de la disolución son, respectivamente:

$$\text{pOH} = -\log(6{,}09\cdot10^{-6}) = 5{,}22 \qquad \rightarrow \qquad \text{pH} = 14{,}0 - 5{,}22 = 8{,}78$$

c) Si se añaden otros 20,0 mL de NaOH 0,200 M y, teniendo en cuenta que esta sustancia es una base fuerte que no reacciona con el $NaCH_3COOH$, base débil, procedente de la neutralización del $CH_3COOH$, se puede aproximar sin cometer gran error, que los $OH^-$ suministrados por la base débil son despreciables frente a los que suministra la base fuerte.

Considerando volúmenes aditivos la concentración de la disolución de NaOH resultante es:

$$[NaOH] = \frac{20{,}0\ \text{mL NaOH 0,200 M}}{(40{,}0 + 20{,}0 + 20{,}0)\ \text{mL disolución}} \cdot \frac{0{,}200\ \text{mmol NaOH}}{1\ \text{mL NaOH 0,200 M}} = 0{,}0500\ \text{mol L}^{-1}$$

El hidróxido de sodio se encuentra completamente ionizado de acuerdo con la ecuación:

$$NaOH(aq) \rightarrow Na^+(aq) + OH^-(aq)$$

Los valores del pOH y pH de esta disolución son, respectivamente:

$$pOH = -\log(0{,}0500) = 1{,}30 \qquad \rightarrow \qquad pH = 14{,}0 - 1{,}30 = 12{,}7$$

**7.2. Una disolución A, de ácido hipocloroso ($K_a = 4{,}00 \cdot 10^{-8}$) en agua al 10,0 % en masa, tiene una densidad de 1,120 g mL$^{-1}$. Se toma 1,00 mL de la disolución A y se diluye hasta un volumen de 500 mL. Una porción de 25 mL de la disolución resultante se valora con NaOH 0,030 M. Calcule:**
**a) El pH de las disoluciones A y B.**
**b) El volumen de NaOH consumido.**
**c) El pH del punto de equivalencia.**
**d) Usando la siguiente tabla de indicadores, señale cuáles podrían utilizarse en esta valoración.**

| Indicador | intervalo | color ácido | color básico |
|---|---|---|---|
| violeta de metilo | 0,0 – 2,0 | amarillo | violeta |
| amarillo de metilo | 2,0 – 4,0 | rojo | amarillo |
| azul de bromofenol | 3,0 – 4,6 | amarillo | violeta |
| rojo de metilo | 4,2 – 6,3 | rojo | amarillo |
| azul de bromotimol | 6,0 – 7,6 | amarillo | azul |
| rojo de fenol | 6,8 – 8,4 | amarillo | rojo |
| fenolftaleína | 8,0 – 9,5 | incoloro | rojo |
| timolftaleína | 9,3 – 10,5 | incoloro | azul |
| amarillo de alizarina | 10,0 – 12,1 | amarillo | violeta |

***(Asturias 1991)***

---

a) La concentración molar de la disolución A de HClO es:

$$c = \frac{10{,}0\ \text{g HClO}}{100\ \text{g HClO 10 \%}} \cdot \frac{1\ \text{mol HClO}}{52{,}5\ \text{g HClO}} \cdot \frac{1{,}120\ \text{g HClO 10 \%}}{1\ \text{mL HClO 10 \%}} \cdot \frac{10^3\ \text{mL HClO 10\%}}{1\ \text{L HClO 10\%}} = 2{,}13\ \text{mol L}^{-1}$$

El HClO es un ácido débil que disolución acuosa se encuentra parcialmente ionizado de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$HClO(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + ClO^-(aq)$$

La expresión de la constante de acidez es:

$$K_a = \frac{[H_3O^+]\,[ClO^-]}{[HClO]}$$

Aplicando los correspondientes balances y aproximaciones se puede escribir:

$$[H_3O^+] = [ClO^-] \qquad \text{y} \qquad [HClO] = c - [H_3O^+]$$

Sustituyendo, la expresión de la constante de acidez queda como:

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{c - [H_3O^+]}$$

Como se cumple que:

$$\frac{c}{K_a} > 100 \qquad \text{se puede realizar la aproximación} \qquad c - [H_3O^+] \approx c$$

La expresión de la constante se reduce a:

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{c}$$

Sustituyendo en la expresión de $K_a$ se obtiene que el valor de $[H_3O^+]$ es:

$$4{,}00\cdot10^{-8} = \frac{[H_3O^+]^2}{2{,}13} \qquad \rightarrow \qquad [H_3O^+] = 2{,}92\cdot10^{-4}\ \text{mol L}^{-1}$$

El pH de la disolución A es:

$$\text{pH} = -\log\left(2{,}92\cdot10^{-4}\right) = 3{,}53$$

Una vez realizada la dilución, se obtiene la disolución B cuya concentración molar es:

$$c = \frac{1{,}00\ \text{mL HClO 2,13 M}}{500\ \text{mL disolución}} \cdot \frac{2{,}13\ \text{mmol HClO}}{1\text{mL HClO 2,13 M}} = 4{,}26\cdot10^{-3}\ \text{mol L}^{-1}$$

Sustituyendo en la expresión de $K_a$ se obtiene que el valor de $[H_3O^+]$ es:

$$4{,}00\cdot10^{-8} = \frac{[H_3O^+]^2}{4{,}26\cdot10^{-3}} \qquad \rightarrow \qquad [H_3O^+] = 1{,}31\cdot10^{-5}\ \text{mol L}^{-1}$$

El pH de la disolución B es:

$$\text{pH} = -\log\left(1{,}31\cdot10^{-5}\right) = 4{,}88$$

Es razonable que si disminuye la concentración inicial de la disolución ácida, el pH aumente.

b) La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción entre NaOH y HClO es:

$$\text{NaOH(aq)} + \text{HClO(aq)} \rightarrow \text{NaClO(aq)} + \text{H}_2\text{O(l)}$$

Relacionando HClO con NaOH:

$$25\ \text{mL HClO } 4{,}26\cdot10^{-3}\ \text{M} \cdot \frac{4{,}26\cdot10^{-3}\ \text{mmol HClO}}{1\text{mL HClO } 4{,}26\cdot10^{-3}\ \text{M}} \cdot \frac{1\ \text{mmol NaOH}}{1\ \text{mmol HClO}} = 0{,}11\ \text{mmol NaOH}$$

El volumen de disolución 0,030 M que se consume es:

$$0{,}11\ \text{mmol NaOH} \cdot \frac{1\ \text{mL NaOH } 0{,}030\ \text{M}}{0{,}030\ \text{mmol NaOH}} = 3{,}6\ \text{mL NaOH } 0{,}030\ \text{M}$$

c) El pH del punto de equivalencia en una reacción de neutralización depende de las sustancias existentes al final de la misma.

El NaClO resultante de la reacción es una sal procedente de ácido débil y base fuerte que en disolución acuosa se encuentra disociado de acuerdo con la ecuación:

$$\text{NaClO(aq)} \rightarrow \text{ClO}^-\text{(aq)} + \text{Na}^+\text{(aq)}$$

- El ion $Na^+$ es la especie conjugada de una base fuerte y no se hidroliza.
- El ion $ClO^-$ es la base conjugada del ácido débil HClO y se hidroliza de acuerdo con la ecuación:

$$\text{ClO}^-\text{(aq)} + \text{H}_2\text{O(l)} \rightleftharpoons \text{HClO(aq)} + \text{OH}^-\text{(aq)}$$

La expresión de la constante de basicidad es:

$$K_b = \frac{[HClO]\,[OH^-]}{[ClO^-]}$$

Considerando volúmenes aditivos, la concentración de la disolución de NaClO es:

$$c = \frac{0{,}11\ \text{mmol HClO}}{(25 + 3{,}6)\ \text{mL disolución}} \cdot \frac{1\ \text{mmol NaClO}}{1\ \text{mmol HClO}} = 3{,}8\cdot10^{-3}\ \text{mol L}^{-1}$$

Aplicando los correspondientes balances y aproximaciones se puede escribir:

$$[HClO] = [OH^-] \qquad \text{y} \qquad [ClO^-] = c - [OH^-]$$

La expresión de la constante de basicidad queda como:

$$K_b = \frac{[OH^-]^2}{c - [OH^-]}$$

El valor de la constante de basicidad (hidrólisis) del hipoclorito se calcula mediante la siguiente expresión:

$$K_{b\,(ClO^-)} = \frac{K_w}{K_{a\,(HClO)}} = \frac{1{,}0\cdot10^{-14}}{4{,}00\cdot10^{-8}} = 2{,}5\cdot10^{-7}$$

Como se cumple que:

$$\frac{c}{K_b} > 100 \qquad \text{se puede realizar la aproximación} \qquad c - [OH^-] \approx c$$

La expresión de la constante de basicidad se reduce a:

$$K_b = \frac{[OH^-]^2}{c}$$

Sustituyendo en la expresión de $K_b$ se obtiene que el valor de $[OH^-]$ es:

$$2{,}5\cdot10^{-7} = \frac{[OH^-]^2}{3{,}8\cdot10^{-3}} \qquad \rightarrow \qquad [OH^-] = 3{,}0\cdot10^{-5}\ \text{mol L}^{-1}$$

El pOH y pH de la disolución son, respectivamente:

$$pOH = -\log (3{,}0\cdot10^{-5}) = 4{,}5 \qquad\qquad pH = 14{,}0 - pOH = 14 - 4{,}5 = 8{,}5$$

d) El indicador adecuado para una volumetría ácido-base es aquél cuyo p$K_a$ se aproxime más al pH del punto de equivalencia de la reacción de neutralización.

De los indicadores propuestos, el único cuya zona de viraje incluye el pH del punto final de la volumetría es la fenolftaleína (8,0 – 9,5).

**7.3. Se tienen 40,0 mL de una disolución de $NH_3$ 0,100 M a la que se le va añadiendo HCl 0,200 M, en porciones de 10,0 mL. Suponiendo volúmenes aditivos, calcule el pH:**
**a) Inicial.**
**b) Al añadir los primeros 10,0 mL.**
**c) Al añadir los segundos 10,0 mL.**
**d) Al añadir los terceros 10,0 mL.**
**(Dato. $K_b = 1{,}80\cdot10^{-5}$).**

***(Asturias 1992)***

a) El $NH_3$ es una base débil que en disolución acuosa se encuentra parcialmente ionizada de acuerdo con la siguiente ecuación química:

$$NH_3(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_4^+(aq) + OH^-(aq)$$

La expresión de la constante de basicidad es:

$$K_b = \frac{[NH_4^+]\,[OH^-]}{[NH_3]}$$

Aplicando los correspondientes balances y aproximaciones se puede escribir:

$$[NH_4^+] = [OH^-] \qquad \text{y} \qquad [NH_3] = c - [OH^-]$$

siendo $c$ la concentración inicial de $NH_3$.

La expresión de la constante de basicidad queda como:

$$K_b = \frac{[OH^-]^2}{c - [OH^-]}$$

Como se cumple que:

$$\frac{c}{K_b} > 100 \qquad \text{se puede realizar la aproximación} \qquad c - [OH^-] \approx c$$

La expresión de la constante se reduce a:

$$K_b = \frac{[OH^-]^2}{c}$$

Sustituyendo en la expresión de $K_b$ se obtiene que el valor de $[OH^-]$ es:

$$1{,}80{\cdot}10^{-5} = \frac{[OH^-]^2}{0{,}100} \qquad \rightarrow \qquad [OH^-] = 1{,}34{\cdot}10^{-3}\ \text{mol L}^{-1}$$

Los valores del pOH y pH de la disolución son, respectivamente:

$$\text{pOH} = -\log\left(1{,}34{\cdot}10^{-3}\right) = 2{,}87 \qquad\qquad \text{pH} = 14{,}0 - 2{,}87 = 11{,}1$$

b) La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción entre HCl y $NH_3$ es:

$$HCl(aq) + NH_3(aq) \rightarrow NH_4Cl(aq) + H_2O(l)$$

Si se añaden 10,0 mL de HCl 0,200 M, la cantidad de cada una de las sustancias es:

$$\left.\begin{array}{l} 10{,}0\ \text{mL HCl 0,200 M} \cdot \dfrac{0{,}200\ \text{mmol HCl}}{1\ \text{mL HCl 0,200 M}} = 2{,}00\ \text{mmol HCl} \\ 40{,}0\ \text{mL NH}_3\ \text{0,100 M} \cdot \dfrac{0{,}100\ \text{mmol NH}_3}{1\ \text{mL NH}_3\ \text{0,100 M}} = 4{,}00\ \text{mmol NH}_3 \end{array}\right\}$$

Al mezclar ambas disoluciones, como la reacción es mol a mol y el HCl se encuentra en menor cantidad, esta sustancia es limitante que determina las cantidades que se gastan y se forman.

Relacionando HCl con $NH_3$ y $NH_4Cl$, y considerando que no se produce variación apreciable de volumen, las concentraciones de ambas especies que permanecen en el equilibrio después de la mezcla son:

$$[NH_3] = \frac{4{,}00\ \text{mmol NH}_3 - 2{,}00\ \text{mmol HCl} \cdot \dfrac{1\ \text{mmol NH}_3}{1\ \text{mmol HCl}}}{(40{,}0 + 10{,}0)\ \text{mL}} = 0{,}0400\ \text{mol L}^{-1}$$

$$[NH_4Cl] = [NH_4^+] = \frac{2{,}00\ \text{mmol HCl} \cdot \dfrac{1\ \text{mmol NH}_4\text{Cl}}{1\ \text{mmol HCl}}}{(40{,}0 + 10{,}0)\ \text{mL}} = 0{,}0400\ \text{mol L}^{-1}$$

Esta mezcla constituye una disolución reguladora ácida y el equilibrio correspondiente a la misma es:

$$NH_3(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_4^+(aq) + OH^-(aq)$$

La expresión de la constante de acidez es:

$$K_b = \frac{[NH_4^+]\,[OH^-]}{[NH_3]} = [OH^-]\frac{[NH_4^+]}{[NH_3]}$$

Tomando logaritmos y multiplicando por –1 se obtiene la ecuación de Henderson-Hasselbach (1908) que permite calcular el pH de dicha disolución reguladora:

$$\text{pOH} = 14 - \text{p}K_b - \log\frac{[NH_4^+]}{[NH_3]}$$

Como aquí se cumple que $[NH_4^+] = [NH_3]$, el valor del pH de esta disolución es:

$$\text{pH} = 14{,}0 - \log\left(1{,}80{\cdot}10^{-5}\right) = 9{,}26$$

c) Si se añaden otros 10,0 mL de HCl 0,200 M, la cantidad de cada una de las sustancias es:

$$\left.\begin{array}{l} 20{,}0\ \text{mL HCl 0,200 M} \cdot \dfrac{0{,}200\ \text{mmol HCl}}{1\ \text{mL HCl 0,200 M}} = 4{,}00\ \text{mmol HCl} \\ 40{,}0\ \text{mL NH}_3\ \text{0,100 M} \cdot \dfrac{0{,}100\ \text{mmol NH}_3}{1\ \text{mL NH}_3\ \text{0,100 M}} = 4{,}00\ \text{mmol NH}_3 \end{array}\right\}$$

Como la reacción es mol a mol y se tienen cantidades estequiométricas, al final de la reacción se forman 4,00 mmol de $NH_4Cl$ con lo que, considerando volúmenes aditivos, la concentración de la disolución resultante es:

$$c = \frac{4{,}00\ \text{mmol}\ NH_4Cl}{(40{,}0 + 10{,}0 + 10{,}0)\ \text{mL disolución}} = 0{,}0667\ \text{mol}\ L^{-1}$$

El cloruro de amonio, $NH_4Cl$, se disuelve en agua de acuerdo con la ecuación:

$$NH_4Cl(aq) \rightarrow NH_4^+(aq) + Cl^-(aq)$$

- El ion $Cl^-$ la especie conjugada de un ácido fuerte y no se hidroliza.
- El ion $NH_4^+$ es el ácido conjugado de la base débil $NH_3$ y se hidroliza según la ecuación:

$$NH_4^+(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_3(aq) + H_3O^+(aq)$$

La expresión de la constante de acidez es:

$$K_a = \frac{[NH_3]\,[H_3O^+]}{[NH_4^+]}$$

Aplicando los correspondientes balances y aproximaciones se puede escribir:

$$[NH_3] = [H_3O^+] \qquad \text{y} \qquad [NH_4^+] = c - [H_3O^+]$$

siendo $c$ la concentración inicial de $NH_4Cl$.

La expresión de la constante queda como:

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{c - [H_3O^+]}$$

El valor de la constante de ácidez (hidrólisis) del ion amonio se calcula mediante la siguiente expresión:

$$K_{a\,(NH_4^+)} = \frac{K_w}{K_{b\,(NH_3)}} = \frac{1{,}00\cdot10^{-14}}{1{,}80\cdot10^{-4}} = 5{,}56\cdot10^{-10}$$

Como se cumple que:

$$\frac{c}{K_a} > 100 \qquad \text{se puede realizar la aproximación} \qquad c - [H_3O^+] \approx c$$

La expresión de la constante se reduce a:

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{c}$$

Sustituyendo en la expresión de $K_a$ se obtiene que el valor de $[H_3O^+]$ es:

$$5{,}56\cdot10^{-10} = \frac{[H_3O^+]^2}{0{,}0667} \qquad \rightarrow \qquad [H_3O^+] = 6{,}09\cdot10^{-6}\ \text{mol}\ L^{-1}$$

El valor del pH de la disolución resultante es:

$$pH = -\log(6{,}09\cdot10^{-6}) = 5{,}22$$

d) Si se añaden otros 10,0 mL de HCl 0,200 M y teniendo en cuenta que esta sustancia es un ácido fuerte que no reacciona con el $NH_4CH$, ácido débil, procedente de la neutralización del $NH_3$, se puede aproximar, sin cometer gran error, que los $H_3O^+$ suministrados por el ácido débil son despreciables frente a los que suministra el ácido fuerte.

Considerando volúmenes aditivos la concentración de la disolución de HCl resultante es:

$$[HCl] = \frac{10{,}0\ \text{mL NaOH 0,200 M}}{(40{,}0 + 10{,}0 + 10{,}0 + 10{,}0)\ \text{mL disolución}} \cdot \frac{0{,}200\ \text{mmol NHClaOH}}{1\ \text{mL HCl 0,200 M}} = 0{,}0286\ \text{mol}\ L^{-1}$$

El ácido clorhídrico se encuentra completamente ionizado de acuerdo con la ecuación:

$$HCl(aq) \rightarrow H_3O^+(aq) + Cl^-(aq)$$

El valor del pH de la disolución resultante es:

$$pH = -\log (0{,}0286) = 1{,}54$$

**7.4. a) Se quieren preparar 1.000 mL de una disolución acuosa 0,500 M de amoniaco a partir del contenido de una botella del laboratorio, en cuya etiqueta figuran: densidad = 0,904 g $mL^{-1}$; porcentaje en masa = 25,0 %, ¿qué volumen de disolución amoniacal se deberá utilizar? ¿Y de agua? Suponga que la disolución es ideal.**
**b) Calcule las concentraciones de todas las especies presentes en la disolución de amoniaco ($K_b$ ($NH_3$) = $1{,}76 \cdot 10^{-5}$) preparada en el apartado anterior si se valora con ácido nítrico cuando:**
**b1) No se haya añadido ácido.**
**b2) Se haya añadido 5,45 g de ácido.**
**b3) Se haya añadido 32,5 g de ácido.**

***(Asturias 1995)***

a) La masa de $NH_3$ necesario para preparar 1.000 mL de disolución 0,500 M es:

$$1.000 \text{ mL } NH_3\ 0{,}500 \text{ M} \cdot \frac{1 \text{ L } NH_3\ 0{,}500 \text{ M}}{10^3 \text{ mL } NH_3\ 0{,}500 \text{ M}} \cdot \frac{0{,}500 \text{ mol } NH_3}{1 \text{ L } NH_3\ 0{,}500 \text{ M}} \cdot \frac{17{,}0 \text{ g } NH_3}{1 \text{ mol } NH_3} = 8{,}50 \text{ g } NH_3$$

Como se dispone de disolución comercial de riqueza 25,0 %:

$$8{,}50 \text{ g } NH_3 \cdot \frac{100 \text{ g } NH_3\ 25{,}0\ \%}{25{,}0 \text{ g } NH_3} \cdot \frac{1 \text{ mL } NH_3\ 25{,}0\ \%}{0{,}904 \text{ g } NH_3\ 25{,}0\ \%} = 37{,}6 \text{ mL } NH_3\ 25\ \%$$

Al preparar las disoluciones los volúmenes no se consideran aditivos, por lo que es imposible calcular el volumen de agua añadido.

b1) El $NH_3$ es una base débil que en disolución acuosa se encuentra parcialmente ionizada de acuerdo con la siguiente ecuación química:

$$NH_3(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_4^+(aq) + OH^-(aq)$$

La expresión de la constante de basicidad es:

$$K_b = \frac{[NH_4^+]\,[OH^-]}{[NH_3]}$$

Aplicando los correspondientes balances y aproximaciones se puede escribir:

$$[NH_4^+] = [OH^-] \qquad \text{y} \qquad [NH_3] = c - [OH^-]$$

siendo $c$ la concentración inicial de $NH_3$.

La expresión de la constante de basicidad queda como:

$$K_b = \frac{[OH^-]^2}{c - [OH^-]}$$

Como se cumple que:

$$\frac{c}{K_b} > 100 \qquad \text{se puede realizar la aproximación} \qquad c - [OH^-] \approx c$$

La expresión de la constante se reduce a:

$$K_b = \frac{[OH^-]^2}{c}$$

Sustituyendo en la expresión de $K_b$ se obtiene que el valor de $[OH^-]$ es:

$$1{,}76{\cdot}10^{-5} = \frac{[OH^-]^2}{0{,}500} \qquad \rightarrow \qquad [OH^-] = [NH_4^+] = 2{,}97{\cdot}10^{-3}\ \text{mol L}^{-1}$$

La concentración de $NH_3$ sin disociar es:

$$[NH_3] = (0{,}500 - 2{,}97{\cdot}10^{-3}) = 0{,}497\ \text{mol L}^{-1}$$

Finalmente, el valor de $[H_3O^+]$ puede considerarse despreciable por tratarse de un medio alcalino.

b2) La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción entre $NH_3$ y $HNO_3$ es:

$$NH_3(aq) + HNO_3(aq) \rightarrow NH_4NO_3(aq) + H_2O(l)$$

Cuando se añaden 5,45 g de $HNO_3$ la cantidad de cada uno de los reactivos es:

$$\left.\begin{array}{l} 5{,}45\ \text{g HNO}_3 \cdot \dfrac{1\ \text{mol HNO}_3}{63{,}0\ \text{g HNO}_3} \cdot \dfrac{10^3\ \text{mmol HNO}_3}{1\ \text{mol HNO}_3} = 86{,}5\ \text{mmol HNO}_3 \\ 1.000\ \text{mL NH}_3\ 0{,}500\ \text{M} \dfrac{0{,}500\ \text{mmol NH}_3}{1\ \text{mL NH}_3\ 0{,}500\ \text{M}} = 500\ \text{mmol NH}_3 \end{array}\right\} \rightarrow \frac{86{,}5\ \text{mmol HNO}_3}{500\ \text{mol NH}_3} = 0{,}173$$

Como la relación molar en la que se encuentran ambos reactivos es menor 1, quiere decir que sobra $NH_3$, por lo que $HNO_3$ es el reactivo limitante.

Relacionando $HNO_3$ con $NH_3$:

$$86{,}5\ \text{mmol HNO}_3 \cdot \frac{1\ \text{mmol NH}_3}{1\ \text{mmol HNO}_3} = 86{,}5\ \text{mmol NH}_3$$

$$500\ \text{mmol NH}_3\ \text{(inicial)} - 86{,}5\ \text{mmol NH}_3\ \text{(consumido)} = 413\ \text{mmol NH}_3\ \text{(exceso)}$$

Considerando despreciable la variación de volumen, la concentración de la disolución de $NH_3$ resultante es:

$$[NH_3] = \frac{413\ \text{mmol NH}_3}{1.000\ \text{mL disolución}} = 0{,}413\ \text{mol L}^{-1}$$

Teniendo en cuenta esta concentración y procediendo de la misma forma que en el apartado anterior los valores que se obtienen son:

$$[OH^-] = [NH_4^+] = \sqrt{(1{,}76{\cdot}10^{-5}) \cdot 0{,}413} = 2{,}70{\cdot}10^{-3}\ \text{mol L}^{-1}$$

$$[NH_3] = 0{,}413 - 2{,}70{\cdot}10^{-3} = 0{,}410\ \text{mol L}^{-1}$$

Igualmente, el valor de $[H_3O^+]$ puede considerarse despreciable por tratarse de un medio alcalino.

b2) Cuando se añaden 32,5 g de $HNO_3$ la cantidad de cada uno de los reactivos es:

$$\left.\begin{array}{l} 32{,}5\ \text{g HNO}_3 \cdot \dfrac{1\ \text{mol HNO}_3}{63{,}0\ \text{g HNO}_3} \cdot \dfrac{10^3\ \text{mmol HNO}_3}{1\ \text{mol HNO}_3} = 516\ \text{mmol HNO}_3 \\ 1.000\ \text{mL NH}_3\ 0{,}500\ \text{M} \dfrac{0{,}500\ \text{mmol NH}_3}{1\ \text{mL NH}_3\ 0{,}500\ \text{M}} = 500\ \text{mmol NH}_3 \end{array}\right\} \rightarrow \frac{516\ \text{mmol HNO}_3}{500\ \text{mol NH}_3} = 1{,}03$$

Como la relación molar es mayor 1 quiere decir que sobra $HNO_3$, por lo que $NH_3$ es el reactivo limitante que se consume completamente, así que, $[NH_3] = 0\ \text{mol L}^{-1}$.

Relacionando $NH_3$ con $HNO_3$:

$$500\ \text{mmol NH}_3 \cdot \frac{1\ \text{mmol HNO}_3}{1\ \text{mmol NH}_3} = 500\ \text{mmol HNO}_3$$

$$516\ \text{mmol HNO}_3\ \text{(inicial)} - 500\ \text{mmol HNO}_3\ \text{(consumido)} = 16{,}0\ \text{mmol HNO}_3\ \text{(exceso)}$$

Considerando despreciable la variación de volumen, la concentración de la disolución de $HNO_3$ resultante es:

$$[HNO_3] = \frac{16{,}0 \text{ mmol } HNO_3}{1.000 \text{ mL disolución}} = 0{,}0160 \text{ mol } L^{-1}$$

Respecto al nitrato de sodio formado, $NaNO_3$, este se encuentra disociado de acuerdo con la ecuación:

$$NaNO_3(aq) \rightarrow Na^+(aq) + NO_3^-(aq)$$

Los iones $Na^+$ y $NO_3^-$ son, respectivamente, las especies conjugadas de una base y de un ácido fuerte y no se hidrolizan.

De acuerdo con lo expuesto, el pH de la disolución resultante se debe al $HNO_3$ sobrante. Este es un ácido fuerte que en disolución acuosa se encuentra completamente ionizado según la ecuación:

$$HNO_3(aq) + H_2O(l) \rightarrow H_3O^+(aq) + NO_3^-(aq)$$

Según el balance de materia:

$$[H_3O^+] = [HNO_3] = 0{,}016 \text{ mol } L^{-1}$$

Finalmente, el valor de $[OH^-]$ puede considerarse despreciable por tratarse de un medio ácido.

(Para la resolución de este problema ha sido necesario corregir los datos originales de la concentración del amoniaco ya que eran absurdos).

**7.5. La siguiente tabla muestra algunos indicadores ácido-base junto con su intervalo de viraje característico:**

| Indicador | Color a pH inferior | Intervalo de viraje (unidades de pH) | Color a pH superior |
|---|---|---|---|
| Anaranjado de metilo | anaranjado | 3,1 – 4,4 | amarillo |
| Rojo de metilo | rojo | 4,2 – 6,3 | amarillo |
| Azul de bromotimol | amarillo | 6,0 – 7,6 | azul |
| Fenolftaleína | incoloro | 8,3 – 10,0 | rojo |

**a) Indique qué colores muestran los indicadores cuando se añade, de forma independiente, a dos disoluciones distintas de concentración 0,0100 M, una de HCl y otra de NaOH.**
**b1) Se añaden unas gotas de fenolftaleína a cierta disolución, quedando incolora. Indique, razonadamente, si con esta observación colorimétrica se puede asegurar que esta disolución es ácida o también puede ser neutra.**
**b2) Se añaden unas gotas de rojo de metilo a cierta disolución, quedando amarilla. Indique, razonadamente, como podría discernir si la disolución es neutra o básica.**
**c) Se añaden unas gotas de rojo de metilo a 25,0 mL de dos disoluciones distintas, una de ácido acético 0,100 M ($pK_a = 4{,}74$) y otra de hidróxido de sodio 0,0200 M. Si se mezclan las dos y se agita, indique razonadamente el color que presentará la mezcla resultante suponiendo que los volúmenes son aditivos.**

***(Sevilla 2003)***

a) El HCl es un ácido fuerte que en disolución acuosa se encuentra totalmente ionizado de acuerdo con la ecuación:

$$HCl(aq) + H_2O(l) \rightarrow H_3O^+(aq) + Cl^-(aq)$$

De acuerdo con el balance de materia:

$$[H_3O^+] = [HCl] = 0{,}010 \text{ mol } L^{-1}$$

El pH de la disolución es:

$$pH = -\log(0{,}0100) = 2{,}00$$

El hidróxido de sodio, NaOH, es una base fuerte que en disolución acuosa se encuentra completamente ionizada de acuerdo con la ecuación:

$$NaOH(aq) \rightarrow Na^+(aq) + OH^-(aq)$$

De acuerdo con el balance de materia:

$$[OH^-] = [NaOH] = 0{,}0100 \text{ mol } L^{-1}$$

El pOH y pH de la disolución son, respectivamente:

$$pOH = -\log(0{,}0100) = 2{,}00 \qquad pH = 14{,}0 - 2{,}00 = 12{,}0$$

Al añadir los indicadores a las disoluciones de HCl (ácida) y de NaOH (básica) los colores que toman las disoluciones se muestran en la siguiente tabla:

| Indicador | HCl (pH = 2,00) | NaOH (pH = 12,0) |
|---|---|---|
| Anaranjado de metilo | anaranjado | amarillo |
| Rojo de metilo | Rojo | amarillo |
| Azul de bromotimol | amarillo | azul |
| Fenolftaleína | incoloro | rojo |

b1) Si una cierta disolución se le añaden unas gotas de fenolftaleína y queda incolora se solo puede afirmar que su pH < 8,3; pero no se puede asegurar que sea ácida o neutra.

b2) Si una cierta disolución se le añaden unas gotas de rojo de metilo y toma color amarillo solo se puede afirmar que su pH > 6,3; pero no se puede asegurar que sea básica o neutra. Para poder asegurar esto último habría que medir el pH de dicha disolución con un pHmetro.

c) La ecuación química correspondiente a la reacción entre ácido acético e hidróxido de sodio es:

$$NaOH(aq) + CH_3COOH(aq) \rightarrow NaOOCCH_3(aq) + H_2O(l)$$

La cantidad de sustancia que contiene que cada una de las disoluciones es:

$$25{,}0 \text{ mL } CH_3COOH \text{ } 0{,}100 \text{ M} \cdot \frac{0{,}100 \text{ mmol } CH_3COOH}{1 \text{ mL } CH_3COOH \text{ } 0{,}100 \text{ M}} = 2{,}50 \text{ mmol } CH_3COOH$$

$$25{,}0 \text{ mL NaOH } 0{,}0200 \text{ M} \cdot \frac{0{,}0200 \text{ mmol NaOH}}{1 \text{ mL NaOH } 0{,}0200 \text{ M}} = 0{,}500 \text{ mmol NaOH}$$

Al mezclar ambas disoluciones, como la reacción es mol a mol y el NaOH se encuentra en menor cantidad, esta sustancia es limitante que determina las cantidades que se gastan y se forman.

Relacionando NaOH con $CH_3COOH$ y $CH_3COO^-$, y considerando que no se produce variación apreciable de volumen, las concentraciones de ambas especies que permanecen en el equilibrio después de la mezcla son:

$$[CH_3COOH] = \frac{5{,}00 \text{ mmol } CH_3COOH - 0{,}500 \text{ mmol NaOH} \cdot \frac{1 \text{ mmol } CH_3COOH}{1 \text{ mmol NaOH}}}{(25{,}0 + 25{,}0) \text{ mL}} = 0{,}0400 \text{ mol } L^{-1}$$

$$[CH_3COO^-] = \frac{0{,}500 \text{ mmol NaOH} \cdot \frac{1 \text{ mmol } CH_3COO^-}{1 \text{ mmol NaOH}}}{(25{,}0 + 25{,}0) \text{ mL}} = 0{,}0100 \text{ mol } L^{-1}$$

Esta mezcla constituye una disolución reguladora ácida y el equilibrio correspondiente a la misma es:

$$CH_3COOH(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons CH_3COO^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

La expresión de la constante de acidez es:

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-]\,[H_3O^+]}{[CH_3COOH]} = [H_3O^+]\frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

Tomando logaritmos y multiplicando por –1 se obtiene la ecuación de Henderson-Hasselbach (1908) que permite calcular el pH de dicha disolución reguladora:

$$pH = pK_a + \log\frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

El pH de la disolución es:

$$\text{pH} = 4{,}74 + \log\left(\frac{0{,}0100}{0{,}0400}\right) = 4{,}14$$

Por tanto, al añadir unas gotas de rojo de metilo a la mezcla resultante esta tomará color rojo ya que el pH de la disolución (4,14) se encuentra por debajo de la zona de viraje del indicador (4,2 – 6,3).

**7.6. Se prepara una disolución disolviendo 4,00 g de NaOH en 250 mL de agua.**
**a) Calcule el pH de la disolución.**
**b) Si ahora se diluye la disolución anterior hasta 2.000 mL, ¿cuál será el nuevo pH?**
**c) Si ahora se le añade 500 mL de disolución 0,500 M de ácido sulfúrico, ¿cuál es el pH de la disolución resultante?**
**d) Calcule el volumen de disolución 0,100 M de ácido sulfúrico necesario para neutralizar 50,0 mL de la disolución inicial.**

*(Canarias 2003) (Canarias 2020) (Canarias 2023)*

a) Si se disuelven 4,00 g de NaOH en 250 mL de $H_2O$ la concentración de la disolución resultante, considerando que no existe variación apreciable de volumen, es:

$$[\text{NaOH}] = \frac{4{,}00\ \text{g NaOH}}{250\ \text{mL disolución}} \cdot \frac{1\ \text{mol NaOH}}{40{,}0\ \text{g NaOH}} \cdot \frac{10^3\ \text{mL disolución}}{1\ \text{L disolución}} = 0{,}400\ \text{mol L}^{-1}$$

El hidróxido de sodio, NaOH, es una base fuerte que en disolución acuosa se encuentra completamente ionizada según la ecuación:

$$\text{NaOH(aq)} \rightarrow \text{Na}^+\text{(aq)} + \text{OH}^-\text{(aq)}$$

De acuerdo con el balance de materia:

$$[\text{OH}^-] = [\text{NaOH}] = 0{,}400\ \text{mol L}^{-1}$$

El pOH y pH de la disolución son, respectivamente:

$$\text{pOH} = -\log(0{,}400) = 0{,}400 \qquad \text{pH} = 14{,}0 - 0{,}400 = 13{,}6$$

b) Si se diluye la disolución anterior hasta un volumen final de 2.000 mL, la concentración de la disolución resultante es:

$$[\text{NaOH}] = \frac{4{,}00\ \text{g NaOH}}{2.000\ \text{mL disolución}} \cdot \frac{1\ \text{mol NaOH}}{40{,}0\ \text{g NaOH}} \cdot \frac{10^3\ \text{mL disolución}}{1\ \text{L disolución}} = 0{,}0500\ \text{mol L}^{-1}$$

El pOH y pH de esta disolución son, respectivamente:

$$\text{pOH} = -\log(0{,}0500) = 1{,}30 \qquad \text{pH} = 14{,}0 - 1{,}30 = 12{,}7$$

c) La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción entre NaOH y $H_2SO_4$ es:

$$2\ \text{NaOH(aq)} + \text{H}_2\text{SO}_4\text{(aq)} \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4\text{(aq)} + 2\ \text{H}_2\text{O(l)}$$

La cantidad de cada una de las sustancias es:

$$\left.\begin{array}{l} 4{,}00\ \text{g NaOH} \cdot \dfrac{1\ \text{mol NaOH}}{40{,}0\ \text{g NaOH}} \cdot \dfrac{10^3\ \text{mmol NaOH}}{1\ \text{mol NaOH}} = 100\ \text{mmol NaOH} \\ 500\ \text{mL H}_2\text{SO}_4\ 0{,}500\ \text{M} \cdot \dfrac{0{,}500\ \text{mmol H}_2\text{SO}_4}{1\ \text{mL H}_2\text{SO}_4\ 0{,}500\ \text{M}} = 250\ \text{mmol H}_2\text{SO}_4 \end{array}\right\} \rightarrow \frac{100\ \text{mmol NaOH}}{250\ \text{mol H}_2\text{SO}_4} = 0{,}400$$

Como la relación molar es menor 2 quiere decir que sobra $H_2SO_4$, por lo que NaOH es el reactivo limitante.

Relacionando NaOH con $H_2SO_4$:

$$100\ \text{mmol NaOH} \cdot \frac{1\ \text{mmol H}_2\text{SO}_4}{2\ \text{mmol NaOH}} = 50{,}0\ \text{mmol H}_2\text{SO}_4$$

$$250\ \text{mmol H}_2\text{SO}_4\ \text{(inicial)} - 50{,}0\ \text{mmol H}_2\text{SO}_4\ \text{(consumido)} = 200\ \text{mmol H}_2\text{SO}_4\ \text{(exceso)}$$

Considerando volúmenes aditivos, la concentración de la disolución resultante de $H_2SO_4$ es:

$$[H_2SO_4] = \frac{200 \text{ mmol } H_2SO_4}{(500 + 2.000) \text{ mL disolución}} = 0{,}0800 \text{ mol L}^{-1}$$

El sulfato de sodio formado, $Na_2SO_4$, se disuelve en agua de acuerdo con la ecuación:

$$Na_2SO_4(aq) \rightarrow 2\ Na^+(aq) + SO_4^{2-}(aq)$$

▪ El ion $Na^+$ es la especie conjugada de una base fuerte y no se hidroliza.

▪ Sin cometer gran error, se puede afirmar que el ion $SO_4^{2-}$ es la especie conjugada de un ácido fuerte por lo que no tiene carácter básico y no se hidroliza.

Como ninguno de ambos iones se hidroliza, el pH del medio se debe a la disolución de $H_2SO_4$ sobrante, que como es un ácido fuerte, en disolución acuosa se disocia totalmente según la ecuación:

$$H_2SO_4(aq) + 2\ H_2O(l) \rightarrow SO_4^{2-}(aq) + 2\ H_3O^+(aq)$$

De acuerdo con el balance de materia:

$$[H_3O^+] = 2\ [H_2SO_4] = 0{,}160 \text{ mol L}^{-1}$$

El pH de la disolución es:

$$\text{pH} = -\log (0{,}160) = 0{,}796$$

▪ Si en el enunciado se hubiese proporcionado el valor de la segunda constante de ionización del ácido sulfúrico, $K_{a_2} = 1{,}20 \cdot 10^{-2}$, este apartado se podría resolver de forma más rigurosa considerando el equilibrio que muestra la siguiente ecuación:

$$HSO_4^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons SO_4^{2-}(aq) + H_3O^+(aq)$$

La tabla de concentraciones correspondiente a esta segunda ionización es:

| | $HSO_4^-$ | $SO_4^{2-}$ | $H_3O^+$ |
|---|---|---|---|
| $c_{\text{inicial}}$ | 0,0800 | — | 0,0800 |
| $c_{\text{transformado}}$ | $x$ | — | — |
| $c_{\text{formado}}$ | — | $x$ | $x$ |
| $c_{\text{equilibrio}}$ | $0{,}0800 - x$ | $x$ | $0{,}0800 + x$ |

La expresión de la constante de acidez del $HSO_4^-$ es:

$$K_{a_2} = \frac{[SO_4^{2-}]\ [H_3O^+]}{[HSO_4^-]}$$

Sustituyendo los valores de la tabla se obtiene:

$$1{,}20 \cdot 10^{-2} = \frac{x \cdot (0{,}0800 + x)}{(0{,}0800 - x)} \quad \rightarrow \quad x = 9{,}46 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

El valor de $[H_3O^+]$ que se obtiene es:

$$[H_3O^+] = 0{,}0800 + 9{,}46 \cdot 10^{-3} = 0{,}0895 \text{ mol L}^{-1}$$

El pH de la disolución es:

$$\text{pH} = -\log (0{,}0895) = 1{,}05$$

d) Relacionando la disolución inicial de NaOH 0,400 M con $H_2SO_4$:

$$50{,}0 \text{ mL NaOH } 0{,}400 \text{ M} \cdot \frac{0{,}400 \text{ mmol NaOH}}{1 \text{ mL NaOH } 0{,}400 \text{ M}} \cdot \frac{1 \text{ mmol } H_2SO_4}{2 \text{ mmol NaOH}} = 10{,}0 \text{ mmol } H_2SO_4$$

Como para neutralizar el NaOH se utiliza una disolución de $H_2SO_4$ 0,100 M:

$$10{,}0\ \text{mmol}\ H_2SO_4 \cdot \frac{1\ \text{mL}\ H_2SO_4\ 0{,}100\ \text{M}}{0{,}100\ \text{mmol}\ H_2SO_4} = 100\ \text{mL}\ H_2SO_4\ 0{,}100\ \text{M}$$

(En el problema propuesto en Canarias 2020 se cambia el ácido sulfúrico del apartado c) por ácido clorhídrico).

**7.7. Para defenderse, las hormigas utilizan dos medios; sus mandíbulas y la proyección de ácido fórmico (ácido metanoico). Cuando una hormiga se siente amenazada puede proyectar sobre su enemigo ácido fórmico a más de 30 cm.**
**a) En un matraz aforado de 100 mL se introduce una masa *m* de ácido fórmico, se añade agua destilada, se agita, se disuelve y se completa hasta el enrase. Se dispone entonces de una disolución cuya concentración molar vale 0,0100 M. ¿Cuánto vale *m*?**
**b) Escriba la fórmula de la base conjugada del ácido fórmico.**
**c) Calcule el valor de su constante de acidez sabiendo que el pH de la disolución preparada vale 2,92.**
**d) Explique si la molécula de ácido fórmico tiene un carbono quiral o asimétrico.**
**e) Si se hace reaccionar 10,0 mL de la disolución acuosa preparada de ácido fórmico con 10,0 mL de disolución de hidróxido sódico 0,0100 M, ¿cuál es la concentración molar de la sal sódica que se forma? ¿Cuál es el pH de la disolución resultante?**

*(Galicia 2006) (Castilla-La Mancha 2016)*

a) La masa de HCOOH disuelto es:

$$100\ \text{mL disolución} \cdot \frac{1\ \text{L disolución}}{10^3\ \text{mL disolución}} \cdot \frac{0{,}010\ \text{mol HCOOH}}{1\ \text{L disolución}} \cdot \frac{46{,}0\ \text{g HCOOH}}{1\ \text{mol HCOOH}} = 0{,}046\ \text{g HCOOH}$$

b) El ácido fórmico, HCOOH, es un ácido débil que en disolución acuosa se disocia parcialmente según la ecuación:

$$\underset{\text{ácido 1}}{HCOOH(aq)} + \underset{\text{base 2}}{H_2O(l)} \rightleftharpoons \underset{\text{base 1}}{HCOO^-(aq)} + \underset{\text{ácido 2}}{H_3O^+(aq)}$$

De acuerdo con la teoría ácido-base de Brönsted-Lowry (1923), la base conjugada del HCOOH es $HCOO^-$.

c) La expresión de la constante de acidez es:

$$K_a = \frac{[HCOO^-]\,[H_3O^+]}{[HCOOH]}$$

Aplicando los correspondientes balances y aproximaciones se obtiene:

$$[H_3O^+] = [HCOO^-] \qquad [HCOOH] = c - [H_3O^+]$$

siendo $c$ la concentración inicial de HCOOH.

La expresión de la constante de acidez queda como:

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{c - [H_3O^+]}$$

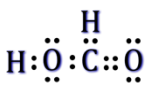
La $[H_3O^+]$ de una disolución que tiene pH = 2,92 es:

$$[H_3O^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-2{,}92} = 1{,}20\cdot10^{-3}\ \text{mol L}^{-1}$$

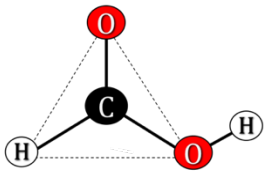
El valor de la constante de acidez es:

$$K_a = \frac{(1{,}20\cdot10^{-3})^2}{(0{,}0100 - 1{,}20\cdot10^{-3})} = 1{,}64\cdot10^{-4}$$

d) La estructura del Lewis de la molécula de HCOOH es:



Según el modelo RPECV el HCOOH es una especie cuya distribución de ligandos y pares de electrones solitarios alrededor del átomo central se ajusta a la fórmula $AX_3$ a la que corresponde un número estérico (m+n) = 3 por lo que su disposición y forma geométrica es triangular plana.




Para que una sustancia sea quiral es preciso que posea cuatro sustituyentes diferentes unidos a un átomo de carbono, y en este caso solo hay tres, por lo que el HCOOH no tiene un átomo de carbono quiral.

e) La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción entre NaOH y HCOOH es:

$$NaOH(aq) + HCOOH(aq) \rightarrow NaHCOO(aq) + H_2O(l)$$

La cantidad de cada uno de los reactivos es:

$$10{,}0\ \text{mL HCOOH 0,0100 M} \cdot \frac{0{,}0100\ \text{mmol HCOOH}}{1\ \text{mL HCOOH 0,0100 M}} = 0{,}100\ \text{mmol HCOOH}$$

$$10{,}0\ \text{mL NaOH 0,0100 M} \cdot \frac{0{,}0100\ \text{mmol NaOH}}{1\ \text{mL NaOH 0,0100 M}} = 0{,}100\ \text{mmol NaOH}$$

Como la reacción es mol a mol, se tienen cantidades estequiométricas, es decir, ambos reactivos se consumen completamente y la cantidad de NaHCOO formada es:

$$0{,}100\ \text{mmol HCOOH} \cdot \frac{1\ \text{mol NaHCOO}}{1\ \text{mol HCOOH}} = 0{,}100\ \text{mol NaHCOO}$$

Considerando volúmenes aditivos, la concentración de la disolución de NaHCOO es:

$$c = \frac{0{,}100\ \text{mmol NaHCOO}}{(10{,}0 + 10{,}0)\ \text{mL disolución}} = 5{,}00{\cdot}10^{-3}\ \text{mol L}^{-1}$$

El formiato de sodio, NaHCOO, se disuelve en agua de acuerdo con la ecuación:

$$NaHCOO(aq) \rightarrow Na^+(aq) + HCOO^-(aq)$$

- El ion $Na^+$ es la especie conjugada de una base fuerte y no se hidroliza.
- El ion $HCOO^-$ es la base conjugada del ácido débil HCOOH y se hidroliza según la ecuación:

$$HCOO^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons HCOOH(aq) + OH^-(aq)$$

La expresión de la constante de basicidad es:

$$K_b = \frac{[HCOOH]\,[OH^-]}{[HCOO^-]}$$

Aplicando los correspondientes balances y aproximaciones se puede escribir:

$$[HCOOH] = [OH^-] \qquad \text{y} \qquad [HCOO^-] = c - [OH^-]$$

siendo $c$ la concentración inicial de NaHCOO.

La expresión de la constante queda como:

$$K_b = \frac{[OH^-]^2}{c - [OH^-]}$$

El valor de la constante de basicidad (hidrólisis) del ion formiato se calcula mediante la siguiente expresión:

$$K_{b\,(HCOO^-)} = \frac{K_w}{K_{a\,(HCOOH)}} = \frac{1{,}00{\cdot}10^{-14}}{1{,}64{\cdot}10^{-4}} = 6{,}10{\cdot}10^{-11}$$

Como se cumple que:

$$\frac{c}{K_b} > 100 \qquad \text{se puede realizar la aproximación} \qquad c - [OH^-] \approx c$$

La ecuación de la constante se reduce a:

$$K_b = \frac{[OH^-]^2}{c}$$

Sustituyendo en la expresión de $K_b$ se obtiene que el valor de $[OH^-]$ es:

$$6{,}10\cdot10^{-11} = \frac{[OH^-]^2}{5{,}00\cdot10^{-3}} \qquad \rightarrow \qquad [OH^-] = 5{,}52\cdot10^{-7}\ \text{mol L}^{-1}$$

Los valores del pOH y pH de la disolución son, respectivamente:

$$\text{pOH} = -\log(5{,}52\cdot10^{-7}) = 6{,}26 \qquad \rightarrow \qquad \text{pH} = 14 - 6{,}26 = 7{,}74$$

**7.8. El azul de bromotimol es un indicador ácido-base. Cuando en la disolución hay un 90,9 % o más, de la forma molecular no ionizada, la disolución es claramente de color amarillo. En cambio, es suficiente la presencia de un 80,0 % de la forma ionizada para que la disolución sea claramente de color azul.**
**a) Determine el intervalo de pH para el viraje del color del indicador.**
**b) Si se mezclan 20 mL de ácido clorhídrico 0,030 M con 50 mL de hidróxido de sodio 0,010 M y se le añaden unas gotas del indicador azul de bromotimol, indique razonadamente cuál será el color de la disolución.**
**(Dato. Constante de acidez del azul de bromotimol a 25 °C, $K_a = 1{,}00\cdot10^{-7}$).**

***(Galicia 2007)***

a) A la vista del valor de su constante de acidez, el azul de bromotimol es un ácido débil. Llamando HAzB a su forma molecular y $AzB^-$ a su forma ionizada, al disolver azul de bromotimol en agua este se ioniza de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\underset{\text{amarillo}}{HAzB(aq)} + H_2O(l) \rightleftharpoons \underset{\text{azul}}{AzB^-(aq)} + H_3O^+(aq)$$

La expresión de la constante de acidez es:

$$K_a = \frac{[AzB^-]\,[H_3O^+]}{[HAzB]}$$

Cuando en la disolución hay un 90,9 % de forma molecular, HAzB, quedará un 9,10 % de forma ionizada, $AzB^-$, y la disolución presentará color amarillo. Los valores de $[H_3O^+]$ y del pH en esta situación son, respectivamente:

$$[H_3O^+] = K_a\frac{[HAzB]}{[AzB^-]} = 1{,}00\cdot10^{-7}\cdot\frac{90{,}9}{9{,}10} = 9{,}99\cdot10^{-7}\ \text{mol L}^{-1}$$

$$\text{pH} = -\log(9{,}99\cdot10^{-7}) = 6{,}00$$

Por el contrario, cuando en la disolución hay un 80,0 % de forma ionizada del indicador, $AzB^-$, quedará un 20,0 % de forma molecular, HAzB, y la disolución presentará color color. Los valores de $[H_3O^+]$ y del pH en esta situación son, respectivamente:

$$[H_3O^+] = 1{,}00\cdot10^{-7}\cdot\frac{20{,}0}{80{,}0} = 2{,}50\cdot10^{-8}\ \text{mol L}^{-1}$$

$$\text{pH} = -\log(2{,}50\cdot10^{-8}) = 7{,}60$$

El indicador azul de bromotimol cambia de color en el intervalo de pH comprendido entre los valores:

$$6{,}00\ \text{(amarillo)} \leq \text{pH} \leq 7{,}60\ \text{(azul)}$$

b) Se trata de la reacción de neutralización de un ácido fuerte, HCl, con una base fuerte, NaOH, cuya ecuación química es:

$$NaOH(aq) + HCOOH(aq) \rightarrow NaHCOO(aq) + H_2O(l)$$

por lo que el color que presente la disolución, en las condiciones propuestas, se deberá a la especie que se encuentre en exceso en el medio, de acuerdo con el equilibrio escrito en el apartado a).

Las cantidades de HCl y de NaOH que se hacen reaccionar son:

$$20\ \text{mL HCl 0,030 M} \cdot \frac{0{,}030\ \text{mmol HCl}}{1\ \text{mL HCl 0,030 M}} = 0{,}60\ \text{mmol HCl}$$

$$50\ \text{mL NaOH 0,010 M} \cdot \frac{0{,}010\ \text{mmol NaOH}}{1\ \text{mL NaOH 0,010 M}} = 0{,}50\ \text{mmol NaOH}$$

Como la reacción es mol a mol y la cantidad de NaOH es menor, este el reactivo limitante que determina el pH de la disolución y el color que toma el indicador.

Relacionando NaOH con HCl:

$$0{,}50\ \text{mmol NaOH} \cdot \frac{1\ \text{mmol HCl}}{1\ \text{mmol NaOH}} = 0{,}50\ \text{mmol HCl}$$

$$0{,}60\ \text{mol HCl (inicial)} - 0{,}50\ \text{mmol HCl (consumido)} = 0{,}10\ \text{mol HCl (exceso)}$$

Considerando volúmenes aditivos, la concentración de la disolución de HCl que resulta es:

$$\frac{0{,}10\ \text{mmol HCl}}{(20 + 50)\ \text{mL disolución}} = 1{,}4 \cdot 10^{-3}\ \text{mol L}^{-1}$$

▪ Respecto al cloruro de sodio formado, este se disuelve en agua de acuerdo con la ecuación:

$$\text{NaCl(aq)} \rightarrow \text{Na}^+\text{(aq)} + \text{Cl}^-\text{(aq)}$$

Los iones $Na^+$ y $Cl^-$ son, respectivamente, las especies conjugadas de una base y de un ácido fuerte y no se hidrolizan.

De acuerdo con lo expuesto, esta sal no afecta al pH de la disolución.

▪ El ácido clorhídrico es un ácido fuerte que en disolución acuosa se encuentra totalmente ionizado de acuerdo con la ecuación:

$$\text{HCl(aq)} + \text{H}_2\text{O(l)} \rightarrow \text{Cl}^-\text{(aq)} + \text{H}_3\text{O}^+\text{(aq)}$$

De acuerdo con el balance de materia:

$$[\text{HCl}]_0 = [\text{H}_3\text{O}^+] = 1{,}4 \cdot 10^{-3}\ \text{mol L}^{-1}$$

El pH de la disolución es:

$$\text{pH} = -\log\left(1{,}4 \cdot 10^{-3}\right) = 2{,}9$$

El indicador presentará color amarillo ya que la disolución tiene pH $< 6{,}00$.

**7.9. a) En la combustión completa de 9,20 g de un compuesto orgánico formado por C, H y O se han obtenido 4,48 L de $CO_2$ medidos en c.n. y 3,60 g de $H_2O$. Si la masa molar del compuesto es 46,0 g $mol^{-1}$, determine sus fórmulas empírica y molecular.**

**b) Una disolución acuosa de este compuesto orgánico presenta carácter ácido, lo que indica que dicho compuesto es un ácido orgánico. Para determinar la fórmula desarrollada de este compuesto se prepara una disolución acuosa disolviendo 0,92 g del mismo hasta un volumen total de 500 mL. Un volumen de 50 mL de esta disolución necesita 40 mL de una disolución acuosa de KOH 0,050 M para su neutralización total. Determine la fórmula desarrollada del compuesto a partir del procedimiento siguiente:**

**b1) ¿Cuál es la molaridad de la disolución preparada? ¿Cuántos moles de dicho compuesto contendrán 50 mL de esta disolución?**

**b2) Escriba y ajuste la reacción de neutralización entre el ácido y la base.**

**b3) ¿Cuántos moles de KOH se han consumido en la reacción de neutralización?**

**b4) A partir de los resultados anteriores determine el número de hidrógenos de carácter ácido de dicho compuesto y, en consecuencia, establezca la fórmula desarrollada de este ácido carboxílico.**

**c) Considere la molécula de ácido fórmico, $HCO_2H$. Describa el tipo de hibridación y los tipos de enlace (σ y π) que debe considerarse para los átomos de carbono, hidrógeno y oxígeno en esta molécula.**

**d) Escriba la fórmula desarrollada de un aldehído de 3 átomos de carbono que no tenga hibridación $sp^3$.**

**e) Si la constante de disociación del ácido fórmico es $K_a = 2{,}0\cdot10^{-4}$, ¿cuál es el pH de una disolución acuosa 0,10 M de ácido fórmico?**

**f) Si se añaden 4,0 L de agua a un litro de una disolución acuosa 0,10 M de ácido fórmico, ¿cuál será el valor del pH?**

**g) Si se añaden 5,0 mL de NaOH 1,0 M a 20 mL de una disolución 0,50 M de ácido fórmico, ¿cuál será el valor del pH de la disolución obtenida?**

***(Sevilla 2010)***

---

a) Para evitar errores de redondeo resulta más útil determinar primero la fórmula molecular del compuesto X y simplificando esta obtener la fórmula empírica.

▪ El C contenido en el compuesto X se determina en forma de $CO_2$. Considerando comportamiento ideal:

$$\frac{4{,}48\ \text{L}\ CO_2}{9{,}20\ \text{g X}}\cdot\frac{1\ \text{mol}\ CO_2}{22{,}4\ \text{L}\ CO_2}\cdot\frac{1\ \text{mol C}}{1\ \text{mol}\ CO_2}\cdot\frac{46{,}0\ \text{g X}}{1\ \text{mol X}}=1\frac{\text{mol C}}{\text{mol X}}$$

▪ El H contenido en el compuesto X se determina en forma de $H_2O$.

$$\frac{3{,}60\ \text{g}\ H_2O}{9{,}20\ \text{g X}}\cdot\frac{1\ \text{mol}\ H_2O}{18{,}0\ \text{g}\ H_2O}\cdot\frac{2\ \text{mol H}}{1\ \text{mol}\ H_2O}\cdot\frac{46{,}0\ \text{g X}}{1\ \text{mol X}}=2\frac{\text{mol H}}{\text{mol X}}$$

▪ El O contenido en el compuesto X se determina por diferencia.

$$\frac{46{,}0\ \text{g X}-\left(1\ \text{mol C}\cdot\frac{12\ \text{g C}}{1\ \text{mol C}}\right)-\left(2\ \text{mol H}\cdot\frac{1\ \text{g H}}{1\ \text{mol H}}\right)}{1\ \text{mol X}}\ \text{g O}\cdot\frac{1\ \text{mol O}}{16{,}0\ \text{g O}}=2\frac{\text{mol O}}{\text{mol X}}$$

La fórmula molecular es $CH_2O_2$, y como no puede simplificarse se obtiene que la fórmula empírica o sencilla es la misma.

b) La molaridad de la disolución ácida es:

$$\frac{0{,}92\ \text{g X}}{500\ \text{mL disolución}}\cdot\frac{1\ \text{mol X}}{46{,}0\ \text{g X}}\cdot\frac{10^3\ \text{mL disolución}}{1\ \text{L disolución}}=0{,}040\ \text{mol}\ L^{-1}$$

La cantidad de ácido contenida en 50 mL de la disolución ácida es:

$$50\ \text{mL disolución 0,040 M}\cdot\frac{0{,}040\ \text{mmol X}}{1\ \text{mL disolución 0,040 M}}=2{,}0\ \text{mmol X}$$

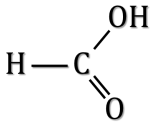
La cantidad de KOH contenida en los 40 mL de la disolución básica utilizada en la neutralización es:

$$40 \text{ mL KOH } 0{,}050 \text{ M} \cdot \frac{0{,}050 \text{ mmol KOH}}{1 \text{ mL KOH } 0{,}050 \text{ M}} = 2{,}0 \text{ mmol KOH}$$

Como la relación molar ácido/base es 1/1 quiere decir la sustancia desconocida X es un ácido monocarboxílico, $CH_2O_2$, que posee un único hidrógeno ácido.

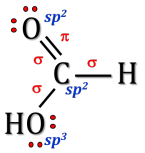
La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción de neutralización es:

$$CH_2O_2(aq) + KOH(aq) \rightarrow KCHO_2(aq) + H_2O(l)$$



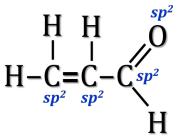
A la vista de los resultados obtenidos en el análisis, el compuesto desconocido X es el ácido metanoico o fórmico, cuya fórmula desarrollada es la que muestra la imagen.

c) La imagen muestra la estructura de esta sustancia en la que se observa que el grupo carboxilo está formado por un grupo carbonilo en el que los átomos de carbono y de oxígeno presentan hibridación $sp^2$ y ambos se encuentran unidos por un doble enlace formado por un enlace σ y otro π.



El átomo de oxígeno del grupo hidroxilo tiene hibridación $sp^3$ ya que su enlace con el carbono es sencillo.

d) La imagen muestra la estructura de un aldehído en la que se observa que todos los átomos de carbono y de oxígeno presentan un doble enlace, motivo por el que dichos átomos deben presentar hibridación $sp^2$.



e) El ácido fórmico es un ácido débil que en disolución acuosa se encuentra parcialmente ionizado de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$HCOOH(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons HCOO^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

La expresión de la constante de acidez es:

$$K_a = \frac{[H_3O^+]\,[HCOO^-]}{[HCOOH]}$$

Aplicando los correspondientes balances y aproximaciones se puede escribir:

$$[H_3O^+] = [HCOO^-] \qquad \text{y} \qquad [HCOOH] = c - [H_3O^+]$$

La expresión de la constante de acidez queda como:

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{c - [H_3O^+]}$$

Como se cumple que:

$$\frac{c}{K_a} > 100 \qquad \text{se puede realizar la aproximación} \qquad c - [H_3O^+] \approx c$$

La expresión de la constante se reduce a:

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{c}$$

Sustituyendo en la expresión de $K_a$ se obtiene que el valor de $[H_3O^+]$ de la disolución es:

$$2{,}0 \cdot 10^{-4} = \frac{[H_3O^+]^2}{0{,}10} \qquad \rightarrow \qquad [H_3O^+] = 4{,}5 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

El pH de la disolución es:

$$pH = -\log (4{,}5 \cdot 10^{-3}) = 2{,}4$$

f) Considerando volúmenes aditivos, la concentración molar de la disolución resultante después de la dilución es:

$$c = \frac{1{,}0\ \text{L HCOOH 0,10 M}}{(1{,}0 + 4{,}0)\ \text{L disolución}} \cdot \frac{0{,}10\ \text{mol HCOOH}}{1\ \text{L HCOOH 0,10 M}} = 0{,}020\ \text{mol L}^{-1}$$

Sustituyendo en la expresión de $K_a$ se obtiene que el valor de $[H_3O^+]$ de la disolución es:

$$2{,}0 \cdot 10^{-4} = \frac{[H_3O^+]^2}{0{,}020} \qquad \rightarrow \qquad [H_3O^+] = 2{,}0 \cdot 10^{-3}\ \text{mol L}^{-1}$$

El pH de la disolución es:

$$\text{pH} = -\log (2{,}0 \cdot 10^{-3}) = 2{,}7$$

g) Si a 20 mL de HCOOH 0,50 M se le añaden 5,0 mL de NaOH 1,0 M se produce la reacción que se muestra en la siguiente ecuación química:

$$\text{NaOH(aq)} + \text{HCOOH(aq)} \rightarrow \text{NaHCOO(aq)} + \text{H}_2\text{O(l)}$$

La cantidad de sustancia que contiene que cada una de las disoluciones es:

$$20\ \text{mL HCOOH 0,50 M} \cdot \frac{0{,}50\ \text{mmol HCOOH}}{1\ \text{mL HCOOH 0,50 M}} = 10\ \text{mmol HCOOH}$$

$$5{,}0\ \text{mL NaOH 1,0 M} \cdot \frac{1{,}0\ \text{mmol NaOH}}{1\ \text{mL NaOH 1,0 M}} = 5{,}0\ \text{mmol NaOH}$$

Como la reacción es mol a mol y el NaOH se encuentra en menor cantidad, esta sustancia es limitante que determina las cantidades que se gastan y se forman.

Relacionando NaOH con HCOOH y $HCOO^-$, y considerando que no se produce variación apreciable de volumen, las concentraciones de ambas especies que permanecen en el equilibrio después de la mezcla son:

$$[\text{HCOOH}] = \frac{10\ \text{mmol HCOOH} - 5{,}0\ \text{mmol NaOH} \cdot \dfrac{1\ \text{mmol HCOOH}}{1\ \text{mmol NaOH}}}{(20 + 5{,}0)\ \text{mL}} = 0{,}20\ \text{mol L}^{-1}$$

$$[\text{HCOO}^-] = \frac{5{,}0\ \text{mmol NaOH} \cdot \dfrac{1\ \text{mmol HCOO}^-}{1\ \text{mmol NaOH}}}{(20 + 5{,}0)\ \text{mL}} = 0{,}20\ \text{mol L}^{-1}$$

Esta mezcla constituye una disolución reguladora ácida **y** el equilibrio correspondiente a la misma es:

$$\text{HCOOH(aq)} + \text{H}_2\text{O(l)} \rightleftharpoons \text{HCOO}^-\text{(aq)} + \text{H}_3\text{O}^+\text{(aq)}$$

La expresión de la constante de acidez es:

$$K_a = \frac{[\text{HCOO}^-]\,[H_3O^+]}{[\text{HCOOH}]} = [H_3O^+]\frac{[\text{HCOO}^-]}{[\text{HCOOH}]}$$

Tomando logaritmos y multiplicando por –1 se obtiene la ecuación de Henderson-Hasselbach (1908) que permite calcular el pH de dicha disolución reguladora:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log\frac{[\text{HCOO}^-]}{[\text{HCOOH}]}$$

Como en este caso se cumple que:

$$[\text{HCOOH}] = [\text{HCOO}^-] = 0{,}20\ \text{mol L}^{-1}$$

La expresión de la constante $K_a$ queda como:

$$\text{pH} = \text{p}K_a$$

El pH de la disolución resultante de la mezcla es:

$$\text{pH} = \text{p}K_a = -\log (2{,}0 \cdot 10^{-4}) = 3{,}7$$

**7.10. Se quiere preparar una disolución de ácido clorhídrico 0,100 M a partir de una disolución de ácido clorhídrico comercial contenido en un frasco en cuya etiqueta se lee que la densidad es aproximadamente 1,19 g $mL^{-1}$ y de riqueza aproximada 37 % en masa.**
**a) Calcule la cantidad necesaria del ácido comercial para preparar 500 mL de disolución 0,10 M.**
**Al ser aproximados los datos recogidos en la etiqueta del frasco de ácido clorhídrico, hay que asegurarse de que la concentración es correcta, para lo que se toma una muestra de 0,150 g de carbonato de sodio anhidro, se disuelve en agua y se valora con la disolución ácida. En el punto final de la valoración se han consumido 25,9 mL de disolución de ácido clorhídrico 0,10 M.**
**b) Describa con detalle el procedimiento experimental para realizar la valoración.**
**c) ¿Qué error se ha cometido a la hora de preparar la disolución?**
**A la hora de realizar la valoración se ha dudado en la elección del indicador entre la fenolftaleína que vira de incoloro a rojo en el intervalo de pH de 8 a 10 o el verde de bromocresol que vira de amarillo a azul en el intervalo de pH de 4 a 6.**
**d) ¿Qué indicador es el adecuado para detectar correctamente el punto final de la valoración?**

***(Asturias 2011)***

a) La masa de HCl necesario para preparar la disolución es:

$$500\ \text{mL HCl 0,100 M} \cdot \frac{1\ \text{L HCl 0,100 M}}{10^3\ \text{mL HCl 0,100 M}} \cdot \frac{0{,}100\ \text{mol HCl}}{1\ \text{L HCl 0,100 M}} \cdot \frac{36{,}5\ \text{g HCl}}{1\ \text{mol HCl}} = 1{,}8\ \text{g HCl}$$

Como se dispone de disolución comercial de riqueza 37 % en masa y densidad 1,19 g $mL^{-1}$:

$$1{,}8\ \text{g HCl} \cdot \frac{100\ \text{g HCl 37 \%}}{37\ \text{g HCl}} \cdot \frac{1\ \text{mL HCl 37 \%}}{1{,}19\ \text{g HCl 37 \%}} = 4{,}1\ \text{mL HCl 37 \%}$$

b) Para realizar la valoración, se pesa la muestra carbonato de sodio (patrón primario) en un matraz Erlenmeyer de 100 mL, se le añade un poco de agua destilada y se agita hasta su disolución. A continuación, se añaden dos gotas del indicador adecuado.

Se llena la bureta con la disolución de ácido clorhídrico 0,10 M, se quita el aire y se enrasa.

Se coloca el matraz Erlenmeyer con la disolución básica bajo la bureta, se abre la llave y deja caer, gota a gota, la disolución ácida, a la vez que se imprime un movimiento giratorio al matraz, hasta que el indicador cambie de color. En ese instante se lee el volumen de disolución ácida consumido.

c) La ecuación química correspondiente a la reacción de neutralización entre $Na_2CO_3$ y HCl es:

$$Na_2CO_3(aq) + 2\ HCl(aq) \rightarrow 2\ NaCl(aq) + H_2CO_3(aq)$$

Relacionando $Na_2CO_3$ y HCl se obtiene la concentración exacta de la disolución ácida:

$$\frac{0{,}150\ \text{g } Na_2CO_3}{25{,}9\ \text{mL disolución HCl}} \cdot \frac{1\ \text{mol } Na_2CO_3}{106{,}0\ \text{g } Na_2CO_3} \cdot \frac{2\ \text{mol HCl}}{1\ \text{mol } Na_2CO_3} \cdot \frac{10^3\ \text{mL disolución HCl}}{1\ \text{L disolución HCl}} = 0{,}109\ \text{mol L}^{-1}$$

El error relativo cometido al preparar la disolución ha sido:

$$\varepsilon_r = \frac{0{,}109 - 0{,}10}{0{,}109} \cdot 100 = 8{,}3\ \%$$

d) Como se observa, los productos de la reacción son ácido carbónico, $H_2CO_3$, y cloruro de sodio, NaCl. Este último queda en forma iónica en la disolución resultante.

Los iones $Na^+$ y $Cl^-$ son, respectivamente, las especies conjugadas de una base y de un ácido fuerte y no se hidrolizan, por lo que no afectan al pH de la disolución.

Sin embargo, el otro producto, ácido carbónico, $H_2CO_3$, es un ácido débil que en disolución acuosa se encuentra parcialmente ionizado de acuerdo con la ecuación:

$$H_2CO_3(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons HCO_3^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

Como se observa, el medio contiene iones $H_3O^+$, por tanto, la disolución tiene carácter ácido y su pH < 7.

Por este motivo, el indicador adecuado para esta valoración tendrá que tener un $pK_{ind}$ ácido, es decir, su zona de viraje deberá incluir el pH del punto final de la valoración. De acuerdo con este criterio, de los dos indicadores propuestos el más adecuado es el verde de bromocresol que vira entre pH 4 y 6, por lo que su $pK_{ind}$ estará en torno a 5.

**7.11. Un indicador para una reacción ácido–base suele ser un ácido débil, HIn (donde In representa indicador), que en su forma ácida tiene un color, mientras que su base conjugada, $In^-$, tiene un color distinto. Además, para que predomine un color, la forma asociada a ese color debe tener una concentración 10 veces superior a su forma conjugada.**
**Para el azul de bromotimol: HIn(aq) es amarillo e $In^-$(aq) es azul, y $K_a = 7{,}9\cdot10^{-8}$.**
**a) Escriba el correspondiente equilibrio de Brönsted–Lowry para este indicador en disolución acuosa y la expresión de la constante de acidez.**
**b) Explique el funcionamiento del indicador cuando se añade a una disolución ácida y cuando se añade a una disolución básica.**
**c) ¿A qué pH predomina la forma amarilla? ¿Y la azul?**
**d) ¿Serviría para realizar una valoración cuyo punto de equivalencia tiene un pH de 5? ¿Y si fuera de 7? Justifique la respuesta.**

***(Asturias 2012)***

a) El azul de bromotimol es un ácido débil que en disolución acuosa se encuentra parcialmente ionizado según el siguiente equilibrio:

$$\underset{\text{amarillo}}{HnI(aq)} + H_2O(l) \rightleftharpoons \underset{\text{azul}}{In^-(aq)} + H_3O^+(aq)$$

La expresión de la constante de acidez es:

$$K_a = \frac{[In^-]\,[H_3O^+]}{[HIn]}$$

b) El principio de Le Châtelier (1884) dice:

> "cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada".

▪ Si se añade indicador HIn a una disolución ácida, aumenta el valor de $[H_3O^+]$ en el equilibrio. De acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se consuma el $H_3O^+$ en exceso, en este caso hacia la formación de HIn y la disolución toma color amarillo.

▪ Si se añade indicador HIn a una disolución básica, aumenta el valor de $[OH^-]$ en el equilibrio lo que hace disminuir el valor $[H_3O^+]$ ya que ambas especies se neutralizan entre sí. De acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se recupere el $H_3O^+$ consumido, en este caso, hacia la formación de $In^-$ y la disolución toma color azul.

c) El $pK_a$ del indicador es:

$$pK_a = -\log K_a = -\log (7{,}9\cdot10^{-8}) = 7{,}1$$

Esto quiere decir que para ese valor del pH se cumple que:

$$[In^-] = [HIn]$$

De acuerdo con lo explicado en el apartado anterior:

▪ Si $pH < 7{,}1$ predomina HIn → color amarillo ▪ Si $pH > 7{,}1$ predomina $In^-$ → color azul

d) El indicador adecuado para una volumetría ácido-base es aquel cuyo $pK_a$ se aproxime más al pH del punto de equivalencia de la reacción de neutralización. Por lo tanto, el azul de bromotimol no es el indicador adecuado para una volumetría cuyo punto de equivalencia tenga pH = 5; sin embargo, sí que sería el indicador adecuado para una volumetría cuyo punto de equivalencia tenga pH = 7.

**7.12. El ácido fórmico (ácido metanoico) es un líquido claro, de olor picante y penetrante, presente en el líquido de la picadura de las hormigas. Soluble en agua, alcohol y éter; es más ligero que el aire y se evapora más rápido que el agua. Sus vapores son letales para los ácaros por lo que se utiliza como acaricida, utilizando para ello dispositivos que permiten regular la evaporación del ácido.**
**a) Calcule la constante de acidez del ácido fórmico sabiendo que una disolución de ácido fórmico con una concentración de 10 g $L^{-1}$ tiene un pH = 2,2.**
**Una botella de ácido fórmico comercial, del 85,0 % en masa y densidad 1,195 g $mL^{-1}$, se dejó destapada accidentalmente durante varios días, por lo que para determinar la concentración correcta de la misma se procedió a su valoración con hidróxido de sodio. Para ello se toman 5,00 mL del ácido fórmico comercial, se introducen en un matraz Erlenmeyer y se diluyen con 20 mL de agua destilada. En el punto final de la valoración se han consumido 84,7 mL de una disolución de hidróxido de sodio 1,00 M.**
**b) ¿Cuál es la concentración molar actual de la disolución de la botella?**
**c) ¿Qué porcentaje del ácido inicial se ha evaporado?**
**A la hora de realizar la valoración se ha dudado en la elección del indicador entre el azul de timol que vira de amarillo a azul en el intervalo de pH de 8,0 a 9,6 o el rojo de metilo que vira del rojo al amarillo en el intervalo de pH de 4,2 a 6,2.**
**d) ¿Qué indicador es el adecuado para detectar correctamente el punto final de la valoración?**

***(Asturias 2013)***

a) La concentración molar de la disolución de HCOOH es:

$$c = \frac{10\ \text{g HCOOH}}{1{,}0\ \text{L disolución}} \cdot \frac{1\ \text{mol HCOOH}}{46{,}0\ \text{g HCOOH}} = 0{,}22\ \text{mol L}^{-1}$$

El ácido fórmico es un ácido débil que en disolución acuosa se encuentra parcialmente ionizado de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\text{HCOOH(aq)} + \text{H}_2\text{O(l)} \rightleftharpoons \text{HCOO}^-\text{(aq)} + \text{H}_3\text{O}^+\text{(aq)}$$

La expresión de la constante de acidez es:

$$K_\text{a} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]\,[\text{HCOO}^-]}{[\text{HCOOH}]}$$

Aplicando los correspondientes balances y aproximaciones se puede escribir:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HCOO}^-] \qquad \text{y} \qquad [\text{HCOOH}] = c - [\text{H}_3\text{O}^+]$$

La expresión de la constante de acidez queda como:

$$K_\text{a} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{c - [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

La $[\text{H}_3\text{O}^+]$ para una disolución que tiene un pH = 2,2 es:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-2{,}2} = 6{,}3{\cdot}10^{-3}\ \text{mol L}^{-1}$$

El valor de la constante de acidez es:

$$K_\text{a} = \frac{(6{,}3{\cdot}10^{-3})^2}{0{,}22 - (6{,}3{\cdot}10^{-3})} = 1{,}9{\cdot}10^{-4}$$

b) La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción entre NaOH y HCOOH es:

$$\text{NaOH(aq)} + \text{HCOOH(aq)} \rightarrow \text{NaHCOO(aq)} + \text{H}_2\text{O(l)}$$

Relacionando NaOH con HCOOH se obtiene la concentración de la disolución de HCOOH:

$$\frac{84{,}7\ \text{mL NaOH 1,00 M} \cdot \dfrac{1\ \text{mmol NaOH}}{1\ \text{mL NaOH 1,00 M}} \cdot \dfrac{1\ \text{mmol HCOOH}}{1\ \text{mmol NaOH}}}{5{,}00\ \text{mL disolución}} = 16{,}9\ \text{mol L}^{-1}$$

c) La concentración de la disolución de HCOOH valorada expresada como porcentaje en masa es:

$$\frac{16{,}9\ \text{mol HCOOH}}{1\ \text{L disolución}} \cdot \frac{46{,}0\ \text{g HCOOH}}{1\ \text{mol HCOOH}} \cdot \frac{1\ \text{L disolución}}{10^3\ \text{mL disolución}} \cdot \frac{1\ \text{mL disolución}}{1{,}195\ \text{g disolución}} \cdot 100 = 65{,}0\ \%$$

La diferencia entre este valor y el que proporciona el enunciado representa la cantidad de sustancia que se ha evaporado de la botella:

$$85{,}0\ \%\ \text{(teórico)} - 65{,}0\ \%\ \text{(experimental)} = 20{,}0\ \%\ \text{(evaporado)}$$

d) El indicador adecuado para una volumetría ácido-base es aquel cuyo p$K_a$ se aproxime más al pH del punto de equivalencia de la reacción de neutralización.

La única sustancia presente en el punto de equivalencia de la reacción estudiada es NaHCOO, sal que en disolución acuosa se encuentra ionizada según la ecuación:

$$\text{NaHCOO(aq)} \rightarrow \text{Na}^+\text{(aq)} + \text{HCOO}^-\text{(aq)}$$

▪ El ion $Na^+$ es la especie conjugada de una base fuerte y no se hidroliza.

▪ El ion $HCOO^-$ es la base conjugada del ácido débil HClO que se hidroliza de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\text{HCOO}^-\text{(aq)} + \text{H}_2\text{O(l)} \rightleftharpoons \text{HCOOH(aq)} + \text{OH}^-\text{(aq)}$$

Como se observa, se producen iones $OH^-$, por lo que el pH del punto de equivalencia de la valoración efectuada es bastante mayor que 7.

De los dos indicadores propuestos, el rojo de metilo (4,2 – 6,2) no es adecuado para una volumetría cuyo punto de equivalencia tenga pH > 7; sin embargo, el azul de timol (8,0 – 9,6) sí que es adecuado para esa volumetría.

**7.13. El análisis de un compuesto orgánico líquido muestra que contiene 18,60 % de carbono; 1,55 % de hidrógeno; 24,81 % de oxígeno y el resto cloro.**
**a) Determine la fórmula empírica del compuesto.**
**b) Al evaporar 1,29 g de dicha sustancia en un recipiente cerrado, a la temperatura de 197 °C y presión atmosférica normal, estos ocupan un volumen de 385 mL. ¿Cuál es la fórmula molecular del compuesto?**
**c) Al disolver 2,064 g del compuesto, en estado líquido, en agua destilada suficiente para obtener 500 mL de disolución, se detecta que esta tiene carácter ácido; 50,0 mL de esta disolución se valoran con 32,0 mL de una disolución obtenida al disolver 2,00 g de hidróxido de sodio puro en agua destilada hasta conseguir un litro de disolución.**
**Escriba la posible ecuación química correspondiente a la reacción entre las sustancias e indique el número de moles de cada una de ellas que han reaccionado. ¿Cuál es el pH de la disolución de NaOH?**
**d) A 25 °C, se prepara una disolución acuosa 1,0 M del compuesto orgánico líquido y con pHmetro se determina el valor del pH resultando ser 0,70. A partir de esta información, justifique que se trata de un ácido débil y calcule el valor de su constante de acidez y el grado de disociación del ácido.**
**e) Explique, en base a orbitales híbridos y enlaces σ y π, los enlaces intramoleculares del compuesto orgánico y justifique si es previsible o no la formación de enlaces de hidrógeno en disoluciones acuosas del mismo.**

***(Sevilla 2013)***

a-b) Para evitar errores de redondeo resulta más útil determinar primero la fórmula molecular del compuesto X y, simplificando esta, obtener la fórmula empírica. Considerando comportamiento ideal, la masa molar compuesto es:

$$M = \frac{(1{,}29\text{ g X}) \cdot (0{,}08206\text{ atm L mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}) \cdot (197 + 273{,}15)\text{ K}}{1\text{ atm} \cdot 385\text{ mL}} \cdot \frac{10^3\text{ mL}}{1\text{ L}} = 129\text{ g mol}^{-1}$$

Tomando una base de cálculo de 100 g de compuesto X, la cantidad de cloro que este contiene es:

$$100\text{ g X} - (18{,}60\text{ g C} + 1{,}55\text{ g H} + 24{,}81\text{ g O}) = 55{,}04\text{ g Cl}$$

Relacionando los contenidos de cada elemento con la masa molar:

$$\left.\begin{array}{l} \dfrac{18{,}60\text{ g C}}{100\text{ g X}} \cdot \dfrac{1\text{ mol C}}{12{,}0\text{ g C}} \cdot \dfrac{129\text{ g X}}{1\text{ mol X}} = 2\dfrac{\text{mol C}}{\text{mol X}} \\ \dfrac{55{,}04\text{ g Cl}}{100\text{ g X}} \cdot \dfrac{1\text{ mol Cl}}{35{,}5\text{ g Cl}} \cdot \dfrac{129\text{ g X}}{1\text{ mol X}} = 2\dfrac{\text{mol Cl}}{\text{mol X}} \\ \dfrac{1{,}55\text{ g H}}{100\text{ g X}} \cdot \dfrac{1\text{ mol H}}{1{,}0\text{ g H}} \cdot \dfrac{129\text{ g X}}{1\text{ mol X}} = 2\dfrac{\text{mol H}}{\text{mol X}} \\ \dfrac{24{,}81\text{ g O}}{100\text{ g X}} \cdot \dfrac{1\text{ mol O}}{16{,}0\text{ g O}} \cdot \dfrac{129\text{ g X}}{1\text{ mol X}} = 2\dfrac{\text{mol O}}{\text{mol X}} \end{array}\right\} \rightarrow \text{fórmulas} \begin{cases} \text{molecular: } C_2Cl_2H_2O_2 \\ \text{empírica: } (CClHO)_n \end{cases}$$

c) La molaridad de la disolución ácida es:

$$\frac{2{,}064\text{ g X}}{500\text{ mL disolución}} \cdot \frac{1\text{ mol X}}{129\text{ g X}} \cdot \frac{10^3\text{ mL disolución}}{1\text{ L disolución}} = 0{,}0320\text{ mol L}^{-1}$$

La molaridad de la disolución de NaOH es:

$$\frac{2{,}00\text{ g NaOH}}{1\text{ L disolución}} \cdot \frac{1\text{ mol NaOH}}{40{,}0\text{ g NaOH}} = 0{,}0500\text{ mol L}^{-1}$$

La cantidad de ácido contenida en 50,0 mL de la disolución ácida es:

$$50{,}0\text{ mL disolución } 0{,}0320\text{ M} \cdot \frac{0{,}0320\text{ mmol X}}{1\text{ mL disolución } 0{,}0320\text{ M}} = 1{,}60\text{ mmol X}$$

La cantidad de NaOH contenida en los 32,0 mL de la disolución básica utilizada en la neutralización es:

$$32{,}0\ \text{mL NaOH 0,0500 M} \cdot \frac{0{,}0500\ \text{mmol NaOH}}{1\ \text{mL NaOH 0,0500 M}} = 1{,}60\ \text{mmol NaOH}$$

Como la relación molar ácido/base es 1/1 quiere decir la sustancia desconocida X es un ácido monocarboxílico, $CHCl_2COOH$, que posee un único hidrógeno ácido.

La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción de neutralización es:

$$CHCl_2COOH(aq) + NaOH(aq) \rightarrow NaCHCl_2COO(aq) + H_2O(l)$$

El NaOH es una base fuerte que en disolución acuosa se encuentra totalmente ionizada según la siguiente ecuación:

$$NaOH(aq) + H_2O(l) \rightarrow Na^+(aq) + OH^-(aq)$$

De acuerdo con el balance de materia:

$$[OH^-] = [NaOH] = 0{,}0500\ \text{mol L}^{-1}$$

Los valores del pOH y pH de la disolución son, respectivamente:

$$\text{pOH} = -\log(0{,}0500) = 1{,}30 \qquad \rightarrow \qquad \text{pH} = 14{,}0 - 1{,}30 = 12{,}7$$

d) El ácido dicloroacético o dicloroetanoico es un ácido débil que en disolución acuosa se encuentra parcialmente disociado en iones, ya que una disolución 1,0 M del mismo tiene un pH = 0,70; mientras que si se tratase de un ácido fuerte estaría completamente ionizado y el pH de dicha disolución debería ser 0. La ecuación que muestra la ionización parcial del ácido es la siguiente:

$$CHCl_2COOH(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons CHCl_2COO^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

La expresión de la constante de acidez es:

$$K_a = \frac{[H_3O^+]\,[CHCl_2COO^-]}{[CHCl_2COOH]}$$

Aplicando los correspondientes balances y aproximaciones se puede escribir:

$$[H_3O^+] = [CHCl_2COO^-] \qquad \text{y} \qquad [CHCl_2COOH] = c - [H_3O^+]$$

La expresión de la constante de acidez queda como:

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{c - [H_3O^+]}$$

La $[H_3O^+]$ para una disolución que tiene pH = 0,70 es:

$$[H_3O^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-0{,}70} = 0{,}20\ \text{mol L}^{-1}$$

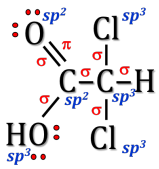
El valor de la constante de acidez es:

$$K_a = \frac{(0{,}20)^2}{(1{,}0 - 0{,}20)} = 5{,}0 \cdot 10^{-2}$$

El grado de disociación del ácido $CHCl_2COOH$ es:

$$\alpha = \frac{[CHCl_2COO^-]}{[CHCl_2COOH]_0} = \frac{0{,}20}{1{,}0} = 0{,}20 \rightarrow 20\ \%$$

e) La imagen muestra la estructura de esta sustancia en la que se observa que el grupo carboxilo está formado por un grupo carbonilo en el que los átomos de carbono y de oxígeno presentan hibridación $sp^2$ y ambos se encuentran unidos por un doble enlace formado por un enlace σ y otro π.




El átomo de oxígeno del grupo hidroxilo y el otro átomo de carbono y los átomos de cloro tienen hibridación $sp^3$ ya que los enlaces que forman son sencillos del tipo σ.

El establecimiento de enlaces de hidrógeno entre el grupo carboxilo del ácido y las moléculas de agua explica la solubilidad del compuesto X en agua y con ello la formación de las disoluciones acuosas de este.

**7.14. Se determina el contenido de ácido acetilsalicílico, $C_8H_7O_2COOH$, en una aspirina de 650 mg, mediante una valoración con una disolución de NaOH 0,200 M.**
**a) Calcule la masa de NaOH que debe pesarse para preparar 250 mL de la disolución.**
**b) Escriba la reacción de neutralización.**
**c) Si se requieren 12,5 mL de la disolución de NaOH para alcanzar el punto de equivalencia, determine el porcentaje de ácido acetilsalicílico en la aspirina.**
**d) Determine el pH cuando se disuelve una aspirina en 250 mL de agua ($K_a = 2{,}64 \cdot 10^{-5}$).**

*(Castilla-La Mancha 2014)*

a) La masa de NaOH necesaria para preparar la disolución valorante es:

$$250\ \text{mL NaOH 0,20 M} \cdot \frac{1\ \text{L NaOH 0,200 M}}{10^3\ \text{mL NaOH 0,200 M}} \cdot \frac{0{,}200\ \text{mol NaOH}}{1\ \text{L NaOH 0,200 M}} \cdot \frac{40{,}0\ \text{g NaOH}}{1\ \text{mol NaOH}} = 2{,}00\ \text{g NaOH}$$

b) La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción entre NaOH y $C_8H_7O_2COOH$ es:

$$NaOH(aq) + C_8H_7O_2COOH(aq) \rightarrow C_8H_7O_2COONa(aq) + H_2O(l)$$

c) Relacionando NaOH con $C_8H_7O_2COOH$:

$$12{,}5\ \text{mL NaOH 0,200 M} \cdot \frac{0{,}200\ \text{mmol NaOH}}{1\ \text{mL NaOH 0,200 M}} \cdot \frac{1\ \text{mmol } C_8H_7O_2COOH}{1\ \text{mmol NaOH}} = 2{,}50\ \text{mmol } C_8H_7O_2COOH$$

La riqueza de la pastilla expresada como porcentaje en masa de $C_8H_7O_2COOH$ es:

$$\frac{2{,}50\ \text{mmol } C_8H_7O_2COOH}{650\ \text{mg aspirina}} \cdot \frac{180{,}0\ \text{mg } C_8H_7O_2COOH}{1\ \text{mmol } C_8H_7O_2COOH} \cdot 100 = 69{,}2\ \%$$

d) Suponiendo que la disolver el sólido no hay variación apreciable de volumen, la concentración inicial de la disolución es:

$$c = \frac{2{,}50\ \text{mmol } C_8H_7O_2COOH}{250\ \text{mL disolución}} = 0{,}0100\ \text{mol L}^{-1}$$

El ácido acetilsalicílico es un ácido débil que en disolución acuosa se encuentra parcialmente ionizado de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$C_8H_7O_2COOH(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons C_8H_7O_2COO^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

La expresión de la constante de acidez es:

$$K_a = \frac{[C_8H_7O_2COO^-]\,[H_3O^+]}{[C_8H_7O_2COOH]}$$

Aplicando los correspondientes balances y aproximaciones se obtiene:

$$[C_8H_7O_2COO^-] = [H_3O^+] \qquad \text{y} \qquad [C_8H_7O_2COOH] = c - [H_3O^+]$$

La expresión de la constante de acidez queda como:

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{c - [H_3O^+]}$$

Como se cumple que:

$$\frac{c}{K_a} > 100 \qquad \text{se puede realizar la aproximación} \qquad c - [H_3O^+] \approx c$$

La expresión de la constante se reduce a:

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{c}$$

Sustituyendo en la expresión de $K_a$ se obtiene que el valor de $[H_3O^+]$ de la disolución es:

$$2{,}64\cdot10^{-5} = \frac{[H_3O^+]^2}{0{,}0100} \qquad \rightarrow \qquad [H_3O^+] = 5{,}14\cdot10^{-4}\ \text{mol L}^{-1}$$

El pH de la disolución es:

$$\text{pH} = -\log (5{,}14\cdot10^{-4}) = 3{,}29$$

**7.15. El vinagre es una disolución que, entre otros componentes, contiene ácido acético. Es ampliamente utilizado para la conservación de alimentos y la cocina. La concentración de ácido acético del vinagre de mesa es típicamente 5 % mientras que una mayor concentración de hasta 18 % se utiliza como conservante. La palabra "vinagre" se deriva de aigre vin, que significa "vino agrio".**
**Una muestra de vinagre tiene una densidad de 1,05 g mL$^{-1}$ y contiene 5,0 % en masa de ácido acético.**
**a) Si se toman 10,0 mL de esta muestra, indique lo que se debe hacer para preparar una solución de ácido acético 0,10 M.**
**b) Escriba la ecuación correspondiente a la disociación del ácido acético en la disolución anterior, escribiendo también la expresión para constante de equilibrio, $K_a$.**
**c) Deduzca una expresión que relacione la concentración del ion oxidanio con $K_a$ y la concentración inicial del ácido.**
**d) Calcule el pH de la disolución obtenida en el apartado a).**
**e) Calcule el pH de la disolución resultante si se añaden 5,0 mL de disolución de NaOH 0,10 M a 50,0 mL de la disolución de ácido acético 0,10 M.**
**f) Calcule el pH cuando a 50,0 mL de disolución 0,10 M de NaOH se añaden a 50,0 mL de la disolución 0,10 M de ácido acético.**
**(Dato. $K_a$ (ácido acético) = 1,8·10$^{-5}$. Suponga que los volúmenes son aditivos).**

***(Asturias 2015)***

a) La concentración inicial de ácido acético en el vinagre que contiene 5,0 % de ácido es:

$$c = \frac{5{,}0\ \text{g CH}_3\text{COOH}}{100\ \text{g vinagre}} \cdot \frac{1{,}05\ \text{g vinagre}}{1\ \text{mL vinagre}} \cdot \frac{1\ \text{mol CH}_3\text{COOH}}{60{,}0\ \text{g CH}_3\text{COOH}} \cdot \frac{10^3\ \text{mL vinagre}}{1\ \text{L vinagre}} = 0{,}88\ \text{mol L}^{-1}$$

La cantidad de ácido acético contenida en la muestra de vinagre es:

$$10{,}0\ \text{mL vinagre} \cdot \frac{0{,}88\ \text{mmol CH}_3\text{COOH}}{1\ \text{mL vinagre}} = 8{,}8\ \text{mmol CH}_3\text{COOH}$$

Para preparar una disolución 0,10 M, esta cantidad de ácido acético debe diluirse hasta un volumen final de:

$$8{,}8\ \text{mmol CH}_3\text{COOH} \cdot \frac{1\ \text{mL CH}_3\text{COOH 0,10 M}}{0{,}10\ \text{mmol CH}_3\text{COOH}} = 88\ \text{mL CH}_3\text{COOH 0,10 M}$$

Por tanto, se deben tomar los 10,0 mL de vinagre y añadirles agua destilada hasta que el volumen final sea de 88 mL (este proceso resulta complicado hacerlo de forma correcta en el laboratorio ya que habrá que utilizar una probeta de 100 mL que tiene un error de ± 1 mL).

b) El ácido acético es un ácido débil que en disolución acuosa se encuentra parcialmente ionizado de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$CH_3COOH(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons CH_3COO^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

La expresión de la constante de acidez es:

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-]\,[H_3O^+]}{[CH_3COOH]}$$

c) Aplicando los correspondientes balances y aproximaciones se obtiene:

$$[CH_3COO^-] = [H_3O^+] \qquad \text{y} \qquad [CH_3COOH] = c - [H_3O^+]$$

La expresión de la constante de acidez queda como:

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{c - [H_3O^+]}$$

Como se cumple que:

$$\frac{c}{K_a} > 100 \qquad \text{se puede realizar la aproximación} \qquad c - [H_3O^+] \approx c$$

La expresión de la constante se reduce a:

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{c}$$

d) Sustituyendo en la expresión de $K_a$ se obtiene que el valor de $[H_3O^+]$ de la disolución es:

$$1{,}8\cdot10^{-5} = \frac{[H_3O^+]^2}{0{,}10} \qquad \rightarrow \qquad [H_3O^+] = 1{,}3\cdot10^{-3}\ \text{mol L}^{-1}$$

El pH de la disolución es:

$$\text{pH} = -\log (1{,}3\cdot10^{-3}) = 2{,}9$$

e) Si a 50,0 mL de $CH_3COOH$ 0,10 M se le añaden 5,0 mL de NaOH 0,10 M se produce la reacción que se muestra en la siguiente ecuación química:

$$NaOH(aq) + CH_3COOH(aq) \rightarrow NaCOOCH_3(aq) + H_2O(l)$$

La cantidad de sustancia que contiene que cada una de las disoluciones es:

$$50\ \text{mL}\ CH_3COOH\ 0{,}10\ \text{M} \cdot \frac{0{,}10\ \text{mmol}\ CH_3COOH}{1\ \text{mL}\ CH_3COOH\ 0{,}10\ \text{M}} = 5{,}0\ \text{mmol}\ CH_3COOH$$

$$5{,}0\ \text{mL NaOH 0,10 M} \cdot \frac{0{,}10\ \text{mmol NaOH}}{1\ \text{mL NaOH 0,10 M}} = 0{,}50\ \text{mmol NaOH}$$

Como la reacción es mol a mol y el NaOH se encuentra en menor cantidad, esta sustancia es limitante que determina las cantidades que se gastan y se forman.

Relacionando NaOH con $CH_3COOH$ y $CH_3COO^-$, y considerando que no se produce variación apreciable de volumen, las concentraciones de ambas especies en el equilibrio después de la mezcla son:

$$[CH_3COOH] = \frac{5{,}0\ \text{mmol}\ CH_3COOH - 0{,}50\ \text{mmol NaOH} \cdot \frac{1\ \text{mmol}\ CH_3COOH}{1\ \text{mmol NaOH}}}{(50{,}0 + 5{,}0)\ \text{mL}} = 0{,}082\ \text{mol L}^{-1}$$

$$[CH_3COO^-] = \frac{0{,}50\ \text{mmol NaOH} \cdot \frac{1\ \text{mmol}\ CH_3COO^-}{1\ \text{mmol NaOH}}}{(50{,}0 + 5{,}0)\ \text{mL}} = 0{,}0091\ \text{mol L}^{-1}$$

Esta mezcla constituye una disolución reguladora ácida y el equilibrio correspondiente a la misma es:

$$CH_3COOH(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons CH_3COO^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

La expresión de la constante de acidez es:

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-]\,[H_3O^+]}{[CH_3COOH]} = [H_3O^+]\frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

Tomando logaritmos y multiplicando por –1 se obtiene la ecuación de Henderson-Hasselbach (1908) que permite calcular el pH de dicha disolución reguladora:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log\frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

El p$K_a$ del ácido es:

$$\mathrm{p}K_\mathrm{a} = -\log\left(1{,}8{\cdot}10^{-5}\right) = 4{,}7$$

El pH de la disolución es:

$$\mathrm{pH} = 4{,}7 + \log\left(\frac{0{,}0091}{0{,}082}\right) = 3{,}7$$

f) Si a 50,0 mL de $CH_3COOH$ 0,10 M se le añaden 50,0 mL de NaOH 0,10 M se produce misma reacción que en el apartado anterior.

La cantidad de sustancia que contiene que cada una de las disoluciones es:

$$50{,}0\ \text{mL}\ CH_3COOH\ 0{,}10\ \text{M} \cdot \frac{0{,}10\ \text{mmol}\ CH_3COOH}{1\ \text{mL}\ CH_3COOH\ 0{,}10\ \text{M}} = 5{,}0\ \text{mmol}\ CH_3COOH$$

$$50{,}0\ \text{mL NaOH 0,10 M} \cdot \frac{0{,}10\ \text{mmol NaOH}}{1\ \text{mL NaOH 0,10 M}} = 5{,}0\ \text{mmol NaOH}$$

Como la reacción es mol a mol y se tienen cantidades estequiométricas, al final de la reacción se forman 5,0 mmol de $NaOOCCH_3$ con lo que, considerando volúmenes aditivos, la concentración de la disolución resultante es:

$$c = \frac{5{,}0\ \text{mmol}\ NaCH_3COO}{(50{,}0 + 50{,}0)\ \text{mL disolución}} = 0{,}50\ \text{mol}\ \text{L}^{-1}$$

El acetato de sodio, $NaCH_3COO$, en disolución acuosa se encuentra disociado según la ecuación:

$$NaCH_3COO(\text{aq}) \rightarrow CH_3COO^-(\text{aq}) + Na^+(\text{aq})$$

▪ El ion $Na^+$ es la especie conjugada de una base fuerte y no se hidroliza.

▪ El ion $CH_3COO^-$ es la base conjugada del ácido débil $CH_3COOH$ que se hidroliza según la siguiente ecuación:

$$CH_3COO^-(\text{aq}) + H_2O(\text{l}) \rightleftharpoons CH_3COOH(\text{aq}) + OH^-(\text{aq})$$

La expresión de la constante de basicidad (hidrólisis) del ion acetato es:

$$K_\mathrm{b} = \frac{[CH_3COOH]\,[OH^-]}{[CH_3COO^-]}$$

El valor de la constante de basicidad (hidrólisis) del ion acetato se calcula mediante la expresión:

$$K_\mathrm{b} = \frac{K_\mathrm{w}}{K_\mathrm{a}} = \frac{1{,}0{\cdot}10^{-14}}{1{,}8{\cdot}10^{-5}} = 5{,}8{\cdot}10^{-10}$$

Aplicando los correspondientes balances y aproximaciones se obtiene:

$$[CH_3COOH] = [OH^-] \qquad \text{y} \qquad [CH_3COO^-] \approx c - [OH^-]$$

La expresión de la constante de basicidad queda como:

$$K_\mathrm{b} = \frac{[OH^-]^2}{c - [OH^-]}$$

Como se cumple que:

$$\frac{c}{K_\mathrm{b}} > 100 \qquad \text{se puede realizar la aproximación} \qquad c - [OH^-] \approx c$$

Sustituyendo en la expresión de $K_\mathrm{b}$ se obtiene que el valor de $[OH^-]$ de la disolución es:

$$5{,}8{\cdot}10^{-10} = \frac{[OH^-]^2}{0{,}50} \qquad \rightarrow \qquad [OH^-] = 1{,}7{\cdot}10^{-5}\ \text{mol}\ \text{L}^{-1}$$

Los valores del pOH y pH son, respectivamente:

$$\mathrm{pOH} = -\log\left(1{,}7{\cdot}10^{-5}\right) = 4{,}8 \qquad \rightarrow \qquad \mathrm{pH} = 14 - 4{,}8 = 9{,}2$$

**7.16. A principios de junio se celebra en la localidad ourensana de Cenlle la exaltación de su vino tinto. Cenlle está situado entre los valles del Miño y del Avia, sus vinos tienen una personalidad única, gracias a una cuidada combinación de las diferentes variedades que se cultivan en esta zona perteneciente al Ribeiro como Denominación de Origen.**
**Carlos, vecino de esta localidad, pretende comercializar un vinagre a partir de este vino. En la elaboración del vinagre se produce ácido acético como producto de la fermentación acética del vino por acción de acetobacterias que combinan el alcohol del vino y el oxígeno del ambiente para producir ácido acético y agua. El Real Decreto 661/2012, de 13 de abril, por el que se establece la norma de calidad para la elaboración y comercialización de los vinagres establece un mínimo de acidez, expresada en gramos de acético por litro de vino (mínimo 60 g/L). Carlos nos ha pedido determinar si su vinagre está dentro de esta norma.**
**a) Se diluyen 4,5 mL de vinagre en 20 mL de agua destilada y se valora con 250 mL de NaOH 0,25 M, gastándose 24 mL de dicha disolución. Escriba la reacción de neutralización correspondiente e indique la cantidad de ácido acético en la disolución.**
**b) Determine si el vinagre que se está valorando cumple los requisitos de calidad indicados en el Real Decreto.**
**c) Calcule el pH del vinagre analizado.**
**d) ¿Cómo prepararía 300 mL de disolución de ácido acético a partir de ácido acético comercial para obtener la misma concentración que tiene el vinagre de la muestra?**
**e) Una disolución de 250 mL de ácido acético 0,100 M contiene 1,00 g de acetato de potasio ($KCH_3COO$) y $2{,}00\cdot10^{-3}$ mol de ácido clorhídrico. Indique la reacción que se produce y calcule el pH de la misma.**
**(Datos. Ácido acético: $K_a = 1{,}78\cdot10^{-5}$; $\rho = 1{,}05$ g cm$^{-3}$; pureza ácido comercial (glacial) = 100 %).**

***(Galicia 2015)***

---

a-b) La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción entre NaOH y $CH_3COOH$ es:

$$NaOH(aq) + CH_3COOH(aq) \rightarrow NaCH_3COO(aq) + H_2O(l)$$

Relacionando NaOH con $CH_3COOH$:

$$24\text{ mL NaOH 0,25 M} \cdot \frac{0{,}25\text{ mmol NaOH}}{1\text{ mL NaOH 0,25 M}} \cdot \frac{1\text{ mmol } CH_3COOH}{1\text{ mmol NaOH}} = 6{,}0\text{ mmol } CH_3COOH$$

$$6{,}0\text{ mmol } CH_3COOH \cdot \frac{60{,}0\text{ mg } CH_3COOH}{1\text{ mmol } CH_3COOH} \cdot \frac{1\text{ g } CH_3COOH}{10^3\text{ mg } CH_3COOH} = 0{,}36\text{ g } CH_3COOH$$

Relacionando la cantidad de ácido acético con la de vinagre se obtiene la riqueza de este:

$$\frac{0{,}36\text{ g } CH_3COOH}{4{,}5\text{ mL vinagre}} \cdot \frac{10^3\text{ mL vinagre}}{1\text{ mL vinagre}} = 80\text{ g L}^{-1}$$

Como se observa, el valor es superior a 60 g L$^{-1}$, por lo que el vinagre cumple la norma del Real Decreto.

c) La concentración inicial de ácido acético en el vinagre analizado es:

$$c = \frac{6{,}0\text{ mmol } CH_3COOH}{4{,}5\text{ mL vinagre}} = 1{,}3\text{ mol L}^{-1}$$

El ácido acético es un ácido débil que en disolución acuosa se encuentra parcialmente ionizado de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$CH_3COOH(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons CH_3COO^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

La expresión de la constante de acidez es:

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-]\,[H_3O^+]}{[CH_3COOH]}$$

Aplicando los correspondientes balances y aproximaciones se obtiene:

$$[CH_3COO^-] = [H_3O^+] \qquad \text{y} \qquad [CH_3COOH] = c - [H_3O^+]$$

La expresión de la constante queda como:

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{c - [H_3O^+]}$$

Como se cumple que:

$$\frac{c}{K_a} > 100 \qquad \text{se puede realizar la aproximación} \qquad c - [H_3O^+] \approx c$$

La expresión de la constante se reduce a:

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{c}$$

Sustituyendo en la expresión de $K_a$ se obtiene que el valor de $[H_3O^+]$ de la disolución es:

$$1{,}78\cdot10^{-5} = \frac{[H_3O^+]^2}{1{,}3} \qquad \rightarrow \qquad [H_3O^+] = 4{,}8\cdot10^{-3}\ \text{mol L}^{-1}$$

El pH de la disolución es:

$$\text{pH} = -\log (4{,}8\cdot10^{-3}) = 2{,}3$$

d) La cantidad de ácido acético glacial que se necesita para preparar 300 mL de disolución de ácido acético con la misma concentración (1,3 M) que tiene el vinagre es:

$$300\ \text{mL}\ CH_3COOH\ 1{,}3\ \text{M} \cdot \frac{1\ \text{L}\ CH_3COOH\ 1{,}3\ \text{M}}{10^3\ \text{mL}\ CH_3COOH\ 1{,}3\ \text{M}} \cdot \frac{1{,}3\ \text{mol}\ CH_3COOH}{1\ \text{L}\ CH_3COOH\ 1{,}3\ \text{M}} = 0{,}39\ \text{mol}\ CH_3COOH$$

$$0{,}39\ \text{mol}\ CH_3COOH \cdot \frac{60{,}0\ \text{g}\ CH_3COOH}{1\ \text{mol}\ CH_3COOH} \cdot \frac{1\ \text{mL}\ CH_3COOH}{1{,}05\ \text{g}\ CH_3COOH} = 23\ \text{mL}\ CH_3COOH$$

e) La mezcla de $KCH_3COO$ (base) y $CH_3COOH$ (ácido) constituye una disolución reguladora ácida en la que las concentraciones de ambas especies son, respectivamente:

$$[CH_3COOH] = 0{,}100\ \text{mol L}^{-1}$$

Suponiendo que la adición de 1,00 g de $KCH_3COO$ no produce una variación significativa del volumen:

$$[KCH_3COO] = \frac{1{,}00\ \text{g}\ KCH_3COO}{250\ \text{mL disolución}} \cdot \frac{1\ \text{mol}\ KCH_3COO}{98{,}1\ \text{g}\ KCH_3COO} \cdot \frac{10^3\ \text{mL disolución}}{1\ \text{L disolución}} = 0{,}0408\ \text{mol L}^{-1}$$

Las ecuaciones correspondientes a las reacciones de las sustancias en la disolución son:

$$CH_3COOH(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons CH_3COO^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

$$KCH_3COO(aq) \rightarrow K^+(aq) + CH_3COO^-(aq)$$

La expresión de la constante de equilibrio queda como:

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-]\,[H_3O^+]}{[CH_3COOH]} \qquad \rightarrow \qquad [H_3O^+] = K_a \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]}$$

Tomando logaritmos y multiplicando por –1 se obtiene la ecuación de Henderson-Hasselbach (1908) que permite calcular el pH de una disolución reguladora:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

El p$K_a$ del ácido es:

$$\text{p}K_a = -\log K_a = -\log (1{,}78\cdot10^{-5}) = 4{,}75$$

Si a la disolución original se le añaden $2{,}0\cdot10^{-3}$ mol HCl se produce la siguiente reacción:

$$HCl(aq) + KCH_3COO(aq) \rightarrow CH_3COOH(aq) + KCl(aq)$$

Relacionando HCl con $CH_3COOH$ y $CH_3COO^-$ y, considerando que no se produce variación apreciable de volumen, las concentraciones de ambas especies que permanecen en el equilibrio después de la adición del HCl son:

$$[CH_3COOH] = 0{,}100\ \text{mol L}^{-1} + \frac{2{,}00\cdot10^{-3}\ \text{mol HCl}\cdot\frac{1\ \text{mol}\ CH_3COOH}{1\ \text{mol HCl}}}{250\ \text{mL}}\cdot\frac{10^3\ \text{mL}}{1\ \text{L}} = 0{,}108\ \text{mol L}^{-1}$$

$$[CH_3COO^-] = 0{,}0408\ \text{mol L}^{-1} - \frac{2{,}00\cdot10^{-3}\ \text{mol HCl}\cdot\frac{1\ \text{mol}\ CH_3COO^-}{1\ \text{mol HCl}}}{250\ \text{mL}} = 0{,}0328\ \text{mol L}^{-1}$$

Sustituyendo en la ecuación de Henderson-Hasselbach se obtiene el pH de la disolución resultante:

$$\text{pH} = 4{,}75 + \log\left(\frac{0{,}0328}{0{,}108}\right) = 4{,}23$$

**7.17. La cocaína es un alcaloide cristalino de fórmula molecular $C_{17}H_{21}NO_4$. Se extrae de la planta de la coca y está considerada una droga extremadamente adictiva por lo que su comercio está prohibido prácticamente en todo el mundo. El alcaloide en agua tiene un comportamiento de base débil, con valor de $pK_b = 5{,}60$.**

**$C_{17}H_{21}NO_4 + H_2O \rightleftharpoons C_{17}H_{22}NO_4^+ + OH^-$**

**Esquemáticamente:**

**$coca(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons coca^+(aq) + OH^-(aq)$**

**Con los ácidos forma hidratos que pueden cristalizar empleándose como tales.**

**$C_{17}H_{21}NO_4 + HCl \rightleftharpoons C_{17}H_{21}ClNO_4$ (clorhidrato de cocaína)**

**Noticia: Un pesquero de bandera venezolana que había surcado el Atlántico con unos 1.500 kg de cocaína a bordo fue apresado en la noche de Reyes por el Servicio de Vigilancia Aduanera (SVA) cuando se dirigía a la costa gallega para descargar. La investigación desarrollada desde hace tiempo por la unidad Greco de la Policía Nacional en Galicia permitió además detener a un viejo conocido del comercio ilegal de drogas en la Ría de Arousa.**

**El SVA envió un paquete de 500 g del alijo al laboratorio para proceder a su análisis y ver la pureza de la misma. Ya en el laboratorio, se disuelve una muestra de 15,326 g en agua enrasando la disolución hasta los 250 mL del matraz aforado correspondiente. Un volumen de 50,0 mL de dicha disolución se valora con ácido clorhídrico 0,600 M en presencia de indicador observándose que vira cuando se han añadido 14,8 mL de la disolución del ácido. Calcule:**

**a) La pureza de la cocaína del alijo.**

**b) La cantidad de cocaína pura contenida en el paquete enviado por el SVA.**

**c) El pH de la disolución muestra (la del matraz aforado).**

**d) El pH en el punto de equivalencia de la valoración con ácido clorhídrico.**

***(Galicia 2016)***

a) Relacionando HCl con cocaína se obtiene la concentración de la disolución preparada con la droga:

$$c = \frac{14{,}8\ \text{mL HCl 0,600 M}}{50{,}0\ \text{mL coca}}\cdot\frac{0{,}600\ \text{mmol HCl}}{1\ \text{mL HCl 0,600 M}}\cdot\frac{1\ \text{mmol coca}}{1\ \text{mmol HCl}} = 0{,}178\ \text{mol L}^{-1}$$

La cantidad de cocaína contenida en la disolución preparada es:

$$250\ \text{mL coca 0,178 M}\cdot\frac{1\ \text{L coca 0,178 M}}{10^3\ \text{mL coca 0,178 M}}\cdot\frac{0{,}178\ \text{mol coca}}{1\ \text{L coca 0,178 M}}\cdot\frac{303{,}0\ \text{g coca}}{1\ \text{mol coca}} = 13{,}5\ \text{g coca}$$

Relacionando la coca con la muestra del alijo se obtiene la riqueza de la misma:

$$\frac{13{,}5\ \text{g coca}}{15{,}326\ \text{g muestra}}\cdot 100 = 88{,}1\ \%\ \text{cocaína}$$

b) Relacionando la droga del paquete con la riqueza de la misma se obtiene que la masa de coca en el paquete a analizar es:

$$500 \text{ g droga} \cdot \frac{88{,}1 \text{ g coca}}{100 \text{ g droga}} \cdot 100 = 441 \text{ g coca}$$

c) La expresión de la constante de basicidad de la cocaína es:

$$K_b = \frac{[\text{coca}^+]\,[\text{OH}^-]}{[\text{coca}]}$$

Haciendo los correspondientes balances en el equilibrio se tiene que:

$$[\text{coca}^+] = [\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{NO}_4^+] = [\text{OH}^-]$$

$$[\text{coca}] = [\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{NO}_4] = c - [\text{OH}^-]$$

La expresión de la constante de basicidad queda como:

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-]^2}{c - [\text{OH}^-]}$$

Siendo el valor de la constante de basicidad:

$$K_b = 10^{-\text{p}K_b} = 10^{-5{,}60} = 2{,}51 \cdot 10^{-6}$$

Como se cumple que:

$$\frac{c}{K_b} > 100 \qquad \text{se puede realizar la aproximación} \qquad c - [\text{OH}^-] \approx c$$

La expresión de la constante se reduce a:

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-]^2}{c}$$

Sustituyendo en la expresión de $K_b$ se obtiene que el valor de $[\text{OH}^-]$ de la disolución es:

$$2{,}51 \cdot 10^{-6} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{0{,}178} \qquad \rightarrow \qquad [\text{OH}^-] = 6{,}68 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

Los valores del pOH y pH de la disolución son, respectivamente:

$$\text{pOH} = -\log (6{,}68 \cdot 10^{-4}) = 3{,}17 \qquad \rightarrow \qquad \text{pH} = 14{,}0 - 3{,}17 = 10{,}8$$

d) En el punto de equivalencia solo hay cloruro de cocaína:

$$\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{ClNO}_4(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{NO}_4^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$$

▪ El ion $\text{Cl}^-$ es la especie conjugada de un ácido fuerte y no se hidroliza.

▪ El ion $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{NO}_4^+$ es el ácido débil conjugado de la base débil $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{NO}_4$ que se hidroliza de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{NO}_4^+(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{NO}_4(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$$

Haciendo los oportunos balances de materia y carga se obtiene:

$$[\text{coca}] = [\text{H}_3\text{O}^+] \qquad \text{y} \qquad c = [\text{coca}^+]_0 = [\text{coca}^+] + [\text{coca}]$$

La expresión y el valor de la constante de acidez del $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{NO}_4^+$ son, respectivamente:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{c - [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$K_a = \frac{K_w}{K_{b\,(\text{coca})}} = \frac{1{,}00 \cdot 10^{-14}}{2{,}51 \cdot 10^{-6}} = 3{,}98 \cdot 10^{-9}$$

Como se cumple que:

$$\frac{c}{K_a} > 100 \qquad \text{se puede realizar la aproximación} \qquad c - [\text{H}_3\text{O}^+] \approx c$$

La expresión de la constante se reduce a:

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{c}$$

Considerando volúmenes aditivos el valor de [coca$^+$] en el punto de equivalencia es:

$$c = \frac{14{,}8 \text{ mL HCl } 0{,}600 \text{ M}}{(14{,}8 + 50{,}0) \text{ mL disolución}} \cdot \frac{0{,}600 \text{ mmol HCl}}{1 \text{ mL HCl } 0{,}600 \text{ M}} \cdot \frac{1 \text{ mmol coca}^+}{1 \text{ mmol HCl}} = 0{,}137 \text{ mol L}^{-1}$$

Sustituyendo en la expresión de $K_a$ se obtiene que el valor de $[H_3O^+]$ de la disolución es:

$$3{,}98 \cdot 10^{-9} = \frac{[H_3O^+]^2}{0{,}137} \qquad \rightarrow \qquad [H_3O^+] = 2{,}34 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

El pH de la disolución es:

$$\text{pH} = -\log (2{,}34 \cdot 10^{-5}) = 4{,}63$$

(Problema similar al propuesto en O.N.Q. de Navacerrada 1996 y O.N.Q. de Sevilla 2010)

**7.18. La leucina (ácido 2-amino-4-metilpentanoico) es un aminoácido esencial, empleado por las células para sintetizar proteínas. Su función se relaciona con la formación y la reparación del tejido muscular. Por ello, aunque una dieta equilibrada proporciona normalmente una ingesta suficiente de leucina, ante actividades físicas muy exigentes puede ser recomendable tomar suplementos dietéticos de este aminoácido.**

**El suplemento más común se presenta en forma de hidrocloruro de leucina, sal soluble en agua, cuya fórmula viene dada por $((CH_3)_2–CH–CH_2–CH(NH_3)–COOH)^+$ $Cl^-$ (abreviadamente, $C_6H_{14}ClNO_2$ o $(H_2Leu)^+$ $Cl^-$). El catión se comporta como un ácido diprótico ($pK_{a1} = 2{,}32$; $pK_{a2} = 9{,}58$), formando en el primer equilibrio una especie neutra (HLeu) y en el segundo una especie aniónica ($Leu^-$). En el laboratorio de control de calidad de la empresa farmacéutica que prepara el suplemento, se quiere controlar que los comprimidos que se han preparado con la dosis adecuada del hidrocloruro, lo que se realiza por valoración con NaOH.**

**La disolución de NaOH para valorar se prepara previamente en el laboratorio por pesada, a partir de lentejas de NaOH, y se valora a su vez con un patrón primario ($HOOC–C_6H_4–COOK$, hidrogenoftalato de potasio, abreviadamente, $C_8H_5KO_4$ o KHFt, $pK_a = 5{,}4$) para determinar su concentración con precisión. Para ello, el químico, siguiendo el procedimiento, ha pesado 1,035 g de KHFt y los ha disuelto en una pequeña cantidad de agua destilada en un Erlenmeyer. Añade unas gotas de fenolftaleína como indicador (cambio de color entre pH 8,3 y 10,0), y valora añadiendo disolución de NaOH gota a gota desde una bureta. En el punto de equivalencia, la fenolftaleína, incolora en medio ácido se vuelve rosa. En ese momento, cierra la bureta y anota el volumen de NaOH consumido: 10,9 mL.**

**A continuación, en otro Erlenmeyer, disuelve un comprimido de hidrocloruro de leucina en una pequeña cantidad de agua destilada, añade unas gotas de rojo de metilo como indicador (cambio de color entre pH 4,4 y 6,2), valora con la disolución de NaOH desde una bureta, gota a gota, y anota el volumen añadido hasta el cambio de color (de rojo a amarillo): 12,8 mL.**

**a) Indique las reacciones que tienen lugar en cada una de las valoraciones.**

**b) Determine la concentración de la disolución de NaOH preparada.**

**c) Determine el contenido, en mg, de hidrocloruro de leucina en el comprimido.**

**d) Calcule el valor del pH al que la especie neutra de la leucina se hace máxima.**

***(País Vasco 2016)***

a) La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción entre NaOH y $HOOC–C_6H_4–COOK$ es:

$$NaOH(aq) + HOOC–C_6H_4–COOK(aq) \rightarrow NaOOC–C_6H_4–COOK(aq) + H_2O(l)$$

La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción entre NaOH y $(H_2Leu)^+$ $Cl^-$ es:

$$NaOH(aq) + (H_2Leu)^+ Cl^-(aq) \rightarrow HLeu(aq) + NaCl(aq) + H_2O(l)$$

b) Relacionando NaOH con KHFt (patrón primario) se obtiene la concentración de la disolución de sosa:

$$\frac{1{,}035\ \text{g KHFt}}{10{,}9\ \text{mL NaOH}} \cdot \frac{1\ \text{mol KHFt}}{204{,}1\ \text{g KHFt}} \cdot \frac{1\ \text{mol NaOH}}{1\ \text{mol KHFt}} \cdot \frac{10^3\ \text{mL NaOH}}{1\ \text{L NaOH}} = 0{,}465\ \text{mol L}^{-1}$$

c) Relacionando NaOH con $(H_2Leu)^+\ Cl^-$ se obtiene la masa de este contenido en el comprimido:

$$12{,}8\ \text{mL NaOH 0,465 M} \cdot \frac{0{,}465\ \text{mmol NaOH}}{1\ \text{mL NaOH 0,465 M}} \cdot \frac{1\ \text{mmol } [H_2Leu]^+\ Cl^-}{1\ \text{mmol NaOH}} = 5{,}95\ \text{mmol } [H_2Leu]^+\ Cl^-$$

$$5{,}95\ \text{mmol } [H_2Leu]^+\ Cl^- \cdot \frac{167{,}5\ \text{mg } [H_2Leu]^+\ Cl^-}{1\ \text{mmol } [H_2Leu]^+\ Cl^-} = 997\ \text{mg } [H_2Leu]^+\ Cl^-$$

d) La ecuación química y la constante de equilibrio correspondiente a la primera ionización de la leucina son, respectivamente:

$$(H_2Leu)^+(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons HLeu(aq) + H_3O^+(aq)$$

$$K_{a_1} = \frac{[HLeu]\,[H_3O^+]}{[(H_2Leu)^+]}$$

La ecuación química y la constante de equilibrio correspondiente a la segunda ionización de la leucina son, respectivamente:

$$HLeu(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons Leu^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

$$K_{a_2} = \frac{[Leu^-]\,[H_3O^+]}{[HLeu]}$$

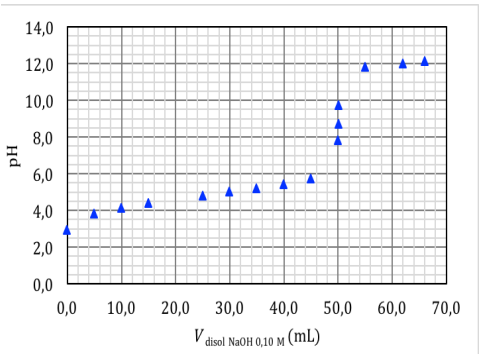
Cuando la concentración de la especie neutra es máxima, lo que se conoce como punto isoeléctrico, se cumple que, $[(H_2Leu)^+] = [Leu^-]$. Multiplicando las expresiones de ambas constantes se obtiene:

$$K_{a_1} \cdot K_{a_2} = \frac{[HLeu]\,[H_3O^+]}{[(H_2Leu)^+]} \cdot \frac{[Leu^-]\,[H_3O^+]}{[HLeu]} \quad \rightarrow \quad [H_3O^+] = \sqrt{K_{a_1} \cdot K_{a_2}}$$

Aplicando logaritmos y multiplicando por –1 se obtiene la expresión que permite calcular el pH del punto isoeléctrico:

$$\text{pH} = \frac{\text{p}K_{a_1} + \text{p}K_{a_2}}{2} = \frac{(2{,}32 + 9{,}58)}{2} = 5{,}95$$

**7.19. Se procede a la valoración de una disolución acuosa de un ácido monoprótico HA. Para ello se vierten 50,0 mL de la disolución del ácido en un matraz Erlenmeyer y se procede a la valoración con una disolución de hidróxido de sodio 0,10 M. Los valores obtenidos se representan en la siguiente gráfica.**




**a) Justifique si el ácido HA es un ácido débil o fuerte.**
**Calcule:**
**b.1) La concentración inicial del ácido en la disolución acuosa.**
**b.2) La constante de disociación del ácido.**
**b.3) Las concentraciones de las especies químicas presentes en la disolución inicial del ácido.**
**b.4) El grado de disociación del ácido.**
**c) El pH después de haber añadido 80 mL de la disolución de hidróxido de sodio.**
**d) ¿Cómo afecta al grado de disociación del ácido añadir agua hasta aumentar el volumen al doble?**
**e) Si se trata de un ácido carboxílico que contiene un 40,0 % de C y un 53,3 % de O, y su masa molar es 60 g mol$^{-1}$, determine la fórmula molecular del ácido.**

***(Asturias 2016)***

La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción entre HA y NaOH es:

$$HA(aq) + NaOH(aq) \rightarrow NaA(aq) + H_2O(l)$$

a) La valoración de un ácido fuerte con una base fuerte da lugar a un pH = 7 en el punto de equivalencia. Según se observa en la gráfica, para este punto el pH ≈ 9. Esto indica que la base conjugada del ácido se hidroliza, por lo que se trata de un ácido débil.

Alternativamente, puede observarse en el primer tramo de la gráfica que para una concentración inicial de ácido 0,10 M se obtiene un pH inicial de 3 al que sigue un tramo ascendente muy suave. Esto indica que el ácido no se encuentra totalmente ionizado, por lo que se trata de un ácido débil.

b.1) Como la muestra inicial de ácido se ha neutralizado con 50,0 mL de NaOH 0,10 M, la cantidad de HA que contiene es:

$$50{,}0\ \text{mL NaOH 0,10 M} \cdot \frac{0{,}10\ \text{mmol NaOH}}{1\ \text{mL NaOH 0,10 M}} \cdot \frac{1\ \text{mmol HA}}{1\ \text{mmol NaOH}} = 5{,}0\ \text{mmol HA}$$

La concentración inicial de la disolución de HA es:

$$c = \frac{5{,}0\ \text{mmol HA}}{50\ \text{mL disolución}} = 0{,}10\ \text{mol L}^{-1}$$

También se puede considerar correcto decir que al tratarse de un ácido monoprótico, la reacción transcurre mol a mol y si se consumen volúmenes iguales, las concentraciones deben ser iguales.

b.2) El cálculo de la constante de disociación del ácido débil HA puede hacerse de dos formas diferentes:

▪ <u>Alternativa 1</u>

Según se ha visto en el apartado a), en el punto de equivalencia (pH = 9) tiene lugar la hidrólisis de la base conjugada débil $A^-$ del ácido débil HA de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$A^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons HA(aq) + OH^-(aq)$$

La expresión de la constante de basicidad es:

$$K_b = \frac{[HA]\,[OH^-]}{[A^-]}$$

Aplicando los correspondientes balances y aproximaciones se puede escribir:

$$[HA] = [OH^-] \qquad \text{y} \qquad [A^-] = c_{sal} - [OH^-]$$

siendo $c$ la concentración inicial de la sal formada NaA.

La expresión de la constante de basicidad queda como:

$$K_b = \frac{[OH^-]^2}{c - [OH^-]}$$

Considerando volúmenes aditivos, la concentración de sal formada en el punto de equivalencia es:

$$c_{sal} = \frac{5{,}0\ \text{mmol HA}}{(50{,}0 + 50{,}0)\ \text{mL disolución}} \cdot \frac{1\ \text{mmol NaA}}{1\ \text{mmol HA}} \cdot \frac{1\ \text{mmol A}^-}{1\ \text{mmol NaA}} = 0{,}050\ \text{mol L}^{-1}$$

Los valores del pOH y $[OH^-]$ de una disolución con pH = 9,0 son, respectivamente:

$$\text{pOH} = 14 - 9{,}0 = 5{,}0 \quad \rightarrow \quad [OH^-] = 10^{-\text{pOH}} = 1{,}0 \cdot 10^{-5}\ \text{mol L}^{-1}$$

El valor de la constante de basicidad (hidrólisis) es:

$$K_b = \frac{(1{,}0 \cdot 10^{-5})^2}{(0{,}050 - 1{,}0 \cdot 10^{-5})} = 2{,}0 \cdot 10^{-9}$$

La relación entre la constante de un ácido débil y su base conjugada viene dada por la siguiente expresión:

$$K_{a\,(HA)} = \frac{K_w}{K_{b\,(A^-)}} = \frac{1{,}0 \cdot 10^{-14}}{2{,}0 \cdot 10^{-9}} = 5{,}0 \cdot 10^{-6}$$

▪ Alternativa 2

Según se ha visto en el aparatado a), en el punto de inicial (pH = 3) solo se encuentra el ácido débil HA que se ioniza parcialmente de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$HA(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons A^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

La expresión de la constante de acidez es:

$$K_a = \frac{[A^-]\,[H_3O^+]}{[HA]}$$

Aplicando los correspondientes balances y aproximaciones se puede escribir:

$$[A^-] = [H_3O^+] \qquad \text{y} \qquad [HA] = c - [H_3O^+]$$

siendo $c$ la concentración inicial del ácido HA.

La expresión de la constante de acidez queda como:

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{c - [H_3O^+]}$$

La $[H_3O^+]$ de una disolución que tiene pH = 3,0 es:

$$[H_3O^+] = 10^{-pH} = 1{,}0\cdot10^{-3}\ \text{mol L}^{-1}$$

El valor de la constante de acidez es:

$$K_a = \frac{(1{,}0\cdot10^{-3})^2}{(0{,}10 - 1{,}0\cdot10^{-3})} = 1{,}0\cdot10^{-5}$$

Nota: La discrepancia en el resultado obtenido para la constante $K_a$ por las dos alternativas citadas se debe a la falta de precisión del pH inicial y del punto de equivalencia tomado. Si se tomase la constante como $1{,}0\cdot10^{-5}$, el pH en el punto de equivalencia sería de 8,8. Además, dado el valor tan pequeño de la constante, es correcto tomar cualquiera de las dos soluciones.

b.3) Considerando que el valor de la constante de disociación del ácido es $K_a = 1{,}0\cdot10^{-5}$ y los correspondiente balances y aproximaciones escritos en el apartado anterior, se puede calcular a partir de la expresión de la constante:

$$1{,}0\cdot10^{-5} = \frac{[H_3O^+]^2}{0{,}10 - [H_3O^+]} \qquad \rightarrow \qquad [H_3O^+] = 9{,}95\cdot10^{-4}\ \text{mol L}^{-1}$$

Las concentraciones de todas las especies en el equilibrio son:

$$[A^-] = [H_3O^+] = 9{,}95\cdot10^{-4}\ \text{mol L}^{-1} \approx 1{,}0\cdot10^{-3}\ \text{mol L}^{-1}$$

$$[HA] = 0{,}10 - 9{,}95\cdot10^{-4} \approx 0{,}10\ \text{mol L}^{-1}$$

Si se considera que el valor de la constante de disociación del ácido es $K_a = 5{,}0\cdot10^{-6}$, los resultados que se obtienen son:

$$[A^-] = [H_3O^+] = 7{,}05\cdot10^{-4}\ \text{mol L}^{-1}$$

$$[HA] = 0{,}10 - 7{,}05\cdot10^{-4} \approx 0{,}10\ \text{mol L}^{-1}$$

b.4) El grado de disociación del ácido para la alternativa 1 es:

$$\alpha = \frac{[A^-]}{[HA]_0} = \frac{1{,}0\cdot10^{-3}}{0{,}10} = 0{,}010 \rightarrow 1{,}0\ \%$$

y para la alternativa 2 es:

$$\alpha = \frac{[A^-]}{[HA]_0} = \frac{7{,}0\cdot10^{-4}}{0{,}10} = 7{,}0\cdot10^{-3} \rightarrow 0{,}70\ \%$$

c) Cuando se han añadido 80 mL de la disolución de NaOH ya se ha neutralizado todo el ácido, que se encontrará en forma de anión $A^-$ (base débil) y, además, existirá un exceso de NaOH (base fuerte):

$$80\ \text{mL NaOH 0,10 M}\cdot\frac{0{,}10\ \text{mmol NaOH}}{1\ \text{mL NaOH 0,10 M}} - 5{,}0\ \text{mmol HA}\cdot\frac{1\ \text{mmol NaOH}}{1\ \text{mmol HA}} = 3{,}0\ \text{mmol NaOH}$$

En esta mezcla puede despreciarse, sin cometer gran error, la base débil, por lo que se tiene una disolución de NaOH cuya concentración, considerando volúmenes aditivos, es:

$$\frac{3{,}0\ \text{mmol NaOH}}{(50{,}0+80)\ \text{mL disolución}} = 0{,}023\ \text{mol L}^{-1}$$

El NaOH es una base fuerte que en disolución acuosa se encuentra totalmente ionizada según la siguiente ecuación:

$$\text{NaOH(aq)} + \text{H}_2\text{O(l)} \rightarrow \text{Na}^+\text{(aq)} + \text{OH}^-\text{(aq)}$$

Según el balance de materia:

$$[\text{OH}^-] = [\text{NaOH}] = 0{,}023\ \text{mol L}^{-1}$$

Los valores del pOH y pH de la disolución son, respectivamente:

$$\text{pOH} = -\log(0{,}023) = 1{,}6 \qquad \rightarrow \qquad \text{pH} = 14{,}0 - 1{,}6 = 12{,}4$$

d) Como las concentraciones disminuyen a la mitad, el cociente de reacción disminuye ya que en el numerador se encuentran concentraciones de dos especies, por tanto, el equilibrio se desplazará hacia la derecha aumentando el grado de disociación.

e) El porcentaje de hidrógeno en el ácido es:

$$100\ \%\ \text{HA} - (40{,}0\ \%\ \text{C} + 53{,}3\ \%\ \text{O}) = 6{,}7\ \%\ \text{H}$$

Para obtener la fórmula molecular de HA:

$$\left.\begin{aligned}
&\frac{40{,}0\ \text{g C}}{100\ \text{g HA}}\cdot\frac{1\ \text{mol C}}{12{,}0\ \text{g C}}\cdot\frac{60\ \text{g HA}}{1\ \text{mol HA}} = 2\frac{\text{mol C}}{\text{mol HA}}\\
&\frac{6{,}7\ \text{g H}}{100\ \text{g HA}}\cdot\frac{1\ \text{mol H}}{1{,}0\ \text{g H}}\cdot\frac{60\ \text{g HA}}{1\ \text{mol HA}} = 4\frac{\text{mol H}}{\text{mol HA}}\\
&\frac{53{,}3\ \text{g O}}{100\ \text{g HA}}\cdot\frac{1\ \text{mol O}}{16{,}0\ \text{g O}}\cdot\frac{60\ \text{g HA}}{1\ \text{mol HA}} = 2\frac{\text{mol O}}{\text{mol HA}}
\end{aligned}\right\} \rightarrow \text{fórmula molecular: } \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$$

Esa fórmula molecular corresponde al ácido acético, $\text{CH}_3\text{COOH}$.

**7.20. La aspirina, ácido acetilsalicílico, $C_9H_8O_4$, es un ácido monoprótico débil ($K_a = 3{,}2\cdot10^{-4}$). Como medicamento es un antiinflamatorio no esteroideo, está presente en las hojas del sauce (Salix) y ha sido utilizado por la humanidad desde hace por lo menos 2400 años como medicamento. El ácido acetilsalicílico fue sintetizado por primera vez por el químico francés Charles Frédéric Gerhardt en 1853. En 1897, los científicos de Bayer comenzaron a estudiar la aspirina como un posible reemplazo menos irritante que los medicamentos de salicilato comunes para combatir fiebre e inflamaciones. La administración de aspirina poco después de un ataque al corazón disminuye el riesgo de muerte y su uso a largo plazo ayuda a prevenir ataques cardíacos, accidentes cerebrovasculares y coágulos de sangre en personas con alto nivel de riesgo. Actualmente, toda la aspirina del mundo que fabrica Bayer, se produce en Lada (Asturias).**

**a) Por ser un ácido monoprótico, se le puede representar, de modo abreviado, por HAsp. Si se disuelve una pastilla de masa 100 mg, de pureza nominal del 100 %, en 100 de mL de agua (sin variación apreciable del volumen), calcule el pH de la disolución resultante.**

**b) Con el fin de valorar una aspirina comercial cuya pureza se ignora, se disuelven 175 mg de la aspirina comercial en 50 mL de agua, sin variación apreciable del volumen y la disolución resultante se valora con NaOH 0,0500 M, consumiendo en la valoración 18,4 mL.**

**c) Para detectar el punto de equivalencia en la valoración del apartado anterior, se dispone del conjunto de indicadores que se muestran en la tabla adjunta. Indique, de forma razonada, el indicador más adecuado que propondría usar en esa valoración y el cambio de color que observaría.**

| Indicador | Forma ácida | Forma básica | Intervalo de pH |
|---|---|---|---|
| Naranja de metilo | rojo | amarillo | 3,1 a 4,4 |
| Rojo de metilo | rojo | amarillo | 4,4 a 6,5 |
| Rojo neutro | azul rojizo | naranja amarillento | 6,4 a 8,8 |
| Timolftaleína | incoloro | azul | 9,4 a 10,6 |

*(Asturias 2017)*

a) La concentración inicial de la disolución de ácido acetilsalicílico (HAsp) es:

$$c = \frac{100\text{ mg HAsp}}{100\text{ mL agua}} \cdot \frac{1\text{ mmol HAsp}}{180{,}0\text{ mg HAsp}} = 5{,}56\cdot10^{-3}\text{ mol L}^{-1}$$

El ácido acetilsalicílico es un ácido débil que en disolución acuosa se encuentra parcialmente ionizado de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\text{HAsp(aq)} + \text{H}_2\text{O(l)} \rightleftharpoons \text{Asp}^-\text{(aq)} + \text{H}_3\text{O}^+\text{(aq)}$$

La expresión de la constante de acidez es:

$$K_a = \frac{[\text{Asp}^-]\,[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HAsp}]}$$

Aplicando los correspondientes balances y aproximaciones se obtiene:

$$[\text{Asp}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] \qquad \text{y} \qquad [\text{HAsp}] = c - [\text{H}_3\text{O}^+]$$

La expresión de la constante queda como:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{c - [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

Sustituyendo en la expresión de $K_a$ se obtiene que el valor de $[\text{H}_3\text{O}^+]$ de la disolución es:

$$3{,}20\cdot10^{-4} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{5{,}56\cdot10^{-3} - [\text{H}_3\text{O}^+]} \qquad \rightarrow \qquad [\text{H}_3\text{O}^+] = 1{,}18\cdot10^{-3}\text{ mol L}^{-1}$$

El pH de la disolución es:

$$\text{pH} = -\log\,(1{,}18\cdot10^{-3}) = 2{,}93$$

b) La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción entre NaOH y HAsp es:

$$NaOH(aq) + HAsp(aq) \rightarrow NaAsp(aq) + H_2O(l)$$

Relacionando NaOH con HAsp:

$$18{,}4\ \text{mL NaOH 0,0500 M} \cdot \frac{0{,}0500\ \text{mmol NaOH}}{1\ \text{mL NaOH 0,0500 M}} \cdot \frac{1\ \text{mmol HAsp}}{1\ \text{mmol NaOH}} \cdot \frac{180{,}0\ \text{mg HAsp}}{1\ \text{mmol HAsp}} = 166\ \text{mg HAsp}$$

Relacionando la cantidad de HAsp con la de aspirina se obtiene la riqueza de esta:

$$\frac{166\ \text{mg HAsp}}{175\ \text{mg Aspirina}} \cdot 100 = 94{,}9\ \%$$

c) En el punto de equivalencia solo hay acetilsalicilato de sodio, una sal procedente de ácido débil y base fuerte que en disolución acuosa se encuentra ionizada según:

$$NaAsp(aq) + H_2O(l) \rightarrow Na^+(aq) + Asp^-(aq)$$

▪ El ion $Na^+$ es la especie conjugada de una base fuerte y no se hidroliza.

▪ El ion $Asp^-$ es la base débil conjugado del ácido débil HAsp que se hidroliza de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$Asp^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons HAsp(aq) + OH^-(aq)$$

Haciendo los oportunos balances de materia y carga se obtiene:

$$[HAsp] = [OH^-] \qquad \text{y} \qquad [Asp^-] = c - [OH^-]$$

La expresión y el valor de la constante de basicidad del $OH^-$ son, respectivamente:

$$K_b = \frac{[OH^-]^2}{c - [OH^-]}$$

$$K_b = \frac{K_w}{K_{a\,(HAsp)}} = \frac{1{,}0 \cdot 10^{-14}}{3{,}20 \cdot 10^{-4}} = 3{,}13 \cdot 10^{-11}$$

Considerando volúmenes aditivos, el valor de la concentración de la sal en el punto de equivalencia es:

$$c = \frac{18{,}4\ \text{mL NaOH 0,0500 M}}{(18{,}4 + 50{,}0)\ \text{mL disolución}} \cdot \frac{0{,}0500\ \text{mmol NaOH}}{1\ \text{mL NaOH 0,0500 M}} \cdot \frac{1\ \text{mmol NaAsp}}{1\ \text{mmol NaOH}} = 1{,}35 \cdot 10^{-2}\ \text{mol L}^{-1}$$

Como se cumple que:

$$\frac{c}{K_b} > 100 \qquad \text{se puede realizar la aproximación} \qquad c - [OH^-] \approx c$$

La expresión de la constante se reduce a:

$$K_b = \frac{[OH^-]^2}{c}$$

Sustituyendo en la expresión de $K_b$ se obtiene que el valor de $[OH^-]$ de la disolución es:

$$3{,}13 \cdot 10^{-11} = \frac{[OH^-]^2}{1{,}35 \cdot 10^{-2}} \qquad \rightarrow \qquad [OH^-] = 6{,}50 \cdot 10^{-7}\ \text{mol L}^{-1}$$

Los valores del pOH y pH de la disolución son, respectivamente:

$$pOH = -\log (6{,}50 \cdot 10^{-7}) = 6{,}19 \qquad \rightarrow \qquad pH = 14{,}0 - 6{,}19 = 7{,}81$$

Comparando el valor del pH obtenidos con los valores de pH del intervalo de viraje de los indicadores recogidos en la tabla, solo el rojo neutro y la timolftaleína presentan un intervalo de viraje en medio básico, aunque, el más apropiado es el rojo neutro (6,4 a 8,8) ya que la timolftaleína tiene un intervalo de viraje correspondiente a una base fuerte.

El cambio de color observado en la valoración será de azul rojizo → naranja amarillento.

**7.21. Se toman 14,8 g de un ácido orgánico, que se sabe es monoprótico y débil, se añade un poco de agua y se valora con una disolución 2,00 molar de hidróxido de sodio. Se observa que cuando se añaden 50,0 mL del valorante, el pH es 4,87 y que el punto de equivalencia de la valoración requiere un total de 100 mL.**
**a) ¿Qué peso molecular tiene el ácido?**
**b) ¿Cuánto valdrá su constante de acidez?**
**c) ¿De qué ácido se trata?**

***(Murcia 2018)***

a) La ecuación química ajustada correspondiente a la neutralización entre el ácido monocarboxílico, HA, y NaOH es:

$$HA(aq) + NaOH(aq) \rightarrow NaA(aq) + H_2O(l)$$

La cantidad de HA neutralizado permite calcular su masa molar:

$$100\ \text{mL NaOH 2,00 M} \cdot \frac{1\ \text{L NaOH 2,00 M}}{10^3\ \text{mL NaOH 2,00 M}} \cdot \frac{2{,}00\ \text{mol NaOH}}{1\ \text{L NaOH 2,00 M}} \cdot \frac{1\ \text{mol HA}}{1\ \text{mol NaOH}} \cdot \frac{M\ \text{g HA}}{1\ \text{mol HA}} = 14{,}8\ \text{g HA}$$

Se obtiene, $M = 74{,}0\ \text{g mol}^{-1}$.

b) Suponiendo despreciable la cantidad de agua inicial, la concentración de la disolución ácida cuando se ha consumido la mitad del mismo es:

$$\frac{1}{2} \cdot \frac{14{,}8\ \text{g HA}}{50{,}0\ \text{mL disolución}} \cdot \frac{1\ \text{mol HA}}{74{,}0\ \text{g HA}} \cdot \frac{10^3\ \text{mL disolución}}{1\ \text{L disolución}} = 2{,}00\ \text{mol L}^{-1}$$

Como se trata de un ácido débil monoprótico que se encuentra parcialmente disociado según la ecuación:

$$HA(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons A^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

La expresión de la constante de acidez es:

$$K_a = \frac{[A^-]\,[H_3O^+]}{[HA]}$$

Las concentraciones en el equilibrio son:

$$[A^-] = [H_3O^+] = x \qquad \text{y} \qquad [HA] = c - x$$

La $[H_3O^+]$ de una disolución que tiene pH = 4,87 es:

$$[H_3O^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-4{,}87}\ \text{mol L}^{-1}$$

El valor de la constante $K_a$ es:

$$K_a = \frac{x^2}{c - x} = \frac{(10^{-4{,}87})^2}{2{,}00 - 10^{-4{,}87}} = 9{,}10 \cdot 10^{-11}$$

c) Suponiendo que se trata de un ácido monocarboxílico derivado de un hidrocarburo saturado, cuya fórmula general es $C_nH_{2n}O_2$, el valor de la masa molar obtenida permite calcular el valor de $n$ e identificar dicho ácido:

$$n\ \text{mol C} \cdot \frac{12{,}0\ \text{g C}}{1\ \text{mol C}} + 2n\ \text{mol H} \cdot \frac{1{,}0\ \text{g H}}{1\ \text{mol H}} + 2\ \text{mol O} \cdot \frac{16{,}0\ \text{g O}}{1\ \text{mol O}} = 74\ \text{g HA} \quad \rightarrow \quad n = 3$$

Se trata del ácido propanoico cuya fórmula molecular es $C_3H_6O_2$.

**7.22. El ácido *l*-láctico se produce a partir del ácido pirúvico a través de la enzima lactato deshidrogenasa (LDH) en procesos de fermentación. El lactato se produce continuamente en el metabolismo y sobre todo durante un ejercicio de intensidad creciente en el tiempo. También es el causante de la acidez de los derivados lácteos y tiene usos cosméticos como suavizante alternativo a la glicerina.**
**La combustión en exceso de oxígeno de una muestra de 2,315 g de ácido láctico da lugar a 1,72 L de $CO_2$ medidos a 1 atm y 0 °C, y 1,402 g de $H_2O$. Cuando 0,450 g de ácido láctico disueltos en 20,0 mL de agua se valoran con una disolución de NaOH 0,100 M, se alcanza el punto de equivalencia con 50,0 mL.**
**a) Determine la fórmula molecular de esta sustancia.**
**b) Calcule el pH en el punto de equivalencia.**
**c) Teniendo en cuenta que el ácido láctico tiene un grupo hidroxilo y un carboxilo y que posee isomería óptica, proponga los posibles isómeros de posición del compuesto indicando cuál corresponde a la estructura del ácido láctico.**
**d) Indique la hibridación, el orden de enlace entre carbono y oxígenos, y la geometría de enlace del carbono unido a los oxígenos en el grupo carboxilo del ácido láctico (dibuje la estructura orbitálica de los enlaces C–O).**
**e) Dibuje las estructuras de Lewis más importantes que participan en el híbrido de resonancia del anión lactato procedente de la desprotonación del grupo carboxilo del ácido láctico.**
**f) Justifique por qué el ácido láctico es un líquido orgánico completamente soluble en agua.**
**(Dato. $pK_a = 3{,}86$)**

***(Sevilla 2018)***

a) La ecuación química ajustada correspondiente a la neutralización entre el ácido láctico y NaOH es:

$$HLac(aq) + NaOH(aq) \rightarrow NaLac(aq) + H_2O(l)$$

La cantidad de HLac neutralizado permite calcular su masa molar:

$$50{,}0\ \text{mL NaOH 0,100 M} \cdot \frac{0{,}100\ \text{mol NaOH}}{10^3\ \text{mL NaOH 0,100 M}} \cdot \frac{1\ \text{mol HLac}}{1\ \text{mol NaOH}} \cdot \frac{M\ \text{g HLac}}{1\ \text{mol HLac}} = 0{,}450\ \text{g HLac}$$

Se obtiene, $M = 90{,}0\ \text{g mol}^{-1}$.

▪ El C contenido en el compuesto X se determina en forma de $CO_2$. Considerando comportamiento ideal:

$$\frac{1{,}72\ \text{L } CO_2}{2{,}315\ \text{g HLac}} \cdot \frac{1\ \text{mol } CO_2}{22{,}4\ \text{L } CO_2} \cdot \frac{1\ \text{mol C}}{1\ \text{mol } CO_2} \cdot \frac{90{,}0\ \text{g HLac}}{1\ \text{mol HLac}} = 3\,\frac{\text{mol C}}{\text{mol HLac}}$$

▪ El H contenido en el compuesto X se determina en forma de $H_2O$:

$$\frac{1{,}402\ \text{g } H_2O}{2{,}315\ \text{g HLac}} \cdot \frac{1\ \text{mol } H_2O}{18{,}0\ \text{g } H_2O} \cdot \frac{2\ \text{mol H}}{1\ \text{mol } H_2O} \cdot \frac{90{,}0\ \text{g HLac}}{1\ \text{mol HLac}} = 6\,\frac{\text{mol H}}{\text{mol HLac}}$$

▪ El O contenido en el compuesto X se determina por diferencia:

$$\frac{90{,}0\ \text{g X} - \left(3\ \text{mol C} \cdot \frac{12\ \text{g C}}{1\ \text{mol C}}\right) - \left(6\ \text{mol H} \cdot \frac{1\ \text{g H}}{1\ \text{mol H}}\right)}{1\ \text{mol X}}\ \text{g O} \cdot \frac{1\ \text{mol O}}{16{,}0\ \text{g O}} = 3\,\frac{\text{mol O}}{\text{mol X}}$$

La fórmula molecular del ácido láctico es $C_3H_6O_3$.

b) Considerando volúmenes aditivos la concentración de la disolución de lactato de sodio existente en el segundo punto de equivalencia es:

$$c = \frac{50{,}0\ \text{mL NaOH 0,100 M}}{(50{,}0 + 20{,}0)\ \text{mL disolución}} \cdot \frac{0{,}100\ \text{mmol NaOH}}{1\ \text{mL NaOH 0,100 M}} \cdot \frac{1\ \text{mmol } NaC_3H_5O_3}{1\ \text{mmol NaOH}} = 0{,}0714\ \text{mol L}^{-1}$$

El lactato de sodio en disolución acuosa se encuentra disociado según la ecuación:

$$NaC_3H_5O_3(aq) \rightarrow Na^+(aq) + C_3H_5O_3^-(aq)$$

▪ El ion $Na^+$ es la especie conjugada de una base fuerte y no se hidroliza.

▪ El ion $C_3H_5O_3^-$, es la base conjugada débil del ácido débil $C_3H_6O_3$, y se hidroliza en presencia de $H_2O$ de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$C_3H_5O_3^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons C_3H_6O_3(aq) + OH^-(aq)$$

La expresión de la constante de basicidad (hidrólisis) es:

$$K_b = \frac{[C_3H_6O_3]\,[OH^-]}{[C_3H_5O_3^-]}$$

El valor de la constante de basicidad (hidrólisis) del ion $A^{2-}$ es:

$$K_b = \frac{K_w}{K_{a_2}} \quad \rightarrow \quad K_b = \frac{1{,}0\cdot10^{-14}}{1{,}0\cdot10^{-3{,}86}} = 7{,}24\cdot10^{-11}$$

Las concentraciones de todas las especies en el equilibrio son:

$$[C_3H_6O_3] = [OH^-] = x \qquad [C_3H_5O_3^-] = c - x$$

Sustituyendo:

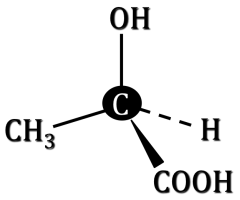
$$7{,}24\cdot10^{-11} = \frac{x^2}{0{,}0714 - x} \quad \rightarrow \quad x = [OH^-] = 2{,}27\cdot10^{-6}\ \text{mol L}^{-1}$$

Los valores del pOH y pH en el segundo punto de equivalencia son, respectivamente:

$$pOH = -\log(2{,}27\cdot10^{-6}) = 5{,}64 \quad \rightarrow \quad pH = 14{,}0 - 5{,}64 = 8{,}36$$

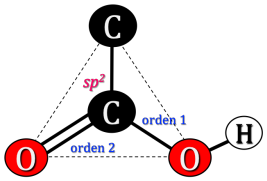
c) Si el ácido láctico posee un grupo hidroxilo y otro carboxilo, los posibles isómeros de posición son:

| $CH_2OHCH_2COOH$ | $CH_3CHOHCOOH$ |
|---|---|
| ácido 1-hidroxipropanoico | ácido 2-hidroxipropanoico |




Como se puede observar en la fórmula estructural que se muestra en la imagen de la derecha, el ácido láctico, que presenta actividad óptica debe tener un C asimétrico, es decir, cuatro sustituyentes diferentes unidos al mismo átomo de carbono.

d) La hibridación, el orden de enlace y la geometría que presenta el carbono unido a los oxígenos en el grupo carboxilo son:

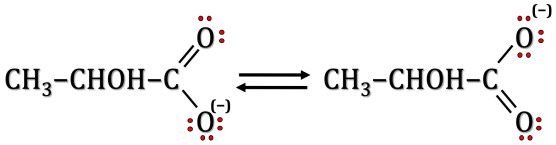



▪ El átomo de carbono del grupo COOH tiene un doble enlace y presenta hibridación $sp^2$.

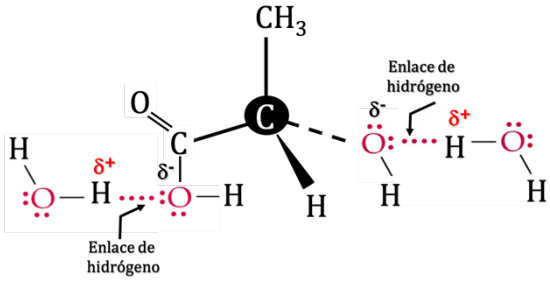
▪ El átomo de carbono del grupo COOH presenta orden de enlace 2 con el átomo de oxígeno del grupo carbonilo y orden de enlace 1 con el átomo de oxígeno del grupo hidroxilo.

▪ El átomo de carbono del grupo COOH presenta geometría de enlace triangular.

e) El híbrido de resonancia del ion lactato es:




f) El enlace intermolecular del tipo enlace de hidrógeno, el más fuerte de todos los enlaces intermoleculares. Este enlace se forma cuando un átomo de hidrógeno que se encuentra unido a un átomo muy electronegativo (en este caso O) se ve atraído a la vez por un par de electrones solitario perteneciente a un átomo muy electronegativo y pequeño (N, O o F) de una molécula cercana.




La solubilidad del ácido láctico en agua se explica por la formación de enlaces de hidrógeno entre los grupos carboxilo e hidroxilo de este con las moléculas de agua.

**7.23. Se toma un volumen de 100 mL de una disolución 0,50 M de un ácido $H_2A$, que tiene $K_{a1} = 10^{-5}$ y $K_{a2} = 10^{-10}$, y se valora con una disolución de NaOH de concentración 20 g $L^{-1}$. Calcule:**
**a) El volumen de disolución de NaOH necesario para llegar al primer punto de equivalencia.**
**b) El pH del primer punto de equivalencia.**
**c) El volumen de disolución de NaOH necesario para llegar al segundo punto de equivalencia.**
**d) El pH del segundo punto de equivalencia.**

***(Jaén 2018)***

a) La concentración de la disolución de NaOH es:

$$c = \frac{20\ \text{g NaOH}}{1\ \text{L disolución}} \cdot \frac{1\ \text{mol NaOH}}{40{,}0\ \text{g NaOH}} = 0{,}50\ \text{mol L}^{-1}$$

La ecuación química correspondiente a la primera neutralización de $H_2A$ con NaOH es:

$$H_2A(aq) + NaOH(aq) \rightarrow NaHA(aq) + H_2O(l)$$

Relacionando $H_2A$ con NaOH:

$$100\ \text{mL } H_2A\ 0{,}50\ \text{M} \cdot \frac{0{,}50\ \text{mmol } H_2A}{1\ \text{mL } H_2A\ 0{,}50\ \text{M}} \cdot \frac{1\ \text{mmol NaOH}}{1\ \text{mmol } H_2A} \cdot \frac{1\ \text{mL NaOH } 0{,}50\ \text{M}}{0{,}50\ \text{mmol NaOH}} = 100\ \text{mL NaOH } 0{,}50\ \text{M}$$

b) Considerando volúmenes aditivos la concentración de la disolución de NaHA existente en el primer punto de equivalencia es:

$$c = \frac{100\ \text{mL } H_2A\ 0{,}50\ \text{M}}{(100 + 100)\ \text{mL disolución}} \cdot \frac{0{,}50\ \text{mmol } H_2A}{1\ \text{mL } H_2A\ 0{,}50\ \text{M}} \cdot \frac{1\ \text{mmol HA}}{1\ \text{mmol } H_2A} = 0{,}25\ \text{mol L}^{-1}$$

La sal ácida NaHA en disolución acuosa se encuentra disociada según la ecuación:

$$NaHA(aq) \rightarrow Na^+(aq) + HA^-(aq)$$

▪ El ion $Na^+$ es la especie conjugada de una base fuerte y no se hidroliza.

▪ El ion $HA^-$, es la base conjugada débil del ácido débil $H_2A$, pero también es el ácido conjugado débil de la base débil $A^{2-}$. Se trata de un anfótero que se comporta como ácido y como base de acuerdo con las siguientes ecuaciones:

$$HA^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons A^{2-}(aq) + H_3O^+(aq)$$

$$HA^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_2A(aq) + OH^-(aq)$$

Sumando ambas ecuaciones y teniendo en cuenta que los iones $H_3O^+$ y $OH^-$ formados se neutralizan entre sí:

$$2\ HA^-(aq) \rightleftharpoons A^{2-}(aq) + H_2A(aq) \quad \rightarrow \quad [A^{2-}] = [H_2A]$$

La expresión de las constantes de acidez y basicidad (hidrólisis) de ambas reacciones es:

$$\left.\begin{aligned} K_{a_1} &= \frac{[A^{2-}]\,[H_3O^+]}{[HA^-]} \\ K_h = \frac{K_w}{K_{a_2}} &= \frac{[H_2A][OH^-]}{[HA^-]} \end{aligned}\right\} \rightarrow \quad K_{a_1} \cdot K_{a_2} = [H_3O^+]^2$$

Aplicando logaritmos y multiplicando por –1 se obtiene:

$$\text{pH} = \frac{1}{2}\left(\text{p}K_{a_1} + \text{p}K_{a_2}\right)$$

El pH de la disolución en el primer punto de equivalencia es:

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(5{,}0 + 10) = 7{,}5$$

c) La ecuación química correspondiente a la segunda neutralización de $H_2A$ con NaOH es:

$$NaHA(aq) + NaOH(aq) \rightarrow Na_2A(aq) + H_2O(l)$$

Relacionando NaHA con NaOH:

$$200\ \text{mL NaHA 0,25 M} \cdot \frac{0{,}25\ \text{mmol NaHA}}{1\ \text{mL NaHA 0,25 M}} \cdot \frac{1\ \text{mmol NaOH}}{1\ \text{mmol NaHA}} \cdot \frac{1\ \text{mL NaOH 0,50 M}}{0{,}50\ \text{mmol NaOH}} = 100\ \text{mL NaOH 0,50 M}$$

d) Considerando volúmenes aditivos la concentración de la disolución de $Na_2A$ existente en el segundo punto de equivalencia es:

$$c = \frac{200\ \text{mL NaHA 0,25 M}}{(200 + 100)\ \text{mL disolución}} \cdot \frac{0{,}25\ \text{mmol NaHA}}{1\ \text{mL NaHA 0,25 M}} \cdot \frac{1\ \text{mmol Na}_2\text{A}}{1\ \text{mmol NaHA}} = 0{,}17\ \text{mol L}^{-1}$$

La sal ácida NaHA en disolución acuosa se encuentra disociada según la ecuación:

$$Na_2A(aq) \rightarrow 2\ Na^+(aq) + A^{2-}(aq)$$

▪ El ion $Na^+$ es la especie conjugada de una base fuerte y no se hidroliza.

▪ El ion $A^{2-}$, es la base conjugada débil del ácido débil $HA^-$, y se hidroliza en presencia de $H_2O$ de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$A^{2-}(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons HA^-(aq) + OH^-(aq)$$

La expresión de la constante de basicidad (hidrólisis) es:

$$K_b = \frac{[HA^-]\,[OH^-]}{[A^{2-}]}$$

El valor de la constante de basicidad (hidrólisis) del ion $A^{2-}$ es:

$$K_b = \frac{K_w}{K_{a_2}} \quad \rightarrow \quad K_b = \frac{1{,}0 \cdot 10^{-14}}{1{,}0 \cdot 10^{-10}} = 1{,}0 \cdot 10^{-4}$$

Las concentraciones de todas las especies en el equilibrio son:

$$[HA^-] = [OH^-] = x \qquad [A^{2-}] = c - x$$

Sustituyendo:

$$1{,}0 \cdot 10^{-4} = \frac{x^2}{0{,}017 - x} \quad \rightarrow \quad x = [OH^-] = 4{,}1 \cdot 10^{-3}\ \text{mol L}^{-1}$$

Los valores del pOH y pH en el segundo punto de equivalencia son, respectivamente:

$$pOH = -\log(4{,}1 \cdot 10^{-3}) = 2{,}4 \quad \rightarrow \quad pH = 14{,}0 - 2{,}4 = 11{,}6$$

**7.24. Calcule el pH una disolución acuosa de acetato de sodio 0,20 M; sabiendo que la constante de acidez del ácido acético es $1{,}80 \cdot 10^{-5}$.**
**¿Cuántos mL de HCl $10^{-1}$ N se necesitan para valorar 50 mL de dicha disolución? Indique el indicador que emplearía en la valoración.**

***(Galicia 2019)***

El acetato de sodio, $NaCH_3COO$, en disolución acuosa se encuentra disociado según la ecuación:

$$NaCH_3COO(aq) \rightarrow CH_3COO^-(aq) + Na^+(aq)$$

▪ El ion $Na^+$ es la especie conjugada de una base fuerte, por lo que no tiene carácter ácido y no se hidroliza.

▪ El ion $CH_3COO^-$ es la base conjugada del ácido débil $CH_3COOH$ y se hidroliza según la ecuación:

$$CH_3COO^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons CH_3COOH(aq) + OH^-(aq)$$

La constante de basicidad (hidrólisis) del ion acetato es:

$$K_b = \frac{[CH_3COOH]\,[OH^-]}{[CH_3COO^-]} \qquad \text{donde} \qquad K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1{,}0\cdot10^{-14}}{1{,}8\cdot10^{-5}} = 5{,}6\cdot10^{-10}$$

En el equilibrio:

$$[CH_3COOH] = [OH^-] \qquad \text{y} \qquad [CH_3COO^-] \approx 1{,}0 \text{ mol L}^{-1}$$

Como se cumple que:

$$\frac{c}{K_b} > 100 \qquad \text{se puede realizar la aproximación} \qquad c - [OH^-] \approx c$$

con lo que la expresión de la constante queda como:

$$K_b = \frac{[OH^-]^2}{c}$$

Sustituyendo en la expresión de $K_b$ se obtiene que el valor de $[OH^-]$ es:

$$5{,}6\cdot10^{-10} = \frac{[OH^-]^2}{0{,}20} \qquad \rightarrow \qquad [OH^-] = 1{,}1\cdot10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

Los valores del pOH y pH de la disolución son, respectivamente:

El pOH y pH de la disolución son, respectivamente:

$$\text{pOH} = -\log(1{,}1\cdot10^{-5}) = 5{,}0 \qquad \rightarrow \qquad \text{pH} = 14 - 5{,}0 = 9{,}0$$

La ecuación química correspondiente a la reacción entre HCl y el ion acetato es:

$$CH_3COO^-(aq) + HCl(aq) \rightarrow CH_3COOH(aq) + Cl^-(aq)$$

La relación entre molaridad y normalidad es:

$$\text{Normalidad} = \text{Molaridad} \cdot \text{valencia}$$

La valencia en un ácido viene dada por el número protones que es capaz de ceder. En el caso del HCl que libera un protón, se cumple que N = M.

Relacionando ion acetato con HCl:

$$50{,}0 \text{ mL } CH_3COO^- \text{ 0,20 M} \cdot \frac{0{,}20 \text{ mmol } CH_3COO^-}{1 \text{ mL } CH_3COO^- \text{ 0,20 M}} \cdot \frac{1 \text{ mmol HCl}}{1 \text{ mmol } CH_3COO^-} = 10{,}0 \text{ mmol HCl}$$

$$10{,}0 \text{ mmol HCl} \cdot \frac{1 \text{ mL HCl 0,10 M}}{0{,}10 \text{ mmol HCl}} = 100 \text{ mL HCl 0,10 M}$$

En el punto de equivalencia se tiene una disolución que contiene NaCl, sal neutra que no afecta al pH de la disolución, y $CH_3COOH$, cuya concentración, considerando volúmenes aditivos, es:

$$c = \frac{50{,}0 \text{ mL } CH_3COO^- \text{ 0,20 M}}{(50{,}0 + 100) \text{ mL disol.}} \cdot \frac{0{,}20 \text{ mmol } CH_3COO^-}{1 \text{ mL } CH_3COO^- \text{ 0,20 M}} \cdot \frac{1 \text{ mmol } CH_3COOH}{1 \text{ mmol } CH_3COO^-} = 0{,}067 \text{ mol L}^{-1}$$

El ácido acético es un ácido débil que en disolución acuosa se encuentra parcialmente disociado de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$CH_3COOH(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons CH_3COO^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

La expresión de la constante de acidez es:

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-]\,[H_3O^+]}{[CH_3COOH]}$$

Aplicando los correspondientes balances y aproximaciones se obtiene:

$$[CH_3COO^-] = [H_3O^+] \qquad \text{y} \qquad [CH_3COOH] = c - [H_3O^+]$$

La expresión de la constante queda como:

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{c - [H_3O^+]}$$

Como se cumple que:

$$\frac{c}{K_a} > 100 \qquad \text{se puede realizar la aproximación} \qquad c - [H_3O^+] \approx c$$

La expresión de la constante se reduce a:

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{c}$$

Sustituyendo en la expresión de $K_a$ se obtiene que el valor de $[H_3O^+]$ de la disolución es:

$$1{,}8\cdot10^{-5} = \frac{[H_3O^+]^2}{0{,}067} \qquad \rightarrow \qquad [H_3O^+] = 1{,}1\cdot10^{-3}\ \text{mol L}^{-1}$$

El pH de la disolución es:

$$\text{pH} = -\log (1{,}1\cdot10^{-3}) = 3{,}0$$

Para esta valoración se precisa un indicador que vire en medio ácido. Uno apropiado podría ser el naranja de metilo que tiene una zona de viraje de pH comprendida entre 3,0 y 4,4.

(Problema propuesto en Galicia 1980).

**7.25. El ácido benzoico ($K_a$ a 25 °C = $6{,}4\cdot10^{-5}$) es el más simple de los ácidos carboxílicos aromáticos. Su nombre procede de la goma benzoína y su sal de sodio, benzoato de sodio, se ha utilizado durante mucho tiempo como antimicrobiano en la conservación de alimentos.**
**a) Si se tienen 10 mL de una disolución 0,10 M de este ácido, ¿cuál será su pH?**
**b) Si se tiene una disolución 0,10 M de este ácido y se le añade una disolución de hidróxido de sodio. Indique de forma razonada (sin hacer cálculos numéricos) cuál de entre estos valores de pH: 1,0; 4,2; 7,0; 8,6 y 13 corresponde a cada uno de los siguientes apartados:**
**b1) Cuando se añaden a 10 mL de esta disolución de ácido unos 15 mL de hidróxido de sodio 0,10 M.**
**b2) Cuando se añaden a 10 mL de esta disolución de ácido unos 10 mL de hidróxido de sodio 0,10 M.**
**b3) Cuando se añaden a 10 mL de esta disolución de ácido unos 5,0 mL de hidróxido de sodio 0,10 M.**
**c) Si se conoce que la constante de acidez del ácido metanoico a 25 °C vale $2{,}1\cdot10^{-4}$, ¿qué base será más fuerte el ion metanoato o el ion benzoato? Razone la respuesta.**

***(Baleares 2022)***

a) El ácido benzoico, $C_6H_5COOH$ es un ácido débil que en disolución acuosa se encuentra parcialmente ionizado de acuerdo con la ecuación:

$$C_6H_5COOH(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons C_6H_5COO^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

La expresión de la constante de acidez es:

$$K_a = \frac{[C_6H_5COO^-]\,[H_3O^+]}{[C_6H_5COOH]}$$

Aplicando los correspondientes balances y aproximaciones se obtiene:

$$[C_6H_5COO^-] = [H_3O^+] \qquad \text{y} \qquad [C_6H_5COOH] = c - [H_3O^+]$$

siendo $c$ la concentración inicial de $C_6H_5COOH$.

La expresión de la constante queda como:

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{c - [H_3O^+]}$$

Como se cumple que:

$$\frac{c}{K_a} > 100 \qquad \text{se puede realizar la aproximación} \qquad c - [H_3O^+] \approx c$$

La expresión de la constante se reduce a:

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{c}$$

Sustituyendo en la expresión anterior se obtiene que el valor de $[H_3O^+]$ es:

$$6{,}4\cdot10^{-5} = \frac{[H_3O^+]^2}{0{,}10} \qquad \rightarrow \qquad [H_3O^+] = 2{,}5\cdot10^{-3}\ \text{mol L}^{-1}$$

El pH de la disolución es:

$$\text{pH} = -\log (2{,}5\cdot10^{-3}) = 2{,}6$$

b) La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción entre $CH_3COOH$ y NaOH es:

$$C_6H_5COOH(aq) + NaOH(aq) \rightarrow NaC_6H_5COO(aq) + H_2O(l)$$

El pH de la disolución lo proporcionan las sustancias presentes al final de la reacción.

b1) Si se mezclan 10 mL de $C_6H_5COOH$ 0,10 M con 15 mL de NaOH 0,10 M las cantidades de ambas especies son:

$$10\ \text{mL}\ C_6H_5COOH\ 0{,}10\ \text{M} \cdot \frac{0{,}10\ \text{mmol}\ C_6H_5COOH}{1\ \text{mL}\ C_6H_5COOH\ 0{,}10\ \text{M}} = 1{,}0\ \text{mmol}\ C_6H_5COOH$$

$$15\ \text{mL NaOH}\ 0{,}10\ \text{M} \cdot \frac{0{,}10\ \text{mmol NaOH}}{1\ \text{mL NaOH}\ 0{,}10\ \text{M}} = 1{,}5\ \text{mmol NaOH}$$

Como la reacción es mol a mol y existen inicialmente 1,0 mmol de $C_6H_5COOH$, esta sustancia es el limitante y consume 1,0 mmol de NaOH. Al final queda 0,50 mmol de NaOH sin reaccionar y 1,0 mmol de $NaC_6H_5COO$ formado. Esta sustancia en disolución acuosa se encuentra disociada según la ecuación:

$$NaC_6H_5COO(aq) \rightarrow C_6H_5COO^-(aq) + Na^+(aq)$$

- El ion $Na^+$ es la especie conjugada de una base fuerte y no se hidroliza.
- El ion $C_6H_5COO^-$ es la base conjugada del ácido débil $CH_3COOH$ y se hidroliza según la ecuación:

$$C_6H_5COO^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons C_6H_5COOH(aq) + OH^-(aq)$$

Se trata de una sal que presenta hidrólisis básica.

Al final de la reacción se tiene una mezcla de base fuerte (NaOH) y base débil ($C_6H_5COO^-$), por tanto, la disolución resultante tiene pH >> 7. De los valores propuestos, el que corresponde a este caso es pH = 13.

b2) Si se mezclan 10 mL de $C_6H_5COOH$ 0,10 M con 10 mL de NaOH 0,10 M las cantidades de ambas especies son:

$$10\ \text{mL}\ C_6H_5COOH\ 0{,}10\ \text{M} \cdot \frac{0{,}10\ \text{mmol}\ C_6H_5COOH}{1\ \text{mL}\ C_6H_5COOH\ 0{,}10\ \text{M}} = 1{,}0\ \text{mmol}\ C_6H_5COOH$$

$$10\ \text{mL NaOH}\ 0{,}10\ \text{M} \cdot \frac{0{,}10\ \text{mmol NaOH}}{1\ \text{mL NaOH}\ 0{,}10\ \text{M}} = 1{,}0\ \text{mmol NaOH}$$

Como la reacción es mol a mol y existe igual número de moles de ambas sustancias iniciales se trata de cantidades estequiométricas que reaccionan completamente. Al final de la reacción solo quedan 1,0 mmol de $NaC_6H_5COO$ formado.

Al final de la reacción se tiene una base débil ($C_6H_5COO^-$), por tanto, la disolución resultante tiene pH > 7. De los valores propuestos, el que corresponde a este caso es pH = 8,6.

b3) Si se mezclan 10 mL de $C_6H_5COOH$ 0,10 M con 5,0 mL de NaOH 0,10 M las cantidades de ambas especies son:

$$10\ \text{mL}\ C_6H_5COOH\ 0{,}10\ \text{M} \cdot \frac{0{,}10\ \text{mmol}\ C_6H_5COOH}{1\ \text{mL}\ C_6H_5COOH\ 0{,}10\ \text{M}} = 1{,}0\ \text{mmol}\ C_6H_5COOH$$

$$5{,}0\ \text{mL NaOH}\ 0{,}10\ \text{M} \cdot \frac{0{,}10\ \text{mmol NaOH}}{1\ \text{mL NaOH}\ 0{,}10\ \text{M}} = 0{,}50\ \text{mmol NaOH}$$

Como la reacción es mol a mol y existen inicialmente 0,50 mmol de NaOH, esta sustancia es el limitante y consume 0,50 mmol de $C_6H_5COOH$. Al final queda 0,50 mmol de $C_6H_5COOH$ sin reaccionar y 0,50 mmol de $NaC_6H_5COO$ formado. Dicha mezcla constituye una disolución reguladora ácida, por tanto, la disolución resultante tiene pH < 7. De los valores propuestos, el que corresponde a este caso es pH = 4,2.

c) La fuerza de una base viene determinada por el valor de su constante de basicidad, $K_b$. Cuánto mayor es este valor, mayor es su basicidad y menor es el valor de la constante de acidez, $K_a$. Por este motivo, el orden de basicidad es el opuesto al orden de acidez.

Para calcular la constante de basicidad se usa la siguiente relación:

$$K_b = \frac{K_w}{K_a}$$

Respecto a las constantes de acidez de los ácidos propuestos se cumple que

$$K_{a\,(C_6H_5COOH)} = 6{,}4{\cdot}10^{-5} < K_{a\,(HCOOH)}\ K_a = 2{,}1{\cdot}10^{-4}$$

por tanto, para las bases conjugadas se cumple que:

$$K_{b\,(C_6H_5COO^-)} > K_{b\,(HCOO^-)}$$

por lo que la base $C_6H_5COO^-$ es más fuerte que la base $HCOO^-$.

**7.26. Se tiene una disolución de amoniaco 0,10 M y otra de ácido clorhídrico 0,20 M. Calcule:**
**a) El pH de cada una de las disoluciones indicadas.**
**b) El pH de la disolución que se obtiene cuando se mezclan 50 mL de disolución de amoniaco con 20 mL de disolución de ácido clorhídrico de las concentraciones indicadas.**
**(Dato. $K_a$ (ácido acético) = $1{,}8{\cdot}10^{-5}$).**

***(Canarias 2022)***

a) El amoniaco, $NH_3$, es una base débil que en disolución acuosa se encuentra parcialmente ionizada de acuerdo con la ecuación:

$$NH_3(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_4^+(aq) + OH^-(aq)$$

La expresión de la constante de basicidad es:

$$K_b = \frac{[NH_4^+]\,[OH^-]}{[NH_3]}$$

Aplicando los correspondientes balances y aproximaciones se puede escribir:

$$[NH_4^+] = [OH^-] \qquad \text{y} \qquad [NH_3] = c - [OH^-]$$

La expresión de la constante queda como:

$$K_b = \frac{[OH^-]^2}{c - [OH^-]}$$

Como se cumple que:

$$\frac{c}{K_b} > 100 \qquad \text{se puede realizar la aproximación} \qquad c - [OH^-] \approx c$$

La expresión de la constante se reduce a:

$$K_b = \frac{[OH^-]^2}{c}$$

Sustituyendo en la expresión de $K_b$ se obtiene que el valor de $[OH^-]$ de la disolución es:

$$1{,}8\cdot10^{-5} = \frac{[OH^-]^2}{0{,}10} \qquad \rightarrow \qquad [OH^-] = 1{,}3\cdot10^{-3}\ \text{mol L}^{-1}$$

Los valores del pOH y pH de la disolución son, respectivamente:

$$\text{pOH} = -\log(1{,}3\cdot10^{-3}) = 2{,}9 \qquad \rightarrow \qquad \text{pH} = 14{,}0 - 2{,}9 = 11{,}1$$

▪ El HCl es un ácido fuerte que en disolución acuosa se encuentra completamente ionizado según la ecuación:

$$HCl(aq) + H_2O(l) \rightarrow H_3O^+(aq) + Cl^-(aq)$$

De acuerdo con el balance de materia:

$$[H_3O^+] = [HCl] = 0{,}20\ \text{mol L}^{-1}$$

El pH de la disolución es:

$$\text{pH} = -\log(0{,}20) = 0{,}70$$

b) Falso. Si se mezclan 20 mL de HCl 0,20 M + 50 mL de $NH_3$ 0,10 M:

La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción entre AcH y $NH_3$ es:

$$HCl(aq) + NH_3\ (aq) \rightarrow NH_4Cl(aq) + H_2O(l)$$

El pH de la disolución lo proporcionan las sustancias presentes al final de la reacción.

Las cantidades de ambas especies son:

$$20\ \text{mL HCl 0,20 M} \cdot \frac{0{,}20\ \text{mmol HCl}}{1\ \text{mL HCl 0,20 M}} = 4{,}0\ \text{mmol HCl}$$

$$50\ \text{mL NH}_3\ \text{0,10 M} \cdot \frac{0{,}10\ \text{mmol NH}_3}{1\ \text{mL NH}_3\ \text{0,10 M}} = 5{,}0\ \text{mmol NH}_3$$

Al mezclar ambas disoluciones, como la reacción es mol a mol y el HCl se encuentra en menor cantidad, esta sustancia es limitante que determina las cantidades que se gastan y se forman.

Relacionando HCl con $NH_3$ y $NH_4Cl$ y, considerando volúmenes aditivos, las concentraciones de ambas especies que permanecen en el equilibrio después de la mezcla son:

$$[NH_3] = \frac{5{,}0\ \text{mmol NH}_3 - 4{,}0\ \text{mmol HCl} \cdot \dfrac{1\ \text{mmol NH}_3}{1\ \text{mmol HCl}}}{(50 + 20)\ \text{mL}} = 0{,}014\ \text{M}$$

$$[NH_4Cl] = [NH_4^+] = \frac{4{,}0\ \text{mmol HCl} \cdot \dfrac{1\ \text{mmol NH}_4\text{Cl}}{1\ \text{mmol HCl}}}{(50 + 20)\ \text{mL}} = 0{,}057\ \text{M}$$

Esta mezcla constituye una disolución reguladora ácida y el equilibrio correspondiente a la misma es:

$$NH_3(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_4^+(aq) + OH^-(aq)$$

La expresión de la constante de acidez es:

$$K_b = \frac{[NH_4^+]\,[OH^-]}{[NH_3]} = [OH^-]\frac{[NH_4^+]}{[NH_3]}$$

Tomando logaritmos y multiplicando por –1 se obtiene la ecuación de Henderson-Hasselbach (1908) que permite calcular el pH de dicha disolución reguladora:

$$\text{pOH} = 14 - \text{p}K_\text{b} - \log\frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]}$$

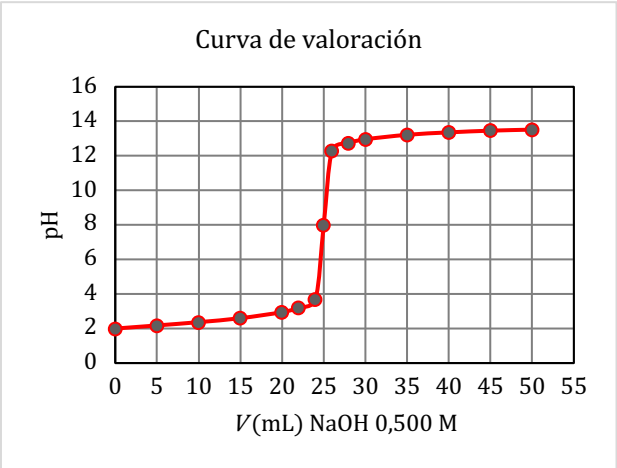
Sustituyendo los valores obtenidos, el pH de esta disolución es:

$$\text{pH} = 14{,}0 - \log\,(1{,}8{\cdot}10^{-5}) - \log\frac{0{,}057}{0{,}014} = 8{,}7$$

**7.27. Uno de los problemas más comunes con los que se enfrenta un estudiante de química en los niveles preuniversitarios, es caracterizar un ácido mediante una valoración ácido–base, usando un hidróxido de concentración conocida y un indicador.**

**a) Realice un esquema del montaje experimental preparado para realizar esta experiencia en el laboratorio indicando el nombre del material utilizado y la ubicación de cada sustancia usada en el experimento**

**Se dispone de una muestra de 100 mL de una disolución acuosa de un ácido débil de concentración desconocida que se valora con hidróxido de sodio 0,500 M. Se van añadiendo diferentes volúmenes de la base y midiendo el pH de la disolución resultante en cada caso, obteniendo una curva de valoración como la de la figura adjunta.**




**b) Indique razonadamente si el ácido valorado es monoprótico (HA) o diprótico ($H_2A$)**

**En el laboratorio se dispone de varios indicadores con las características indicadas en la tabla adjunta.**

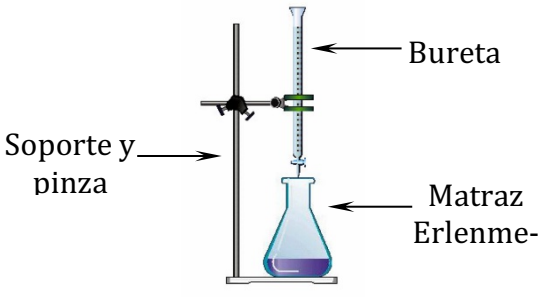
| Indicador | Intervalo de pH | Cambio de color | |
|---|---|---|---|
| | | Ácido | Base |
| Azul de bromofenol | 3,0 –4,6 | Amarillo | Azul |
| Azul de bromotimol | 6,0 – 7,6 | Amarillo | Azul |
| Rojo de fenol | 6,6 – 8,0 | Amarillo | Rojo |
| Fenolftaleína | 8,2 –10,0 | Incoloro | Rosa |

**c) Indique razonadamente cuál, o cuáles, de estos indicadores sería aconsejable usar en la valoración realizada**

**d) Calcule el valor de la concentración inicial del ácido y de su constante de acidez.**

***(Asturias 2023)***

a) El esquema es el que se muestra en la figura de la derecha, en el que aparecen los materiales: bureta, soporte y pinza, matraz Erlenmeyer y pipeta graduada para medir el volumen de disolución ácida a introducir en el matraz Erlenmeyer.




Respecto a los reactivos que intervienen, en la bureta se introduce la disolución de NaOH y en el matraz Erlenmeyer la disolución del ácido y las gotas del indicador adecuado.

b) Dado que la gráfica presenta solo un salto para la neutralización, el ácido valorado es monoprótico, HA.

c) El indicador a elegir debe tener un intervalo de pH que caiga dentro de la zona de salto de pH de la curva. Como el punto final de la neutralización se encuentra, aproximadamente, entre 4 y 12, pueden utilizarse para esta valoración tanto el azul de bromotimol (6,0–7,6), el rojo de fenol (6,6–8,0) o la fenolftaleína (8,2–10,0), aunque, debido a la variación en la coloración, sería más aconsejable la fenolftaleína.

d) La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción de neutralización es:

$$HX(aq) + NaOH(aq) \rightarrow XNa(aq) + H_2C(l)$$

El punto de equivalencia ocurre para un valor del pH = 8,0 y con un volumen de la disolución de NaOH consumido de 25,0 mL.

Relacionando NaOH con HA:

$$25{,}0\ \text{mL dis NaOH} \cdot \frac{0{,}500\ \text{mmol NaOH}}{1\ \text{mL dis NaOH}} \cdot \frac{1\ \text{mmol HA}}{1\ \text{mmol NaOH}} = 12{,}5\ \text{mmol HA}$$

Relacionando la cantidad anterior con el volumen de disolución en la que está contenida se obtiene la concentración de la disolución ácida:

$$c = \frac{12{,}5\ \text{mmol HA}}{100\ \text{mL dis}} = 0{,}125\ \text{mol L}^{-1}$$

Para una disolución en la que el pH inicial = 2,00; el valor de la concentración de $[H_3O^+]$ es:

$$[H_3O^+] = 10^{-\text{pH}} = 1{,}00 \cdot 10^{-2}\ \text{mol L}^{-1}$$

El ácido monoprótico, HA, es un ácido débil que en disolución acuosa se encuentra parcialmente ionizado de acuerdo con la ecuación:

$$HA(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons A^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

La expresión de la constante de acidez es:

$$K_a = \frac{[A^-]\,[H_3O^+]}{[HA]}$$

Aplicando los correspondientes balances y aproximaciones se obtiene:

$$[A^-] = [H_3O^+] \qquad \text{y} \qquad [HA] = c - [H_3O^+]$$

siendo c la concentración inicial de $CH_3COOH$.

La expresión de la constante queda como:

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{c - [H_3O^+]}$$

El valor de la constante de acidez es:

$$K_a = \frac{(1{,}00 \cdot 10^{-2})^2}{0{,}125 - 1{,}00 \cdot 10^{-2}} = 8{,}70 \cdot 10^{-4}$$

**7.28. Una página web de dudosa fiabilidad recomienda para cuidar el cutis corporal, *"bañarse en una mezcla de agua con vinagre cuyo pH sea exactamente 3,10"*. Si se llena una bañera con 125 L de agua:**
**a) ¿Qué volumen de vinagre habrá que añadir para conseguir el pH deseado? La acidez del vinagre comercial es de 6º, que equivale a 6,00 g de ácido acético, $CH_3COOH$, por 100 mL de vinagre. El valor del p$K_a$ del ácido acético es 4,74. Considere que los volúmenes son aditivos.**
**b) Un domingo por la tarde, la estudiante del grado en Derecho Belén Tejuelas, de los Tejuelas de toda la vida, quiso experimentar la sensación de bañarse en agua a pH 3,10, pero en su casa no disponía de vinagre. Como Belén tenía nociones de química básica (su profesora de Química durante la ESO y el Bachillerato había peleado duramente con el alumnado para que los jóvenes tuvieran una cultura química fundamental), se planteó añadir al agua salfumán comercial, que encontró en el armario de los productos de limpieza. En la etiqueta del producto a utilizar se podía leer "disolución acuosa de ácido clorhídrico al 25,0 % en masa, densidad 1,12 g $mL^{-1}$". Ayude a Belén a cumplir su objetivo y envíele un mensaje de whatsapp diciéndole qué volumen de salfumán ha de añadir a su gran bañera con 125 L de agua para alcanzar pH = 3,10. No olvide que los volúmenes son aditivos.**
**c) Cuando Belén entró en su bañera ácida, experimentó cierto escozor en las axilas, parte inferior de las rodillas y otras zonas más íntimas. Tras un breve chateo con su amigo Adolfo Llador, de los Llador de toda la vida, para pedirle consejo, éste consultó la página web arriba mencionada, que indicaba que *"el baño en una disolución a pH = 4,00 es también recomendable pero menos efectivo"*. ¿Qué masa de NaOH habría que añadir a la bañera ácida de Belén para alcanzar ese pH? Considere que la adición de NaOH no modifica el volumen.**

***(Valencia2023)***

a) Considerando que el vinagre es una disolución diluida de ácido acético y que este es un ácido débil que en disolución acuosa se encuentra parcialmente ionizado según la ecuación:

$$CH_3COOH(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons CH_3COO^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

La expresión de la constante de acidez es:

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-]\,[H_3O^+]}{[CH_3COOH]}$$

Aplicando los correspondientes balances y aproximaciones se puede escribir:

$$[CH_3COO^-] = [H_3O^+] \qquad \text{y} \qquad [CH_3COOH] = c - [H_3O^+]$$

siendo $c$ la concentración inicial de $CH_3COOH$.

La expresión de la constante queda como:

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{c - [H_3O^+]}$$

El valor de $[H_3O^+]$ para una disolución que tiene pH = 3,10 es:

$$[H_3O^+] = 10^{-pH} = 7{,}94\cdot10^{-4}\ \text{mol L}^{-1}$$

El valor del p$K_a$ del $CH_3COOH$ proporciona el valor de $K_a$:

$$K_a = 10^{-pK_a} = 1{,}82\cdot10^{-5}$$

Se obtiene que la concentración inicial de la disolución es:

$$1{,}82\cdot10^{-5} = \frac{(7{,}94\cdot10^{-4})^2}{c - 7{,}94\cdot10^{-4}} \qquad \rightarrow \qquad c = 0{,}0354\ \text{mol L}^{-1}$$

Considerando volúmenes aditivos, el volumen de vinagre que hay que añadir a los 125 L $H_2O$ que contiene la bañera para conseguir la concentración calculada es:

$$\frac{V\ \text{mL vinagre} \cdot \dfrac{6{,}00\ \text{g}\ CH_3COOH}{100\ \text{mL vinagre}} \cdot \dfrac{1\ \text{mol}\ CH_3COOH}{60{,}0\ \text{g}\ CH_3COOH}}{125\ \text{L}\ H_2O + V\ \text{mL vinagre} \cdot \dfrac{1\ \text{L vinagre}}{10^3\ \text{mL vinagre}}} = 0{,}0354\ \text{mol}\ L^{-1}$$

Se obtiene, $V = 4{,}59{\cdot}10^3$ mL vinagre.

b) Considerando que el salfumán es una disolución concentrada de HCl y que este es un ácido fuerte que en disolución acuosa se encuentra completamente disociado según la siguiente ecuación:

$$HCl(aq) \rightarrow H_3O^+(aq) + Cl^-(aq)$$

Considerando volúmenes aditivos, el volumen de salfumán (HCl 25,0 % y densidad 1,12 g $mL^{-1}$)que hay que añadir a los 125 L $H_2O$ que contiene la bañera para conseguir la concentración de $H_3O^+$ que proporcione un pH = 3,10 ($7{,}94{\cdot}10^{-4}$ M)es:

$$\frac{V\ \text{mL salfumán} \cdot \dfrac{1{,}12\ \text{g salfumán}}{1\ \text{mL salfumán}} \cdot \dfrac{25{,}0\ \text{g HCl}}{100\ \text{g salfumán}} \cdot \dfrac{1\ \text{mol HCl}}{36{,}5\ \text{g HCl}}}{125\ \text{L}\ H_2O + V\ \text{mL salfumán} \cdot \dfrac{1\ \text{L salfumán}}{10^3\ \text{mL salfumán}}} = 7{,}94{\cdot}10^{-3}\ \text{mol}\ L^{-1}$$

Considerando despreciable el término correspondiente al volumen de salfumán situado en el denominador de la ecuación, se obtiene, $V = 12{,}9$ mL salfumán.

c) El valor de $[H_3O^+]$ para una disolución que tiene pH = 4,00 es:

$$[H_3O^+] = 10^{-\text{pH}} = 1{,}00{\cdot}10^{-4}\ \text{mol}\ L^{-1}$$

La diferencia de concentración de $H_3O^+$ que es preciso neutralizar:

$$[H_3O^+] = (7{,}94{\cdot}10^{-4} - 1{,}00{\cdot}10^{-4}) = 6{,}94{\cdot}10^{-4}\ \text{mol}\ L^{-1}$$

Considerando despreciable el volumen correspondiente al salfumán obtenido en el apartado anterior, la cantidad HCl que contiene la disolución de la bañera que se quiere neutralizar es:

$$125\ \text{L disolución} \cdot \frac{6{,}94{\cdot}10^{-4}\ \text{mol}\ H_3O^+}{1\ \text{L disolución}} \cdot \frac{1\ \text{mol HCl}}{1\ \text{mol}\ H_3O^+} = 0{,}0868\ \text{mol HCl}$$

La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción entre HCl y NaOH es:

$$HCl(aq) + NaOH(aq) \rightarrow NaCl(aq) + H_2O(l)$$

Relacionando HCl con NaOH se obtiene que la cantidad de esta sustancia a añadir al agua de la bañera para neutralizar el exceso de HCl es:

$$0{,}0868\ \text{mol HCl} \cdot \frac{1\ \text{mol NaOH}}{1\ \text{mol HCl}} \cdot \frac{40{,}0\ \text{g NaOH}}{1\ \text{mol NaOH}} = 3{,}47\ \text{g NaOH}$$

# V. REACCIONES DE PRECIPITACIÓN

## 1. RELACIÓN ENTRE SOLUBILIDAD Y PRODUCTO DE SOLUBILIDAD

**1.1. Se añaden 0,2827 g de yodato de plata a un litro de agua, se agita durante un rato y se filtra. La masa de sólido no disuelto, retenido en el filtro, es 0,2338 g. Calcule la constante producto de solubilidad del yodato de plata.**

***(Murcia 2011)***

El equilibrio correspondiente a la disolución del $AgIO_3(s)$ es:

$$AgIO_3(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + IO_3^-(aq)$$

La expresión de la constante producto de solubilidad es:

$$K_s = [Ag^+]\,[IO_3^-]$$

Llamando $s$ a la solubilidad molar del $AgIO_3$ y considerando que en el equilibrio:

$$[Ag^+] = [IO_3^-] = s$$

El valor de la solubilidad molar en agua es:

$$s = \frac{(0{,}2827 - 0{,}2338)\ \text{g AgIO}_3}{1{,}00\ \text{L}} \cdot \frac{1\ \text{mol AgIO}_3}{282{,}9\ \text{g AgIO}_3} = 1{,}73{\cdot}10^{-4}\ \text{mol L}^{-1}$$

La expresión de $K_s$ en función de la solubilidad molar es:

$$K_s = s \cdot s = s^2$$

El valor de $K_s$ que se obtiene es:

$$K_s = (1{,}73{\cdot}10^{-4})^2 = 2{,}99{\cdot}10^{-8}$$

**1.2. Se preparan 50 mL de dos disoluciones, una con 5,0 g de cloruro de calcio y otra con 5,0 g de carbonato de sodio. Se vierte una disolución sobre otra (se puede suponer volúmenes aditivos).**
**a) Se observa la aparición de un precipitado. Nombre y escriba la fórmula del compuesto que precipita.**
**b) Una vez realizada la precipitación, calcule la concentración de iones presentes en la disolución. Se filtra la disolución, se seca y se pesa el precipitado.**
**c) ¿Qué masa tiene el precipitado?**
**Mediante una espátula se coge el precipitado y se introduce en un tubo de ensayo añadiendo unos pocos mililitros de disolución de ácido clorhídrico 1,0 M agitando suavemente hasta que desaparezca todo el precipitado.**
**d) ¿Cuántos mL de disolución ácida se debe echar?**
**e) Mientras se añade la disolución de ácido clorhídrico se observa un burbujeo, ¿de qué gas se trata? (Dato. $K_s$ ($CaCO_3$) = $8{,}7{\cdot}10^{-9}$).**

***(Asturias 2012)***

a) La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción entre cloruro de calcio, $CaCl_2$, y carbonato de sodio, $Na_2CO_3$, es:

$$CaCl_2(aq) + Na_2CO_3(aq) \rightarrow 2\ NaCl(aq) + CaCO_3(s)$$

El sólido formado es carbonato de calcio, $CaCO_3$.

b) Tanto $Na_2CO_3$ y $CaCl_2$ se encuentran totalmente disociados en disolución acuosa de acuerdo con las siguientes ecuaciones:

$$Na_2CO_3(aq) \rightarrow 2\ Na^+(aq) + CO_3^{2-}(aq)$$

$$CaCl_2(aq) \rightarrow Ca^{2+}(aq) + 2\ Cl^-(aq)$$

Para determinar las concentraciones de los iones en disolución es preciso saber antes la cantidad de precipitado de $CaCO_3$ que se forma que viene determinada por el reactivo limitante:

$$5{,}0\ \text{g}\ Na_2CO_3 \cdot \frac{1\ \text{mol}\ Na_2CO_3}{106{,}0\ \text{g}\ Na_2CO_3} \cdot \frac{10^3\ \text{mmol}\ Na_2CO_3}{1\ \text{mol}\ Na_2CO_3} = 47\ \text{mmol}\ Na_2CO_3$$

$$5{,}0\ \text{g}\ CaCl_2 \cdot \frac{1\ \text{mol}\ CaCl_2}{111{,}0\ \text{g}\ CaCl_2} \cdot \frac{10^3\ \text{mmol}\ CaCl_2}{1\ \text{mol}\ CaCl_2} = 45\ \text{mmol}\ CaCl_2$$

Como la reacción es mol a mol y existen menos moles de $CaCl_2$, este se gasta completamente por lo que actúa como reactivo limitante que determina la cantidad de precipitado formado:

$$45\ \text{mmol}\ CaCl_2 \cdot \frac{1\ \text{mmol}\ CaCO_3}{1\ \text{mmol}\ CaCl_2} = 45\ \text{mmol}\ CaCO_3$$

Considerando volúmenes aditivos, el valor de $[CO_3^{2-}]$ en disolución se calcula mediante la expresión:

$$[CO_3^{2-}] = \frac{47\ \text{mmol}\ CaCO_3\ \text{(inicial)} - 45\ \text{mmol}\ CaCO_3\ \text{(precipitado)}}{(50+50)\ \text{mL disolución}} \cdot \frac{1\ \text{mmol}\ CO_3^{2-}}{1\ \text{mmol}\ CaCO_3} = 0{,}020\ \text{mol L}^{-1}$$

El equilibrio correspondiente a la disolución del $CaCO_3(s)$ es:

$$CaCO_3(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + CO_3^{2-}(aq)$$

La expresión de la constante producto de solubilidad es:

$$K_s = [Ca^{2+}]\,[CO_3^{2-}]$$

Sustituyendo en la expresión de $K_s$ se obtiene que el valor de $[Ca^{2+}]$ en disolución es:

$$8{,}7\cdot10^{-9} = [Ca^{2+}] \cdot 0{,}020 \quad \rightarrow \quad [Ca^{2+}] = 4{,}4\cdot10^{-7}\ \text{mol L}^{-1}$$

Considerando volúmenes aditivos, las concentraciones de los otros iones presentes en la disolución son:

$$[Cl^-] = \frac{45\ \text{mmol}\ CaCl_2}{(50+50)\ \text{mL disolución}} \cdot \frac{2\ \text{mmol NaCl}}{1\ \text{mmol}\ CaCl_2} \cdot \frac{1\ \text{mmol}\ Cl^-}{1\ \text{mmol NaCl}} = 0{,}090\ \text{mol L}^{-1}$$

$$[Na^+] = \frac{45\ \text{mmol}\ CaCl_2}{(50+50)\ \text{mL disolución}} \cdot \frac{2\ \text{mmol NaCl}}{1\ \text{mmol}\ CaCl_2} \cdot \frac{1\ \text{mmol}\ Na^+}{1\ \text{mmol NaCl}} +$$

$$+ \frac{47\ \text{mmol}\ CaCO_3\ \text{(inic.)} - 45\ \text{mmol}\ CaCO_3\ \text{(precip.)}}{(50+50)\ \text{mL disolución}} \cdot \frac{1\ \text{mmol}\ Na_2CO_3}{1\ \text{mmol}\ CaCO_3} \cdot \frac{2\ \text{mmol}\ Na^+}{1\ \text{mmol}\ Na_2CO_3} = 0{,}094\ \text{mol L}^{-1}$$

c) La masa de $CaCO_3$ precipitado es:

$$45\ \text{mmol}\ CaCO_3 \cdot \frac{100{,}1\ \text{mg}\ CaCO_3}{1\ \text{mmol}\ CaCO_3} \cdot \frac{1\ \text{g}\ CaCO_3}{10^3\ \text{mg}\ CaCO_3} = 4{,}5\ \text{g}\ CaCO_3$$

d-e) La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción entre $Na_2CO_3$ y HCl es:

$$CaCO_3(aq) + 2\ HCl(aq) \rightarrow CaCl_2(aq) + CO_2(g) + H_2O(l)$$

Relacionando $Na_2CO_3$ y HCl se obtiene el volumen de HCl 1,0 M consumido por el precipitado:

$$45\ \text{mmol}\ CaCO_3 \cdot \frac{2\ \text{mmol HCl}}{1\ \text{mmol}\ CaCO_3} \cdot \frac{1\ \text{mL HCl 1,0 M}}{1{,}0\ \text{mmol HCl}} = 90\ \text{mL HCl 1,0 M}$$

El gas que se desprende es el dióxido de carbono, $CO_2$, que procede de la descomposición del ácido carbónico formado.

**1.3. El agua potable contiene diversas sales (cloruro de sodio, cloruro de magnesio, etc.) cuyo contenido depende de su manantial de procedencia y del tratamiento recibido. Algunas aportan un cierto sabor al agua; por este motivo, el límite máximo admisible de iones cloruro en el agua potable es de 250 ppm (250 mg $L^{-1}$). Una de las técnicas empleadas para analizar el contenido de iones cloruro en una muestra de agua es el método de Mohr, que se basa en la formación de un compuesto insoluble con el ion plata (cloruro de plata).**
**Como indicador se añaden unas gotas de disolución de cromato de potasio y luego se mide el volumen de una disolución de nitrato de plata, de concentración conocida, que debe añadirse antes de que aparezca un precipitado rojo de cromato de plata.**
**Para determinar la cantidad de cloruro que hay en un agua potable se valora una muestra de 25,0 mL de la misma con nitrato de plata 0,010 M, utilizando cromato de potasio como indicador. El color rojo ladrillo aparece cuando se han adicionado 15,0 mL de la sal de plata.**
**a) Nombre y represente los materiales necesarios para realizar esta valoración, dibuje un esquema del procedimiento experimental e indique dónde se coloca cada sustancia usada.**
**b) Determine la solubilidad en agua de cada compuesto y razone si el cromato de potasio es un indicador adecuado.**
**c) Calcule el contenido de cloruros en el agua analizada y justifique si es apta para el consumo.**
**(Datos. $K_s$ (cromato de plata) $= 1{,}9\cdot10^{-12}$; $K_s$ (cloruro de plata) $= 1{,}6\cdot10^{-10}$).**

***(Asturias 2013)***

a) La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción entre los iones cloruro presentes en el agua y nitrato de plata añadido es:

$$Cl^-(aq) + AgNO_3(aq) \rightarrow NO_3^-(aq) + AgCl(s)$$

La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción entre los iones plata procedentes del nitrato de plata y el cromato de potasio es:

$$2\ Ag^+(aq) + K_2CrO_4(aq) \rightarrow 2\ K^+(aq) + Ag_2CrO_4(s)$$




La imagen muestra un esquema del montaje experimental donde se ve parte el material necesario para el proceso: una bureta 25 mL (contiene la disolución valorante de $AgNO_3$ 0,010 M), el soporte y la pinza de bureta, un matraz Erlenmeyer 100 mL (contiene la muestra de agua a analizar).

Además, son necesarios una pipeta 25 mL y propipeta (para medir la muestra de agua) y otra pipeta de 1 mL para añadir la disolución de $K_2CrO_4$ (de color amarillo) que actúa como indicador.

b) El equilibrio correspondiente a la disolución del AgCl(s) formado es:

$$AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + Cl^-(aq)$$

La expresión de la constante producto de solubilidad es:

$$K_s = [Ag^+]\,[Cl^-]$$

Llamando $s$ a la solubilidad molar del AgCl y considerando que en el equilibrio:

$$[Ag^+] = [Cl^-] = s$$

La expresión de $K_s$ en función de la solubilidad molar es:

$$K_s = s \cdot s = s^2$$

El valor de la solubilidad molar es:

$$1{,}6\cdot10^{-10} = s^2 \quad \rightarrow \quad s = 1{,}3\cdot10^{-5}\ \text{mol}\ L^{-1}$$

▪ El equilibrio correspondiente a la disolución del $Ag_2CrO_4(s)$ formado es:

$$Ag_2CrO_4(s) \rightleftharpoons 2\ Ag^+(aq) + CrO_4^{2-}(aq)$$

La expresión de la constante producto de solubilidad es:

$$K_s = [Ag^+]^2\,[CrO_4^{2-}]$$

Llamando $s$ a la solubilidad molar del $Ag_2CrO_4$ y considerando que en el equilibrio:

$$[Ag^+] = 2s \qquad [CrO_4^{2-}] = s$$

La expresión de $K_s$ en función de la solubilidad molar es:

$$K_s = s \cdot (2s)^2 = 4s^3$$

El valor de la solubilidad molar en agua es:

$$1{,}9\cdot10^{-12} = 4s^3 \quad \rightarrow \quad s = 7{,}8\cdot10^{-5}\ \text{mol L}^{-1}$$

La solubilidad de $Ag_2CrO_4$ es mayor que la del AgCl, esto determina que el $Ag_2CrO_4$ comienze a precipitar cuando ya haya precipitado todo el AgCl.

c) Relacionando la cantidad de $AgNO_3$ gastado con la cantidad de muestra se puede determinar el contenido de $Cl^-$ en la muestra de agua:

$$[Cl^-] = \frac{25{,}0\ \text{mL AgNO}_3\ 0{,}010\ \text{M} \cdot \dfrac{0{,}010\ \text{mmol AgNO}_3}{1\ \text{mL AgNO}_3\ 0{,}010\ \text{M}} \cdot \dfrac{1\ \text{mmol Cl}^-}{1\ \text{mmol AgNO}_3} \cdot \dfrac{35{,}5\ \text{mg Cl}^-}{1\ \text{mmol Cl}^-}}{25{,}0\ \text{mL muestra}} = 213\ \text{mg L}^{-1}$$

La muestra de agua analizada es apta para el consumo ya que cumple la normativa de que su $[Cl^-]$ sea menor de 250 mg $L^{-1}$.

**1.4. A una disolución que contiene 9,31 g de $Pb(NO_3)_2$ en 600 mL de disolución se le añade progresivamente ion $I^-$ sin que varíe significativamente su volumen. ¿Cuál es la concentración de ion $I^-$ cuando ha precipitado el 99,8 % del $Pb^{2+}$ como $PbI_2$, si el producto de solubilidad de este es igual a $9{,}6\cdot10^{-9}$?**

***(Cantabria 2013)***

La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción entre $Pb(NO_3)_2$ y $I^-$ es:

$$Pb(NO_3)_2(aq) + 2\ I^-(aq) \rightarrow PbI_2(s) + 2\ NO_3^-(aq)$$

La concentración inicial de $[Pb^{2+}]$ es:

$$[Pb^{2+}]_0 = \frac{9{,}31\ \text{g Pb(NO}_3)_2}{600\ \text{mL disolución}} \cdot \frac{1\ \text{mol Pb(NO}_3)_2}{331{,}2\ \text{g Pb(NO}_3)_2} \cdot \frac{1\ \text{mol Pb}^{2+}}{1\ \text{mol Pb(NO}_3)_2} \cdot \frac{10^3\ \text{mmol Pb}^{2+}}{1\ \text{mol Pb}^{2+}} = 0{,}0469\ \text{mol L}^{-1}$$

La concentración de $[Pb^{2+}]$ que precipita es:

$$[Pb^{2+}]_{\text{precipitado}} = 0{,}0469\ \text{mol L}^{-1}\ \text{(inicial)} \cdot \frac{99{,}8\ \text{mol L}^{-1}\ \text{(precipitado)}}{100\ \text{mol L}^{-1}\ \text{(inicial)}} = 0{,}0468\ \text{mol L}^{-1}$$

La cantidad de $Pb^{2+}$ que queda en disolución es:

$$[Pb^{2+}]_{\text{disolución}} = 0{,}0469\ \text{mol L}^{-1}\ \text{(inicial)} - 0{,}0468\ \text{mol L}^{-1}\ \text{(precipitado)} = 1{,}00\cdot10^{-4}\ \text{mol L}^{-1}$$

El equilibrio correspondiente a la disolución del $PbI_2(s)$ es:

$$PbI_2(s) \rightleftharpoons Pb^{2+}(aq) + 2\ I^-(aq)$$

La expresión de la constante producto de solubilidad es:

$$K_s = [Pb^{2+}]\,[I^-]^2$$

Sustituyendo en la expresión de $K_s$ se obtiene que cuando $[Pb^{2+}] = 1{,}00\cdot10^{-4}$ mol $L^{-1}$, el valor de $[I^-]$ de la disolución es:

$$9{,}6\cdot10^{-9} = (1{,}00\cdot10^{-4}) \cdot [I^-]^2 \quad \rightarrow \quad [I^-] = 9{,}8\cdot10^{-3}\ \text{mol L}^{-1}$$

**1.5. La Asamblea General de las Naciones Unidas ha proclamado 2019 como "Año Internacional de la tabla periódica" al cumplirse el 150 aniversario de su publicación por Mendeleev. Uno de los éxitos de esta clasificación fue ser capaz de predecir la existencia de elementos aún no descubiertos, como el galio, llamado eka-aluminio (un lugar por debajo del aluminio) por Mendeleev y que fue descubierto por Lecoq en 1875 por el desarrollo de la espectroscopía. Una de las líneas del espectro de emisión del galio se encuentra en la zona del ultravioleta y tiene una longitud de onda, $\lambda = 370$ nm.**

**a) Calcule la energía de dicha radiación.**

**Su temperatura de fusión es 28,56 °C, por lo que funde con el calor de la mano, y al igual que le ocurre al agua cuando se transforma en hielo, al solidificarse expande aproximadamente un 3 %, pudiendo también flotar en su líquido. Tiene dos isótopos estables: el $^{69}$Ga y el $^{71}$Ga, de masas 68,93 u y 70,92 u, respectivamente, siendo su masa atómica relativa 69,72 u.**

**b) ¿En qué proporción se encuentran los isótopos?**

**El 98 % del galio se utiliza como arseniuro de galio por sus ventajas como semiconductor, incluso frente al silicio. Pero tiene otros usos, incluso en medicina, donde el citrato de $^{67}$Ga se usa en la obtención de imágenes para la localización de tumores en personas. Para obtener la pureza química de este último compuesto por espectrofotometría ultravioleta y visible debe prepararse una disolución reguladora mezclando 75,0 mL de ácido acético 2,00 M y 50,0 mL de acetato de sodio 3,00 M.**

**c) ¿Cuál será el pH de esta disolución? ($K_a = 1{,}80\cdot10^{-5}$).**

**d) Otro compuesto de galio es el hidróxido de galio(III) que tiene un valor de la constante del producto de solubilidad igual a $7{,}28\cdot10^{-36}$ a 25 °C. Calcule el valor de la solubilidad del hidróxido de galio(III) en agua a 25 °C.**

**El hidróxido de galio(III) se prepara adicionando a 800 cm$^3$ de una disolución de nitrato de galio(III) en etanol de concentración 60 g L$^{-1}$ bajo agitación magnética y a temperatura ambiente, una disolución de $NH_3$(aq) al 25,0 % en masa y densidad 0,905 g cm$^{-3}$, diluido 1:1 en etanol. La adición de la disolución se hace con una velocidad de 1,5 cm$^3$ min$^{-1}$ hasta precipitación total del hidróxido de galio(III).**

**e) ¿Cuánto tiempo debe mantenerse la adición de $NH_3$(aq) para conseguir la precipitación completa, suponiendo que la reacción es instantánea?**

***(Asturias 2019)***

a) La energía correspondiente a una radiación se calcula mediante la ecuación de Planck (1900):

$$E = \frac{hc}{\lambda}$$

El valor de esa energía es:

$$E = \frac{(6{,}626\cdot10^{-34}\ \text{J s})\cdot(2{,}998\cdot10^{8}\ \text{m s}^{-1})}{370\ \text{nm}}\cdot\frac{10^{9}\ \text{nm}}{1\ \text{m}} = 5{,}37\cdot10^{-19}\ \text{J}$$

b) Considerando que las abundancias del $^{69}$Ga y $^{71}$Ga son, respectivamente, $x$ y $(100 - x)$; se puede calcular la masa atómica media del Ga:

$$\frac{(100-x)\ \text{átomo}\ {}^{69}\text{Ga}\cdot\dfrac{68{,}93\ \text{u}}{\text{átomo}\ {}^{69}\text{Ga}} + x\ \text{átomo}\ {}^{71}\text{Ga}\cdot\dfrac{70{,}92\ \text{u}}{\text{átomo}\ {}^{71}\text{Ga}}}{100\ \text{átomos Ga}} = 69{,}72\,\frac{\text{u}}{\text{átomo}}$$

Se obtiene, $x = 60{,}30$ % $^{69}$Ga y $(100 - x) = 39{,}70$ % $^{71}$Ga

Considerando que al mezclar ambas disoluciones no se produce variación apreciable de volumen, las concentraciones de ambas especies que permanecen en el equilibrio después de la mezcla son:

$$[CH_3COOH] = \frac{75{,}0\ \text{mL}\ CH_3COOH\ 2{,}00\ \text{M}\cdot\dfrac{2{,}00\ \text{mmol}\ CH_3COOH}{1\ \text{mL}\ CH_3COOH\ 2{,}00\ \text{M}}}{(75{,}0 + 50{,}0)\ \text{mL}} = 1{,}20\ \text{M}$$

$$[CH_3COO^-] = \frac{50{,}0\ \text{mL}\ CH_3COONa\ 3{,}00\ \text{M} \cdot \frac{3{,}00\ \text{mmol}\ CH_3COONa}{1\ \text{mL}\ CH_3COONa\ 3{,}00\ \text{M}} \cdot \frac{1\ \text{mmol}\ CH_3COO^-}{1\ \text{mmol}\ CH_3COONa}}{(75{,}0 + 50{,}0)\ \text{mL}} = 1{,}20\ \text{M}$$

Esta mezcla constituye una disolución reguladora ácida y el equilibrio correspondiente a la misma es:

$$CH_3COOH(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons CH_3COO^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

La expresión de la constante de acidez es:

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-]\,[H_3O^+]}{[CH_3COOH]} = [H_3O^+]\frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

Tomando logaritmos y multiplicando por –1 se obtiene la ecuación de Henderson-Hasselbach (1908) que permite calcular el pH de dicha disolución reguladora:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log\frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

El valor del p$K_a$ del ácido acético es:

$$\text{p}K_a = -\log K_a = -\log\,(1{,}80\cdot10^{-5}) = 4{,}74$$

Sustituyendo en la expresión de Henderson-Hasselbach se obtiene el valor del pH de esta disolución:

$$\text{pH} = 4{,}74 + \log\left(\frac{1{,}20}{1{,}20}\right) = 4{,}74$$

d) El equilibrio correspondiente a la disolución del $Ga(OH)_3(s)$ es:

$$Ga(OH)_3(s) \rightleftharpoons Ga^{3+}(aq) + 3\ OH^-(aq)$$

La expresión de la constante producto de solubilidad es:

$$K_s = [Ga^{3+}]\,[OH^-]^3$$

Llamando $s$ a la solubilidad molar del $Ga(OH)_3$ y considerando que en el equilibrio:

$$[Ga^{3+}] = s \qquad [OH^-] = 3s$$

La expresión de $K_s$ en función de la solubilidad molar es:

$$K_s = s \cdot (3s)^2 = 27\ s^4$$

El valor de la solubilidad molar es:

$$7{,}28\cdot10^{-36} = 27\ s^4 \quad \rightarrow \quad s = 7{,}21\cdot10^{-10}\ \text{mol L}^{-1}$$

e) La ecuación química correspondiente a la reacción entre $Ga(NO_3)_3$ y $NH_3(aq)$ es:

$$Ga(NO_3)_3(aq) + 3\ NH_3(aq) \rightarrow 3\ NH_4NO_3(aq) + Ga(OH)_3(s)$$

La concentración molar de la disolución de $NH_3(aq)$ en etanol es:

$$\frac{25{,}0\ \text{g}\ NH_3}{100\ \text{g}\ NH_3\ 25{,}0\ \%} \cdot \frac{1\ \text{mol}\ NH_3}{17{,}0\ \text{g}\ NH_3} \cdot \frac{0{,}905\ \text{g}\ NH_3\ 25{,}0\ \%}{1\ \text{cm}^3\ NH_3\ 25{,}0\ \%} \cdot \frac{10^3\ \text{cm}^3\ NH_3\ 25{,}0\ \%}{1\ \text{L}\ NH_3\ 25{,}0\ \%} \cdot \frac{1\ \text{L}\ NH_3\ \text{(inicial)}}{2\ \text{L}\ NH_3\ \text{(final)}} = 6{,}65\ \text{M}$$

La concentración molar de la disolución de $Ga(NO_3)_3$ es:

$$\frac{60{,}0\ \text{g}\ Ga(NO_3)_3}{1\ \text{L disolución}} \cdot \frac{1\ \text{mol}\ Ga(NO_3)_3}{255{,}7\ \text{g}\ Ga(NO_3)_3} \cdot \frac{1\ \text{L disolución}}{10^3\ \text{mL disolución}} = 0{,}235\ \text{M}$$

La cantidad de $Ga^{3+}$ a precipitar es:

$$800\ \text{mL}\ Ga(NO_3)_3\ 0{,}235\ \text{M} \cdot \frac{0{,}235\ \text{mol}\ Ga(NO_3)_3}{1\ \text{L}\ Ga(NO_3)_3\ 0{,}235\ \text{M}} \cdot \frac{1\ \text{L}\ Ga(NO_3)_3\ 0{,}235\ \text{M}}{10^3\ \text{mL}\ Ga(NO_3)_3\ 0{,}235\ \text{M}} = 0{,}188\ \text{mol}\ Ga(NO_3)_3$$

Relacionando $Ga(NO_3)_3$ con $NH_3(aq)$ en etanol:

$$0{,}188\ \text{mol Ga(NO}_3)_3 \cdot \frac{3\ \text{mol NH}_3}{1\ \text{mol Ga(NO}_3)_3} \cdot \frac{1\ \text{L NH}_3\ 6{,}65\ \text{M}}{6{,}65\ \text{mol NH}_3} \cdot \frac{10^3\ \text{mL NH}_3\ 6{,}65\ \text{M}}{1\ \text{L NH}_3\ 6{,}65\ \text{M}} = 84{,}8\ \text{mL NH}_3\ 6{,}65\ \text{M}$$

Relacionando la cantidad $NH_3(aq)$ con la velocidad de adición de la disolución se obtiene el tiempo:

$$84{,}8\ \text{mL NH}_3\ 6{,}65\ \text{M} \cdot \frac{1\ \text{min}}{1{,}50\ \text{mL NH}_3\ 6{,}65\ \text{M}} = 56{,}5\ \text{min}$$

**1.6. El aceite de banana es un éster que se puede obtener de algunas frutas como bananas o peras. Es un líquido incoloro e inflamable cuyo principal uso es como aromatizante de ciertos productos alimenticios. También se emplea en la elaboración de perfumes y esencias de frutas, y se ha empleado también como feromonas para atraer a las abejas.**
**Para obtener la composición de este éster se llevó a cabo la combustión con exceso de oxígeno de una muestra de 3,572 g que dio lugar a 4,728 L de $CO_2$, medidos a 1 atm y 298 K, y 3,457 g de agua. Si la masa molecular del aceite de banana es 130,18 g mol$^{-1}$:**
**a) Determine la fórmula molecular de esta sustancia.**
**b) La hidrólisis del aceite de banana con NaOH(aq) conduce a un alcohol ramificado con un radical metilo 5 átomos de carbono ópticamente inactivo y la sal de sodio de un ácido carboxílico. Proponga la estructura del aceite y nombre el compuesto según la nomenclatura IUPAC.**
**c) Indique la hibridación, el orden de enlace entre carbono y oxígenos y la geometría de enlace del carbono unido a los oxígenos en el grupo carboxílico del ácido (dibuje la estructura orbitálica de los enlaces C–O).**
**d) ¿Qué cantidad mínima de $AgNO_3$ es necesaria para empezar a precipitar el carboxilato de una disolución de 4,117 g de la sal de sodio del ácido carboxílico en 100 mL de agua? Suponga despreciable la variación de volumen al añadir la sal de plata a la disolución.**
**e) Justifique por qué el aceite de banana es un líquido orgánico inmiscible en agua mientras que el ácido obtenido de su hidrólisis es totalmente soluble en agua.**
**(Dato. $K_s$ del carboxilato de plata = 1,82·10$^{-3}$).**

***(Sevilla 2019)***

Relacionando las cantidades dadas con la masa molar del compuesto se puede obtener la fórmula molecular del mismo.

▪ El C contenido en el compuesto X se determina en forma de $CO_2$. Considerando comportamiento ideal:

$$n = \frac{1\ \text{atm} \cdot 4{,}728\ \text{L}}{(0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot 298\ \text{K}} = 0{,}1935\ \text{mol CO}_2$$

$$\frac{0{,}1935\ \text{mol CO}_2}{3{,}572\ \text{g X}} \cdot \frac{1\ \text{mol C}}{1\ \text{mol CO}_2} \cdot \frac{130{,}18\ \text{g X}}{1\ \text{mol X}} = 7\,\frac{\text{mol C}}{\text{mol X}}$$

▪ El H contenido en el compuesto X se determina en forma de $H_2O$:

$$\frac{3{,}457\ \text{g H}_2\text{O}}{3{,}572\ \text{g X}} \cdot \frac{1\ \text{mol H}_2\text{O}}{18{,}0\ \text{g H}_2\text{O}} \cdot \frac{2\ \text{mol H}}{1\ \text{mol H}_2\text{O}} \cdot \frac{130{,}18\ \text{g X}}{1\ \text{mol X}} = 14\,\frac{\text{mol H}}{\text{mol X}}$$

▪ El O contenido en el compuesto X se determina por diferencia:

$$\frac{130{,}18\ \text{g X} - \left(7\ \text{mol C} \cdot \frac{12{,}0\ \text{g C}}{1\ \text{mol C}}\right) - \left(14\ \text{mol H} \cdot \frac{1{,}0\ \text{g H}}{1\ \text{mol H}}\right)}{1\ \text{mol X}}\ \text{g O} \cdot \frac{1\ \text{mol O}}{16{,}0\ \text{g O}} = 2\,\frac{\text{mol O}}{\text{mol X}}$$

La fórmula molecular o verdadera es $C_7H_{14}O_2$.

b) Si la hidrólisis básica de este compuesto produce un alcohol de 5 carbonos con un radical metilo que es ópticamente inactivo y una sal sódica de ácido un ácido carboxílico, este debe tener 2 carbonos.

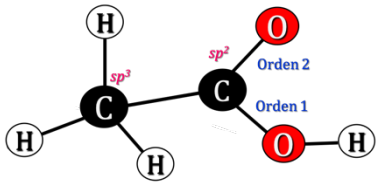
La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción citada en la que se identifican todas las sustancias es:

$$C_7H_{14}O_2 + NaOH \rightarrow CH_3CH(CH_3)CH_2CH_2OH + CH_3COONa$$

La fórmula semidesarrollada del aceite de banana es $CH_3COOCH_2CH_2CH(CH_3)CH_3$ y su nombre IUPAC es 3-metil-1-butil acetato o acetato de isoamilo.

c) Según se muestra en la imagen, la hibridación del átomo de carbono 2 es $sp^3$ ya que presenta todos sus enlaces sencillos, y la del carbono 1 que tiene el grupo carbonilo es $sp^2$ ya que tiene un enlace doble con el átomo de oxígeno. Respecto al orden de enlace, C–O, es 2 para el oxígeno del grupo carbonilo y 1 para el del grupo hidróxilo.

De acuerdo con la notación del modelo de RPECV el átomo de carbono unido a los dos átomos de oxígeno tiene una distribución de ligandos y pares de electrones solitarios alrededor del átomo central se ajusta a la fórmula $AX_3$, a la que corresponde un número estérico (m+n) = 3, por lo que su disposición y geometría es triangular plana.




d) La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción entre $CH_3COONa$ y $AgNO_3$ es:

$$CH_3COONa(aq) + AgNO_3(aq) \rightarrow CH_3COOAg(s) + NaNO_3(aq)$$

El equilibrio correspondiente a la disolución del $CH_3COOAg(s)$ es:

$$CH_3COOAg(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + CH_3COO^-(aq)$$

La expresión de la constante producto de solubilidad es:

$$K_s = [Ag^+]\,[CH_3COO^-]$$

La concentración molar de la disolución de $CH_3COO^-$ es:

$$\frac{4{,}117\ \text{g}\ NaCH_3COO}{100\ \text{mL agua}} \cdot \frac{1\ \text{mol}\ NaCH_3COO}{82{,}0\ \text{g}\ NaCH_3COO} \cdot \frac{1\ \text{mmol}\ CH_3COO^-}{1\ \text{mol}\ NaCH_3COO} \cdot \frac{10^3\ \text{mL agua}}{1\ \text{L agua}} = 0{,}502\ \text{mol L}^{-1}$$

Sustituyendo en la expresión de $K_s$:

$$[Ag^+] = \frac{K_s}{[CH_3COO^-]} = \frac{1{,}82 \cdot 10^{-3}}{0{,}502} = 3{,}63 \cdot 10^{-3}\ \text{mol L}^{-1}$$

La masa mínima de $AgNO_3$ a disolver en 100 mL de agua para que se produzca la precipitación es:

$$100\ \text{mL agua} \cdot \frac{3{,}63 \cdot 10^{-3}\ \text{mmol}\ Ag^+}{1\ \text{mL agua}} \cdot \frac{1\ \text{mmol}\ AgNO_3}{1\ \text{mmol}\ Ag^+} \cdot \frac{169{,}6\ \text{mg}\ AgNO_3}{1\ \text{mmol}\ AgNO_3} = 61{,}6\ \text{mg}\ AgNO_3$$

e) Las moléculas de ácido se unen a las moléculas de $H_2O$ mediante enlaces intermoleculares llamados enlaces de hidrógeno. Estos se forman cuando un átomo de hidrógeno que se encuentra unido a un átomo muy electronegativo se ve atraído a la vez por un par de electrones solitario perteneciente a un átomo muy electronegativo y pequeño (N, O o F) de una molécula cercana; sin embargo, en el caso del éster al carecer de ese átomo de hidrógeno unido al átomo de oxígeno es imposible que se formen estos enlaces, lo que motiva que el éster sea insoluble en agua.

**1.7. Una de las mayores cuestiones no resueltas en nuestros días pretende esclarecer la posibilidad que existan seres vivos fuera de nuestro planeta. Otra cuestión muy diferente sería elucidar si alguna civilización avanzada podría, de alguna manera, colonizar nuestro planeta. Salvando las cuestiones filosóficas y físicas, cualquier civilización que pretenda ocupar el hogar que llamamos Tierra debe mantener el equilibrio químico, para cumplir las funciones básicas de todo ser vivo. Alterado dicho equilibrio, sería sólo cuestión de tiempo que la naturaleza recuperara un nuevo equilibrio estable (homeostasis) por alteración de algún parámetro natural.**

**a) Se sabe que el cuerpo humano, aparte de otros oligoelementos, contiene principalmente átomos de carbono, hidrógeno, oxígeno y nitrógeno, que extrae de su entorno natural y devuelve al mismo transcurrido su ciclo vital. El contenido de éstos en un ser humano puede considerarse constante a lo largo de su vida, y guarda la siguiente relación porcentual en masa: 26,6 % de C; 0,8 % de H; 0,2 % de N y 72,4 % de O. Calcule la fórmula empírica del cuerpo humano, sabiendo que esta contiene un único átomo de nitrógeno. Estimando que la masa de un ser humano medio es de 70,0 kg y que existen 7.700 millones de humanos en el planeta, ¿cuál es la cantidad de oxígeno almacenada en nuestra especie?**

**b) Si una especie alienígena invasora de 85,0 kg de masa media resulta ser más inteligente que la nuestra, debería almacenar más proporción de oxígeno por individuo, que obtendría, hipotéticamente, de la atmósfera. Suponiendo que la proporción de oxígeno en peso en la especie alienígena fuese de un 78,6 %, ¿cuántos individuos de esta especie podrían habitar nuestro planeta, sustituyendo a la especie humana, sin alterar el contenido de dioxígeno del aire?**

**c) Sería lógico pensar que una civilización inteligente emplearía un recurso natural abundante para producir el oxígeno necesario para poder continuar aumentando su población sin alterar el contenido de dioxígeno del aire. En tal caso, podrían utilizar la reacción de electrólisis del agua:**

$$H_2O(l) \rightarrow H_2(g) + O_2(g)$$

**Ajuste la reacción química y describa qué reacción ocurriría en el cátodo y cuál en el ánodo. Si quisieran aumentar en 1.000 millones el número de alienígenas, ¿cuánta agua necesitarán electrolizar para conseguir el oxígeno necesario?**

**d) Calcule cuánta agua habría que electrolizar para que empezase a precipitar el cloruro de sodio disuelto en los mares de la Tierra, si se llevara a cabo la electrólisis del agua a perpetuidad, sabiendo que la concentración de cloruro de sodio actual media en el mar es de 35,0 g/L, que el volumen de agua de los mares es de 1.300 millones de km$^3$, y que la constante de solubilidad del cloruro de sodio es: $K_s$ (NaCl) = 37,8.**

***(País Vasco 2021)***

---

a) Tomando una base de cálculo de 100 g de cuerpo humano y relacionando el número de moles del elemento que esté presente en menor cantidad con el del resto de los elementos se obtiene la fórmula empírica o sencilla de un compuesto:

$$\left.\begin{array}{l} 26{,}6\ \text{g C} \cdot \dfrac{1\ \text{mol C}}{12{,}0\ \text{g C}} = 2{,}22\ \text{mol C} \\ 0{,}800\ \text{g H} \cdot \dfrac{1\ \text{mol H}}{1{,}00\ \text{g H}} = 0{,}800\ \text{mol H} \\ 0{,}200\ \text{g N} \cdot \dfrac{1\ \text{mol N}}{14{,}0\ \text{g N}} = 0{,}0143\ \text{mol N} \\ 72{,}4\ \text{g O} \cdot \dfrac{1\ \text{mol O}}{16{,}0\ \text{g O}} = 4{,}53\ \text{mol O} \end{array}\right\} \rightarrow \left\{\begin{array}{l} \dfrac{2{,}22\ \text{mol C}}{0{,}0143\ \text{mol N}} \approx 155\ \dfrac{\text{mol C}}{\text{mol N}} \\ \dfrac{0{,}800\ \text{mol H}}{0{,}0143\ \text{mol N}} = 56\ \dfrac{\text{mol H}}{\text{mol N}} \\ \dfrac{4{,}53\ \text{mol O}}{0{,}0143\ \text{mol N}} \approx 317\ \dfrac{\text{mol O}}{\text{mol N}} \end{array}\right\} \rightarrow \text{F. empírica: } C_{155}H_{56}O_{317}N$$

La cantidad de oxígeno almacenado por la especie humana es:

$$7.700{\cdot}10^6\ \text{humanos} \cdot \frac{70{,}0\ \text{kg}}{\text{humano}} \cdot \frac{72{,}4\ \text{kg O}}{100\ \text{kg cuerpo}} = 3{,}90{\cdot}10^{11}\ \text{kg O}$$

b) Relacionando la cantidad de oxígeno con la especie alien:

$$3{,}90{\cdot}10^{11}\ \text{kg O} \cdot \frac{100\ \text{kg alien}}{78{,}6\ \text{kg O}} \cdot \frac{\text{alien}}{85{,}0\ \text{kg cuerpo}} = 5{,}84{\cdot}10^{9}\ \text{aliens}$$

c) La masa de oxígeno necesaria para aumentar la especie alien es:

$$1.000{\cdot}10^{6}\ \text{aliens} \cdot \frac{\text{alien}}{85{,}0\ \text{kg cuerpo}} \cdot \frac{78{,}6\ \text{kg O}}{100\ \text{kg alien}} = 6{,}68{\cdot}10^{10}\ \text{kg O}$$

La ecuación química ajustada correspondiente a la electrólisis del agua es:

$$2\ H_2O(l) \rightarrow 2\ H_2(g) + O_2(g)$$

Las semirreacciones que tienen lugar en los electrodos son:

$$\text{cátodo (reducción): } 2\ H^+(aq) + 2\ e^- \rightarrow H_2(g)$$

$$\text{ánodo (oxidación): } 4\ OH^-(aq) \rightarrow O_2(g) + 2\ H_2O(l) + 4\ e^-$$

La masa agua a electrolizar para obtener el oxígeno calculado es:

$$6{,}68{\cdot}10^{10}\ \text{kg O} \cdot \frac{10^3\ \text{g O}}{1\ \text{kg O}} \cdot \frac{1\ \text{mol O}}{16{,}0\ \text{g O}} \cdot \frac{1\ \text{mol } H_2O}{1\ \text{mol O}} \cdot \frac{18{,}0\ \text{g } H_2O}{1\ \text{mol } H_2O} \cdot \frac{1\ \text{kg } H_2O}{10^3\ \text{g } H_2O} = 7{,}52{\cdot}10^{10}\ \text{kg } H_2O$$

d) La cantidad de agua de mar existente en el planeta Tierra es:

$$1.300{\cdot}10^{6}\ \text{km}^3\ \text{agua} \cdot \frac{10^9\ \text{m}^3\ \text{agua}}{1\ \text{km}^3\ \text{agua}} \cdot \frac{10^3\ \text{L agua}}{1\ \text{m}^3\ \text{agua}} = 1{,}300{\cdot}10^{21}\ \text{L agua}$$

La masa de NaCl que contiene esa cantidad de agua de mar es:

$$1{,}300{\cdot}10^{21}\ \text{L agua} \cdot \frac{35{,}0\ \text{g NaCl}}{1\ \text{L agua}} = 4{,}55{\cdot}10^{22}\ \text{g NaCl}$$

El equilibrio correspondiente a la disolución del NaCl(s) es

$$NaCl(s) \rightleftharpoons Na^+(aq) + Cl^-(aq)$$

La expresión de la constante producto de solubilidad es:

$$K_s = [Na^+]\,[Cl^-]$$

Llamando $s$ a la solubilidad molar del NaCl y considerando que en el equilibrio:

$$[Na^+] = [Cl^-] = s$$

La expresión de $K_s$ en función de la solubilidad molar es:

$$K_s = s \cdot s = s^2$$

El valor de la solubilidad molar es:

$$s = \sqrt{37{,}8} = 6{,}15\ \text{mol L}^{-1}$$

Cambiando las unidades:

$$\frac{6{,}15\ \text{mol NaCl}}{1\ \text{mL agua}} \cdot \frac{58{,}5\ \text{g NaCl}}{1\ \text{mol NaCl}} = 360\ \text{g L}^{-1}$$

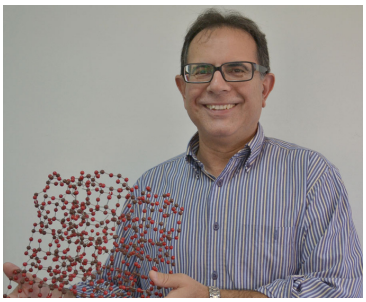
Relacionando la masa de NaCl calculada anteriormente con esta solubilidad se obtiene el volumen que debería tener el agua de los mares del planeta una vez hecha la electrólisis:

$$4{,}55{\cdot}10^{22}\ \text{g NaCl} \cdot \frac{1\ \text{L agua}}{360\ \text{g NaCl}} = 1{,}26{\cdot}10^{20}\ \text{L agua}$$

La diferencia entre los volúmenes de agua antes y después de la electrólisis proporciona el volumen de agua de mar a evaporar:

$$1{,}30{\cdot}10^{21}\ \text{L agua (inicial)} - 1{,}26{\cdot}10^{20}\ \text{L agua (final)} = 1{,}17{\cdot}10^{21}\ \text{L agua}$$

**1.8. El profesor Avelino Corma, nacido en Moncófar (Castellón), es uno de nuestros más brillantes investigadores en química. Fundó el Instituto de Tecnología Química, centro mixto de la Universitat Politècnica de València y del Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Recibió el Premio Príncipe de Asturias de Investigación en 2014. Es el mayor experto mundial en la síntesis y aplicaciones de las zeolitas. Estas se pueden utilizar en procesos químicos muy relevantes, pero ahora verás que también se pueden utilizar para mejorar la calidad del agua potable.**



**Al analizar el agua de un acuífero que aporta agua a un municipio, se encuentra que está saturada de $CaSO_4$.**

**a) Calcule la concentración (en mol $L^{-1}$ y en mg $L^{-1}$) de $Ca^{2+}(aq)$ del agua del acuífero.**

**La dureza de un agua se suele expresar como la cantidad equivalente de carbonato de calcio, de tal manera que si un agua tiene una cantidad equivalente de $CaCO_3$ mayor de 180 mg $L^{-1}$, se clasifica como agua muy dura y si está por debajo de 18,0 mg $L^{-1}$, como agua muy blanda.**

**b) Calcule la dureza del agua de este acuífero, expresada en mg de $CaCO_3$ por litro de agua.**

**Según la normativa, el nivel máximo de $Ca^{2+}(aq)$ en un agua destinada al consumo es de 200,0 mg $L^{-1}$. Para conseguir que el agua de este acuífero sea apta para el consumo, se ha pensado en utilizar zeolitas. Las zeolitas constituyen un tipo de aluminosilicatos con variadas propiedades entre las que destacan su porosidad, su elevada capacidad de adsorción y la facilidad con que permiten el intercambio iónico. Un gramo de una determinada zeolita es capaz de retener 30,0 mg de $Ca^{2+}(aq)$.**

**c) Calcule la cantidad de zeolita necesaria para tratar 100 L de agua procedente del acuífero de manera que cumpla la normativa.**

**(Dato. $K_s\,(CaSO_4) = 6{,}31\cdot10^{-5}$).**

***(Valencia 2021)***

a) El equilibrio correspondiente a la disolución del $CaSO_4(s)$ viene dado por la ecuación:

$$CaSO_4(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq)$$

La expresión de la constante producto de solubilidad es:

$$K_s = [Ca^{2+}]\,[SO_4^{2-}]$$

Llamando $s$ a la solubilidad molar del $CaSO_4$ y considerando que en el equilibrio:

$$[Ca^{2+}] = [SO_4^{2-}] = s$$

La expresión de $K_s$ en función de la solubilidad molar es:

$$K_s = s \cdot s = s^2$$

La concentración de $Ca^{2+}$ en el agua es:

$$[Ca^{2+}] = s = \sqrt{6{,}31\cdot10^{-5}} = 7{,}94\cdot10^{-3}\ \text{mol L}^{-1}$$

Cambiando las unidades:

$$7{,}94\cdot10^{-3}\,\frac{\text{mol Ca}^{2+}}{\text{L}}\cdot\frac{40{,}1\ \text{g Ca}^{2+}}{1\ \text{mol Ca}^{2+}}\cdot\frac{10^3\ \text{mg Ca}^{2+}}{1\ \text{g Ca}^{2+}} = 318\ \text{mg/L Ca}^{2+}$$

b) Para calcular la dureza del agua se relaciona la cantidad de $Ca^{2+}$ que contiene con la de $CaCO_3$ equivalente:

$$7{,}94\cdot10^{-3}\,\frac{\text{mol Ca}^{2+}}{\text{L}}\cdot\frac{1\ \text{mol CaCO}_3}{1\ \text{mol Ca}^{2+}}\cdot\frac{100{,}1\ \text{g CaCO}_3}{1\ \text{mol CaCO}_3}\cdot\frac{10^3\ \text{mg CaCO}_3}{1\ \text{g CaCO}_3} = 795\ \text{mg/L CaCO}_3$$

Como esa cantidad es mayor que 180 mg/L se trata de un agua muy dura.

c) La masa de $Ca^{2+}$ contenida en 100 L de agua es:

$$100\ \text{L agua}\cdot\frac{7{,}94\cdot10^{-3}\ \text{mol Ca}^{2+}}{\text{L}}\cdot\frac{40{,}1\ \text{g Ca}^{2+}}{1\ \text{mol Ca}^{2+}}\cdot\frac{10^3\ \text{mg Ca}^{2+}}{1\ \text{g Ca}^{2+}} = 3{,}18\cdot10^4\ \text{mg Ca}^{2+}$$

▪ La masa de $Ca^{2+}$ admisible en 100 L de agua según la normativa es:

$$100\ \text{L agua} \cdot \frac{200\ \text{mg Ca}^{2+}}{\text{L agua}} = 2{,}00{\cdot}10^{4}\ \text{mg Ca}^{2+}$$

▪ La masa de $Ca^{2+}$ a eliminar de 100 L de agua es:

$$3{,}18{\cdot}10^{4}\ \text{mg Ca}^{2+}\text{(total)} - 2{,}00{\cdot}10^{4}\ \text{mg Ca}^{2+}\text{(normativa)} = 1{,}18{\cdot}10^{4}\ \text{mg Ca}^{2+}\ \text{(exceso)}$$

Relacionando $Ca^{2+}$ con zeolita se obtiene la cantidad de esta a utilizar:

$$1{,}18{\cdot}10^{4}\ \text{mg Ca}^{2+} \cdot \frac{1{,}00\ \text{g zeolita}}{30{,}0\ \text{mg Ca}^{2+}} = 393\ \text{g zeolita}$$

**1.9. La fluoración del suministro de agua de una ciudad mediante fluoruro de sodio produce una concentración iónica en disolución de $5{,}00{\cdot}10^{-5}$ M. Si el agua suministrada a la ciudad es dura puede precipitar fluoruro de calcio en el proceso de fluoración.**

**a) Calcule la concentración máxima de cationes $Ca^{2+}$ que puede existir en el agua de suministro sin que se produzca precipitación en el proceso de fluoración. Ignore cualquier posible protonación del anión fluoruro.**

**Los iones fluoruro en el agua potable convierten la hidroxiapatita, $Ca_5(PO_4)_3OH$, de los dientes, soluble en medio ácido, en fluoroapatita, $Ca_5(PO_4)_3F$, muy poco soluble en medio ácido. Los equilibrios de solubilidad-precipitación de estas dos sustancias son:**

$$Ca_5(PO_4)_3OH(s) \rightleftharpoons Ca_5(PO_4)_3OH(aq) \rightarrow 5\ Ca^{2+}(aq) + 3\ PO_4^{3-}(aq) + OH^-(aq) \qquad (1)$$

$$Ca_5(PO_4)_3F(s) \rightleftharpoons Ca_5(PO_4)_3F(aq) \rightarrow 5\ Ca^{2+}(aq) + 3\ PO_4^{3-}(aq) + F^-(aq) \qquad (2)$$

**b) Calcule las solubilidades molares de cada una de estas sustancias en agua a 25 °C**

**c) Para una reacción química, la variación de energía de Gibbs está relacionada con la constante de equilibrio de la reacción ($K_{eq}$) por la expresión $\Delta_r G° = -RT{\cdot}\ln K_{eq}$, siendo $R$ la constante de los gases expresada en J $K^{-1}$ $mol^{-1}$ y $T$ la temperatura en Kelvin. Calcule la variación de energía de Gibbs de la reacción de conversión de la hidroxiapatita en fluoropatita en condiciones estándar a 25 °C.**

$$Ca_5(PO_4)_3OH(s) + F^-(aq) \rightleftharpoons Ca_5(PO_4)_3F(s) + OH^-(aq) \qquad (3)$$

**(Datos. $K_s$ (fluoruro de calcio) = $3{,}80{\cdot}10^{-11}$; $K_s$ (hidroxiapatita) = $1{,}00{\cdot}10^{-36}$; $K_s$ (fluoroapatita) = $1{,}00{\cdot}10^{-60}$).**

***(Asturias 2022)***

---

a) El equilibrio correspondiente a la disolución del $CaF_2(s)$ viene dado por la ecuación:

$$CaF_2(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + 2\ F^-(aq)$$

La expresión de la constante producto de solubilidad es:

$$K_s = [Ca^{2+}]\,[F^-]^2$$

Sustituyendo en la expresión de $K_s$ se obtiene que el valor de la $[Ca^{2+}]$ máxima sin que comience a precipitar el $CaF_2$ es:

$$[Ca^{2+}] = \frac{3{,}80{\cdot}10^{-11}}{(5{,}00{\cdot}10^{-5})^2} = 0{,}015\ \text{mol L}^{-1}$$

b) Solubilidad molar de la hidroxiapatita.

De acuerdo con la ecuación 1) la expresión de la constante producto de solubilidad es:

$$K_{s1} = [Ca^{2+}]^5\,[PO_4^{3-}]^3\,[OH^-]$$

Llamando $s$ a la solubilidad molar de la hidroxiapatita, $Ca_5(PO_4)_3OH$, y considerando que en el equilibrio:

$$[Ca^{2+}] = 5\,s \qquad [PO_4^{3-}] = 3\,s \qquad [OH^-] = s$$

La expresión de $K_s$ en función de la solubilidad molar es:

$$K_{s1} = (5\,s)^5 \cdot (3\,s)^3 \cdot s = 84.375\,s^9$$

El valor de la solubilidad molar es:

$$s = \sqrt[9]{\frac{1{,}00\cdot10^{-36}}{84.375}} = 2{,}84\cdot10^{-5}\ \text{mol L}^{-1}$$

▪ Solubilidad molar de la fluoroapatita.

De acuerdo con la ecuación 2) la expresión de la constante producto de solubilidad es:

$$K_{s2} = [\text{Ca}^{2+}]^5\ [\text{PO}_4^{3-}]^3\ [\text{F}^-]$$

Llamando $s$ a la solubilidad molar de la fluoroapatita, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$, y considerando que en el equilibrio:

$$[\text{Ca}^{2+}] = 5\ s \qquad [\text{PO}_4^{3-}] = 3\ s \qquad [\text{F}^-] = s$$

La expresión de $K_s$ en función de la solubilidad molar es:

$$K_{s2} = (5\ s)^5 \cdot (3\ s)^3 \cdot s = 84.375\ s^9$$

El valor de la solubilidad molar es:

$$s = \sqrt[9]{\frac{1{,}00\cdot10^{-60}}{84.375}} = 6{,}11\cdot10^{-8}\ \text{mol L}^{-1}$$

c) Dividiendo $K_{s2}$ entre $K_{s2}$ se obtiene la constante de equilibrio del proceso representado por la ecuación 3) correspondiente a la conversión de hidroxiapatita en fluoroapatita:

$$K_{eq} = \frac{[\text{Ca}^{2+}]^5\ [\text{PO}_4^{3-}]^3\ [\text{OH}^-]}{[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}]} \cdot \frac{[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}]}{[\text{Ca}^{2+}]^5\ [\text{PO}_4^{3-}]^3\ [\text{F}^-]} = \frac{1{,}00\cdot10^{-36}}{1{,}00\cdot10^{-60}} = 1{,}00\cdot10^{24}$$

De acuerdo con la ecuación propuesta que relaciona $\Delta G°$ y la constante de equilibrio $K_{eq}$, se obtiene que el valor de la energía de Gibbs para este proceso a 25 °C es:

$$\Delta G° = -\ (8{,}314\cdot10^{-3}\ \text{kJ mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot [(25 + 273{,}15)\ \text{K}] \cdot \ln\ (1{,}00\cdot10^{24}) = -137\ \text{kJ mol}^{-1}$$

## 2. SOLUBILIDAD Y EFECTO ION COMUN

**2.1. El producto de solubilidad del cromato de plata a 25 °C es $9{,}0\cdot10^{-12}$. Calcule su solubilidad expresada en g $L^{-1}$, en:**
**a) Agua pura.**
**b) Una disolución que es 0,0050 mol $L^{-1}$ en iones plata.**
**c) Una disolución que es 0,0050 mol $L^{-1}$ en iones cromato.**

***(Asturias 1992)***

a) El equilibrio correspondiente a la disolución del $Ag_2CrO_4(s)$ es:

$$Ag_2CrO_4(s) \rightleftharpoons 2\ Ag^+(aq) + CrO_4^{2-}(aq)$$

La expresión de la constante producto de solubilidad es:

$$K_s = [Ag^+]^2\ [CrO_4^{2-}]$$

Llamando $s$ a la solubilidad molar del $Ag_2CrO_4$ y considerando que en el equilibrio:

$$[Ag^+] = 2s \qquad [CrO_4^{2-}] = s$$

La expresión de $K_s$ en función de la solubilidad molar es:

$$K_s = s\cdot(2s)^2 = 4\ s^3$$

El valor de la solubilidad molar en agua es:

$$9{,}0\cdot10^{-12} = 4\ s^3 \quad \rightarrow \quad s = 1{,}3\cdot10^{-4}\ \text{mol L}^{-1}$$

Cambiando las unidades:

$$1{,}3\cdot10^{-4}\ \frac{\text{mol } Ag_2CrO_4}{\text{L}}\cdot\frac{331{,}8\ \text{g } Ag_2CrO_4}{1\ \text{mol } Ag_2CrO_4} = 0{,}043\ \text{g L}^{-1}$$

b) La solubilidad del $Ag_2CrO_4(s)$ en una disolución que contiene una $[Ag^+] = 0{,}0050$ mol $L^{-1}$ es:

$$K_s = s\cdot(0{,}0050 + 2s)^2$$

Como 0,0050 mol $L^{-1} \gg 2s$ se puede aproximar, sin cometer gran error, que $(0{,}0050 + 2\ s) \approx 0{,}0050$, con lo que la ecuación anterior queda como:

$$9{,}0\cdot10^{-12} = s\cdot(0{,}0050)^2 \quad \rightarrow \quad s = 3{,}6\cdot10^{-7}\ \text{mol L}^{-1}$$

Cambiando las unidades:

$$3{,}6\cdot10^{-7}\ \frac{\text{mol } Ag_2CrO_4}{\text{L}}\cdot\frac{331{,}8\ \text{g } Ag_2CrO_4}{1\ \text{mol } Ag_2CrO_4} = 1{,}2\cdot10^{-4}\ \text{g L}^{-1}$$

c) La solubilidad del $Ag_2CrO_4(s)$ en una disolución que contiene una $[CrO_4^{2-}] = 0{,}0050$ mol $L^{-1}$ es:

$$K_s = (s + 0{,}0050)\cdot(2s)^2$$

Como 0,0050 mol $L^{-1} \gg s$ se puede aproximar, sin cometer gran error, que $(0{,}0050 + s) \approx 0{,}0050$, con lo que la ecuación anterior queda como:

$$9{,}0\cdot10^{-12} = 0{,}0050\cdot(2s)^2 \quad \rightarrow \quad s = 2{,}1\cdot10^{-5}\ \text{mol L}^{-1}$$

Cambiando las unidades:

$$2{,}1\cdot10^{-5}\ \frac{\text{mol } Ag_2CrO_4}{\text{L}}\cdot\frac{331{,}8\ \text{g } Ag_2CrO_4}{1\ \text{mol } Ag_2CrO_4} = 7{,}0\cdot10^{-3}\ \text{g L}^{-1}$$

**2.2. Calcule la cantidad de cloruro de plata sólido que habrá que añadir a 20,0 L de agua pura para obtener una disolución saturada de esta sustancia.**
**Determine la masa del precipitado originado cuando a dicha disolución se le añade:**
**a) $2{,}40\cdot10^{-4}$ mol de HCl.**
**b) $2{,}40\cdot10^{-4}$ mol de HCl y $2{,}00\cdot10^{-4}$ mol de $AgNO_3$.**
**Suponga que el volumen se mantiene constante durante el proceso.**
**(Dato. Producto de solubilidad del cloruro de plata = $1{,}72\cdot10^{-10}$).**

***(Asturias 1993)***

El equilibrio correspondiente a la disolución del AgCl(s) es:

$$AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + Cl^-(aq)$$

La expresión de la constante producto de solubilidad es:

$$K_s = [Ag^+]\,[Cl^-]$$

Llamando $s$ a la solubilidad molar del AgCl y considerando que en el equilibrio:

$$[Ag^+] = [Cl^-] = s$$

La expresión de $K_s$ en función de la solubilidad molar es:

$$K_s = s^2$$

El valor de la solubilidad molar es:

$$1{,}72\cdot10^{-10} = s^2 \quad \rightarrow \quad s = 1{,}31\cdot10^{-5}\ \text{mol L}^{-1}$$

La masa de AgCl que será necesario añadir a 20,0 L de agua para alcanzar ese valor es:

$$20{,}0\ \text{L agua} \cdot \frac{1{,}31\cdot10^{-5}\ \text{mol AgCl}}{1\ \text{L agua}} \cdot \frac{143{,}4\ \text{g AgCl}}{1\ \text{mol AgCl}} = 0{,}0376\ \text{g AgCl}$$

El principio de Le Châtelier (1884) dice:

> "cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada".

a) Si se añaden a disolución inicial $2{,}40\cdot10^{-4}$ mol de HCl, la concentración de $Cl^-$ aumenta, por lo que de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el equilibrio se desplaza en el sentido en el que se consuma el $Cl^-$ añadido, en este caso hacia la izquierda, lo que provoca que disminuya la solubilidad del AgCl.

Teniendo en cuenta la cantidad de $Cl^-$ añadido y suponiendo que no se produce variación en el volumen, la concentración inicial de $Cl^-$ en la disolución es:

$$[Cl^-] = \left(\frac{2{,}40\cdot10^{-4}\ \text{mol HCl}}{20{,}0\ \text{L}} \cdot \frac{1\ \text{mol Cl}^-}{1\ \text{mol HCl}}\right) + \left(1{,}31\cdot10^{-5}\ \frac{\text{mol Cl}^-}{\text{L}}\right) = 2{,}51\cdot10^{-5}\ \text{mol L}^{-1}$$

Como el equilibrio se desplaza hacia la formación del sólido por la adición del HCl, la tabla de concentraciones es:

| | AgCl | $Cl^-$ | $Ag^+$ |
|---|---|---|---|
| $c_{\text{inicial}}$ | — | $2{,}51\cdot10^{-5}$ | $1{,}31\cdot10^{-5}$ |
| $c_{\text{transformado}}$ | — | $x$ | $x$ |
| $c_{\text{formado}}$ | $x$ | — | — |
| $c_{\text{equilibrio}}$ | $x$ | $2{,}51\cdot10^{-5} - x$ | $1{,}31\cdot10^{-5} - x$ |

La cantidad de sustancia que precipita es:

$$1{,}72\cdot10^{-10} = (2{,}51\cdot10^{-5} - x)\cdot(1{,}31\cdot10^{-5} - x) \quad \rightarrow \quad x = 4{,}68\cdot10^{-6}\ \text{mol L}^{-1}$$

La masa correspondiente es:

$$20{,}0\ \text{L agua} \cdot \frac{4{,}68{\cdot}10^{-6}\ \text{mol AgCl}}{1\ \text{L agua}} \cdot \frac{143{,}4\ \text{g AgCl}}{1\ \text{mol AgCl}} = 0{,}0134\ \text{g AgCl}$$

b) Si se añaden a disolución inicial $2{,}40{\cdot}10^{-4}$ mol de HCl y $2{,}00{\cdot}10^{-4}$ mol de $AgNO_3$, las concentraciones de $Cl^-$ y $Ag^+$ aumentan, por lo que de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el equilibrio se desplaza en el sentido en el que se consuma los iones $Cl^-$ y $Ag^+$ añadidos, en este caso hacia la izquierda, lo que provoca que disminuya la solubilidad del AgCl.

Teniendo en cuenta las cantidades de $Cl^-$ y $Ag^+$ añadidas y suponiendo que no se produce variación en el volumen, las nuevas concentraciones de ambos iones en la disolución son:

$$[Cl^-] = \left(\frac{2{,}40{\cdot}10^{-4}\ \text{mol HCl}}{20{,}0\ \text{L}} \cdot \frac{1\ \text{mol Cl}^-}{1\ \text{mol HCl}}\right) + \left(1{,}31{\cdot}10^{-5}\ \frac{\text{mol Cl}^-}{\text{L}}\right) = 2{,}51{\cdot}10^{-5}\ \text{mol L}^{-1}$$

$$[Ag^+] = \left(\frac{2{,}00{\cdot}10^{-4}\ \text{mol AgNO}_3}{20{,}0\ \text{L}} \cdot \frac{1\ \text{mol Ag}^+}{1\ \text{mol AgNO}_3}\right) + \left(1{,}31{\cdot}10^{-5}\ \frac{\text{mol Ag}^+}{\text{L}}\right) = 2{,}31{\cdot}10^{-5}\ \text{mol L}^{-1}$$

Teniendo en cuenta que el equilibrio se desplaza hacia la formación del sólido por la adición del HCl y $AgNO_3$, la tabla de concentraciones es ahora:

| | AgCl | $Cl^-$ | $Ag^+$ |
|---|---|---|---|
| $c_{\text{inicial}}$ | — | $2{,}51{\cdot}10^{-5}$ | $2{,}31{\cdot}10^{-5}$ |
| $c_{\text{transformado}}$ | — | $x$ | $x$ |
| $c_{\text{formado}}$ | $x$ | — | — |
| $c_{\text{equilibrio}}$ | $x$ | $2{,}51{\cdot}10^{-5} - x$ | $2{,}31{\cdot}10^{-5} - x$ |

La cantidad de sustancia que precipita es:

$$1{,}72{\cdot}10^{-10} = (2{,}51{\cdot}10^{-5} - x) \cdot (2{,}31{\cdot}10^{-5} - x) \quad \rightarrow \quad x = 1{,}10{\cdot}10^{-5}\ \text{mol L}^{-1}$$

La masa correspondiente es:

$$20{,}0\ \text{L agua} \cdot \frac{1{,}10{\cdot}10^{-5}\ \text{mol AgCl}}{1\ \text{L agua}} \cdot \frac{143{,}4\ \text{g AgCl}}{1\ \text{mol AgCl}} = 0{,}0315\ \text{g AgCl}$$

### 2.3. ¿Cuántos gramos de $HgF_2$ ($K_s = 8{,}0{\cdot}10^{-8}$) se pueden disolver en 0,25 L de agua? ¿Y en 1,0 L de disolución acuosa que contiene NaF 0,010 M?

*(Córdoba 2010) (Granada 2016)*

El equilibrio correspondiente a la disolución del $HgF_2(s)$ es:

$$HgF_2(s) \rightleftharpoons Hg^{2+}(aq) + 2\ F^-(aq)$$

La expresión de la constante producto de solubilidad es:

$$K_s = [Hg^{2+}]\,[F^-]^2$$

Llamando $s$ a la solubilidad molar del $HgF_2$ y considerando que en el equilibrio:

$$[Hg^{2+}] = s \qquad [F^-] = 2s$$

La expresión de $K_s$ en función de la solubilidad molar es:

$$K_s = s \cdot (2s)^2 = 4s^3$$

El valor de la solubilidad molar en agua es:

$$8{,}0{\cdot}10^{-8} = 4s^3 \quad \rightarrow \quad s = 2{,}7{\cdot}10^{-3}\ \text{mol L}^{-1}$$

Cambiando las unidades de la solubilidad a g $L^{-1}$:

$$\frac{2{,}7{\cdot}10^{-3}\ \text{mol HgF}_2}{\text{L}} \cdot \frac{238{,}6\ \text{g HgF}_2}{\text{mol HgF}_2} = 0{,}65\ \text{g L}^{-1}$$

La masa de $HgF_2$ que se puede disolver en 0,25 L de agua es:

$$0{,}25\ \text{L agua} \cdot \frac{0{,}65\ \text{g HgF}_2}{\text{L agua}} = 0{,}16\ \text{g HgF}_2$$

▪ El NaF se encuentra totalmente disociado en disolución acuosa de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\text{NaF(aq)} \rightarrow \text{Na}^+\text{(aq)} + \text{F}^-\text{(aq)}$$

$$0{,}010\ \text{M} \qquad\qquad 0{,}010\ \text{M}$$

Se trata del caso de la solubilidad de una sustancia en una disolución que presenta un ion común. En este caso el valor de $[F^-]$ en el equilibrio es:

$$[\text{F}^-] = (2\,s + 0{,}010)\ \text{mol L}^{-1}$$

Como $2\,s << 0{,}010$ M; se puede aproximar sin cometer gran error que:

$$[\text{F}^-] = (2s + 0{,}010) \approx 0{,}010\ \text{mol L}^{-1}$$

Sustituyendo en la expresión de $K_s$ se obtiene que cuando $[F^-] = 0{,}010$ mol $L^{-1}$, el valor de $s'$, la nueva solubilidad es:

$$8{,}0{\cdot}10^{-8} = s' \cdot (0{,}010)^2 \quad \rightarrow \quad s' = 8{,}0{\cdot}10^{-4}\ \text{mol L}^{-1}$$

La masa de $HgF_2$ que se puede disolver en 1,0 L de esta disolución es:

$$1{,}0\ \text{L disolución} \cdot \frac{8{,}0{\cdot}10^{-4}\ \text{mol HgF}_2}{\text{L disolución}} \cdot \frac{238{,}6\ \text{g HgF}_2}{\text{mol HgF}_2} = 0{,}19\ \text{g HgF}_2$$

**2.4. Una disolución saturada de cloruro de plomo(II):**

**$PbCl_2(s) \rightleftharpoons Pb^{2+}(aq) + 2\ Cl^-(aq)$**

**tiene a 25 °C una concentración de $Pb^{2+}$ de $1{,}6{\cdot}10^{-2}$ mol $L^{-1}$.**

**a) Calcule la concentración de $Cl^-$ de esta disolución.**

**b) Calcule $K_s$ a dicha temperatura.**

**c) Razone el aumento o la disminución de la solubilidad del cloruro de plomo(II) con la adición de NaCl.**

***(Canarias 2013)***

a) De acuerdo con el balance de materia, en el equilibrio se cumple que:

$$[\text{Cl}^-] = 2\,[\text{Pb}^{2+}] = 3{,}2{\cdot}10^{-2}\ \text{mol L}^{-1}$$

b) La expresión de la constante producto de solubilidad es:

$$K_s = [\text{Pb}^{2+}]\,[\text{Cl}^-]^2$$

El valor del producto de solubilidad es:

$$K_s = (1{,}6{\cdot}10^{-2}) \cdot (3{,}2{\cdot}10^{-2})^2 = 1{,}6{\cdot}10^{-5}$$

El principio de Le Châtelier (1884) dice:

> "cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada".

c) De acuerdo con el principio de Le Châtelier, al añadir un ion común el equilibrio se desplaza en el sentido en el que se consuma la sustancia añadida, en este caso hacia la formación del sólido, lo que provoca que la solubilidad disminuya.

**2.5. El bromuro de plata, material fotosensible muy utilizado en fotografía, es una sal poco soluble cuya $K_s = 5{,}2\cdot10^{-13}$.**
**a) Escriba el equilibrio de solubilidad.**
**b) Calcule la solubilidad molar del bromuro de plata en agua pura.**
**c) ¿Cuál será la nueva solubilidad si a 0,50 L de disolución saturada de AgBr se le añaden 0,20 mL de una disolución 0,0010 M de bromuro de potasio?**

*(Jaén 2018)*

a) El equilibrio correspondiente a la disolución del AgBr(s) es:

$$AgBr(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + Br^-(aq)$$

b) La expresión de la constante producto de solubilidad es:

$$K_s = [Ag^+]\,[Br^-]$$

Llamando $s$ a la solubilidad molar del AgBr y considerando que en el equilibrio:

$$[Ag^+] = [Br^-] = s$$

La expresión de $K_s$ en función de la solubilidad molar es:

$$K_s = s^2$$

El valor de la solubilidad molar en agua es:

$$5{,}2\cdot10^{-13} = s^2 \quad \rightarrow \quad s = 7{,}2\cdot10^{-7}\ \text{mol L}^{-1}$$

c) Se trata del caso de la solubilidad de una sustancia en una disolución que presenta un ion común. Considerando despreciable el volumen correspondiente al KBr, el valor de $[Br^-]$ correspondiente a la sustancia añadida a los 500 mL de disolución saturada de AgBr es:

$$[Br^-] = \frac{0{,}20\ \text{mL KBr 0,0010 M}}{500\ \text{mL disolución}} \cdot \frac{0{,}0010\ \text{mmol KBr}}{1\ \text{mL KBr 0,0010 M}} \cdot \frac{1\ \text{mmol Br}^-}{0{,}0010\ \text{mmol KBr}} = 4{,}0\cdot10^{-7}\ \text{M}$$

El valor de $[Br^-]$ total en el equilibrio es:

$$[Br^-] = (s' + 4{,}0\cdot10^{-7})\ \text{M}$$

Sustituyendo en la expresión de $K_s$ se obtiene que cuando que el valor de $s'$, la nueva solubilidad es:

$$5{,}2\cdot10^{-13} = s' \cdot (s' + 4{,}0\cdot10^{-7}) \quad \rightarrow \quad s' = 5{,}7\cdot10^{-7}\ \text{mol L}^{-1}$$

## 3. FORMACIÓN DE PRECIPITADOS

**3.1. Si se mezclan 25,0 mL de disolución de NaCl 0,0120 M, con 50,0 mL de disolución de $Ag_2SO_4$ 0,0100 M, ¿precipitará AgCl? ¿Cuáles serán las concentraciones de $Ag^+$ y $Cl^-$ en disolución? (Dato. $K_s$ (AgCl) = $1{,}70\cdot10^{-10}$).**

*(Canarias 1995) (Cantabria 2017) (Canarias 2022)*

La ecuación química correspondiente a la reacción entre $Ag_2SO_4$ y NaCl es:

$$Ag_2SO_4(aq) + 2\ NaCl(aq) \rightarrow 2\ AgCl(s) + Na_2SO_4(aq)$$

El equilibrio correspondiente a la disolución del AgCl(s) es:

$$AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + Cl^-(aq)$$

La expresión de la constante producto de solubilidad es:

$$K_s = [Ag^+]\,[Cl^-]$$

Para que se forme precipitado es preciso que se cumpla la siguiente condición:

$$[Ag^+]\,[Cl^-] > K_s$$

Considerando volúmenes aditivos, las concentraciones $[Ag^+]$ y $[Cl^-]$ una vez efectuada la mezcla son:

$$[Ag^+] = \frac{50{,}0\ \text{mL}\ Ag_2SO_4\ 0{,}0100\ \text{M} \cdot \dfrac{0{,}0100\ \text{mmol}\ Ag_2SO_4}{1\ \text{mL}\ Ag_2SO_4\ 0{,}0100\ \text{M}} \cdot \dfrac{2\ \text{mmol}\ Ag^+}{1\ \text{mmol}\ Ag_2SO_4}}{(50{,}0 + 25{,}0)\ \text{mL disolución}} = 1{,}33\cdot10^{-2}\ \text{mol L}^{-1}$$

$$[Cl^-] = \frac{25{,}0\ \text{mL NaCl}\ 0{,}012\ \text{M} \cdot \dfrac{0{,}0120\ \text{mmol NaCl}}{1\ \text{mL NaCl}\ 0{,}012\ \text{M}} \cdot \dfrac{1\ \text{mmol}\ Cl^-}{1\ \text{mmol NaCl}}}{(50{,}0 + 25{,}0)\ \text{mL disolución}} = 4{,}00\cdot10^{-3}\ \text{mol L}^{-1}$$

El valor del producto iónico es:

$$(1{,}33\cdot10^{-2}) \cdot (4{,}00\cdot10^{-3}) = 5{,}33\cdot10^{-5}$$

Como se observa, el producto iónico es mayor que $K_s$, por lo que sí que se forma precipitado de AgCl.

Para determinar las concentraciones de los iones en disolución es preciso saber antes la cantidad de precipitado de AgCl formado. Para ello es necesario saber previamente cuál es el reactivo limitante:

$$\left.\begin{aligned} 50{,}0\ \text{mL}\ Ag_2SO_4 0{,}0100\ \text{M} \cdot \frac{0{,}0100\ \text{mmol}\ Ag_2SO_4}{1\ \text{mL}\ Ag_2SO_4} &= 0{,}500\ \text{mmol}\ Ag_2SO_4 \\ 25{,}0\ \text{mL NaCl}\ 0{,}0120\ \text{M} \cdot \frac{0{,}0120\ \text{mmol NaCl}}{1\ \text{mL NaCl}} &= 0{,}300\ \text{mmol NaCl} \end{aligned}\right\}$$

La relación molar obtenida es:

$$\frac{0{,}300\ \text{mmol NaCl}}{0{,}500\ \text{mmol}\ Ag_2SO_4} = 0{,}600$$

como la relación molar en la que se encuentran ambos reactivos es menor que 2, quiere decir que sobra $Ag_2SO_4$ y que se gasta completamente el NaCl que actúa como reactivo limitante y que determina la cantidad de precipitado formado:

$$0{,}300\ \text{mmol NaCl} \cdot \frac{1\ \text{mmol AgCl}}{1\ \text{mmol NaCl}} = 0{,}300\ \text{mmol AgCl}$$

Considerando que las sales $Ag_2SO_4$ y NaCl en disolución acuosa se encuentran completamente ionizadas de acuerdo con las ecuaciones:

| | | | |
|---|---|---|---|
| $Ag_2SO_4(aq) \rightarrow 2\ Ag^+(aq) + SO_4^{2-}(aq)$ | | $NaCl(aq) \rightarrow Na^+(aq) + Cl^-(aq)$ | |
| 0,500 mmol | 1,00 mmol | 0,300 mmol | 0,300 mmol |

La cantidad de $Ag^+$ que precipita es:

$$0{,}300\ \text{mmol Cl}^- \cdot \frac{1\ \text{mmol Ag}^+}{1\ \text{mmol Cl}^-} = 0{,}300\ \text{mmol Ag}^+$$

De acuerdo con el balance de materia, el valor de $[Ag^+]$ que permanece en disolución es:

$$[\text{Ag}^+] = \frac{\text{Ag}^+\ \text{(inicial)} - \text{Ag}^+\ \text{(precipitado)}}{V\ \text{(total)}}$$

Sustituyendo se obtiene:

$$[\text{Ag}^+] = \frac{1{,}00\ \text{mmol Ag}^+\ \text{(inicial)} - 0{,}300\ \text{mmol Ag}^+\ \text{(precipitado)}}{(50{,}0 + 25{,}0)\ \text{mL disolución}} = 9{,}33{\cdot}10^{-3}\ \text{mol L}^{-1}$$

Sustituyendo en la expresión de $K_s$ se obtiene que el valor de $[Cl^-]$ que permanece en disolución cuando la $[Ag^+] = 9{,}33{\cdot}10^{-3}$ M es:

$$1{,}70{\cdot}10^{-10} = (9{,}33{\cdot}10^{-3}) \cdot [\text{Cl}^-] \quad \rightarrow \quad [\text{Cl}^-] = 1{,}82{\cdot}10^{-8}\ \text{mol L}^{-1}$$

**3.2. El producto de solubilidad del cloruro de plomo(II) en agua pura a 25 °C es $1{,}7{\cdot}10^{-5}$. Calcule:**
**a) La solubilidad, en g $L^{-1}$, del cloruro de plomo(II) en agua pura a 25 °C.**
**b) Los gramos de cloruro de sodio que hay que añadir a 100 mL de disolución 0,010 M de acetato de plomo(II) para iniciar la precipitación de cloruro de plomo(II).**

***(Canarias 1996) (Canarias 2023)***

a) El equilibrio correspondiente a la disolución del $PbCl_2(s)$ es:

$$\text{PbCl}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2\ \text{Cl}^-(\text{aq})$$

La expresión de la constante producto de solubilidad es:

$$K_\text{s} = [\text{Pb}^{2+}]\ [\text{Cl}^-]^2$$

Llamando $s$ a la solubilidad molar del $PbCl_2$ y considerando que en el equilibrio:

$$[\text{Pb}^{2+}] = s \qquad [\text{Cl}^-] = 2s$$

La expresión de $K_s$ en función de la solubilidad molar es:

$$K_\text{s} = s \cdot (2s)^2 = 4s^3$$

El valor de la solubilidad molar es:

$$1{,}7{\cdot}10^{-5} = 4s^3 \quad \rightarrow \quad s = 1{,}6{\cdot}10^{-2}\ \text{mol L}^{-1}$$

Expresando la solubilidad en g $L^{-1}$:

$$\frac{1{,}6{\cdot}10^{-2}\ \text{mol PbCl}_2}{\text{L}} \cdot \frac{278{,}2\ \text{g PbCl}_2}{\text{mol PbCl}_2} = 4{,}5\ \text{g L}^{-1}$$

b) La ecuación química correspondiente a la reacción entre $Pb(CH_3COO)_2$ y NaCl es:

$$\text{Pb(CH}_3\text{COO)}_2(\text{aq}) + 2\ \text{NaCl(aq)} \rightarrow 2\ \text{NaCH}_3\text{COO(aq)} + \text{PbCl}_2(\text{s})$$

Para que se forme precipitado es preciso que se cumpla la siguiente condición:

$$[\text{Pb}^{2+}]\ [\text{Cl}^-]^2 > K_\text{s}$$

Considerando que la adición de NaCl a la disolución de $Pb(CH_3COO)_2$ no produce variación de volumen y como esta sal se disocia en agua completamente de acuerdo con la siguiente ecuación, el valor de $[Pb^{2+}]$ es el mismo que el de la disolución de $Pb(CH_3COO)_2$:

$$\text{Pb(CH}_3\text{COO)}_2(\text{aq}) \rightarrow \text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2\ \text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq})$$

0,010 M 0,010 M

Sustituyendo en la expresión de $K_s$ se obtiene que cuando $[Pb^{2+}] = 0{,}010$ M, el valor de $[Cl^-]$ que permanece en disolución es:

$$1{,}70\cdot10^{-10} = 0{,}010 \cdot [Cl^-]^2 \qquad \rightarrow \qquad [Cl^-] = 4{,}1\cdot10^{-2}\ \text{mol L}^{-1}$$

La masa de NaCl a añadir a la disolución conseguir esa concentración y que comience a precipitar $PbCl_2$ es:

$$100\ \text{mL disolución} \cdot \frac{1\ \text{L disolución}}{10^3\ \text{mL disolución}} \cdot \frac{4{,}1\cdot10^{-2}\ \text{mol NaCl}}{1\ \text{L disolución}} \cdot \frac{58{,}5\ \text{g NaCl}}{1\ \text{mol NaCl}} = 0{,}24\ \text{g NaCl}$$

(En el problema propuesto en 2023 se cambia el acetato de plomo(II) por nitrato de plomo(II)).

**3.3. El agua fluorada, utilizada para prevenir la caries dental, suele contener alrededor de 1,0 ppm de ion $F^-$, es decir, 1,0 g de $F^-$ por cada $10^6$ g de agua.**
**a) ¿Cuál será la concentración molar del ion fluoruro?**
**b) Si se tiene un agua dura en la que existe una concentración de iones $Ca^{2+}$ $1{,}0\cdot10^{-4}$ M, ¿se formará precipitado en el proceso de fluoración?**
**c) Si se añade una concentración $1{,}0\cdot10^{-2}$ M de ácido fluorhídrico, ¿qué ocurrirá? ¿Cuánto valdrá ahora la solubilidad?**
**(Datos. $K_s\ (CaF_2) = 4{,}0\cdot10^{-11}$; $K_a\ (HF) = 6{,}6\cdot10^{-4}$).**

***(Asturias 2004)***

a) Considerando que el agua tiene una densidad de $1{,}0\cdot10^3$ g $L^-$, el valor de $[F^-]$ en el agua es:

$$[F^-] = \frac{1{,}0\ \text{g F}^-}{10^6\ \text{g agua}} \cdot \frac{1\ \text{mol F}^-}{19{,}0\ \text{g F}^-} \cdot \frac{1{,}0\cdot10^3\ \text{g agua}}{1\ \text{L agua}} = 5{,}3\cdot10^{-5}\ \text{mol L}^{-1}$$

b) El equilibrio correspondiente a la disolución del $CaF_2(s)$ es:

$$CaF_2(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + 2\ F^-(aq)$$

La expresión de la constante producto de solubilidad es:

$$K_s = [Ca^{2+}]\ [F^-]^2$$

Para que se forme precipitado es preciso que se cumpla la siguiente condición:

$$[Ca^{2+}]\ [F^-]^2 > K_s$$

El valor del producto iónico es:

$$(1{,}0\cdot10^{-4}) \cdot (5{,}3\cdot10^{-5})^2 = 2{,}8\cdot10^{-13}$$

Como se observa, el producto iónico es menor que $K_s$, por lo que no se forma precipitado de $CaF_2$.

c) Si al agua dura y fluorada que tiene las siguientes concentraciones iónicas:

$$[Ca^{2+}] = 1{,}0\cdot10^{-2}\ \text{mol L}^{-1} \qquad [F^-] = 5{,}3\cdot10^{-5}\ \text{mol L}^{-1}$$

se le añade una disolución $1{,}0\cdot10^{-2}$ M de HF, se trata del caso de la solubilidad de una sustancia en una disolución que presenta un ion común.

Como el HF es un ácido débil es preciso calcular el valor de $[F^-]$ que aporta esta disolución al equilibrio:

$$HF(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons F^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

La tabla de concentraciones en el equilibrio es:

| | HF | $H_3O^+$ | $F^-$ |
|---|---|---|---|
| $c_{\text{inicial}}$ | $1{,}0\cdot10^{-2}$ | — | $5{,}3\cdot10^{-5}$ |
| $c_{\text{transformado}}$ | $x$ | — | — |
| $c_{\text{formado}}$ | — | $x$ | $x$ |
| $c_{\text{equilibrio}}$ | $1{,}0\cdot10^{-2} - x$ | $x$ | $5{,}3\cdot10^{-5} + x$ |

La expresión de la constante de acidez es:

$$K_a = \frac{[H_3O^+]\,[F^-]}{[HF]}$$

Sustituyendo en la expresión anterior se obtiene que el valor de $x$ es:

$$6{,}6{\cdot}10^{-4} = \frac{x \cdot (5{,}3{\cdot}10^{-5} + x)}{(1{,}0{\cdot}10^{-2} - x)} \quad \rightarrow \quad x = 2{,}2{\cdot}10^{-3}\ \text{mol L}^{-1}$$

El valor de $[F^-]$ en el equilibrio es:

$$[F^-] = (5{,}3{\cdot}10^{-5} + 2{,}2{\cdot}10^{-3}) = 2{,}3{\cdot}10^{-3}\ \text{mol L}^{-1}$$

El valor del producto iónico para el agua dura y fluorada es:

$$(1{,}0{\cdot}10^{-4}) \cdot (2{,}3{\cdot}10^{-3})^2 = 5{,}2{\cdot}10^{-10}$$

Como se observa, el producto iónico es mayor que $K_s$, por lo que sí que se forma precipitado de $CaF_2$.

El principio de Le Châtelier (1884) dice:

> "cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada".

Si la concentración de $F^-$ aumenta, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se consuman iones $F^-$ añadidos, en este caso, hacia la formación de sólido lo que determina que disminuya la solubilidad del $CaF_2$.

Sustituyendo en la expresión de $K_s$ se obtiene que cuando $[F^-] = 2{,}3{\cdot}10^{-3}$ mol $L^{-1}$, el valor de $s'$, la nueva solubilidad es:

$$4{,}0{\cdot}10^{-11} = s' \cdot (2{,}3{\cdot}10^{-3})^2 \quad \rightarrow \quad s' = 7{,}6{\cdot}10^{-6}\ \text{mol L}^{-1}$$

**3.4. a) Deduzca razonadamente si se forma un precipitado de sulfato de bario, $BaSO_4$, ($K_s = 1{,}1{\cdot}10^{-10}$) al mezclar 100 mL de sulfato de sodio, $Na_2SO_4$, $7{,}5{\cdot}10^{-4}$ M y 50 mL de cloruro de bario, $BaCl_2$, 0,015 M, considerando que estas dos sales se encuentran totalmente disociadas.**
**b) Indique cómo evolucionará el equilibrio anterior en cada uno de los tres supuestos siguientes:**
**b1) Se añade $Ba^{2+}$ en forma de $Ba(NO_3)_2$.**
**b2) Se añade $SO_4^{2-}$ en forma de $K_2SO_4$.**
**b3) Se aumenta el volumen añadiendo agua hasta 1 L.**

***(Canarias 2010)***

a) La ecuación química correspondiente a la reacción entre $Na_2SO_4$ y $BaCl_2$ es:

$$Na_2SO_4(aq) + BaCl_2(aq) \rightarrow BaSO_4(s) + 2\ NaCl(aq)$$

El equilibrio correspondiente a la disolución del $BaSO_4(s)$ es:

$$BaSO_4(s) \rightleftharpoons Ba^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq)$$

La expresión de la constante producto de solubilidad es:

$$K_s = [Ba^{2+}]\,[SO_4^{2-}]$$

Para que se forme precipitado es preciso que se cumpla la siguiente condición:

$$[Ba^{2+}]\,[SO_4^{2-}] > K_s$$

Como $Na_2SO_4$ y $BaCl_2$ se encuentran totalmente ionizados y considerando volúmenes aditivos, las concentraciones de $SO_4^{2-}$ y $Ba^{2+}$ una vez efectuada la mezcla son, respectivamente:

$$[SO_4^{2-}] = \frac{100\ \text{mL}\ Na_2SO_4\ 7{,}5{\cdot}10^{-4}\ \text{M} \cdot \frac{7{,}5{\cdot}10^{-4}\ \text{mmol}\ Na_2SO_4}{1\ \text{mL}\ Na_2SO_4\ 7{,}5{\cdot}10^{-4}\ \text{M}} \cdot \frac{1\ \text{mmol}\ SO_4^{2-}}{1\ \text{mmol}\ Na_2SO_4}}{(50+100)\ \text{mL disolución}} = 5{,}0{\cdot}10^{-4}\ \text{mol L}^{-1}$$

$$[Ba^{2+}] = \frac{50\ \text{mL}\ BaCl_2\ 0{,}015\ \text{M} \cdot \frac{0{,}015\ \text{mmol}\ BaCl_2}{1\ \text{mL}\ BaCl_2\ 0{,}015\ \text{M}} \cdot \frac{1\ \text{mmol}\ Ba^{2+}}{1\ \text{mmol}\ BaCl_2\ 0{,}015\ \text{M}}}{(50+100)\ \text{mL disolución}} = 5{,}0{\cdot}10^{-3}\ \text{mol L}^{-1}$$

El valor del producto iónico es:

$$(5{,}0{\cdot}10^{-3}) \cdot (5{,}0{\cdot}10^{-4}) = 2{,}5{\cdot}10^{-6}$$

Como se observa, el producto iónico es mayor que $K_s$, por tanto, sí que se forma precipitado de $BaSO_4$.

b1-b2) Tanto $Ba(NO_3)_2$ y $K_2SO_4$ se encuentran totalmente disociados en disolución acuosa de acuerdo con las siguientes ecuaciones:

$$Ba(NO_3)_2(aq) \rightarrow Ba^{2+}(aq) + 2\ NO_3^-(aq)$$

$$K_2SO_4(aq) \rightarrow 2\ K^+(aq) + SO_4^{2-}(aq)$$

El principio de Le Châtelier (1884) dice:

> "cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada".

La adición de estas sales, $Ba(NO_3)_2$ o $K_2SO_4$, sustancias que tienen algún ion común con los presentes en el equilibrio del apartado anterior, produce un aumento de las concentraciones iónicas. De acuerdo con el principio de Le Châtelier, el equilibrio se desplaza en el sentido en el que se consuman los iones $Ba^{2+}$ o $SO_4^{2-}$ añadidos, en este caso hacia la izquierda, lo que provoca que disminuya la solubilidad del $BaSO_4$.

b3) Si se aumenta el volumen de la disolución, las concentraciones iónicas se hacen menores. De acuerdo con el principio de Le Châtelier, para que se recupere el equilibrio es preciso que se disuelva más cantidad de precipitado y el equilibrio se desplaza hacia la derecha.

**3.5. El producto de solubilidad del yoduro de plomo(II) en agua pura a 25 °C es $1{,}01{\cdot}10^{-9}$. Calcule:**
**a) La solubilidad del mismo a esta temperatura.**
**b) La solubilidad del yoduro de plomo(II) en una disolución 0,10 M de yoduro de potasio.**
**c) Si a 25 °C se mezclan 50 mL de yoduro de sodio 0,10 M con 50 mL de nitrato de plomo(II) 0,010 M, ¿se producirá precipitado?**

***(Granada 2011) (Canarias 2020)***

a) El equilibrio correspondiente a la disolución del $PbI_2(s)$ es:

$$PbI_2(s) \rightleftharpoons Pb^{2+}(aq) + 2\ I^-(aq)$$

La expresión de la constante producto de solubilidad es:

$$K_s = [Pb^{2+}]\ [I^-]^2$$

Llamando $s$ a la solubilidad molar del $PbI_2$ y considerando que en el equilibrio:

$$[Pb^{2+}] = s \qquad [I^-] = 2s$$

La expresión de $K_s$ en función de la solubilidad molar es:

$$K_s = s \cdot (2s)^2 = 4s^3$$

El valor de la solubilidad molar en agua es:

$$1{,}01{\cdot}10^{-9} = 4s^3 \qquad \rightarrow \qquad s = 6{,}32{\cdot}10^{-4}\ \text{mol L}^{-1}$$

b) Se trata del caso de la solubilidad de una sustancia en una disolución que presenta un ion común. En este caso el valor de $[I^-]$ en el equilibrio es:

$$[I^-] = (2s + 0{,}10)\ \text{mol L}^{-1}$$

Como $2s << 0{,}10$ mol $L^{-1}$; se puede aproximar sin cometer gran error que:

$$[I^-] = (2s + 0{,}10) \approx 0{,}10\ \text{mol L}^{-1}$$

Sustituyendo en la expresión de $K_s$ se obtiene que cuando $[I^-] = 0{,}10$ M, el valor de $s'$, la nueva solubilidad es:

$$1{,}01\cdot10^{-9} = s' \cdot (0{,}010)^2 \quad \rightarrow \quad s' = 1{,}0\cdot10^{-7}\ \text{mol L}^{-1}$$

El principio de Le Châtelier (1884) dice:

> "cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada".

De acuerdo con el principio de Le Châtelier, al añadir un ion común el equilibrio se desplaza en el sentido en el que se consuma la sustancia añadida, en este caso hacia la formación del sólido, lo que provoca que la solubilidad disminuya.

c) La ecuación química correspondiente a la reacción entre $Pb(NO_3)_2$ y KI es:

$$Pb(NO_3)_2(aq) + 2\ KI(aq) \rightarrow PbI_2(s) + 2\ KNO_3(aq)$$

Para que se forme precipitado es preciso que se cumpla la siguiente condición:

$$[Pb^{2+}]\ [I^-]^2 > K_s$$

Como $Pb(NO_3)_2$ y KI se encuentran totalmente ionizados y considerando volúmenes aditivos, las concentraciones de $Pb^{2+}$ y $I^-$ una vez efectuada la mezcla son, respectivamente:

$$[Pb^{2+}] = \frac{50\ \text{mL}\ Pb(NO_3)_2\ 0{,}010\ \text{M} \cdot \dfrac{0{,}010\ \text{mmol}\ Pb(NO_3)_2}{1\ \text{mL}\ Pb(NO_3)_2\ 0{,}010\ \text{M}} \cdot \dfrac{1\ \text{mmol}\ Pb^{2+}}{1\ \text{mmol}\ Pb(NO_3)_2}}{(50 + 50)\ \text{mL disolución}} = 5{,}0\cdot10^{-3}\ \text{mol L}^{-1}$$

$$[I^-] = \frac{50\ \text{mL KI}\ 0{,}10\ \text{M} \cdot \dfrac{0{,}10\ \text{mmol KI}}{1\ \text{mL KI}\ 0{,}10\ \text{M}} \cdot \dfrac{1\ \text{mmol}\ I^-}{1\ \text{mmol KI}}}{(50 + 50)\ \text{mL disolución}} = 5{,}0\cdot10^{-2}\ \text{mol L}^{-1}$$

El valor del producto iónico es:

$$(5{,}0\cdot10^{-3}) \cdot (5{,}0\cdot10^{-2})^2 = 1{,}3\cdot10^{-5}$$

Como se observa, el producto iónico es mayor que $K_s$, por lo que sí que se forma precipitado de $PbI_2$.

**3.6. La solubilidad del $PbI_2$ en agua pura a 25 °C es 0,70 g $L^{-1}$. Determine:**
**a) El valor de la constante producto de solubilidad.**
**b) Si esta sal precipita cuando se añaden 2,0 g de yoduro de sodio a 100 mL de una disolución 0,012 M nitrato de plomo(II).**

***(Cantabria 2011)***

a) El equilibrio correspondiente a la disolución del $PbI_2(s)$ es:

$$PbI_2(s) \rightleftharpoons Pb^{2+}(aq) + 2\ I^-(aq)$$

La expresión de la constante producto de solubilidad es:

$$K_s = [Pb^{2+}]\ [I^-]^2$$

Llamando $s$ a la solubilidad molar del $PbI_2$ y considerando que en el equilibrio:

$$[Pb^{2+}] = s \qquad [I^-] = 2s$$

La expresión de $K_s$ en función de la solubilidad molar es:

$$K_s = s \cdot (2s)^2 = 4s^3$$

El valor de la solubilidad molar es:

$$s = \frac{0{,}70 \text{ g } PbI_2}{\text{L}} \cdot \frac{1 \text{ mol } PbI_2}{461{,}0 \text{ g } PbI_2} = 1{,}5 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

El valor del producto de solubilidad es:

$$K_s = 4 \cdot (1{,}5 \cdot 10^{-3})^3 = 1{,}4 \cdot 10^{-8}$$

b) La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción entre $Pb(NO_3)_2$ y NaI es:

$$Pb(NO_3)_2(aq) + 2\ NaI(aq) \rightarrow PbI_2(s) + 2\ NaNO_3(aq)$$

Para que se forme precipitado es preciso que se cumpla la siguiente condición:

$$[Pb^{2+}]\ [I^-]^2 > K_s$$

Como $Pb(NO_3)_2$ y NaI se encuentran totalmente ionizados y considerando despreciable la variación de volumen por la adición del NaI(s), las concentraciones de $Pb^{2+}$ y $I^-$ una vez efectuada la mezcla son, respectivamente:

$$[Pb^{2+}] = [Pb(NO_3)_2] = 0{,}012 \text{ mol L}^{-1}$$

$$[I^-] = \frac{2{,}0 \text{ g NaI} \cdot \frac{1 \text{ mol NaI}}{149{,}9 \text{ g NaI}} \cdot \frac{1 \text{ mmol } I^-}{1 \text{ mmol NaI}}}{100 \text{ mL disolución}} \cdot \frac{10^3 \text{ mL disolución}}{1 \text{ L disolución}} = 0{,}13 \text{ mol L}^{-1}$$

El valor del producto iónico es:

$$(0{,}012) \cdot (0{,}13)^2 = 2{,}0 \cdot 10^{-4}$$

Como se observa, el producto iónico es mayor que $K_s$, por lo que sí que se forma precipitado de $PbI_2$.

**3.7. Si el producto de solubilidad del yoduro de plomo(II) a 25 °C es $1{,}0 \cdot 10^{-9}$. Calcule:**
**a) Su solubilidad expresada en gramos por 100 mL.**
**b) Los gramos de iones $I^-$ y $Pb^{2+}$ en 500 mL de disolución saturada.**
**c) La concentración de iones yoduro y plomo(II) en el equilibrio así como los gramos de sal que precipitan cuando se mezclan 50 mL de una disolución $1{,}0 \cdot 10^{-4}$ M de yoduro de sodio con otros 50 mL de disolución $1{,}0 \cdot 10^{-3}$ M de nitrato de plomo(II).**
**d) La concentración de iones yoduro y plomo(II) y los gramos de sal que precipitan cuando a la disolución formada en el apartado anterior se le añaden 3,32 g de yoduro de potasio. (Se supone que no existe variación apreciable en el volumen).**

***(Granada 2014)***

a) La ecuación química correspondiente a la disolución del $PbI_2(s)$ es:

$$PbI_2(s) \rightleftharpoons Pb^{2+}(aq) + 2\ I^-(aq)$$

La expresión de la constante producto de solubilidad es:

$$K_s = [Pb^{2+}]\ [I^-]^2$$

Llamando $s$ a la solubilidad molar del $PbI_2$ y considerando que en el equilibrio:

$$[Pb^{2+}] = s \qquad [I^-] = 2s$$

La expresión de $K_s$ en función de la solubilidad molar es:

$$K_s = s \cdot (2s)^2 = 4s^3$$

El valor de la solubilidad molar es:

$$1{,}0 \cdot 10^{-9} = 4s^3 \qquad \rightarrow \qquad s = 6{,}3 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

Expresando la solubilidad en g por cada 100 mL:

$$100\ \text{mL disolución} \cdot \frac{1\ \text{L disolución}}{10^3\ \text{mL disolución}} \cdot \frac{6{,}3\cdot10^{-4}\ \text{mol PbI}_2}{1\ \text{L disolución}} \cdot \frac{461{,}0\ \text{g PbI}_2}{1\ \text{mol PbI}_2} = 0{,}029\ \text{g/100 mL}$$

b) Las masas de iones en 500 mL de disolución saturada son:

$$500\ \text{mL disolución} \cdot \frac{1\ \text{L disolución}}{10^3\ \text{mL disolución}} \cdot \frac{6{,}3\cdot10^{-4}\ \text{mol Pb}^{2+}}{1\ \text{L disolución}} \cdot \frac{207{,}2\ \text{g Pb}^{2+}}{1\ \text{mol Pb}^{2+}} = 0{,}065\ \text{g Pb}^{2+}$$

$$500\ \text{mL disolución} \cdot \frac{1\ \text{L disolución}}{10^3\ \text{mL disolución}} \cdot \frac{2\cdot(6{,}3\cdot10^{-4}\ \text{mol I}^-)}{1\ \text{L disolución}} \cdot \frac{126{,}9\ \text{g I}^-}{1\ \text{mol I}^-} = 0{,}080\ \text{g I}^-$$

c) Al mezclar disoluciones de $Pb(NO_3)_2$ y NaI se produce la reacción que muestra la siguiente ecuación química:

$$2\ \text{NaI(aq)} + \text{Pb(NO}_3\text{)}_2\text{(aq)} \rightarrow \text{PbI}_2\text{(aq)} + 2\ \text{NaNO}_3\text{(aq)}$$

Considerando volúmenes aditivos las concentraciones iónicas son:

$$[\text{I}^-] = \frac{50\ \text{mL NaI}\ 1{,}0\cdot10^{-4}\ \text{M} \cdot \dfrac{1{,}0\cdot10^{-4}\ \text{mmol NaI}}{1\ \text{mL NaI}\ 1{,}0\cdot10^{-4}\ \text{M}}}{(50+50)\ \text{mL disolución}} \cdot \frac{1\ \text{mmol I}^-}{1\ \text{mmol NaI}} = 5{,}0\cdot10^{-5}\ \text{mol L}^{-1}$$

$$[\text{Pb}^{2+}] = \frac{50\ \text{mL Pb(NO}_3\text{)}_2\ 1{,}0\cdot10^{-3}\ \text{M} \cdot \dfrac{1{,}0\cdot10^{-3}\ \text{mmol Pb(NO}_3\text{)}_2}{1\ \text{mL Pb(NO}_3\text{)}_2\ 1{,}0\cdot10^{-3}\ \text{M}}}{(50+50)\ \text{mL disolución}} \frac{1\ \text{mmol Pb}^{2+}}{1\ \text{mmol Pb(NO}_3\text{)}_2} = 5{,}0\cdot10^{-4}\ \text{M}$$

Para que se forme un precipitado es preciso que se cumpla que el producto iónico sea mayor que $K_s$:

$$[\text{Pb}^{2+}]\,[\text{I}^-]^2 > K_s$$

$$(5{,}0\cdot10^{-4}) \cdot (5{,}0\cdot10^{-5})^2 = 1{,}3\cdot10^{-10}$$

Como se observa, el producto iónico es menor que $K_s$, por tanto, no se forma precipitado.

d) Al añadir KI, aumenta la concentración de iones $I^-$, mientras que permanece igual la concentración de iones $Pb^{2+}$. La nueva concentración de $I^-$ es:

$$[\text{I}^-] = \frac{5{,}0\cdot10^{-5}\ \text{mol I}^-}{\text{L disolución}} + \frac{3{,}22\ \text{g KI} \cdot \dfrac{1\ \text{mol KI}}{166{,}0\ \text{g KI}}}{100\ \text{mL disolución}} \cdot \frac{1\ \text{mol I}^-}{1\ \text{mol KI}} \cdot \frac{10^3\ \text{mL disolución}}{1\ \text{L disolución}} = 0{,}20\ \text{mol L}^{-1}$$

El valor del producto iónico es:

$$(5{,}0\cdot10^{-4}) \cdot (0{,}20)^2 = 2{,}0\cdot10^{-5}$$

Como se observa, el producto iónico es mayor que $K_s$, por tanto, sí se forma precipitado.

Llamando $x$ a la concentración de sustancia, en mol $L^{-1}$, que precipita y sustituyendo en la expresión de $K_s$ se obtiene:

$$1{,}0\cdot10^{-9} = (5{,}0\cdot10^{-4} - x) \cdot (0{,}2{,}0 - x)^2 \qquad \rightarrow \qquad x = 5{,}0\cdot10^{-4}\ \text{mol L}^{-1}$$

Las concentraciones iónicas en el equilibrio son:

$$[\text{I}^-] = (0{,}20 - 5{,}0\cdot10^{-4}) \approx 0{,}20\ \text{mol L}^{-1}$$

$$[\text{Pb}^{2+}] = \frac{1{,}0\cdot10^{-9}}{0{,}20^2} = 2{,}5\cdot10^{-8}\ \text{mol L}^{-1}$$

La masa de precipitado formado es:

$$(50+50)\ \text{mL disolución} \cdot \frac{1\ \text{L disolución}}{10^3\ \text{mL disolución}} \cdot \frac{5{,}0\cdot10^{-4}\ \text{mol PbI}_2}{\text{L disolución}} \cdot \frac{461{,}0\ \text{g PbI}_2}{1\ \text{mol PbI}_2} = 0{,}023\ \text{g PbI}_2$$

(Este problema ha sido propuesto en la O.N.Q. Navacerrada 1996).

**3.8. El agua mineral natural puede constituir una importante fuente de minerales ya que contiene elementos esenciales, como el calcio y el magnesio, que son fácilmente absorbidos en el tracto gastrointestinal en su forma iónica. Hay una gran variabilidad en las concentraciones de minerales de las diferentes aguas envasadas. Así, en las aguas envasadas comercializadas en nuestro país, la concentración de $Ca^{2+}$ oscila entre 0,5 y 672 mg $L^{-1}$.**
**Si se mezclan 100 mL de agua mineral, cuya etiqueta se adjunta, con 10,0 mL de disolución 0,100 M de $Na_2C_2O_4$.**
**a) ¿Se producirá precipitado de $CaC_2O_4$ ($K_s = 1{,}30\cdot10^{-9}$)?**
**b) En caso afirmativo, calcule la masa de esta sal que ha precipitado y las concentraciones finales de $Ca^{2+}$, $Na^+$ y $C_2O_4^{2-}$ presentes en la disolución.**

El agua mineral Sierra Cazorla atendiendo a su residuo seco, esta clasificada como agua de mineralización débil.

| | |
|---|---|
| - Residuo seco: | 430,7 mg/L |
| - Bicarbonatos: | 408,7 mg/L |
| - Calcio: | 78,6 mg/L |
| - Magnesio: | 48,5 mg/L |
| - Sodio: | 1,26 mg/L |
| - Potasio: | 0,46 mg/L |
| - Sílice: | 5 mg/L |
| - pH: | 7,2 |

LVM Cavendish (Granada 2007)

*(Jaén 2017)*

a) La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción entre $Ca^{2+}$ y $Na_2C_2O_4$ es:

$$Ca^{2+}(aq) + Na_2C_2O_4(s) \rightarrow 2\ Na^+(aq) + CaC_2O_4(s)$$

Para que se forme precipitado es preciso que el producto iónico sea mayor que $K_s$.

El equilibrio correspondiente a la disolución del $CaC_2O_4(s)$ es:

$$CaC_2O_4(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + C_2O_4^{2-}(aq)$$

La expresión de su constante producto de solubilidad, $K_s$, es:

$$K_s = [Ca^{2+}]\,[C_2O_4^{2-}] = 1{,}3\cdot10^{-9}$$

La concentración molar de $Ca^{2+}$ en el agua es:

$$[Ca^{2+}] = \frac{78{,}6\ \text{mg}\ Ca^{2+}\cdot\dfrac{1\ \text{g}\ Ca^{2+}}{10^3\ \text{mg}\ Ca^{2+}}\cdot\dfrac{1\ \text{mol}\ Ca^{2+}}{40{,}1\ \text{g}\ Ca^{2+}}}{1\ \text{L agua}} = 1{,}96\cdot10^{-3}\ \text{mol}\ L^{-1}$$

Considerando volúmenes aditivos, las concentraciones de los iones una vez efectuada la mezcla son:

$$[Ca^{2+}] = \frac{100\ \text{mL}\ Ca^{2+}\ 1{,}96\cdot10^{-3}\ \text{M}\cdot\dfrac{1{,}96\cdot10^{-3}\ \text{mmol}\ Ca^{2+}}{1\ \text{mL}\ Ca^{2+}\ 1{,}96\cdot10^{-3}\ \text{M}}}{(10{,}0+100)\ \text{mL disolución}} = 1{,}79\cdot10^{-3}\ \text{mol}\ L^{-1}$$

$$[C_2O_4^{2-}] = \frac{10{,}0\ \text{mL}\ C_2O_4^{2-}\ 0{,}100\ \text{M}\cdot\dfrac{0{,}100\ \text{mmol}\ C_2O_4^{2-}}{1\ \text{mL}\ C_2O_4^{2-}\ 0{,}100\ \text{M}}}{(10{,}0+100)\ \text{mL disolución}} = 9{,}09\cdot10^{-3}\ \text{mol}\ L^{-1}$$

El valor del producto iónico es:

$$(1{,}79\cdot10^{-3})\cdot(9{,}09\cdot10^{-3}) = 1{,}62\cdot10^{-5}$$

Como se observa, el producto iónico es mayor $K_s$, por lo que sí se forma precipitado de $CaC_2O_4$.

Llamando $x$ a la concentración, en mol $L^{-1}$, de $CaC_2O_4$ que precipita y sustituyendo en la expresión del producto de solubilidad:

$$(1{,}79\cdot10^{-3} - x)\cdot(9{,}09\cdot10^{-3} - x) = 1{,}30\cdot10^{-9} \quad \rightarrow \quad x = 1{,}78\cdot10^{-3}\ \text{mol}\ L^{-1}$$

La masa de $CaC_2O_4$ que precipita es:

$$110\ \text{mL}\ CaC_2O_4\ 1{,}78\cdot10^{-3}\ \text{M}\cdot\frac{1{,}78\cdot10^{-3}\ \text{mmol}\ CaC_2O_4}{1\ \text{mL}\ CaC_2O_4\ 1{,}78\cdot10^{-3}}\cdot\frac{128{,}1\ \text{mg}\ CaC_2O_4}{1\ \text{mmol}\ CaC_2O_4} = 25{,}1\ \text{mg}\ CaC_2O_4$$

Las concentraciones de los iones que permanecen en la disolución son:

$$[C_2O_4^{2-}] = (9{,}09\cdot10^{-3} - 1{,}78\cdot10^{-3}) = 7{,}31\cdot10^{-3}\ \text{mol}\ L^{-1}$$

$$[Ca^{2+}] = \frac{K_s}{[C_2O_4^{2-}]} = \frac{1{,}30\cdot10^{-9}}{(9{,}09\cdot10^{-3} - 1{,}78\cdot10^{-3})} = 1{,}78\cdot10^{-7}\ \text{mol L}^{-1}$$

$$[Na^+] = \frac{9{,}09\cdot10^{-3}\ \text{mmol } C_2O_4^{2-}}{1\ \text{mL disolución}} \cdot \frac{2\ \text{mmol } Na^+}{1\ \text{mmol } C_2O_4^{2-}} = 0{,}0182\ \text{mol L}^{-1}$$

En el caso del $Na^+$, se considera solo el que aporta el $Na_2C_2O_4$, ya que la cantidad de $Na^+$ que aporta el agua mineral es despreciable.

(Los apartados de este problema forman parte del problema propuesto en O.Q.N. Alicante 2013).

**3.9. Si se mezclan 40,0 mL de $NH_3$ 1,50 M con 10,0 mL de $CaCl_2$ 0,100 M a 25 °C, ¿precipitará $Ca(OH)_2$? (Datos. $K_b$ ($NH_3$) = $1{,}81\cdot10^{-5}$; $K_s$ ($Ca(OH)_2$) = $2{,}75\cdot10^{-5}$).**

*(Cádiz 2017)*

El equilibrio correspondiente a la disolución del $Ca(OH)_2(s)$ es:

$$Ca(OH)_2(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + 2\ OH^-(aq)$$

La expresión de la constante producto de solubilidad, $K_s$, es:

$$K_s = [Ca^{2+}]\,[OH^-]^2$$

Para que se forme precipitado es preciso que se cumpla la siguiente condición:

$$[Ca^{2+}]\,[OH^-]^2 > K_s$$

▪ Se debe obtener el valor de $[OH^-]$ suministrado por el $NH_3$, una base débil parcialmente ionizada en disolución acuosa de acuerdo con la siguiente ecuación química:

$$NH_3(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_4^+(aq) + OH^-(aq)$$

La expresión de la constante de basicidad es:

$$K_b = \frac{[NH_4^+]\,[OH^-]}{[NH_3]}$$

Aplicando los correspondientes balances y aproximaciones se puede escribir:

$$[NH_4^+] = [OH^-] \qquad \text{y} \qquad [NH_3] = c - [OH^-]$$

siendo $c$ la concentración inicial de $NH_3$ después de la mezcla. Considerando volúmenes aditivos:

$$c = \frac{40{,}0\ \text{mL } NH_3\ 1{,}50\ \text{M} \cdot \dfrac{1{,}50\ \text{mmol } NH_3}{1\ \text{mL } NH_3\ 1{,}50\ \text{M}}}{(10{,}0 + 40{,}0)\ \text{mL disolución}} = 1{,}20\ \text{mol L}^{-1}$$

La expresión de la constante queda como:

$$K_b = \frac{[OH^-]^2}{c - [OH^-]}$$

Como se cumple que:

$$\frac{c}{K_b} > 100 \qquad \text{se puede realizar la aproximación} \qquad c - [OH^-] \approx c$$

la ecuación anterior se reduce a:

$$K_b = \frac{[OH^-]^2}{c} \qquad \rightarrow \qquad [OH^-] = \sqrt{K_b \cdot c}$$

El valor de $[OH^-]$ es:

$$[OH^-] = [NH_4^+] = \sqrt{(1{,}81\cdot10^{-5}) \cdot 1{,}20} = 4{,}66\cdot10^{-3}\ \text{mol L}^{-1}$$

▪ Para obtener el valor de $[Ca^{2+}]$ suministrado por el $CaCl_2$, una sal totalmente ionizada en disolución acuosa de acuerdo con la siguiente ecuación química:

$$CaCl_2(aq) \rightarrow Ca^{2+}(aq) + 2\ Cl^-(aq)$$

Considerando volúmenes aditivos, la concentración de $[Ca^{2+}]$ una vez efectuada la mezcla es:

$$[Ca^{2+}] = \frac{10{,}0\ \text{mL}\ Ca^{2+}\ 0{,}100\ \text{M} \cdot \dfrac{0{,}100\ \text{mmol}\ Ca^{2+}}{1\ \text{mL}\ Ca^{2+}\ 0{,}100\ \text{M}}}{(10{,}0 + 40{,}0)\ \text{mL disolución}} = 0{,}0200\ \text{mol L}^{-1}$$

El valor del producto iónico es:

$$(0{,}0200) \cdot (4{,}66 \cdot 10^{-3})^2 = 4{,}34 \cdot 10^{-7}$$

Como se observa, el producto iónico es menor que $K_s$, por lo que no se forma precipitado de $Ca(OH)_2$.

(Este problema forma parte del propuesto en la O.N.Q. de Valencia 2011).

**3.10. El arsénico se usa para captar señales electromagnéticas, por otro lado, es un veneno muy letal. Calcule si se formará precipitado al mezclar 5,0 mL de nitrato de plata 0,0010 M con 25,0 mL de arseniato de sodio 0,0030 M y 470,0 mL de agua destilada.**
**(Dato. $K_s$ ($Ag_3AsO_4$) = $1{,}03 \cdot 10^{-22}$).**

***(Galicia 2019)***

La ecuación química correspondiente a la reacción entre $AgNO_3$ y $Na_3AsO_4$ es:

$$3\ AgNO_3(aq) + Na_3AsO_4(aq) \rightarrow Ag_3AsO_4(s) + 3\ NaNO_3(aq)$$

El equilibrio correspondiente a la disolución del $Ag_3AsO_4(s)$ es:

$$Ag_3AsO_4(s) \rightleftharpoons 3\ Ag^+(aq) + AsO_4^{3-}(aq)$$

La expresión de la constante producto de solubilidad es:

$$K_s = [Ag^+]^3\ [AsO_4^{3-}]$$

Para que se forme precipitado es preciso que se cumpla la siguiente condición:

$$[Ag^+]^3\ [AsO_4^{3-}] > K_s$$

Considerando volúmenes aditivos, las concentraciones $[Ag^+]$ y $[AsO_4^{3-}]$ una vez efectuada la mezcla son:

$$[Ag^+] = \frac{5{,}0\ \text{mL}\ AgNO_3\ 0{,}0010\ \text{M} \cdot \dfrac{0{,}0010\ \text{mmol}\ AgNO_3}{1\ \text{mL}\ AgNO_3\ 0{,}0010\ \text{M}} \cdot \dfrac{1\ \text{mmol}\ Ag^+}{1\ \text{mmol}\ AgNO_3}}{(5{,}0 + 25{,}0 + 470{,}0)\ \text{mL disolución}} = 1{,}0 \cdot 10^{-5}\ \text{mol L}^{-1}$$

$$[AsO_4^{3-}] = \frac{25{,}0\ \text{mL}\ Na_3AsO_4\ 0{,}0030\ \text{M} \cdot \dfrac{0{,}0030\ \text{mmol}\ Na_3AsO_4}{1\ \text{mL}\ Na_3AsO_4\ 0{,}0030\ \text{M}} \cdot \dfrac{1\ \text{mmol}\ AsO_4^{3-}}{1\ \text{mmol}\ Na_3AsO_4}}{(5{,}0 + 25{,}0 + 470{,}0)\ \text{mL disolución}} = 1{,}5 \cdot 10^{-4}\ \text{mol L}^{-1}$$

El valor del producto iónico es:

$$(1{,}0 \cdot 10^{-5})^3 \cdot (1{,}5 \cdot 10^{-4}) = 1{,}5 \cdot 10^{-19}$$

Como se observa, el producto iónico es mayor que $K_s$, por lo que sí que se forma precipitado de $Ag_3AsO_4$.

## 4. PRECIPITACIÓN FRACCIONADA

**4.1. Se hace pasar una corriente de sulfuro de hidrógeno, $H_2S$, sobre una disolución que es 0,10 M en iones $Zn^{2+}$ y $Mn^{2+}$.**
**a) Calcule la concentración de iones $S^{2-}$ para que precipite el sulfuro correspondiente.**
**b) ¿Cuál será la concentración de iones $S^{2-}$ para que precipite el segundo ion metálico?**
**c) ¿Cuál será la concentración del primer catión cuando empieza a precipitar el segundo?**
**(Datos. $K_s$ (ZnS) = $2{,}0\cdot10^{-25}$; $K_s$ (MnS) = $3{,}0\cdot10^{-14}$).**

*(Granada 2012)*

a-b) Para que precipite una sustancia es preciso que se alcance su producto de solubilidad.

▪ El equilibrio correspondiente a la disolución del ZnS(s) es:

$$ZnS(s) \rightleftharpoons Zn^{2+}(aq) + S^{2-}(aq)$$

La expresión de la constante producto de solubilidad es:

$$K_s = [Zn^{2+}]\,[S^{2-}] = 2{,}0 \cdot 10^{-25}$$

El valor de $[S^{2-}]$ para que comience a precipitar el ZnS es:

$$[S^{2-}] = \frac{K_s}{[Zn^{2+}]} = \frac{2{,}0\cdot10^{-25}}{0{,}10} = 2{,}0\cdot10^{-24}\ \text{mol L}^{-1}$$

▪ El equilibrio correspondiente a la disolución del MnS es:

$$MnS(s) \rightleftharpoons Mn^{2+}(aq) + S^{2-}(aq)$$

El producto de solubilidad correspondiente es:

$$K_s = [Mn^{2+}]\,[S^{2-}] = 3{,}0\cdot10^{-14}$$

El valor de $[S^{2-}]$ para que comience a precipitar el MnS es:

$$[S^{2-}] = \frac{K_s}{[Mn^{2+}]} = \frac{3{,}0\cdot10^{-14}}{0{,}10} = 3{,}0\cdot10^{-13}\ \text{mol L}^{-1}$$

Precipita en primer lugar el ZnS ya que requiere un menor valor de $[S^{2-}]$ para que se alcance su $K_s$.

c) Cuando comienza a precipitar el $Mn^{2+}$ el valor de $[S^{2-}] = 3{,}0\cdot10^{-13}$ mol $L^{-1}$, así que sustituyendo en la expresión de $K_s$ del ZnS se obtiene que $[Zn^{2+}]$ en ese instante es:

$$2{,}0\cdot10^{-25} = [Zn^{2+}] \cdot (3{,}0\cdot10^{-13}) \quad \rightarrow \quad [Zn^{2+}] = 6{,}7\cdot10^{-13}\ \text{mol L}^{-1}$$

**4.2. Teniendo en cuenta que la constante producto de solubilidad del carbonato de bario, $BaCO_3$, es $5{,}0\cdot10^{-9}$ y la solubilidad del sulfato de bario, $BaSO_4$, es de $2{,}45\cdot10^{-3}$ g $L^{-1}$, conteste a las siguientes cuestiones:**
**a) ¿Cuál de los dos compuestos tiene menor solubilidad en agua?**
**b) ¿Cuál es la solubilidad, expresada en g $L^{-1}$, de cada uno de estos compuestos en una disolución de nitrato de bario de concentración $2{,}0\cdot10^{-3}$ M.**
**c) ¿Qué cantidad de cloruro de bario hay que añadir a 0,500 L de una disolución que contiene los aniones $CO_3^{2-}$ y $SO_4^{2-}$ en concentración $1{,}0\cdot10^{-4}$ M para que empiece a precipitar el sulfato de bario?**
**d) Si en la disolución del apartado anterior se continúa añadiendo cloruro de bario hasta que empiece a precipitar el carbonato de bario, ¿cuál es la concentración de sulfato que permanece en disolución en ese momento?**
**e) ¿Qué masa de sulfato de bario se habrá formado hasta ese momento?**

***(Castilla y León 2014)***

a) El equilibrio correspondiente a la disolución del $BaCO_3(s)$ es:

$$BaCO_3(s) \rightleftharpoons Ba^{2+}(aq) + CO_3^{2-}(aq)$$

La expresión de la constante producto de solubilidad es:

$$K_s = [Ba^{2+}]\,[CO_3^{2-}]$$

Llamando $s$ a la solubilidad molar del $BaCO_3$ y considerando que en el equilibrio:

$$[Ba^{2+}] = [CO_3^{2-}] = s$$

La expresión de $K_s$ en función de la solubilidad molar es:

$$K_s = s \cdot s = s^2$$

El valor de la solubilidad molar en agua es:

$$5{,}0\cdot10^{-9} = s^2 \quad \rightarrow \quad s = 7{,}1\cdot10^{-5}\ \text{mol L}^{-1}$$

Cambiando las unidades de la solubilidad:

$$\frac{7{,}1\cdot10^{-5}\ \text{mol BaCO}_3}{1\ \text{L disolución}} \cdot \frac{197{,}3\ \text{g BaCO}_3}{1\ \text{mol BaCO}_3} = 1{,}4\cdot10^{-2}\ \text{g L}^{-1}$$

Como se observa, la solubilidad del $BaSO_4$ ($2{,}45\cdot10^{-3}$ g $L^{-1}$) es menor que la solubilidad del $BaCO_3$ ($1{,}4\cdot10^{-2}$ g $L^{-1}$).

b) Se trata del caso de la solubilidad de sustancias $BaCO_3$ y $BaSO_4$ en una disolución de otra sustancia, $Ba(NO_3)_2$, con la que presentan un ion común.

Considerando que el $Ba(NO_3)_2$ es una sustancia que en disolución acuosa se encuentra completamente ionizada, el valor de $[Ba^{2+}]$ en el equilibrio es:

$$[Ba^{2+}] = (s + 2{,}0\cdot10^{-3})\ \text{mol L}^{-1}$$

Como $s << 2{,}0\cdot10^{-3}$ mol $L^{-1}$; se puede aproximar sin mucho error que:

$$[Ba^{2+}] = (s + 2{,}0\cdot10^{-3}) \approx 2{,}0\cdot10^{-3}\ \text{mol L}^{-1}$$

▪ Solubilidad del $BaCO_3$

La expresión de la constante producto de solubilidad, $K_s$, queda como:

$$5{,}0\cdot10^{-9} = s \cdot (2{,}0\cdot10^{-3})$$

El valor de la solubilidad molar del $BaCO_3$ en esta disolución es:

$$s = \frac{5{,}0\cdot10^{-9}}{2{,}0\cdot10^{-3}} = 2{,}5\cdot10^{-6}\ \text{mol L}^{-1}$$

Cambiando las unidades de la solubilidad:

$$\frac{2{,}5\cdot10^{-6}\ \text{mol BaCO}_3}{1\ \text{L disolución}}\cdot\frac{197{,}3\ \text{g BaCO}_3}{1\ \text{mol BaCO}_3}=4{,}9\cdot10^{-4}\ \text{g L}^{-1}$$

▪ Solubilidad del $BaSO_4$

En primer lugar, es preciso calcular la constante producto de solubilidad de esta sustancia. El equilibrio correspondiente a la disolución del $BaSO_4(s)$ es:

$$BaSO_4(s) \rightleftharpoons Ba^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq)$$

La expresión de la constante producto de solubilidad es:

$$K_s = [Ba^{2+}]\,[SO_4^{2-}]$$

Llamando $s$ a la solubilidad molar del $BaSO_4$ y considerando que en el equilibrio:

$$[Ba^{2+}] = [SO_4^{2-}] = s$$

La expresión de $K_s$ en función de la solubilidad molar es:

$$K_s = s\cdot s = s^2$$

La solubilidad molar del $BaSO_4$ es:

$$s=\frac{2{,}45\cdot10^{-3}\ \text{g BaSO}_4}{1\ \text{L disolución}}\cdot\frac{1\ \text{mol BaSO}_4}{233{,}3\ \text{g BaSO}_4}=1{,}05\cdot10^{-5}\ \text{mol L}^{-1}$$

El valor del producto de solubilidad es:

$$K_s = (1{,}05\cdot10^{-5})^2 = 1{,}10\cdot10^{-10}$$

De la misma forma que con la sustancia anterior, el valor de $[Ba^{2+}]$ en el equilibrio en la nueva disolución es, $[Ba^{2+}] \approx 2{,}0\cdot10^{-3}$ mol $L^{-1}$.

La expresión de la constante producto de solubilidad queda como:

$$1{,}1\cdot10^{-10} = s'\cdot(2{,}0\cdot10^{-3})$$

El valor de la solubilidad molar del $BaSO_4$ en esta disolución es:

$$s'=\frac{1{,}10\cdot10^{-10}}{2{,}0\cdot10^{-3}}=5{,}5\cdot10^{-8}\ \text{mol L}^{-1}$$

Cambiando las unidades de la solubilidad:

$$\frac{5{,}5\cdot10^{-8}\ \text{mol BaSO}_4}{1\ \text{L disolución}}\cdot\frac{233{,}3\ \text{g BaSO}_4}{1\ \text{mol BaSO}_4}=1{,}3\cdot10^{-5}\ \text{g L}^{-1}$$

Como se observa, al añadir un ion común el equilibrio se desplaza hacia la formación del sólido, lo que provoca que ambas solubilidades disminuyan**.**

c) El $BaCl_2$ es una sustancia que en disolución acuosa se encuentra completamente ionizada según:

$$BaCl_2(aq) \rightarrow Ba^{2+}(aq) + 2\ Cl^-(aq)$$

Sustituyendo en la expresión de $K_s$ se obtiene que cuando la disolución tiene $[SO_4^{2-}] = 1{,}0\cdot10^{-4}$ mol $L^{-1}$, el valor de $[Ba^{2+}]$ para que comience a precipitar $BaSO_4$ es:

$$[Ba^{2+}]=\frac{1{,}1\cdot10^{-10}}{1{,}0\cdot10^{-4}}=1{,}1\cdot10^{-6}\ \text{mol L}^{-1}$$

La masa de $BaCl_2$ a añadir a 0,500 L de disolución para conseguir ese valor de $[Ba^{2+}]$ es:

$$0{,}500\ \text{L disolución}\cdot\frac{1{,}1\cdot10^{-6}\ \text{mol Ba}^{2+}}{1\ \text{L disolución}}\cdot\frac{1\ \text{mol BaCl}_2}{1\ \text{mol Ba}^{2+}}\cdot\frac{208{,}3\ \text{g BaCl}_2}{1\ \text{mol BaCl}_2}=1{,}2\cdot10^{-4}\ \text{g BaCl}_2$$

d) Sustituyendo en la expresión de $K_s$ se obtiene que cuando la disolución tiene $[CO_3^{2-}] = 1{,}0\cdot10^{-4}$ mol $L^{-1}$, el valor de $[Ba^{2+}]$ para que comience a precipitar $BaCO_3$ es :

$$[Ba^{2+}]=\frac{5{,}0\cdot10^{-9}}{1{,}0\cdot10^{-4}}=5{,}0\cdot10^{-5}\ \text{mol L}^{-1}$$

El valor de $[SO_4^{2-}]$ en la disolución cuando $[Ba^{2+}] = 5{,}0\cdot10^{-5}$ mol $L^{-1}$, es:

$$[SO_4^{2-}] = \frac{1{,}1\cdot10^{-10}}{5{,}0\cdot10^{-5}} = 2{,}2\cdot10^{-6}\ \text{mol L}^{-1}$$

e) La concentración de ion sulfato que corresponde a la cantidad de $BaSO_4$ que precipita para el valor de $[SO_4^{2-}]$ obtenido en el apartado anterior es:

$$1{,}0\cdot10^{-4}\ \text{mol L}^{-1}\ \text{(inicial)} - 2{,}2\cdot10^{-6}\ \text{mol L}^{-1}\ \text{(disolución)} = 9{,}8\cdot10^{-5}\ \text{mol L}^{-1}\ \text{(precipitado)}$$

La masa de $BaSO_4$ precipitado en 0,500 L de disolución:

$$0{,}500\ \text{L disolución} \cdot \frac{9{,}8\cdot10^{-5}\ \text{mol } SO_4^{2-}}{1\ \text{L disolución}} \cdot \frac{1\ \text{mol } BaSO_4}{1\ \text{mol } SO_4^{2-}} \cdot \frac{233{,}3\ \text{g } BaSO_4}{1\ \text{mol } BaSO_4} = 0{,}011\ \text{g } BaSO_4$$

**4.3. A una disolución que contiene los cationes $Ag^+$, $Pb^{2+}$ y $Hg_2^{2+}$ en concentración $1{,}00\cdot10^{-2}$ M, se le va añadiendo lentamente una disolución de NaCl.**
**a) ¿Cuál será el orden de precipitación de los iones en forma de cloruro de metal?**
**b) Considerando que la separación será completa cuando en disolución queda menos del 0,1 % de la concentración inicial, ¿se podrá separar cuantitativamente por precipitación alguno de dichos iones metálicos de la disolución?**
**(Datos. $K_s$ (AgCl) = $1{,}99\cdot10^{-10}$; $K_s$ ($PbCl_2$) = $1{,}58\cdot10^{-5}$; $K_s$ ($Hg_2Cl_2$) = $1{,}25\cdot10^{-18}$).**
***(Castilla y León 2015)***

a) Para que precipite una sustancia es preciso que se alcance su producto de solubilidad.

▪ El equilibrio correspondiente a la disolución del AgCl(s) es:

$$AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + Cl^-(aq)$$

La expresión de la constante producto de solubilidad es:

$$K_s = [Ag^+]\,[Cl^-] = 1{,}99\cdot10^{-10}$$

Sustituyendo en la expresión de $K_s$ se obtiene que cuando la disolución tiene $[Ag^+] = 1{,}00\cdot10^{-2}$ mol $L^{-1}$, el valor de $[Cl^-]$ para que comience a precipitar AgCl es:

$$[Cl^-] = \frac{1{,}99\cdot10^{-10}}{1{,}00\cdot10^{-2}} = 1{,}99\cdot10^{-8}\ \text{mol L}^{-1}$$

▪ El equilibrio correspondiente a la disolución del $PbCl_2(s)$ es:

$$PbCl_2(s) \rightleftharpoons Pb^{2+}(aq) + 2\ Cl^-(aq)$$

La expresión de la constante producto de solubilidad es:

$$K_s = [Pb^{2+}]\,[Cl^-]^2 = 1{,}58\cdot10^{-5}$$

Sustituyendo en la expresión de $K_s$ se obtiene que cuando la disolución tiene $[Pb^{2+}] = 1{,}00\cdot10^{-2}$ mol $L^{-1}$, el valor de $[Cl^-]$ para que comience a precipitar $PbCl_2$ es:

$$[Cl^-] = \sqrt{\frac{K_s}{[Pb^{2+}]}} = \sqrt{\frac{1{,}58\cdot10^{-5}}{1{,}00\cdot10^{-2}}} = 3{,}97\cdot10^{-2}\ \text{mol L}^{-1}$$

▪ El equilibrio correspondiente a la disolución del $Hg_2Cl_2(s)$ es:

$$Hg_2Cl_2(s) \rightleftharpoons Pb^{2+}(aq) + 2\ Cl^-(aq)$$

La expresión de la constante producto de solubilidad es:

$$K_s = [Hg_2^{2+}]\,[Cl^-]^2 = 1{,}25\cdot10^{-18}$$

Sustituyendo en la expresión de $K_s$ se obtiene que cuando la disolución tiene $[Hg_2^{2+}] = 1{,}00\cdot10^{-2}$ mol $L^{-1}$, el valor de $[Cl^-]$ para que comience a precipitar $Hg_2Cl_2$ es:

$$[Cl^-] = \sqrt{\frac{K_s}{[Hg_2^{2+}]}} = \sqrt{\frac{1{,}25\cdot10^{-18}}{1{,}00\cdot10^{-2}}} = 1{,}12\cdot10^{-8}\ \text{mol L}^{-1}$$

▪ Precipita en primer lugar $Hg_2Cl_2$ ya que requiere un menor valor de $[Cl^-]$ para que se alcance su $K_s$.

▪ A continuación, precipita AgCl, ya que el valor de $[Cl^-]$ que se necesita para alcanzar su $K_s$ es mayor que el anterior.

▪ Finalmente, precipita $PbCl_2$ ya que es el requiere mayor valor de todos los de $[Cl^-]$ obtenidos.

b) Considerando que la separación será completa cuando quede menos del 0,1 % de la concentración inicial:

$$10^{-2}\ \text{mol L}^{-1}\ \text{(inicial)} \cdot \frac{0{,}01\ \text{mol L}^{-1}\ \text{(final)}}{100\ \text{mol L}^{-1}\ \text{(inicial)}} = 10^{-5}\ \text{mol L}^{-1}\ \text{(final)}$$

▪ Separación de $Ag^+$ y $Hg_2^{2+}$

Según se ha visto, para que comience a precipitar AgCl en una disolución en la que $[Ag^+] = 1{,}00\cdot10^{-2}$ mol $L^{-1}$ es preciso que $[Cl^-] = 1{,}99\cdot10^{-8}$ mol $L^{-1}$, y el valor de $[Hg_2^{2+}]$ en ese instante es:

$$[Hg_2^{2+}] = \frac{1{,}25\cdot10^{-18}}{(1{,}99\cdot10^{-8})^2} = 3{,}15\cdot10^{-3}\ \text{mol L}^{-1}$$

Como se observa, el valor obtenido es mayor que $10^{-5}$ mol $L^{-1}$, por lo que $Ag^+$ y $Hg_2^{2+}$ no se pueden separar completamente.

▪ Separación de $Ag^+$ y $Pb^{2+}$

Según se ha visto, para que comience a precipitar $PbCl_2$ en una disolución en la que $[Pb^{2+}] = 1{,}00\cdot10^{-2}$ mol $L^{-1}$ es preciso que $[Cl^-] = 3{,}97\cdot10^{-2}$ mol $L^{-1}$, y el valor de $[Ag^+]$ en ese instante es:

$$[Ag^+] = \frac{1{,}99\cdot10^{-10}}{3{,}97\cdot10^{-2}} = 5{,}01\cdot10^{-9}\ \text{mol L}^{-1}$$

Como se observa, el valor obtenido es menor que $10^{-5}$ mol $L^{-1}$, por lo que $Ag^+$ y $Pb^{2+}$ sí que se pueden separar completamente.

▪ Separación de $Pb^{2+}$ y $Hg_2^{2+}$

Según se ha visto, para que comience a precipitar $PbCl_2$ en una disolución en la que $[Pb^{2+}] = 1{,}00\cdot10^{-2}$ mol $L^{-1}$ es preciso que $[Cl^-] = 3{,}97\cdot10^{-2}$ mol $L^{-1}$, y el valor de $[Hg_2^{2+}]$ en ese instante es:

$$[Hg_2^{2+}] = \frac{1{,}25\cdot10^{-18}}{(3{,}97\cdot10^{-2})^2} = 7{,}93\cdot10^{-16}\ \text{mol L}^{-1}$$

Como se observa, el valor obtenido es menor que $10^{-5}$ mol $L^{-1}$, por lo que $Pb^{2+}$ y $Hg_2^{2+}$ sí que se pueden separar completamente.

**4.4. Se dispone de una mezcla sólida de cloruro de sodio y sulfito de sodio de la que se quiere averiguar su composición. Para ello se realizan las siguientes operaciones:**
**Se pesan exactamente 0,500 g de la mezcla, se disuelve en agua hasta un volumen total de 100 mL.**
**A 10,0 mL de la disolución preparada se le añade gota a gota una disolución 0,100 M de nitrato de plata hasta precipitación total de una mezcla de cloruro de plata y sulfito de plata, consumiendo 8,20 mL de la disolución de nitrato de plata.**
**a) Escriba las ecuaciones químicas que representan la precipitación de las dos sales.**
**b) Escriba las ecuaciones químicas que representan la disolución parcial de las sales y la expresión de las constantes de producto de solubilidad en función de la solubilidad para ambas sales.**
**c) Calcule la composición de la mezcla inicial.**
**d) Indique de modo razonado cuál de los dos iones precipita antes y calcule el volumen de disolución necesario para que comience a aparecer precipitado (de necesitar la composición de la mezcla, use el dato obtenido en el apartado anterior, si no ha podido hallarlo use una composición del 50 % de cada sal).**
**e) Calcule la concentración residual del anión que precipita en primer lugar cuando comience la precipitación del segundo.**
**(Datos. $K_s$ (AgCl) = $1{,}77\cdot10^{-10}$; $K_s$ ($Ag_2SO_3$) = $1{,}50\cdot10^{-14}$).**

***(Asturias 2016)***

a) Las ecuaciones químicas correspondientes a las reacciones de precipitación de las dos sales son:

▪ En forma molecular:

$$AgNO_3(aq) + NaCl(aq) \rightarrow AgCl(s) + NaNO_3(aq)$$

$$2\ AgNO_3(aq) + Na_2SO_3(aq) \rightarrow Ag_2SO_3(s) + 2\ NaNO_3(aq)$$

▪ En forma iónica:

$$Ag^+(aq) + Cl^-(aq) \rightarrow AgCl(s)$$

$$2\ Ag^+(aq) + SO_3^{2-}(aq) \rightarrow Ag_2SO_3(s)$$

b) El equilibrio correspondiente a la disolución del AgCl(s) es:

$$AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + Cl^-(aq)$$

La expresión de la constante producto de solubilidad es:

$$K_s = [Ag^+]\,[Cl^-]$$

Llamando $s$ a la solubilidad molar del AgCl y considerando que en el equilibrio:

$$[Ag^+] = [Cl^-] = s$$

La expresión de $K_s$ en función de la solubilidad molar es:

$$K_s = s \cdot s = s^2$$

El equilibrio correspondiente a la disolución del $Ag_2SO_3(s)$ es:

$$Ag_2SO_3(s) \rightleftharpoons 2\ Ag^+(aq) + SO_3^{2-}(aq)$$

La expresión de la constante producto de solubilidad es:

$$K_s = [Ag^+]^2\,[SO_3^{2-}]$$

Llamando $s$ a la solubilidad molar del $Ag_2SO_3$ y considerando que en el equilibrio:

$$[Ag^+] = 2s \qquad [SO_3^{2-}] = s$$

La expresión de $K_s$ en función de la solubilidad molar es:

$$K_s = (2s)^2 \cdot s = 4s^3$$

c) Considerando que se toma una porción de 10,0 mL de la disolución preparada con los 0,500 g de mezcla llevados hasta un volumen de 100,0 mL; la cantidad de mezcla analizada será la décima parte; 0,0500 g.

Llamando $x$ a los mmol de NaCl e $y$ a los de $Na_2SO_3$ en la mezcla, se puede escribir la siguiente ecuación:

$$x\ \text{mmol NaCl}\cdot\frac{58{,}5\ \text{mg NaCl}}{1\ \text{mmol NaCl}}+y\ \text{mmol Na}_2\text{SO}_3\cdot\frac{126{,}1\ \text{mg Na}_2\text{SO}_3}{1\ \text{mmol Na}_2\text{SO}_3}=0{,}0500\ \text{g mezcla}\cdot\frac{10^3\ \text{mg mezcla}}{1\ \text{g mezcla}}$$

Se puede plantear otra ecuación con la cantidad de $AgNO_3$ consumida de acuerdo con las reacciones escritas en el apartado a):

$$8{,}20\ \text{mL AgNO}_3\ 0{,}100\ \text{M}\cdot\frac{0{,}100\ \text{mmol AgNO}_3}{1\ \text{mL AgNO}_3\ 0{,}100\ \text{M}}=0{,}820\ \text{mmol AgNO}_3$$

Relacionando esta cantidad con las sustancias de la mezcla inicial:

$$x\ \text{mmol NaCl}\cdot\frac{1\ \text{mmol AgNO}_3}{1\ \text{mol NaCl}}+y\ \text{mmol Na}_2\text{SO}_3\cdot\frac{2\ \text{mmol AgNO}_3}{1\ \text{mmol Na}_2\text{SO}_3}=0{,}820\ \text{mmol AgNO}_3$$

Resolviendo el sistema formado por ambas ecuaciones se obtiene:

$$x=0{,}374\ \text{mmol NaCl}\qquad\qquad y=0{,}223\ \text{mmol Na}_2\text{SO}_3$$

Las masas correspondientes a ambas sustancias son:

$$0{,}374\ \text{mmol NaCl}\cdot\frac{58{,}5\ \text{mg NaCl}}{1\ \text{mmol NaCl}}\cdot\frac{1\ \text{g NaCl}}{10^3\ \text{mg NaCl}}=0{,}0219\ \text{g NaCl}$$

$$0{,}223\ \text{mmol Na}_2\text{SO}_3\cdot\frac{126{,}1\ \text{mg Na}_2\text{SO}_3}{1\ \text{mmol Na}_2\text{SO}_3}\cdot\frac{1\ \text{g Na}_2\text{SO}_3}{10^3\ \text{mg Na}_2\text{SO}_3}=0{,}0281\ \text{g Na}_2\text{SO}_3$$

Teniendo en cuenta el factor de dilución 1:10 correspondiente a la alíquota analizada, las masas de cada sustancia en la mezcla inicial son:

$$10\cdot(0{,}0219\ \text{g NaCl})=0{,}219\ \text{g NaCl}$$

$$10\cdot(0{,}0281\ \text{g Na}_2\text{SO}_3)=0{,}281\ \text{g Na}_2\text{SO}_3$$

Expresando el resultando en forma de porcentaje en masa:

$$\frac{0{,}219\ \text{g NaCl}}{0{,}500\ \text{g mezcla}}\cdot100=43{,}8\ \%\ \text{NaCl}$$

$$\frac{0{,}281\ \text{g Na}_2\text{SO}_3}{0{,}500\ \text{g mezcla}}\cdot100=56{,}2\ \%\ \text{Na}_2\text{SO}_3$$

d) Las concentraciones de los aniones son:

$$[\text{Cl}^-]=\frac{0{,}374\ \text{mmol NaCl}}{10{,}0\ \text{mL disolución}}\cdot\frac{1\ \text{mmol Cl}^-}{1\ \text{mmol NaCl}}=3{,}74\cdot10^{-2}\ \text{mol L}^{-1}$$

$$[\text{SO}_3^{2-}]=\frac{0{,}223\ \text{mmol Na}_2\text{SO}_3}{10{,}0\ \text{mL disolución}}\cdot\frac{1\ \text{mmol SO}_3^{2-}}{1\ \text{mmol Na}_2\text{SO}_3}=2{,}23\cdot10^{-2}\ \text{mol L}^{-1}$$

Los valores de $[Ag^+]$ para que precipiten las sales en la disolución que tienen las concentraciones aniónicas calculadas son:

▪ Precipitación del cloruro de plata

$$[\text{Ag}^+]=\frac{K_\text{s}}{[\text{Cl}^-]}=\frac{1{,}77\cdot10^{-10}}{3{,}74\cdot10^{-2}}=4{,}73\cdot10^{-9}\ \text{mol L}^{-1}$$

▪ Precipitación del sulfito de plata:

$$[\text{Ag}^+]=\sqrt{\frac{K_\text{s}}{[\text{SO}_3^{2-}]}}=\sqrt{\frac{1{,}50\cdot10^{-14}}{2{,}23\cdot10^{-2}}}=8{,}20\cdot10^{-7}\ \text{mol L}^{-1}$$

Precipita en primer lugar AgCl ya que requiere un menor valor de $[Ag^+]$ para que se alcance su $K_s$.

Suponiendo que se añaden $V$ mL de $AgNO_3$ 0,100 M, el volumen para que comience a precipitar AgCl, es decir, para conseguir el valor de $[Ag^+]$ calculado anteriormente es:

$$\frac{V \text{ mL } AgNO_3 \text{ 0,100 M}}{(V + 10{,}0) \text{ mL disolución}} \cdot \frac{0{,}100 \text{ mmol } AgNO_3}{1 \text{ mL } AgNO_3 \text{ 0,100 M}} = 4{,}73 \cdot 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$$

Se obtiene, $V = 4{,}73 \cdot 10^{-7}$ mL $AgNO_3$ 0,100 M.

Es decir, con la primera gota añadida de $AgNO_3$ 0,100 M es más que suficiente para que comience la precipitación del AgCl.

e) Según se ha visto, para que comience a precipitar $Ag_2SO_3$ es preciso que $[Ag^+] = 8{,}20 \cdot 10^{-7}$ mol $L^{-1}$, el valor de $[Cl^-]$ en ese instante es:

$$[Cl^-] = \frac{K_s}{[Ag^+]} = \frac{1{,}77 \cdot 10^{-10}}{8{,}20 \cdot 10^{-7}} = 2{,}16 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

También puede expresarse en forma de porcentaje:

$$\frac{2{,}16 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \text{ (final)}}{3{,}74 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ (inicial)}} \cdot 100 = 0{,}58 \text{ \%}$$

**4.5. Cuando en una disolución existen iones con propiedades químicas similares es problemático determinar la concentración de estos iones en la disolución. Uno de los procedimientos clásicos utilizados en química para resolver este problema es la precipitación fraccionada, que consiste en precipitar cuantitativamente y de forma selectiva una de las especies químicas presentes sin que interfieran las demás. Desde un punto de vista químico, se considera que la precipitación es cuantitativa y selectiva cuando la concentración residual en la disolución de la especie que ha precipitado se ha reducido a la milésima parte, o menos, de la concentración inicial.**
**Considere una disolución acuosa de NaI, NaBr y NaCl 0,020 M en cada una de las especies.**
**a) Indique, razonando la respuesta, en qué orden se producirá la precipitación de los correspondientes halogenuros de plata al añadir lentamente nitrato de plata sólido a la disolución.**
**b) Calcule la concentración del catión $Ag^+$ en el momento de iniciarse la precipitación de cada uno de los halogenuros.**
**c) Calcule la concentración de $I^-$ cuando comienza a precipitar el $Br^-$ y la de este cuando comienza a precipitar el $Cl^-$.**
**d) ¿Será posible separar cuantitativamente y de forma selectiva mediante precipitación fraccionada los correspondientes halogenuros de plata que se forman por adición de $AgNO_3$ a la disolución acuosa?**
**(Datos. $K_s$: AgCl = $5{,}0 \cdot 10^{-10}$; AgBr = $1{,}3 \cdot 10^{-13}$; AgI = $7{,}9 \cdot 10^{-17}$).**

***(Asturias 2018)***

a) Precipitará en primer lugar la sal que necesite menor concentración de $Ag^+$ para alcanzar el correspondiente valor de la constante del producto de solubilidad.

Puesto que la estequiometría de las tres sales y las concentraciones de los halogenuros ($Cl^-$, $Br^-$ y $I^-$) son las mismas, precipitará antes la que tenga el valor más bajo de la constante del producto de solubilidad, por lo que el orden de precipitación será:

1º: AgI ($7{,}9 \cdot 10^{-17}$) 2º: AgBr ($1{,}3 \cdot 10^{-13}$) 3º: AgCl ($5{,}0 \cdot 10^{-10}$)

b) Para separarlos cuantitativamente, hay que determinar la concentración de $Ag^+$ que existe en el momento de iniciarse la precipitación de cada uno de los halogenuros.

▪ Precipitación de AgI

El equilibrio correspondiente a la disolución del AgI(s) es:

$$AgI(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + I^-(aq)$$

La expresión de la constante producto de solubilidad es:

$$K_s = [Ag^+]\,[I^-]$$

El valor de $[Ag^+]$ cuando $[I^-] = 0{,}020$ mol $L^{-1}$ es:

$$[Ag^+] = \frac{7{,}9\cdot10^{-17}}{0{,}020} = 4{,}0\cdot10^{-15}\ \text{mol L}^{-1}$$

▪ Precipitación de AgBr

El equilibrio correspondiente a la disolución del AgBr(s) es:

$$AgBr(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + Br^-(aq)$$

La expresión de la constante producto de solubilidad es:

$$K_s = [Ag^+]\,[Br^-]$$

El valor de $[Ag^+]$ cuando $[Br^-] = 0{,}020$ mol $L^{-1}$ es:

$$[Ag^+] = \frac{1{,}3\cdot10^{-13}}{0{,}020} = 6{,}5\cdot10^{-12}\ \text{mol L}^{-1}$$

▪ Precipitación de AgCl

El equilibrio correspondiente a la disolución del AgCl(s) es:

$$AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + Cl^-(aq)$$

La expresión de la constante producto de solubilidad es:

$$K_s = [Ag^+]\,[Cl^-]$$

El valor de $[Ag^+]$ cuando $[Cl^-] = 0{,}020$ mol $L^{-1}$ es:

$$[Ag^+] = \frac{5{,}0\cdot10^{-10}}{0{,}020} = 2{,}5\cdot10^{-8}\ \text{mol L}^{-1}$$

c) Para determinar el valor de $[I^-]$ cuando comienza a precipitar el AgBr (segunda de las sales en precipitar) hay que tener en cuenta que, en ese momento, en la disolución, $[Ag^+] = 6{,}5\cdot10^{-12}$ mol $L^{-1}$, luego considerando el equilibrio de solubilidad del AgI:

$$[I^-] = \frac{K_s}{[Ag^+]} = \frac{7{,}9\cdot10^{-17}}{6{,}5\cdot10^{-12}} = 1{,}2\cdot10^{-5}\ \text{mol L}^{-1}$$

▪ Para determinar el valor de $[Br^-]$ cuando comienza a precipitar el AgCl (última de las sales en precipitar) hay que tener en cuenta que, en ese momento, en la disolución, $[Ag^+] = 2{,}5\cdot10^{-8}$ mol $L^{-1}$, luego considerando el equilibrio de solubilidad del AgBr:

$$[Br^-] = \frac{K_s}{[Ag^+]} = \frac{1{,}3\cdot10^{-13}}{2{,}5\cdot10^{-8}} = 5{,}2\cdot10^{-6}\ \text{mol L}^{-1}$$

d) Como la concentración residual del $I^-$ al comenzar a precipitar el AgBr es $1{,}2\cdot10^{-5}$ mol $L^{-1}$ que, comparado con la concentración inicial:

$$\frac{[I^-]_{residual}}{[I^-]_{inicial}} = \frac{1{,}2\cdot10^{-5}}{0{,}020} = 6{,}0\cdot10^{-4} < 10^{-3}$$

Por tanto, el AgI sí que se puede separar cuantitativamente del AgBr.

▪ Como la concentración residual del $Br^-$ al comenzar a precipitar el AgCl es $5{,}2\cdot10^{-6}$ mol $L^{-1}$ que, comparado con la concentración inicial:

$$\frac{[Br^-]_{residual}}{[Br^-]_{inicial}} = \frac{5{,}2\cdot10^{-6}}{0{,}020} = 2{,}6\cdot10^{-4} < 10^{-3}$$

Por tanto, el AgBr sí que se puede separar cuantitativamente del AgI.

**4.6. En 1972 se publicó en español *La amenaza de Andrómeda*, obra de *Michael Crichton*, que fue llevada al cine posteriormente. Narra la lucha de varios científicos por controlar una pandemia debida a un virus que viene a la Tierra en un satélite artificial. Dicho satélite cae en un pueblo y mata a todos sus habitantes excepto a dos personas, un viejo y un bebé. Esto les da pistas para combatir al virus ya que el viejo padece acidosis en sangre debido a que padece una úlcera sangrante y para combatir el dolor toma aspirinas y alcohol y el bebé llora desconsoladamente lo que ocasiona un problema de alcalosis en sangre.**

**La sangre en un humano sano y normal tiene un pH comprendido entre 7,35 y 7,45, tanto la acidosis (7,35 > pH > 6,85) como la alcalosis (7,95 > pH > 7,45), si están fuera de estos rangos, pueden ocasionar graves problemas de salud e incluso producir la muerte.**

**Uno de los mecanismos para controlar el pH de un sistema se basa en el equilibrio entre los aniones carbonato e hidrogenocarbonato.**

**a) Escriba el equilibrio ácido–base para el comportamiento ácido del hidrogenocarbonato.**

**b) Calcule la relación en moles entre el carbonato y el hidrogenocarbonato para que una disolución acuosa esté en el rango de pH indicado para la sangre en una persona sana y normal.**

**c) Indique, cualitativamente, cómo cambia esa relación carbonato/hidrogenocarbonato en una persona que padece alcalosis sanguínea.**

**En la sangre, además de estos iones hay iones calcio y ortofosfato que forman compuestos insolubles como el carbonato de calcio y el ortofosfato de calcio que se pueden depositar en las paredes de las arterias originando arterioesclerosis, lo que puede ocasionar graves problemas de salud.**

**Con el fin de estudiar este problema disponemos en el laboratorio del instituto de una disolución cuya concentración es $1{,}00\cdot10^{-3}$ M en ortofosfato y $1{,}50\cdot10^{-3}$ M en carbonato. Sobre ella añadimos gota a gota una disolución $5{,}0\cdot10^{-3}$ M en calcio(2+).**

**d) Proponga una estructura para el anión ortofosfato según la Teoría de repulsión de los pares de electrones de la capa de valencia.**

**e) Deduzca, cuantitativamente, la naturaleza del precipitado formado en primer lugar.**

**(Datos a 25 °C: $K_a$ (hidrogenocarbonato) = $4{,}70\cdot10^{-11}$; $K_s$ (carbonato de calcio) = $8{,}70\cdot10^{-9}$; $K_s$ (ortofosfato de calcio) = $2{,}07\cdot10^{-33}$).**

***(Asturias 2022)***

---

a) Según la teoría de Brönsted-Lowry (1923), el equilibrio correspondiente al comportamiento del ion hidrogenocarbonato, $HCO_3^-$, como ácido es:

$$\underset{\text{ácido 1}}{HCO_3^-(aq)} + \underset{\text{base 2}}{H_2O(l)} \rightleftharpoons \underset{\text{base 1}}{CO_3^{2-}(aq)} + \underset{\text{ácido 2}}{H_3O^+(aq)}$$

b) La expresión de la constante de acidez correspondiente al equilibrio anterior es:

$$K_a = \frac{[CO_3^{2-}]\,[H_3O^+]}{[HCO_3^-]} \quad \rightarrow \quad \frac{[CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = \frac{K_a}{[H_3O^+]}$$

La relación $[CO_3^{2-}]/[HCO_3^-]$ para los valores límites del pH propuestos es:

$$pH = 7{,}35 \quad \rightarrow \quad [H_3O^+] = 4{,}47\cdot10^{-8}\ \text{mol L}^{-1}$$

Sustituyendo en la expresión de la constante de equilibrio se obtiene:

$$\frac{[CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = \frac{4{,}70\cdot10^{-11}}{4{,}47\cdot10^{-8}} = 1{,}05\cdot10^{-3}$$

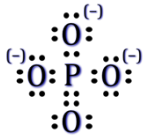
$$pH = 7{,}45 \quad \rightarrow \quad [H_3O^+] = 3{,}55\cdot10^{-8}\ \text{mol L}^{-1}$$

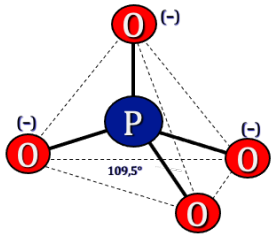
Sustituyendo en la expresión de la constante de equilibrio se obtiene:

$$\frac{[CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = \frac{4{,}70\cdot10^{-11}}{3{,}55\cdot10^{-8}} = 1{,}32\cdot10^{-3}$$

c) Si el pH aumenta, $[H_3O^+]$ disminuye y como $K_a$ es una constante, la relación $[CO_3^{2-}]/[HCO_3^-]$ aumenta.

d) La estructura de Lewis del ion ortofosfato es:






De acuerdo con la notación del modelo de RPECV el $PO_4^{3-}$ es una molécula cuya distribución de ligandos y pares de electrones solitarios alrededor del átomo central se ajusta a la fórmula $AX_4$, a la que corresponde un número estérico (m+n) = 4, por lo que su disposición y geometría es tetraédrica.

e) Precipitará antes la sal que necesite una menor $[Ca^{2+}]$ para hacerlo.

▪ El equilibrio correspondiente a la disolución del $Ca_3(PO_4)_2(s)$ viene dado por la ecuación:

$$Ca_3(PO_4)_2(s) \rightleftharpoons 3\ Ca^{2+}(aq) + 2\ PO_4^{3-}(aq)$$

La expresión de la constante producto de solubilidad es:

$$K_s = [Ca^{2+}]^3\ [PO_4^{3-}]^2$$

Sustituyendo en la expresión de $K_s$ se obtiene el valor de la $[Ca^{2+}]$ mínima necesaria para que comience a precipitar el $Ca_3(PO_4)_2$ es:

$$[Ca^{2+}] = \sqrt[3]{\frac{2{,}07\cdot10^{-33}}{1{,}00\cdot10^{-3}}} = 1{,}27\cdot10^{-9}\ \text{mol L}^{-1}$$

▪ El equilibrio correspondiente a la disolución del $CaCO_3(s)$ viene dado por la ecuación:

$$CaCO_3(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + CO_3^{2-}(aq)$$

La expresión de la constante producto de solubilidad es:

$$K_s = [Ca^{2+}]\ [CO_3^{2-}]$$

Sustituyendo en la expresión de $K_s$ se obtiene el valor de la $[Ca^{2+}]$ mínima necesaria para que comience a precipitar el $CaCO_3$ es:

$$[Ca^{2+}] = \frac{8{,}70\cdot10^{-9}}{1{,}50\cdot10^{-3}} = 5{,}80\cdot10^{-6}\ \text{mol L}^{-1}$$

Precipita antes el $Ca_3(PO_4)_2$, ya que necesita una concentración de $Ca^{2+}$ menor que el $CaCO_3$.

## 5. SOLUBILIDAD Y pH

**5.1. La solubilidad del hidróxido de magnesio en agua pura es 0,60 mg en 50 mL. Calcule su solubilidad en una disolución de hidróxido de sodio de pH = 12.**
**Comente los resultados obtenidos con argumentación teórica.**

*(Canarias 1992) (Córdoba 2012) (Córdoba 2014)*

El equilibrio correspondiente a la disolución del $Mg(OH)_2(s)$ es:

$$Mg(OH)_2(s) \rightleftharpoons Mg^{2+}(aq) + 2\ OH^-(aq)$$

La expresión de la constante producto de solubilidad es:

$$K_s = [Mg^{2+}]\,[OH^-]^2$$

Llamando $s$ a la solubilidad molar del $Mg(OH)_2$ y considerando que en el equilibrio:

$$[Mg^{2+}] = s \qquad [OH^-] = 2s$$

La expresión de $K_s$ en función de la solubilidad molar es:

$$K_s = s \cdot (2s)^2 = 4s^3$$

La solubilidad molar del $Mg(OH)_2$ en agua pura es:

$$s = \frac{0{,}60\ \text{mg}\ Mg(OH)_2}{50\ \text{mL}} \cdot \frac{1\ \text{mmol}\ Mg(OH)_2}{58{,}3\ \text{mg}\ Mg(OH)_2} = 2{,}1\cdot10^{-4}\ \text{mol L}^{-1}$$

El valor de $K_s$ es:

$$K_s = 4 \cdot (2{,}1\cdot10^{-4})^3 = 3{,}7\cdot10^{-11}$$

Si una disolución tiene pH = 12, los valores del pOH y $[OH^-]$ son, respectivamente:

$$pOH = 14 - 12 = 2{,}0$$

$$[OH^-] = 10^{-pOH} \quad \rightarrow \quad [OH^-] = 1{,}0\cdot10^{-2}\ \text{mol L}^{-1}$$

La solubilidad molar del $Mg(OH)_2$ en una disolución cuya $[OH^-] = 1{,}0\cdot10^{-2}$ mol $L^{-1}$ es:

$$s = \frac{K_s}{[OH^-]^2} = \frac{3{,}7\cdot10^{-11}}{(1{,}0\cdot10^{-2})^2} = 3{,}7\cdot10^{-7}\ \text{mol L}^{-1}$$

Como se observa, la solubilidad ha disminuido por la presencia de un ion común, $OH^-$, lo cual es coherente con lo que propone el principio de Le Châtelier (1884), que si se aumenta la concentración de alguna de las sustancias presentes en el equilibrio, en este caso un producto, el equilibrio se desplaza en el sentido en el que descienda dicha concentración, lo que provoca que se forme más precipitado disminuyendo la solubilidad de la sustancia.

(En el problema propuesto en Córdoba 2012 se parte del valor de $K_s$).

**5.2. El pH de una disolución saturada de hidróxido de magnesio en agua pura es 10,49. Calcule el pH si a 500,0 mL de la disolución se añaden 5,350 g de cloruro de magnesio.**
**Suponga que la sal está totalmente disociada en sus iones y que su volumen es despreciable.**

*(Asturias 1995)*

Si una disolución tiene pH = 10,49; los valores del pOH y $[OH^-]$ son, respectivamente:

$$pOH = 14{,}0 - 10{,}49 = 3{,}51$$

$$[OH^-] = 10^{-pOH} \quad \rightarrow \quad [OH^-] = 10^{-3{,}51} = 3{,}09\cdot10^{-4}\ \text{mol L}^{-1}$$

El equilibrio correspondiente a la disolución del $Mg(OH)_2(s)$ es:

$$Mg(OH)_2(s) \rightleftharpoons Mg^{2+}(aq) + 2\ OH^-(aq)$$

La expresión de la constante producto de solubilidad es:

$$K_s = [Mg^{2+}]\,[OH^-]^2$$

Llamando $s$ a la solubilidad molar del $Mg(OH)_2$ y considerando que en el equilibrio:

$$[Mg^{2+}] = s \qquad [OH^-] = 2s = 3{,}09\cdot10^{-4}\ mol\ L^{-1}$$

El valor de $[Mg^{2+}]$ es:

$$[Mg^{2+}] = \frac{3{,}09\cdot10^{-4}}{2} = 1{,}55\cdot10^{-4}\ mol\ L^{-1}$$

El valor de la constante $K_s$:

$$K_s = (1{,}55\cdot10^{-4})\cdot(3{,}09\cdot10^{-4})^2 = 1{,}48\cdot10^{-11}$$

Si se añade $MgCl_2$, una sal totalmente disociada en iones:

$$MgCl_2(s) \rightarrow Mg^{2+}(aq) + 2\ Cl^-(aq)$$

la concentración de $Mg^{2+}$ aumenta, por lo que de acuerdo con el principio de Le Châtelier (1884), el equilibrio se desplaza en el sentido en el que se consuman los iones $Mg^{2+}$ añadidos reaccionando con los iones $OH^-$, en este caso hacia la formación del sólido, lo que provoca que disminuya el pH.

Teniendo en cuenta la cantidad de $Mg^{2+}$ añadido y suponiendo que no se produce variación en el volumen, la concentración de este en la disolución es:

$$[Mg^{2+}] = \frac{5{,}350\ g\ MgCl_2}{500\ mL}\cdot\frac{1\ mol\ MgCl_2}{75{,}4\ g\ MgCl_2}\cdot\frac{1\ mol\ Mg^{2+}}{1\ mol\ MgCl_2}\cdot\frac{10^3\ mL}{1\ L} + (1{,}55\cdot10^{-4}\ mol\ L^{-1}) \approx 0{,}142\ mol\ L^{-1}$$

Se desprecia la $[Mg^{2+}]$ procedente de la disolución del $Mg(OH)_2$ por ser mucho menor que la que procede de la sal, $MgCl_2$.

Sustituyendo en la expresión de $K_s$ se obtiene que el valor de $[OH^-]$ que permanece en disolución cuando $[Mg^{2+}] = 0{,}142\ mol\ L^{-1}$ es:

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{K_s}{[Mg^{2+}]}} = \sqrt{\frac{1{,}48\cdot10^{-11}}{0{,}142}} = 1{,}02\cdot10^{-5}\ mol\ L^{-1}$$

Los valores del pOH y pH de la disolución son, respectivamente:

$$pOH = -\log(1{,}02\cdot10^{-5}) = 4{,}99 \qquad \rightarrow \qquad pH = 14{,}0 - 4{,}99 = 9{,}01$$

**5.3. Calcule la máxima concentración de ion $Ni^{2+}$ en agua saturada con $H_2S$, a 25 °C, en los siguientes casos:**
**a) A pH = 0.**
**b) A pH = 3,0.**
**(Datos. $K_s$ (NiS) = $3{,}2\cdot10^{-24}$; constantes de acidez del $H_2S$: $K_1 = 9{,}1\cdot10^{-8}$, $K_2 = 1{,}2\cdot10^{-15}$. La disolución saturada de $H_2S$ es 0,10 M y en medio ácido, casi todo él está como $H_2S$).**

***(Galicia 2003)***

El equilibrio correspondiente a la disolución del NiS(s) es:

$$NiS(s) \rightleftharpoons Ni^{2+}(aq) + S^{2-}(aq)$$

La expresión de la constante producto de solubilidad es:

$$K_s = [Ni^{2+}]\,[S^{2-}]$$

Los equilibrios correspondientes a la disociación del $H_2S$ son:

$$H_2S(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons HS^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

$$HS^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons S^{2-}(aq) + H_3O^+(aq)$$

y las expresiones de las respectivas constantes de acidez son:

$$K_1 = \frac{[HS^-]\,[H_3O^+]}{[H_2S]} \qquad K_2 = \frac{[S^{2-}]\,[H_3O^+]}{[HS^-]}$$

Combinando ambas expresiones se elimina $[HS^-]$ y se obtiene:

$$[S^{2-}] = K_1\,K_2\,\frac{[H_2S]}{[H_3O^+]^2}$$

Sustituyendo el valor de $[S^{2-}]$ en la expresión del producto de solubilidad se puede obtener $[Ni^{2+}]$:

$$[Ni^{2+}] = \frac{K_s}{K_1\,K_2\,[H_2S]}[H_3O^+]^2$$

a) Si la disolución tiene pH = 0:

$$[H_3O^+] = 10^{-pH} \quad \rightarrow \quad [H_3O^+] = 10^{-0} = 1{,}0 \text{ mol L}^{-1}$$

Sustituyendo en la expresión de $K_s$ se obtiene que el valor de $[Ni^{2+}]$ es:

$$[Ni^{2+}] = \frac{3{,}2\cdot10^{-24}}{(9{,}1\cdot10^{-8})\cdot(1{,}2\cdot10^{-15})\cdot(0{,}10)}\cdot(1{,}0)^2 = 0{,}29 \text{ mol L}^{-1}$$

b) Si Si la disolución tiene pH = 3,0:

$$[H_3O^+] = 10^{-pH} \quad \rightarrow \quad [H_3O^+] = 1{,}0\cdot10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

Sustituyendo en la expresión de $K_s$ se obtiene que el valor de $[Ni^{2+}]$ es:

$$[Ni^{2+}] = \frac{3{,}2\cdot10^{-24}}{(9{,}1\cdot10^{-8})\cdot(1{,}2\cdot10^{-15})\cdot(0{,}10)}\cdot(1{,}0\cdot10^{-3})^2 = 2{,}9\cdot10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$$

**5.4. Conocido el producto de solubilidad del hidróxido de hierro(II), $Fe(OH)_2$, $K_s = 3{,}16\cdot10^{-11}$, si en el agua de un manantial de aguas ferruginosas que contiene 10 mg $L^{-1}$ de $Fe^{2+}$ se eleva el pH hasta 7,8; ¿precipitará dicho hidróxido?**
**¿A qué pH comienza la precipitación de dicho hidróxido?**

*(Córdoba 2011) (Valencia 2016)*

El equilibrio correspondiente a la disolución del $Fe(OH)_2(s)$ es:

$$Fe(OH)_2(s) \rightleftharpoons Fe^{2+}(aq) + 2\,OH^-(aq)$$

La expresión de la constante producto de solubilidad es:

$$K_s = [Fe^{2+}]\,[OH^-]^2$$

Las concentraciones iónicas iniciales son:

Las concentraciones iónicas iniciales son:

$$[Fe^{2+}] = \frac{10{,}0 \text{ mg } Fe^{2+}}{1 \text{ L agua}}\cdot\frac{1 \text{ g } Fe^{2+}}{10^3 \text{ mg } Fe^{2+}}\cdot\frac{1 \text{ mol } Fe^{2+}}{55{,}8 \text{ g } Fe^{2+}} = 1{,}79\cdot10^{-4} \text{ M}$$

Si la disolución tiene pH = 7,80; los valores del pOH y $[OH^-]$ son, respectivamente:

$$pOH = 14{,}0 - 7{,}80 = 6{,}20$$

$$[OH^-] = 10^{-pOH} \quad \rightarrow \quad [OH^-] = 10^{-6{,}20} = 6{,}31\cdot10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$$

Para que se forme precipitado es preciso que se cumpla la siguiente condición:

$$[Fe^{2+}]\,[OH^-]^2 > K_s$$

El valor de producto iónico es:

$$(1{,}79\cdot10^{-4})\cdot(6{,}31\cdot10^{-7})^2 = 7{,}14\cdot10^{-17}$$

Como se observa, el producto iónico es menor que $K_s$, por lo que no se forma precipitado de $Fe(OH)_2$.

Sustituyendo en la expresión de $K_s$ se obtiene que cuando $[Fe^{2+}] = 1{,}79\cdot10^{-4}$ mol $L^{-1}$, el valor de $[OH^-]$ para que comience a precipitar $Fe(OH)_2$ es:

$$3{,}16\cdot10^{-11} = (1{,}79\cdot10^{-4})\cdot[OH^-]^2 \quad \rightarrow \quad [OH^-] = 4{,}20\cdot10^{-4} \text{ mol } L^{-1}$$

Los valores del pOH y pH de la disolución son, respectivamente:

$$pOH = -\log(4{,}20\cdot10^{-4}) = 3{,}38 \quad \rightarrow \quad pH = 14{,}0 - 3{,}38 = 10{,}6$$

(En Valencia 2016 se pregunta como cuestión multirrespuesta).

**5.5. El término cal incluye el óxido de calcio, CaO, (cal viva) y el hidróxido de calcio, $Ca(OH)_2$, (cal apagada). Se utiliza en siderurgia para eliminar impurezas ácidas, en el control de la contaminación del aire para eliminar óxidos ácidos como el $SO_2$ y en el tratamiento del agua. La cal viva se obtiene industrialmente a partir de la descomposición térmica de piedra caliza, $CaCO_3$, en grandes hornos de cal. A la temperatura de 897 °C la constante de equilibrio para la disociación del carbonato de calcio es $K_p = 1{,}00$ atm.**

$$CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g) \qquad (1)$$

**La cal viva es la fuente más barata de sustancias básicas, pero es insoluble en agua. Sin embargo, reacciona con agua para producir cal apagada. El $Ca(OH)_2$ tiene una solubilidad limitada, de manera que no puede utilizarse para preparar disoluciones acuosas de pH elevado. En cambio, si se hace reaccionar con un carbonato soluble, como el $Na_2CO_3(aq)$, la disolución que se obtiene tiene un pH mucho más alto.**

$$Ca(OH)_2(s) + CO_3^{2-}(aq) \rightleftharpoons CaCO_3(s) + 2\ OH^-(aq) \qquad (2)$$

**a) Si en un recipiente cerrado de 10,0 L se introducen 50 g de carbonato de calcio en atmósfera de nitrógeno, a 1 atm y 25 °C, y a continuación se calienta hasta 897 °C, determine la composición de la fase gaseosa cuando se alcance el equilibrio.**
**b) Calcule la fracción de carbonato de calcio que ha descompuesto.**
**c) Calcule el pH de una disolución acuosa saturada de $Ca(OH)_2$.**
**d) Considerando que la reacción (2) puede obtenerse combinando los equilibrios de solubilidad del $Ca(OH)_2$ y del $CaCO_3$, determine el valor de $K_c$ para esta reacción.**
**e) Si la concentración inicial de carbonato de sodio en la disolución es 0,10 M, demuestre que el pH de la reacción (2) en el equilibrio es mayor que en la disolución saturada de $Ca(OH)_2$.**
**(Datos. $K_s$ $(Ca(OH)_2) = 5{,}50\cdot10^{-6}$; $s$ $(CaCO_3) = 5{,}29\cdot10^{-6}$ mol $L^{-1}$).**

***(Asturias 2014)***

---

a) Considerando comportamiento ideal, la cantidad de $N_2$ contenida en el interior del recipiente es:

$$n = \frac{1 \text{ atm} \cdot 10{,}0 \text{ L}}{(0{,}08206 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (25 + 273{,}15) \text{ K}} = 0{,}409 \text{ mol } N_2$$

El número de moles de $CO_2$ formados en la descomposición térmica del $CaCO_3$ puede obtenerse a partir del equilibrio (1):

$$CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$$

Se trata de un equilibrio heterogéneo y la expresión de la constante $K_p$ es:

$$K_p = p_{CO_2}$$

Considerando comportamiento ideal, la cantidad de $CO_2$ contenida en el interior del recipiente es:

$$n = \frac{1{,}00 \text{ atm} \cdot 10{,}0 \text{ L}}{(0{,}08206 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (897 + 273{,}15) \text{ K}} = 0{,}104 \text{ mol } CO_2$$

Las fracciones molares de cada uno de los gases son, respectivamente:

$$y_{CO_2} = \frac{0{,}104 \text{ mol } CO_2}{0{,}104 \text{ mol } CO_2 + 0{,}409 \text{ mol } N_2} = 0{,}203$$

$$y_{N_2} = \frac{0{,}409 \text{ mol } N_2}{0{,}104 \text{ mol } CO_2 + 0{,}409 \text{ mol } N_2} = 0{,}797$$

b) El número de moles de $CaCO_3$ que se introducen inicialmente en el recipiente es:

$$50 \text{ g } CaCO_3 \cdot \frac{1 \text{ mol } CaCO_3}{100{,}1 \text{ g } CaCO_3} = 0{,}50 \text{ mol } CaCO_3$$

Los moles de $CO_2$ formados en el equilibrio proporcionan la cantidad de $CaCO_3$ que se ha descompuesto:

$$0{,}104 \text{ mol } CO_2 \cdot \frac{1 \text{ mol } CaCO_3}{1 \text{ mol } CO_2} = 0{,}104 \text{ mol } CaCO_3$$

La fracción de $CaCO_3$ inicial que se ha descompuesto es:

$$\frac{0{,}104 \text{ mol } CaCO_3 \text{ (descompuesto)}}{0{,}50 \text{ mol } CaCO_3 \text{ (inicial)}} \cdot 100 = 21 \text{ \%}$$

c) El equilibrio correspondiente a la disolución del $Ca(OH)_2(s)$ es:

$$Ca(OH)_2(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + 2\ OH^-(aq)$$

La expresión de la constante producto de solubilidad es:

$$K_s = [Ca^{2+}]\,[OH^-]^2$$

Llamando $s$ a la solubilidad molar del $Ca(OH)_2$ y considerando que en el equilibrio:

$$[Ca^{2+}] = s \qquad [OH^-] = 2s$$

La expresión de $K_s$ en función de la solubilidad molar es:

$$K_s = s \cdot (2s)^2 = 4s^3$$

Sustituyendo en la expresión de $K_s$ se obtiene que el valor de la solubilidad molar es:

$$5{,}50 \cdot 10^{-6} = 4s^3 \quad \rightarrow \quad s = 1{,}11 \cdot 10^{-2} \text{ mol } L^{-1}$$

El valor de $[OH^-]$ de la disolución es:

$$[OH^-] = 2 \cdot (1{,}11 \cdot 10^{-2} \text{ mol } L^{-1}) = 2{,}22 \cdot 10^{-2} \text{ mol } L^{-1}$$

Los valores del pOH y pH de la disolución son, respectivamente:

$$pOH = -\log (2{,}22 \cdot 10^{-2}) = 1{,}65 \qquad pH = 14{,}0 - 1{,}65 = 12{,}3$$

d) Para obtener el valor de la constante de equilibrio de la reacción (2) a partir de los valores de las constantes $K_s$ del $Ca(OH)_2$ y del $CaCO_3$ es preciso calcular previamente el valor de la $K_s$ de esta última sustancia.

El equilibrio correspondiente a la disolución del $CaCO_3(s)$ es:

$$CaCO_3(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + CO_3^{2-}(aq)$$

La expresión de la constante producto de solubilidad es:

$$K_s = [Ca^{2+}]\,[CO_3^{2-}]$$

Llamando $s$ a la solubilidad molar del $CaCO_3$ y considerando que en el equilibrio:

$$[Ca^{2+}] = [CO_3^{2-}] = s$$

La expresión de $K_s$ en función de la solubilidad molar es:

$$K_s = s \cdot s = s^2$$

El valor de $K_s$ para el $CaCO_3$ es:

$$K_s = (5{,}29 \cdot 10^{-6})^2 = 2{,}80 \cdot 10^{-11}$$

La expresión de la constante de equilibrio de la reacción (2) es:

$$K_c = \frac{[OH^-]^2}{[CO_3^{2-}]}$$

Despejando $[Ca^{2+}]$ de las expresiones de las constantes producto de solubilidad del $Ca(OH)_2$ y $CaCO_3$ se obtiene:

$$\left.\begin{array}{l} [Ca^{2+}] = \dfrac{K_{s\,(Ca(OH)_2)}}{[OH^-]^2} \\ [Ca^{2+}] = \dfrac{K_{s\,(CaCO_3)}}{[CO_3^{2-}]} \end{array}\right\} \quad \rightarrow \quad \frac{K_{s\,(Ca(OH)_2)}}{K_{s\,(CaCO_3)}} = \frac{[OH^-]^2}{[CO_3^{2-}]} = K_c$$

Sustituyendo ambas constantes se obtiene que el valor de $K_c$ es:

$$K_c = \frac{5{,}50 \cdot 10^{-6}}{2{,}80 \cdot 10^{-11}} = 1{,}97 \cdot 10^5$$

e) El valor tan grande obtenido para la constante de equilibrio $K_c$ indica que no se trata de un verdadero equilibrio y la reacción está completamente desplazada hacia la derecha.

Relacionando $[CO_3^{2-}]$ con $[OH^-]$ se puede calcular el pOH de esta reacción (2):

$$[OH] = 2\,[CO_3^{2-}] = 2 \cdot 0{,}10 = 0{,}20 \text{ mol L}^{-1}$$

$$\text{pOH} = -\log(0{,}20) = 0{,}70$$

El valor del pH es:

$$\text{pH} = 14{,}0 - 0{,}70 = 13{,}3$$

Como se observa, el pH en esta reacción (13,3) es mayor que el de una disolución saturada de $Ca(OH)_2$ (12,3).

**5.6. En Galicia, las minas de San Finx (Lousame) tienen una vieja historia, posiblemente de las mejor documentadas, pues tuvo tres periodos de actividad importantes, en la Edad del Bronce, durante la Edad Media y desde finales del siglo XIX hasta los años 70 del siglo XX. Recientemente, en la segunda década del siglo XXI, comienza una nueva reactivación de esta mina, especialmente por el interés de los minerales con elementos como el wolframio, tántalo o niobio. Pero la actividad fundamental hasta el siglo XX radicaba en la extracción de casiterita para obtener estaño, con el que los pueblos precatreños de Galicia comercializaban para elaborar el bronce, una aleación de estaño y cobre. Y parece ser que Galicia fue un punto estratégico en esa época de intercambio cultural gracias al comercio con este mineral, incluso con los fenicios.**
**El bronce es una aleación con un promedio del 11 % en masa de estaño y se obtiene de la reducción con carbono de los minerales malaquita, $CuCO_3{\cdot}Cu(OH)_2$, y casiterita, $SnO_2$. La malaquita reacciona (rendimiento de la reacción del 80,0 %) con carbono para generar cobre sólido, dióxido de carbono y agua, mientras que, la casiterita reacciona (rendimiento de la reacción del 95,0 %) formando estaño sólido y dióxido de carbono.**
**a) Escriba las reacciones ajustadas que ocurren para tener cobre y estaño.**
**b) Calcule el bronce obtenido a partir de 300 g de malaquita (riqueza en $CuCO_3{\cdot}Cu(OH)_2$ = 57,0 %) y 25,0 g de casiterita ($SnO_2$ = 78,6 %).**
**c) La azurita (riqueza en $CuCO_3{\cdot}Cu(OH)_2$ = 69,2 %) también llamada malaquita azul, es un mineral conocido desde la antigüedad, utilizado en joyería y también en como pigmento azul que rea muy empleado por los pintores, una vez pulverizado. Suponga que se utiliza azurita para obtener la cantidad de bronce anterior, ¿cuánta se necesitará?**
**d) Como se ha visto, el hidróxido de cobre se encuentra en la azurita y en la malaquita, y en nutrición parenteral se administra a algunos enfermos por vía intravenosa para suministrar oligoelementos, en este caso el ion $Cu^{2+}$. Se sabe que el pH de la sangre es 7,4 y conociendo el riesgo que supone de que el $Cu^{2+}$ precipite en la sangre en forma de $Cu(OH)_2$. Calcule la concentración límite (máxima) que puede estar el ion $Cu^{2+}$ libre en la sangre.**
**(Dato. $K_s$ $Cu(OH)_2 = 2{,}2{\cdot}10^{-20}$).**

*(Galicia 2017)*

a) Las ecuaciones químicas ajustadas correspondientes a las reacciones de obtención de ambos metales son:

$$CuCO_3{\cdot}Cu(OH)_2(s) + C(s) \rightarrow 2\ Cu(s) + 2\ CO_2(g) + H_2O(g)$$

$$SnO_2(s) + C(s) \rightarrow Sn(s) + CO_2(g)$$

Como se facilitan cantidades de ambos reactivos, previamente es necesario determinar cuál de ambos es el reactivo limitante:

$$300\text{ g malaquita} \cdot \frac{57{,}0\text{ g } CuCO_3{\cdot}Cu(OH)_2}{100\text{ g malaquita}} \cdot \frac{1\text{ mol } CuCO_3{\cdot}Cu(OH)_2}{221{,}2\text{ g } CuCO_3{\cdot}Cu(OH)_2} = 0{,}773\text{ mol } CuCO_3{\cdot}Cu(OH)_2$$

$$0{,}882\text{ mol } CuCO_3{\cdot}Cu(OH)_2 \cdot \frac{2\text{ mol Cu}}{1\text{ mol } CuCO_3{\cdot}Cu(OH)_2} \cdot \frac{63{,}5\text{ g Cu}}{1\text{ mol Cu}} = 98{,}2\text{ g Cu}$$

$$25{,}0\text{ g casiterita} \cdot \frac{78{,}6\text{ g } SnO_2}{100\text{ g casiterita}} \cdot \frac{1\text{ mol } SnO_2}{150{,}7\text{ g } SnO_2} \cdot \frac{1\text{ mol Sn}}{1\text{ mol } SnO_2} \cdot \frac{118{,}7\text{ g Sn}}{1\text{ mol Sn}} = 15{,}5\text{ g Sn}$$

La relación másica que se obtiene es:

$$\frac{98{,}2\text{ g Cu}}{15{,}5\text{ g Sn}} = 6{,}34$$

como la relación másica en la que se encuentran ambos reactivos es menor que 11, (se quiere preparar un bronce que contenga 89,0 % de Cu y 11,0 % de Sn) quiere decir que el limitante es el Cu, es decir, la malaquita.

Teniendo en cuenta que el rendimiento del proceso de obtención del cobre es del 80,0 % la cantidad real de este que reacciona con el estaño es:

$$98{,}2\ \text{g Cu} \cdot \frac{80{,}0\ \text{g Cu (real)}}{100\ \text{g Cu (teórico)}} = 78{,}5\ \text{g Cu}$$

Para preparar un bronce con un contenido de Sn del 11 % la cantidad de este que reacciona con el Cu es:

$$78{,}5\ \text{g Cu} \cdot \frac{11{,}0\ \text{g Sn}}{89{,}0\ \text{g Cu}} = 9{,}71\ \text{g Sn}$$

La cantidad de bronce que se obtiene es:

$$78{,}5\ \text{g Cu} + 9{,}71\ \text{g Sn} = 88{,}2\ \text{g bronce}$$

c) Relacionando el Cu necesario para preparar el bronce del apartado anterior con una azurita con una riqueza del 69,2 %:

$$78{,}5\ \text{g Cu} \cdot \frac{1\ \text{mol Cu}}{63{,}5\ \text{g Cu}} \cdot \frac{1\ \text{mol } CuCO_3{\cdot}Cu(OH)_2}{2\ \text{mol Cu}} = 0{,}618\ \text{mol } CuCO_3{\cdot}Cu(OH)_2$$

$$0{,}618\ \text{mol } CuCO_3{\cdot}Cu(OH)_2 \cdot \frac{221{,}2\ \text{g } CuCO_3{\cdot}Cu(OH)_2}{1\ \text{mol } CuCO_3{\cdot}Cu(OH)_2} \cdot \frac{100\ \text{g azurita}}{69{,}2\ \text{g } CuCO_3{\cdot}Cu(OH)_2} = 198\ \text{g azurita}$$

d) La ecuación química correspondiente a la disolución del $Cu(OH)_2(s)$ es:

$$Cu(OH)_2(s) \rightleftharpoons Cu^{2+}(aq) + 2\ OH^-(aq)$$

La expresión del producto de solubilidad es:

$$K_s = [Cu^{2+}]\ [OH^-]^2$$

Teniendo en cuenta que el pH de la sangre es 7,4 el valor del pOH es:

$$\text{pOH} = 14 - \text{pH} = 14 - 7{,}4 = 6{,}6$$

El valor de $[OH^-]$ en la sangre es:

$$[OH^-] = 10^{-\text{pOH}} = 10^{-6{,}6}\ \text{mol L}^{-1}$$

Sustituyendo en la expresión de $K_s$ se obtiene que $[Cu^{2+}]$ máxima en la sangre para ese valor del pH es:

$$[Cu^{2+}] = \frac{2{,}2 \cdot 10^{-20}}{(10^{-6{,}6})^2} = 3{,}5 \cdot 10^{-7}\ \text{mol L}^{-1}$$

(Los apartados a) y b) son similares al problema propuesto en Asturias 2015 y el apartado d) fue propuesto en Galicia 2007).

# VI. ESPONTANEIDAD DE LAS REACCIONES QUÍMICAS

## 1. ENTROPÍA. SEGUNDA LEY DE LA TERMODINÁMICA

**1.1. Indique, razonando cada respuesta, como variará la entropía (si aumenta o disminuye) en los siguientes procesos:**
**a) Solidificación del agua.**
**b) Formación del tetracloruro de carbono: $C(s) + 2\ Cl_2(g) \rightarrow CCl_4(l)$**
**c) Descomposición del amoniaco: $2\ NH_3(g) \rightarrow N_2(g) + 3\ H_2(g)$**

***(Canarias 2005)***

El valor de la entropía molar de las sustancias es:

$$S°(\text{gas}) > S°(\text{líquido}) > S°(\text{sólido})$$

La variación de entropía de una reacción puede calcularse a partir de las entropías molares de los reactivos y productos:

$$\Delta S° = \Sigma\ \nu_p\ S°(\text{productos}) - \Sigma\ \nu_r\ S°(\text{reactivos})$$

a) La solidificación del agua:

$$H_2O(l) \rightarrow H_2O(s)$$

es un cambio de estado que conlleva una disminución de la entropía ($\Delta S° < 0$), ya que se pasa de un estado líquido con mayor grado de desorden a estado sólido más ordenado.

b) La formación del $CCl_4(l)$ es un proceso que conlleva una disminución de la entropía ($\Delta S° < 0$), ya que se pasa de dos moles de gas en los reactivos a un mol de líquido en los productos.

c) La descomposición del $NH_3(g)$ es un proceso que conlleva un aumento de la entropía ($\Delta S° > 0$), ya que se pasa de dos moles de gas en los reactivos a cuatro moles de gas en los productos.

**1.2. Indique, razonando la respuesta, como varía la entropía (aumenta o disminuye) en los siguientes procesos:**
**a) Congelación del agua.**
**b) Demolición de un edificio.**
**c) Condensación de amoniaco gaseoso.**
**d) Separación de los componentes de una mezcla.**

***(Canarias 2007)***

El valor de la entropía molar de las sustancias es:

$$S°(\text{gas}) > S°(\text{líquido}) > S°(\text{sólido})$$

La variación de entropía de una reacción puede calcularse a partir de las entropías molares de los reactivos y productos:

$$\Delta S° = \Sigma\ \nu_p\ S°(\text{productos}) - \Sigma\ \nu_r\ S°(\text{reactivos})$$

a-c) La congelación del agua y condensación del amoniaco gaseoso:

$$H_2O(l) \rightarrow H_2O(s) \qquad NH_3(g) \rightarrow NH_3(l)$$

son cambios de estado que conllevan una disminución de la entropía ($\Delta S° < 0$), ya que se pasa de un estado líquido (o gaseoso) con mayor grado de desorden a estado sólido (o líquido) más ordenado.

b) La demolición de un edificio conlleva un aumento del desorden ya que se pasa de una estructura ordenada (paredes, tabiques, etc.) a una estructura menos ordenada (escombros). Por tanto, es un proceso que conlleva un aumento de la entropía ($\Delta S° > 0$).

d) La separación de los componentes de una mezcla conlleva una disminución del desorden en el sistema ya que separar los componentes implica ordenarlos. Por tanto, es un proceso que conlleva una disminución de la entropía ($\Delta S° < 0$).

## 2. ENERGÍA DE GIBBS Y ESPONTANEIDAD

**2.1. La botella de combustible de un soplete se carga con el $H_2$ producido en la reacción de 3.400 mL de HCl 12,0 M con 5,00 kg de granalla de zinc de una riqueza en peso del 37,0 %.**
**a) Determine el tiempo que podrá funcionar el soplete sabiendo que la velocidad de combustión del $H_2$ es de 5.000 $cm^3$ $min^{-1}$ a 1 atm y 25 °C.**
**b) ¿Qué cantidad de calor se ha producido en la combustión del $H_2$?**
**c) Calcule la variación de energía de Gibbs en condiciones normales del proceso de formación de agua a partir de sus elementos constituyentes.**
**(Datos. $\Delta_f H°$ $H_2O(g)$ –241,9 kJ $mol^{-1}$; $\Delta S°$ $H_2O(g)$ = 188,7 J $mol^{-1}$ $K^{-1}$).**

*(Asturias 1996) (Murcia 2017)*

a) La ecuación química correspondiente a la obtención del $H_2$ a partir de Zn y HCl es:

$$2\ HCl(aq) + Zn(s) \rightarrow ZnCl_2(aq) + H_2(g)$$

La cantidad de cada reactivo es:

$$\left.\begin{array}{l} 3.400\ mL\ HCl\ 12,0\ M \cdot \dfrac{1\ L\ HCl\ 12,0\ M}{10^3\ mL\ HCl\ 12,0\ M} \cdot \dfrac{12,0\ mol\ HCl}{1\ L\ HCl\ 12,0\ M} = 40,8\ mol\ HCl \\ 5,00\ kg\ Zn\ 37,0\ \% \cdot \dfrac{10^3\ g\ Zn\ 37,0\ \%}{1\ kg\ Zn\ 37,0\ \%} \cdot \dfrac{37,0\ g\ Zn}{100\ g\ Zn\ 37,0\ \%} \cdot \dfrac{1\ mol\ Zn}{65,4\ g\ Zn} = 28,3\ mol\ Zn \end{array}\right\} \rightarrow \frac{40,8\ mol\ HCl}{28,3\ mol\ Zn} = 1,4$$

Como la relación molar en la que se encuentran ambos reactivos es menor que 2, quiere decir que sobra Zn, por lo que HCl es el reactivo limitante que determina la cantidad de $H_2$ formada:

$$40,8\ mol\ HCl \cdot \frac{1\ mol\ H_2}{2\ mol\ HCl} = 20,4\ mol\ H_2$$

Considerando comportamiento ideal, el volumen ocupado por el $H_2$ es:

$$V = \frac{(20,4\ mol\ H_2) \cdot (0,08206\ atm\ L\ mol^{-1}\ K^{-1}) \cdot (25 + 273,15)\ K}{1\ atm} = 499\ L\ H_2$$

Relacionando el volumen de $H_2$ con el caudal que consume se obtiene el tiempo que funciona el soplete:

$$\frac{499\ L\ H_2}{5.000\ mL\ H_2\ min^{-1}} \cdot \frac{10^3\ mL\ H_2}{1\ L\ H_2} = 99,8\ min$$

b) Relacionando la cantidad de $H_2$ con la entalpía de formación del $H_2O(g)$, que es la misma que la entalpía de combustión del $H_2(g)$:

$$20,4\ mol\ H_2 \cdot \frac{-241,8\ kJ}{1\ mol\ H_2} = -4,93 \cdot 10^3\ kJ$$

c) La ecuación química correspondiente a la reacción de formación de $H_2O(g)$ es:

$$H_2(g) + ½\ O_2(g) \rightarrow H_2O(g)$$

La espontaneidad de un proceso la determina el valor de la energía de Gibbs, que se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S° \quad \rightarrow \quad \begin{cases} \Delta G° > 0 \text{ proceso no espontáneo} \\ \Delta G° < 0 \text{ proceso espontáneo} \end{cases}$$

Considerando que $\Delta H°$ y $\Delta S°$ no varían con la temperatura, el valor de la energía de Gibbs a 273,15 K es:

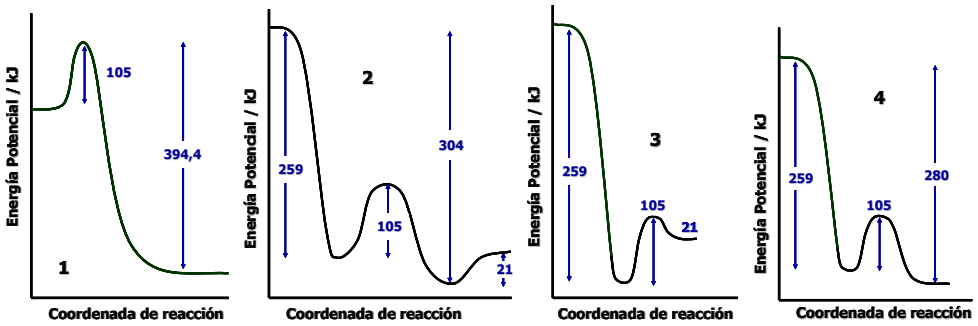
$$\Delta G° = (-241,8\ kJ\ mol^{-1}) - [(188,7\ J\ mol^{-1}\ K^{-1}) \cdot (273,15)\ K] \cdot \frac{1\ kJ}{10^3\ J} = -293,3\ kJ\ mol^{-1}$$

(El resultado de este apartado, que solo se propone en Murcia 2017, es incorrecto, debería ser –228,6 kJ $mol^{-1}$ y se debe a que los datos aportados para resolver este apartado son insuficientes ya que considera que la entropía molar del $H_2O(g)$ coincide con la $\Delta S$ para la reacción de formación).

**2.2. El platino se utiliza como catalizador en los automóviles modernos. En la catálisis, el monóxido de carbono ($\Delta_f H° = -110{,}5$ kJ mol$^{-1}$ y $\Delta_f G° = -137{,}3$ kJ mol$^{-1}$) reacciona con el oxígeno para dar dióxido de carbono ($\Delta_f H° = -393{,}5$ kJ mol$^{-1}$ y $\Delta_f G° = -394{,}4$ kJ mol$^{-1}$). Determine si:**
**a) La reacción es espontánea a 25 °C.**
**b) La reacción es endotérmica.**
**c) El valor de $\Delta S°$ para la reacción indicando si la entropía del sistema aumenta o disminuye.**
**La reacción catalítica total es simple pero el mecanismo de reacción en fase homogénea es complicado y con un gran número de pasos de reacción que son:**

**1) Adsorción de CO y adsorción/disociación de $O_2$ ($\Delta H = -259$ kJ mol$^{-1}$ de CO + O)**
**2) Energía de activación (105 kJ mol$^{-1}$ de CO + O)**
**3) Formación/desorción de $CO_2$ ($\Delta H = 21$ kJ mol$^{-1}$ de $CO_2$)**

**Esta reacción de la oxidación de CO a $CO_2$ catalizada por Pt se puede representar en un diagrama de energía. Justifique a cuál de los representados en la figura correspondería la respuesta correcta.**




*(Canarias 1997)*

La ecuación química correspondiente a la oxidación catalítica del CO es:

$$CO(g) + ½\ O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$$

a) La espontaneidad de un proceso la determina el valor de la energía de Gibbs, que se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S° \quad \rightarrow \quad \begin{cases} \Delta G° > 0 \text{ proceso no espontáneo} \\ \Delta G° < 0 \text{ proceso espontáneo} \end{cases}$$

El valor de $\Delta G°$ de la reacción se calcula a partir de la expresión:

$$\Delta G° = \Sigma\, \nu_p\, \Delta_f G°(\text{productos}) - \Sigma\, \nu_r\, \Delta_f G°(\text{reactivos}) =$$

$$= \Delta_f G°(CO_2) - \Delta_f G°(CO) =$$

$$= \left(1 \text{ mol } CO_2 \cdot \frac{-394{,}4 \text{ kJ}}{\text{mol } CO_2}\right) - \left(1 \text{ mol CO} \cdot \frac{-137{,}3 \text{ kJ}}{\text{mol CO}}\right) = -257{,}1 \text{ kJ mol}^{-1}$$

No se tiene en cuenta el valor de $\Delta_f G°$ del $O_2(g)$ ya que, por convenio, este valor es nulo.

Se trata de una reacción espontánea a 25 °C ya que el valor de $\Delta G° < 0$.

b) Para determinar si la reacción es endotérmica a 25 °C es necesario conocer el valor de $\Delta H°$ de la reacción. La variación de entalpía asociada al proceso puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta H° = \Sigma\, \nu_p\, \Delta_f H°(\text{productos}) - \Sigma\, \nu_r\, \Delta_f H°(\text{reactivos}) =$$

$$= \Delta_f H°(CO_2) - \Delta_f H°(CO) =$$

$$= \left(1 \text{ mol } CO_2 \cdot \frac{-393{,}5 \text{ kJ}}{\text{mol } CO_2}\right) - \left(1 \text{ mol CO} \cdot \frac{-110{,}5 \text{ kJ}}{\text{mol CO}}\right) = -283{,}0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

No se tiene en cuenta el valor de $\Delta_f H°$ del $O_2(g)$ ya que, por convenio, este valor es nulo.

Se trata de una reacción exotérmica a 25 °C ya que, $\Delta H° < 0$.

c) La relación entre $\Delta G°$ y $\Delta S°$ viene dada por la expresión:

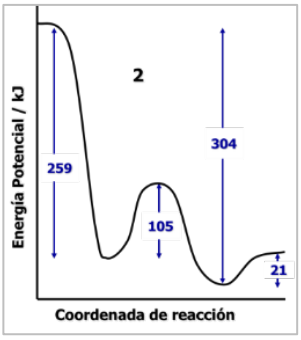
$$\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S°$$

El valor de $\Delta S°$ a 25 °C es:

$$\Delta S° = \frac{\Delta H° - \Delta G°}{T} = \frac{(-283{,}0\ \text{kJ mol}^{-1}) - (-257{,}1\ \text{kJ mol}^{-1})}{(25 + 273{,}15)\ \text{K}} \cdot \frac{10^3\ \text{J}}{1\ \text{kJ}} = -86{,}90\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}$$

Como se observa, la entropía de la reacción disminuye.

El siguiente diagrama de energía muestra las tres etapas del proceso de oxidación del CO a $CO_2$:




1) Adsorción de CO y adsorción/disociación de $O_2$ ($\Delta H = -259$ kJ mol$^{-1}$)

2) Energía de activación (105 kJ mol$^{-1}$ de CO + O)

3) Formación/desorción de $CO_2$ ($\Delta H = 21$ kJ mol$^{-1}$ de $CO_2$)

y, además que, $\Delta H° = 21$ kJ – 304 kJ = –283 kJ.

**2.3. Calcule el calor absorbido o desprendido en la combustión de 5,00 kg de propano, realizada en un recipiente herméticamente cerrado, en condiciones estándar.**
**¿Qué puede predecir sobre la espontaneidad de la reacción?**
**(Datos. las entalpias estándar de formación (kJ mol$^{-1}$) del propano, dióxido de carbono y agua líquida, son, respectivamente: –103,85; –393,50 y –285,85).**

***(Asturias 1997)***

La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción de combustión del propano es:

$$C_3H_8(g) + 5\ O_2(g) \rightarrow 3\ CO_2(g) + 4\ H_2O(l)$$

La entalpía de esta reacción puede calcularse a partir de las entalpías de formación de productos y reactivos.

$$\Delta H° = \Sigma\ \nu_p\ \Delta_f H°(\text{productos}) - \Sigma\ \nu_r\ \Delta_f H°(\text{reactivos}) =$$

$$= [4\ \Delta_f H°(H_2O) + 3\ \Delta_f H°(CO_2)] - \Delta_f H°(C_3H_8) =$$

$$= \left(4\ \text{mol}\ H_2O \cdot \frac{-285{,}85\ \text{kJ}}{\text{mol}\ H_2O}\right) + \left(3\ \text{mol}\ CO_2 \cdot \frac{-393{,}50\ \text{kJ}}{\text{mol}\ CO_2}\right) - \left(1\ \text{mol}\ C_3H_8 \cdot \frac{-103{,}85\ \text{kJ}}{\text{mol}\ C_3H_8}\right) =$$

$$= -2.220{,}1\ \text{kJ mol}^{-1}$$

No se tiene en cuenta el valor de $\Delta_f H°$ del $O_2(g)$ ya que, por convenio, este valor es nulo.

Como el proceso de combustión se realiza en un recipiente hermético es necesario determinar el calor a volumen constante, es decir, la variación de energía interna que se calcula por medio de la expresión:

$$\Delta U° = \Delta H° - \Delta nRT$$

siendo $\Delta n$ = moles de gas en productos – moles de gas en reactivos = 3 – (5 + 1) = –3

El valor de la energía interna es:

$$\Delta U° = (-2.220{,}1\ \text{kJ mol}^{-1}) - [(-3) \cdot (8{,}31 \cdot 10^{-3}\ \text{kJ mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (25 + 273{,}15)\ \text{K}]$$

Se obtiene, $\Delta U° = -2.212{,}6$ kJ mol$^{-1}$

El signo menos indica que se trata de un proceso en el que se desprende calor.

Relacionando la cantidad de propano con la energía interna de combustión se obtiene el calor desprendido:

$$5{,}00\ \text{kg}\ C_3H_8 \cdot \frac{10^3\ \text{g}\ C_3H_8}{1\ \text{kg}\ C_3H_8} \cdot \frac{1\ \text{mol}\ C_3H_8}{44{,}0\ \text{g}\ C_3H_8} \cdot \frac{-2.212{,}6\ \text{kJ}}{1\ \text{mol}\ C_3H_8} = -2{,}51 \cdot 10^5\ \text{kJ}$$

La espontaneidad de un proceso la determina el valor de la energía de Gibbs, que se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \rightarrow \quad \begin{cases} \Delta G > 0 \text{ proceso no espontáneo} \\ \Delta G < 0 \text{ proceso espontáneo} \end{cases}$$

Un proceso que se caracteriza por tener:

- $\Delta H < 0$, se desprende calor (exotérmico)
- $\Delta S < 0$, disminuye el desorden ya que existen más moles de gas en reactivos que en productos.

El valor de $\Delta G$ depende de cuál de los términos $|\Delta H|$ o $|T\Delta S|$ sea mayor, es decir, depende de cuál sea el valor de $T$. A temperaturas bajas (condiciones estándar) se cumple que:

$|\Delta H| > |T\Delta S| \rightarrow \Delta G < 0$ y la reacción es espontánea.

**2.4. Al vaporizarse un mol de agua líquida, a la temperatura de ebullición y a la presión constante de 1 atm, se absorben 9,726 kcal.**
**a) Sabiendo que el volumen de un mol de agua líquida a 373 K es 0,019 L y considerando que el vapor de agua se comporta como un gas ideal, calcule el trabajo realizado.**
**b) ¿Cuánto valen $\Delta H$ y $\Delta U$ para este proceso?**
**c) Teniendo en cuenta que el valor absoluto de $\Delta S$ es 0,119 kJ mol$^{-1}$ K$^{-1}$, razone cuál sería su signo y calcule para qué temperaturas sería espontáneo el proceso.**

***(Asturias 1998)***

a) El proceso del que se desea conocer el trabajo realizado es:

$$H_2O(l) \rightarrow H_2O(g)$$

Considerando comportamiento ideal, el volumen ocupado por el gas es:

$$V_{H_2O(g)} = \frac{1 \text{ mol} \cdot 0{,}08206 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot (100 + 273{,}15) \text{ K}}{1 \text{ atm}} = 30{,}60 \text{ L}$$

El trabajo de expansión realizado por el sistema es:

$$W = p\Delta V = (-1 \text{ atm}) \cdot (30{,}60 - 0{,}019) \text{ L} \cdot \frac{1{,}013 \cdot 10^5 \text{ Pa}}{1 \text{ atm}} \cdot \frac{1 \text{ m}^3}{10^3 \text{ L}} \cdot \frac{1 \text{ kJ}}{10^3 \text{ J}} = -3{,}096 \text{ kJ mol}^{-1}$$

El signo negativo indica que el sistema pierde energía interna al realizar la expansión.

b) Cambiando unidades al calor absorbido por el sistema:

$$\Delta H = Q = 9{,}726 \text{ kcal} \cdot \frac{4{,}18 \text{ kJ}}{1 \text{ kcal}} = 40{,}7 \text{ kJ mol}^{-1}$$

De acuerdo con el primer principio de la termodinámica la variación de energía interna de un sistema, $\Delta U$, se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta U = Q + W$$

donde $Q$ es el calor intercambiado por el sistema y $W$ el trabajo realizado contra el sistema.

Sustituyendo en la expresión de $\Delta U$:

$$\Delta U = [40{,}7 + (-3{,}096)] = 37{,}6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

c) La espontaneidad de un proceso la determina el valor de la energía de Gibbs, que se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S° \quad \rightarrow \quad \begin{cases} \Delta G° > 0 \text{ proceso no espontáneo} \\ \Delta G° < 0 \text{ proceso espontáneo} \end{cases}$$

Como se observa, se trata de un proceso que transcurre con:

- $\Delta H > 0$, se absorbe calor (endotérmico)

- $\Delta S > 0$, aumenta el desorden ya que solo existen gases en los productos.

Considerando que $\Delta H°$ y $\Delta S°$ son independientes de la temperatura, cuando se alcanza el equilibrio se cumple que $\Delta G = 0$, lo que permite calcular la temperatura a la que se alcanza este y a partir de cual la reacción se vuelve espontánea:

$$T = \frac{\Delta H°}{\Delta S°} = \frac{40{,}7\ \text{kJ mol}^{-1}}{0{,}119\ \text{kJ mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}} = 342\ \text{K}$$

Se cumple que $|\Delta H| > |T\Delta S|$, entonces $\Delta G > 0$ y la reacción solo es espontánea para $T > 342$ K.

**2.5. Sabiendo que para el proceso:**

$$\text{NO}_2\text{(g)} \rightarrow \text{½ N}_2\text{(g)} + \text{O}_2\text{(g)} \qquad \Delta H = 10{,}5\ \text{kcal mol}^{-1} \text{ y } \Delta S = 18{\cdot}10^{-3}\ \text{kcal mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}$$

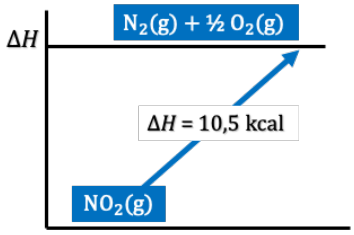
**a) Dibuje el correspondiente diagrama entálpico.**

**b) Calcule el calor absorbido o desprendido, si la reacción se verifica con 100 g de $\text{NO}_2$(g) y se realiza en recipiente herméticamente cerrado, a 25 °C.**

**c) Calcule la variación de la energía de Gibbs y la tendencia al cambio espontáneo a 27 °C.**

*(Asturias 1999)*

a) El diagrama entálpico correspondiente a la reacción de disociación del $\text{NO}_2$(g) es:




b) El calor molar a volumen constante es la variación de energía interna, $\Delta U$, y la relación que existe entre esta y la variación de entalpía, $\Delta H$, viene dada por la expresión:

$$\Delta U = \Delta H - \Delta nRT$$

siendo, $\Delta n$ = Σ coef. esteq. productos gas – Σ coef. esteq reactivos gas = (½ + 1) – 1 = ½

El valor del calor molar a volumen constante es:

$$\Delta U = (10{,}5\ \text{kcal mol}^{-1}) - [0{,}5 \cdot (1{,}98{\cdot}10^{-3}\ \text{kcal mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (25 + 273{,}15)\ \text{K}] = 10{,}2\ \text{kcal mol}^{-1}$$

El signo positivo indica que se trata de calor absorbido.

Relacionando la energía interna con la cantidad de sustancia se obtiene el calor absorbido en la reacción:

$$100\ \text{g NO}_2 \cdot \frac{1\ \text{mol NO}_2}{46{,}0\ \text{g NO}_2} \cdot \frac{10{,}2\ \text{kcal}}{1\ \text{mol NO}_2} = 15{,}9\ \text{kcal}$$

La variación de energía de Gibbs del proceso se calcula por medio de la expresión:

$$\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S°$$

El valor de la energía de Gibbs a 27° C es:

$$\Delta G° = (10{,}5\ \text{kcal mol}^{-1}) - [(27 + 273{,}15)\ \text{K} \cdot (18{,}0{\cdot}10^{-3}\ \text{kcal mol}^{-1}\ \text{K}^{-1})] = 5{,}10\ \text{kcal mol}^{-1}$$

Se trata de un proceso no espontáneo a 27 °C, ya que, $\Delta G° > 0$, y para que se vuelva espontáneo será necesario que la temperatura sea aún más elevada.

**2.6. Mediante la fotosíntesis, las plantas transforman el dióxido de carbono y el agua en hidratos de carbono, como la glucosa, obteniendo la energía necesaria de la luz solar. Considerando la reacción:**

$$6\ CO_2(g) + 6\ H_2O(l) \rightarrow C_6H_{12}O_6(s) + 6\ O_2(g)$$

**y sabiendo que a 25 °C y 1 atm:**

| Sustancia | $CO_2(g)$ | $H_2O(l)$ | $C_6H_{12}O_6(s)$ | $O_2(g)$ |
|---|---|---|---|---|
| $\Delta_f H°$ (kJ mol$^{-1}$) | −393,5 | −285,8 | −1.273,3 | 0 |
| $S°$ (J mol$^{-1}$ K$^{-1}$) | 213,6 | 69,9 | 212,1 | 205,0 |

**En estas condiciones, determine:**

**a) La energía solar mínima necesaria para la formación de 9,00 g de glucosa por fotosíntesis.**

**b) ¿Se trata de un proceso espontáneo? Razone y fundamente su respuesta.**

*(Murcia 1999) (Cantabria 2014)*

a) La energía necesaria para la formación de la glucosa por medio de esa reacción se calcula a partir de la entalpía de reacción, que puede calcularse a partir de las entalpías de formación de productos y reactivos.

$$\Delta H° = \Sigma\, \nu_p\, \Delta_f H°(\text{productos}) - \Sigma\, \nu_r\, \Delta_f H°(\text{reactivos}) =$$

$$= [\Delta_f H°(C_6H_{12}O_6)] - [6\ \Delta_f H°(CO_2) + 6\ \Delta_f H°(H_2O)] =$$

$$= \left(1\ \text{mol}\ C_6H_{12}O_6 \cdot \frac{-1.273{,}3\ \text{kJ}}{\text{mol}\ C_6H_{12}O_6}\right) - \left(6\ \text{mol}\ CO_2 \cdot \frac{-393{,}5\ \text{kJ}}{\text{mol}\ CO_2}\right) - \left(6\ \text{mol}\ H_2O \cdot \frac{-285{,}8\ \text{kJ}}{\text{mol}\ H_2O}\right)$$

Se obtiene, $\Delta H° = 2.803\ \text{kJ mol}^{-1}$.

No se tiene en cuenta el valor de $\Delta_f H°$ del $O_2(g)$ ya que, por convenio, es nulo.

La energía necesaria para sintetizar la cantidad de $C_6H_{12}O_6$ requerida es:

$$9{,}00\ \text{g}\ C_6H_{12}O_6 \cdot \frac{1\ \text{mol}\ C_6H_{12}O_6}{180{,}0\ \text{g}\ C_6H_{12}O_6} \cdot \frac{2.803\ \text{kJ}}{1\ \text{mol}\ C_6H_{12}O_6} = 140\ \text{kJ}$$

b) La espontaneidad de un proceso la determina el valor de la energía de Gibbs, que se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S° \quad \rightarrow \quad \begin{cases} \Delta G° > 0 \text{ proceso no espontáneo} \\ \Delta G° < 0 \text{ proceso espontáneo} \end{cases}$$

La variación de entropía de la reacción puede calcularse a partir de las entropías molares de productos y reactivos:

$$\Delta S° = \Sigma\, \nu_p\, S°(\text{productos}) - \Sigma\, \nu_r\, S°(\text{reactivos}) =$$

$$= [S°(C_6H_{12}O_6) + 6\ S°(O_2)\ ] - [6\ S°(CO_2) + 6\ S°(H_2O)] =$$

$$= \left(1\ \text{mol}\ C_6H_{12}O_6 \cdot \frac{212{,}1\ \text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}\ C_6H_{12}O_6}\right) + \left(6\ \text{mol}\ O_2 \cdot \frac{205{,}0\ \text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}\ O_2}\right) -$$

$$- \left(6\ \text{mol}\ H_2O \cdot \frac{69{,}9\ \text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}\ H_2O}\right) - \left(6\ \text{mol}\ CO_2 \cdot \frac{213{,}6\ \text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}\ CO_2}\right) = -259\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}$$

La variación de energía de Gibbs es:

$$\Delta G° = (2.803\ \text{kJ mol}^{-1}) - \left[(25 + 273{,}15)\ \text{K} \cdot (-259\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot \frac{1\ \text{kJ}}{10^3\ \text{J}}\right] = 2{,}88 \cdot 10^3\ \text{kJ mol}^{-1}$$

Se trata de un proceso no espontáneo a 25 °C, ya que $\Delta G° > 0$.

**2.7. Para la descomposición del óxido de plata, a 298 K y 1 atm, según la ecuación química:**

**$Ag_2O(s) \rightarrow 2\ Ag(s) + ½\ O_2(g)$**

**se sabe que $\Delta H = -30{,}6$ kJ y $\Delta S = 60{,}2$ J $K^{-1}$.**

**Calcule:**

**a) El valor de $\Delta G$ para esa reacción.**

**b) La temperatura a la que $\Delta G = 0$. (Suponga que $\Delta H$ y $\Delta S$ no cambian con la temperatura y que se sigue estando a 1 atm).**

**c) La temperatura a la que será espontánea la reacción.**

***(Murcia 2000)***

a) La espontaneidad de un proceso la determina el valor de la energía de Gibbs, que se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S° \quad \rightarrow \quad \begin{cases} \Delta G° > 0 \text{ proceso no espontáneo} \\ \Delta G° < 0 \text{ proceso espontáneo} \end{cases}$$

El valor de $\Delta G°$ a 298 K es:

$$\Delta G° = -30{,}6\ \text{kJ} - (298\ \text{K} \cdot 60{,}2\ \text{J K}^{-1}) \cdot \frac{1\ \text{kJ}}{10^3\ \text{J}} = -48{,}5\ \text{kJ}$$

b-c) Considerando que $\Delta H°$ y $\Delta S°$ son independientes de la temperatura, cuando se alcanza el equilibrio se cumple que $\Delta G = 0$, lo que permite calcular la temperatura a la que se alcanza este:

$$T = \frac{\Delta H°}{\Delta S°} = \frac{-30{,}6\ \text{kJ}}{60{,}2\ \text{J K}^{-1}} \cdot \frac{10^3\ \text{J}}{1\ \text{kJ}} = -508\ \text{K}$$

Como se observa, se obtiene un valor absurdo de $T$, ya que se trata de un proceso que transcurre con:

- $\Delta H < 0$, se desprende calor (exotérmico)
- $\Delta S > 0$, aumenta el desorden

Se cumple que $|\Delta H| > |T\Delta S|$, entonces $\Delta G < 0$ y la reacción es espontánea a cualquier temperatura.

**2.8. Dada la reacción:**

**$2\ CH_3OH(l) + 3\ O_2(g) \rightarrow 2\ CO_2(g) + 4\ H_2O(l)$ $\quad\quad$ $\Delta H = -1.552{,}8$ kJ**

**a) Calcule el calor de formación del metanol.**

**b) Indique si el proceso es espontáneo en condiciones estándar.**

**c) Suponga el sistema en equilibrio. Justifique cómo afectaría al equilibrio un aumento de presión y un aumento de temperatura.**

**Datos.**

| Sustancia | $CH_3OH(l)$ | $O_2(g)$ | $CO_2(g)$ | $H_2O(l)$ |
|---|---|---|---|---|
| $\Delta_f H°$ (kJ $mol^{-1}$) | | — | −393,13 | −285,8 |
| $S°$ (J $mol^{-1}$ $K^{-1}$) | 126,8 | 205,0 | 213,8 | 70,0 |

***(Asturias 2001)***

a) La variación de entalpía asociada al proceso puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta H° = \Sigma\, \nu_p\, \Delta_f H°(\text{productos}) - \Sigma\, \nu_r\, \Delta_f H°(\text{reactivos}) =$$

$$= 2\, \Delta_f H°(CO_2) + 4\, \Delta_f H°(H_2O) - 2\, \Delta_f H°(CH_3OH)$$

$$-1.552{,}8\ \text{kJ} = \left(2\ \text{mol}\ CO_2 \cdot \frac{-393{,}13\ \text{kJ}}{\text{mol}\ CO_2}\right) + \left(4\ \text{mol}\ H_2O \cdot \frac{-285{,}8\ \text{kJ}}{\text{mol}\ H_2O}\right) - (2\ \text{mol}\ C_2H_5OH \cdot \Delta_f H°)$$

Se obtiene, $\Delta_f H° = -188{,}3$ kJ $mol^{-1}$

No se tiene en cuenta la entalpía de formación del $O_2(g)$ ya que, por convenio, el valor es cero.

b) La espontaneidad de un proceso la determina el valor de la energía de Gibbs, que se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \rightarrow \quad \begin{cases} \Delta G > 0 \text{ proceso no espontáneo} \\ \Delta G < 0 \text{ proceso espontáneo} \end{cases}$$

La variación de entropía asociada al proceso puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta S^\circ = \Sigma\, \nu_p\, S^\circ(\text{productos}) - \Sigma\, \nu_r\, S^\circ(\text{reactivos}) =$$

$$= [2\, S^\circ(CO_2) + 4\, S^\circ(H_2O)] - [2\, S^\circ(CH_3OH) + 3\, S^\circ(O_2)] =$$

$$= \left(2 \text{ mol } CO_2 \cdot \frac{213{,}8 \text{ J}}{\text{K mol } CO_2}\right) + \left(4 \text{ mol } H_2O \cdot \frac{70{,}0 \text{ J}}{\text{K mol } H_2O}\right) -$$

$$- \left(2 \text{ mol } CH_3OH \cdot \frac{126{,}8 \text{ J}}{\text{K mol } CH_3OH}\right) - \left(3 \text{ mol } O_2 \frac{205{,}0 \text{ J}}{\text{K mol } O_2}\right) = -161{,}0 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

El valor de $\Delta G^\circ$ a 25,0 °C es:

$$\Delta G^\circ = (-1.552{,}8 \text{ kJ mol}^{-1}) - \left[(25{,}0 + 273{,}15) \text{ K} \cdot (-161{,}0 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot \frac{1 \text{ kJ}}{10^3 \text{ J}}\right] = -1.505 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Como $\Delta G^\circ < 0$, se trata de una reacción espontánea a 25,0 °C.

c) El principio de Le Châtelier (1884) dice:

> "cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada".

▪ Si aumenta la presión, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que esta disminuya, es decir, hacia donde se formen menos moles de gas, en este caso, hacia la formación de los productos.

▪ Si aumenta la temperatura, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se consuma el calor aportado y esta descienda. Al tratarse de un proceso exotérmico el equilibrio se desplaza hacia la formación de los reactivos.

**2.9. Las entalpías normales de combustión del hidrógeno gas, carbono sólido, metano gas y etano gas (kJ mol$^{-1}$) son, respectivamente, –285,8; –393,5; –889,5 y –1.558,3; siendo $H_2O(l)$ y $CO_2(g)$ los productos de las reacciones de combustión. Calcule:**
**a) Las entalpías estándar de formación del metano y etano gas.**
**b) $\Delta H^\circ$ de la reacción:**

$$C_2H_6(g) + H_2(g) \rightarrow 2\, CH_4(g)$$

**c) $\Delta G^\circ$ de la reacción anterior. ¿Es espontánea esta reacción?**
**(Datos. $S^\circ$ (J mol$^{-1}$ K$^{-1}$): $CH_4(g) = 186{,}3$; $C_2H_6(g) = 229{,}6$; $H_2(g) = 130{,}7$).**

*(Canarias 2002) (Córdoba 2005)*

a) Considerando que la entalpías de combustión de carbono e hidrógeno coinciden con las de formación de dióxido de carbono y agua, respectivamente, la entalpía de combustión del metano puede calcularse a partir de las entalpías de formación de productos y reactivos:

$$\Delta H^\circ = \Sigma\, \nu_p\, \Delta_f H^\circ(\text{productos}) - \Sigma\, \nu_r\, \Delta_f H^\circ(\text{reactivos})$$

▪ Combustión del metano:

$$CH_4(g) + 2\, O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2\, H_2O(l)$$

$$\Delta H^\circ = 2\, \Delta_f H^\circ(H_2O) + \Delta_f H^\circ(CO_2) - \Delta_f H^\circ(CH_4)$$

$$\left(1 \text{ mol } CH_4 \cdot \frac{-889{,}5 \text{ kJ}}{\text{mol } CH_4}\right) = \left(2 \text{ mol } H_2O \cdot \frac{-285{,}8 \text{ kJ}}{\text{mol } H_2O}\right) + \left(1 \text{ mol } CO_2 \cdot \frac{-393{,}5 \text{ kJ}}{\text{mol } CO_2}\right) - \Delta_f H^\circ(CH_4)$$

Se obtiene, $\Delta_f H^\circ(CH_4) = -75{,}60 \text{ kJ mol}^{-1}$.

▪ Procediendo de la misma forma para la combustión del etano:

$$C_2H_6(g) + \frac{7}{2}\, O_2(g) \rightarrow 2\, CO_2(g) + 3\, H_2O(l)$$

$$\Delta H° = 3\ \Delta_f H°(H_2O) + 2\ \Delta_f H°(CO_2) - \Delta_f H°(C_2H_6) =$$

$$\left(1\ \text{mol}\ C_2H_6 \cdot \frac{-1.558{,}3\ \text{kJ}}{\text{mol}\ C_2H_6}\right) = \left(3\ \text{mol}\ H_2O \cdot \frac{-285{,}8\ \text{kJ}}{\text{mol}\ H_2O}\right) + \left(2\ \text{mol}\ CO_2 \cdot \frac{-393{,}5\ \text{kJ}}{\text{mol}\ CO_2}\right) - \Delta_f H°(C_2H_6)$$

Se obtiene, $\Delta_f H°(C_2H_6) = -86{,}10\ \text{kJ mol}^{-1}$.

En ambos casos no se tiene en cuenta el valor de $\Delta_f H°$ del $O_2(g)$ ya que, por convenio, es nulo.

b) La entalpía de la reacción:

$$C_2H_6(g) + H_2(g) \rightarrow 2\ CH_4(g)$$

puede calcularse a partir de las entalpías de formación de productos y reactivos:

$$\Delta H° = 2\ \Delta_f H°(CH_4) - \Delta_f H°(C_2H_6) =$$

$$= \left(2\ \text{mol}\ CH_4 \cdot \frac{-75{,}6\ \text{kJ}}{\text{mol}\ CH_4}\right) - \left(1\ \text{mol}\ C_2H_6 \cdot \frac{-86{,}1\ \text{kJ}}{\text{mol}\ C_2H_6}\right) = -65{,}1\ \text{kJ}$$

No se tiene en cuenta el valor de $\Delta_f H°$ del $H_2(g)$ ya que, por convenio, este valor es nulo.

c) La espontaneidad de un proceso la determina el valor de la energía de Gibbs, que se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S° \quad \rightarrow \quad \begin{cases} \Delta G° > 0 \text{ proceso no espontáneo} \\ \Delta G° < 0 \text{ proceso espontáneo} \end{cases}$$

La variación de entropía de la reacción anterior puede calcularse a partir de las entropías molares de los reactivos y productos:

$$\Delta S° = \Sigma\ \nu_p\ S°(\text{productos}) - \Sigma\ \nu_r\ S°(\text{reactivos}) =$$

$$= 2\ S°(CH_4) - [S°(H_2) + S°(C_2H_6)]$$

$$= \left(2\ \text{mol}\ CH_4 \cdot \frac{186{,}3\ \text{J}}{\text{K mol}\ CH_4}\right) - \left(1\ \text{mol}\ H_2 \cdot \frac{130{,}7\ \text{J}}{\text{K mol}\ H_2}\right) - \left(1\ \text{mol}\ C_2H_6 \cdot \frac{229{,}6\ \text{J}}{\text{K mol}\ C_2H_6}\right) = 12{,}30\ \text{J K}^{-1}$$

El valor de $\Delta G°$ a 298 K es:

$$\Delta G° = -65{,}1\ \text{kJ} - \left[(298\ \text{K} \cdot 12{,}30\ \text{J K}^{-1}) \cdot \frac{1\ \text{kJ}}{10^3\ \text{J}}\right] = -68{,}7\ \text{kJ}$$

Se trata de un proceso que transcurre con:

- $\Delta H < 0$, se desprende calor (exotérmico)
- $\Delta S > 0$, aumenta el desorden

por lo que se cumple que $|\Delta H| > |T\Delta S|$, entonces $\Delta G < 0$ y la reacción es espontánea a cualquier temperatura.

(En el problema propuesto en Canarias 2002 solo se preguntan los apartados a) y b).

**2.10. Con los datos aportados en la siguiente tabla:**

| Sustancia | $\Delta_f H°$ (kJ mol$^{-1}$) | $S°$ (J mol$^{-1}$ K$^{-1}$) |
|---|---|---|
| $MgCO_3(s)$ | –1.096,2 | 65,70 |
| $MgO(s)$ | –601,6 | 26,80 |
| $CO_2(g)$ | –393,5 | 213,40 |

**a) Calcule el calor necesario, a presión constante y a volumen constante, para descomponer 121 g de carbonato de magnesio a 298 K según la reacción:**

**$MgCO_3(s) \rightarrow MgO(s) + CO_2(g)$**

**b) Calcule la variación de energía de Gibbs a dicha temperatura. ¿Es espontáneo el proceso?**

***(Córdoba 2003)***

a) La entalpía de la reacción (calor medido a presión constante) puede calcularse a partir de las entalpías de formación de productos y reactivos.

$$\Delta H° = \Sigma\, \nu_p\, \Delta_f H°(\text{productos}) - \Sigma\, \nu_r\, \Delta_f H°(\text{reactivos}) =$$

$$= \Delta_f H°(CO_2) + \Delta_f H°(MgO) - \Delta_f H°(MgCO_3) =$$

$$= \left(1\ \text{mol}\ CO_2 \cdot \frac{-393{,}5\ \text{kJ}}{\text{mol}\ CO_2}\right) + \left(1\ \text{mol}\ MgO \cdot \frac{-601{,}6\ \text{kJ}}{\text{mol}\ MgO}\right) - \left(1\ \text{mol}\ MgCO_3 \cdot \frac{-1.096{,}2\ \text{kJ}}{\text{mol}\ MgCO_3}\right)$$

Se obtiene, $\Delta H° = 101{,}1\ \text{kJ mol}^{-1}$.

Relacionando la masa de sustancia con la entalpía de la reacción se obtiene que el calor absorbido en el proceso, medido a presión constante, es:

$$121\ \text{g}\ MgCO_3 \cdot \frac{1\ \text{mol}\ MgCO_3}{84{,}3\ \text{g}\ MgCO_3} \cdot \frac{101{,}1\ \text{kJ}}{1\ \text{mol}\ MgCO_3} = 145\ \text{kJ}$$

La relación existente entre el calor medido a volumen constante, $\Delta U°$, y el calor medido a presión constante, $\Delta H°$, viene dada por la expresión:

$$\Delta U° = \Delta H° - \Delta nRT$$

siendo, $\Delta n$ = Σ coef. esteq. productos gas – Σ coef. esteq reactivos gas = (1 – 0) = 1

El valor del calor a volumen constante es:

$$\Delta U° = (101{,}1\ \text{kJ mol}^{-1}) - [(1) \cdot (8{,}31 \cdot 10^{-3}\ \text{kJ mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot 298\ \text{K}] = 98{,}6\ \text{kJ mol}^{-1}$$

Relacionando la masa de sustancia con la energía interna de la reacción se obtiene que el calor absorbido en el proceso, medido a volumen constante, es:

$$121\ \text{g}\ MgCO_3 \cdot \frac{1\ \text{mol}\ MgCO_3}{84{,}3\ \text{g}\ MgCO_3} \cdot \frac{98{,}6\ \text{kJ}}{1\ \text{mol}\ MgCO_3} = 142\ \text{kJ}$$

b) La espontaneidad de un proceso la determina el valor de la energía de Gibbs, que se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S° \quad \rightarrow \quad \begin{cases} \Delta G° > 0 \text{ proceso no espontáneo} \\ \Delta G° < 0 \text{ proceso espontáneo} \end{cases}$$

La variación de entropía de la reacción anterior puede calcularse a partir de las entropías molares de los reactivos y productos:

$$\Delta S° = \Sigma\, \nu_p\, S°(\text{productos}) - \Sigma\, \nu_r\, S°(\text{reactivos}) =$$

$$= [S°(CO_2) + S°(MgO)] - S°(CaCO_3) =$$

$$= \left(1\ \text{mol}\ CO_2 \cdot \frac{213{,}40\ \text{J}}{\text{K mol}\ CO_2}\right) + \left(1\ \text{mol}\ MgO \cdot \frac{26{,}80\ \text{J}}{\text{K mol}\ MgO}\right) - \left(1\ \text{mol}\ CaCO_3 \cdot \frac{65{,}70\ \text{J}}{\text{K mol}\ CaCO_3}\right) = 174{,}5\ \text{J K}^{-1}$$

El valor de $\Delta G°$ a 298 K es:

$$\Delta G° = (101{,}1\ \text{kJ mol}^{-1}) - \left[298\ \text{K} \cdot (174{,}5\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot \frac{1\ \text{kJ}}{10^3\ \text{J}}\right] = 49{,}10\ \text{kJ mol}^{-1}$$

Como $\Delta G° > 0$, la reacción es no espontánea a 298 K.

**2.11. La propulsión de vehículos teniendo como combustible hidrógeno se presenta actualmente como la alternativa, respecto al motor de explosión clásico, con mayores posibilidades de éxito inmediato. Las principales ventajas que se plantean son la cantidad prácticamente ilimitada de combustible que puede estar disponible y los residuos no contaminantes del proceso. Todo el sistema se basa en hacer reaccionar hidrógeno gaseoso, $H_2$, con oxígeno gaseoso, $O_2$, para obtener agua (que sería el único producto del proceso).**
**El ingeniero químico que debe diseñar el mencionado sistema de propulsión se enfrenta a diversas cuestiones. ¿Sería capaz de resolver todos sus interrogantes?**
**a) Para empezar, le dice que ha encontrado en una tabla los siguientes datos:**

| | Bloque A | Bloque B |
|---|---|---|
| $\Delta_f G°$ ( kJ mol$^{-1}$) | –237,2 | –228,6 |
| $\Delta_f H°$ ( kJ mol$^{-1}$) | –285,8 | –241,8 |
| $\Delta_f S°$ (J mol$^{-1}$ K$^{-1}$) | –163,2 | –44,4 |

**Sabe que uno de estos conjuntos de datos corresponde al proceso en el que el agua aparece en forma gaseosa y el otro al que el agua se produce en forma líquida, ¿pero cuál corresponde a cuál? Razónelo.**
**b) A continuación, aclare por qué es interesante esta reacción para obtener energía y cuánta energía se puede obtener de cada kg de combustible en cada uno de los procesos.**
**c) Determine también si se obtendrá, trabajando a 25 °C, agua líquida o agua gas.**
**d) Por último, debe tenerse presente la importancia de optimizar el rendimiento energético. Técnicamente puede limitar las temperaturas a las que se produce la reacción dentro de un determinado rango con un valor mínimo de 0 °C, pero ¿cuál sería el valor máximo que se debería permitir?**
**(Nota. Asuma que los valores de $\Delta_f H°$ y $\Delta_f S°$ no varían en el rango de temperaturas de trabajo y que siempre se van a poder mantener las condiciones estándar de reactivos y productos).**

*(Murcia 2003) (Cantabria 2015)*

a) La ecuación química correspondiente a la reacción de combustión del $H_2(g)$ es:

$$H_2(g) + ½\ O_2(g) \rightarrow H_2O(?)$$

En el bloque A se registra un descenso de entropía, $\Delta S°$, de 163,2 J mol$^{-1}$ K$^{-1}$, que es mayor que el registrado en el bloque B, $\Delta S°$, de 44,4 J mol$^{-1}$ K$^{-1}$. Esto quiere decir que los datos del bloque A corresponden a la formación de $H_2O(l)$, mientras que los datos del bloque B corresponden a $H_2O(g)$.

Respecto a la entalpía, en el bloque A se tiene, $\Delta H°$, de –285,8 kJ mol$^{-1}$, que es mayor que el valor del bloque B, $\Delta H°$, de –241,8 kJ mol$^{-1}$. La diferencia entre ambos valores es 44,1 kJ mol$^{-1}$, valor positivo que quiere decir que en el cambio de estado se absorbe calor, por lo tanto, los datos del bloque A corresponden a la formación de $H_2O(l)$, mientras que los del bloque B corresponden a $H_2O(g)$.

b) La combustión del $H_2$ produce $H_2O$, sustancia que no produce contaminación ambiental, por lo que desde este punto de vista, se puede decir que el $H_2$ es un combustible limpio. La cantidad de energía que obtiene en cada proceso es:

- Bloque A: se forma $H_2O(l)$

$$\frac{10^3\ \text{g H}_2}{1\ \text{kg H}_2} \cdot \frac{1\ \text{mol H}_2}{2{,}0\ \text{g H}_2} \cdot \frac{-285{,}8\ \text{kJ}}{1\ \text{mol H}_2} = -1{,}429 \cdot 10^5\ \text{kJ kg}^{-1}$$

- Bloque B: se forma $H_2O(g)$

$$\frac{10^3\ \text{g H}_2}{1\ \text{kg H}_2} \cdot \frac{1\ \text{mol H}_2}{2{,}0\ \text{g H}_2} \cdot \frac{-241{,}8\ \text{kJ}}{1\ \text{mol H}_2} = -1{,}209 \cdot 10^5\ \text{kJ kg}^{-1}$$

c) Se formará $H_2O(l)$, ya que en el proceso de formación de esta sustancia es en el que se registra un mayor descenso en la energía de Gibbs, –237,2 kJ, frente a –228,6 kJ para $H_2O(g)$.

d) En el equilibrio, $\Delta G = 0$, lo que permite calcular la temperatura de equilibrio del proceso:

$$H_2O(l) \leftrightarrows H_2O(g)$$

Teniendo en cuenta que:

$$\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S°$$

Considerando que los valores de $\Delta H°$ y $\Delta S°$ permanecen constantes con la temperatura:

$$T = \frac{\Delta H°}{\Delta S°} = \frac{(-241{,}8\ \text{kJ mol}^{-1}) - (-285{,}8\ \text{kJ mol}^{-1})}{[(-44{,}4) - (-163{,}2)]\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}} \cdot \frac{10^3\ \text{J}}{1\ \text{kJ}} = 370\ \text{K} \rightarrow 97{,}0\ °\text{C}$$

Por encima de esta temperatura, el $H_2O(l)$ se convierte en $H_2O(g)$ con el consiguiente consumo de energía, la entalpía de vaporización, con lo que no se optimizaría el rendimiento energético.

**2.12. Explique, justificando las respuestas, si las siguientes reacciones son espontáneas:**

**a)** $2\ H_2O_2(g) \rightarrow 2\ H_2O(g) + O_2(g)$ $\qquad \Delta H° = -50{,}5$ **kcal**

**b)** $3\ H_2(g) + N_2(g) \rightarrow 2\ NH_3(g)$ $\qquad \Delta H° = -22{,}1$ **kcal**

**c)** $N_2O_4(g) \rightarrow 2\ NO_2(g)$ $\qquad \Delta H° = 13{,}9$ **kcal**

**d)** $N_2(g) + 2\ O_2(g) \rightarrow 2\ NO_2(g)$ $\qquad \Delta H° = 16{,}2$ **kcal**

***(Canarias 2004) (Granada 2016)***

La espontaneidad de un proceso la determina el valor de la energía de Gibbs, que se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S° \rightarrow \begin{cases} \Delta G° > 0 \text{ proceso no espontáneo} \\ \Delta G° < 0 \text{ proceso espontáneo} \end{cases}$$

a) Para el caso de la descomposición del peróxido de hidrógeno:

$$2\ H_2O_2(l) \rightarrow 2\ H_2O(l) + O_2(g) \qquad \Delta H° = -50{,}5\ \text{kcal}$$

Se trata de un proceso en el que:

- $\Delta H° < 0$, se desprende calor (exotérmico)
- $\Delta S° > 0$, aumenta el desorden ya que se pasa de menos a más moles de gas

Se cumple que $|\Delta H°| > |T\Delta S°|$, entonces $\Delta G° < 0$ y la reacción es espontánea a cualquier temperatura.

b) Para el caso de la formación del amoniaco:

$$3\ H_2(g) + N_2(g) \rightarrow 2\ NH_3(g) \qquad \Delta H° = -22{,}1\ \text{kcal}$$

Se trata de un proceso en el que:

- $\Delta H° < 0$, se desprende calor (exotérmico)
- $\Delta S° < 0$, disminuye el desorden ya que se pasa de más a menos moles de gas

Cuando la temperatura es lo suficientemente baja, se cumple que $|\Delta H°| > |T\Delta S°|$, entonces $\Delta G° < 0$ y la reacción es espontánea.

c) Para el caso de la descomposición del tetraóxido de dinitrógeno:

$$N_2O_4(g) \rightarrow 2\ NO_2(g) \qquad \Delta H° = 13{,}9\ \text{kcal}$$

Se trata de un proceso en el que:

- $\Delta H° > 0$, se absorbe calor (endotérmico)
- $\Delta S° > 0$, aumenta el desorden ya que se pasa de menos a más moles de gas

Cuando la temperatura es lo suficientemente alta, se cumple que $|\Delta H°| > |T\Delta S°|$, entonces $\Delta G° < 0$ y la reacción es espontánea.

d) Para el caso de la formación del dióxido de nitrógeno:

$$N_2(g) + 2\ O_2(g) \rightarrow 2\ NO_2(g) \qquad \Delta H° = 16{,}2\ \text{kcal}$$

Se trata de un proceso en el que:

- $\Delta H° > 0$, se absorbe calor (endotérmico)
- $\Delta S° < 0$, disminuye el desorden ya que se pasa de más a menos moles de gas

Se cumple que $|\Delta H°| < |T\Delta S°|$, entonces $\Delta G° > 0$ y la reacción es no espontánea a cualquier temperatura.

**2.13. Sabiendo que las entalpías de combustión (kJ mol$^{-1}$) a 25,0 °C del C(s), $H_2(g)$ y $C_2H_5OH(l)$ son, respectivamente, –393,5; –285,8 y –1.366,8. Calcule:**
**a) La entalpía de formación del etanol, $C_2H_5OH(l)$.**
**b) La variación de energía interna.**
**c) $\Delta G°$ a esa temperatura.**
**(Datos. $S°$ (J mol$^{-1}$ K$^{-1}$): C(s) = 5,70; $H_2(g)$ = 130,6; $O_2(g)$ = 205,0; $C_2H_5OH(l)$ = 160,7).**

***(Córdoba 2004)***

a) La ecuación química ajustada correspondiente a la combustión del etanol es:

$$C_2H_5OH(l) + 3\ O_2(g) \rightarrow 2\ CO_2(g) + 3\ H_2O(l)$$

Considerando que la entalpías de combustión de carbono e hidrógeno coinciden con las de formación de dióxido de carbono y agua, respectivamente, la entalpía de combustión del etanol puede calcularse a partir de las entalpías de formación de productos y reactivos:

$$\Delta H° = \Sigma\, \nu_p\, \Delta_f H°(\text{productos}) - \Sigma\, \nu_r\, \Delta_f H°(\text{reactivos}) =$$

$$= 3\ \Delta_f H°(H_2O) + 2\ \Delta_f H°(CO_2) - \Delta_f H°(C_2H_6) =$$

$$\left(1\ \text{mol}\ C_2H_5OH \cdot \frac{-1.366{,}8\ \text{kJ}}{\text{mol}\ C_2H_5OH}\right) = \left(3\ \text{mol}\ H_2O \cdot \frac{-285{,}8\ \text{kJ}}{\text{mol}\ H_2O}\right) + \left(2\ \text{mol}\ CO_2 \cdot \frac{-393{,}5\ \text{kJ}}{\text{mol}\ CO_2}\right) - \Delta_f H°(C_2H_5OH)$$

Se obtiene, $\Delta_f H°(C_2H_5OH) = -277{,}6\ \text{kJ mol}^{-1}$.

No se tiene en cuenta el valor de $\Delta_f H°$ del $O_2(g)$ ya que, por convenio, es nulo.

b) La ecuación química ajustada correspondiente a la formación del etanol es:

$$2\ C(s) + 3\ H_2(g) + ½\ O_2(g) \rightarrow C_2H_5OH(l)$$

La relación existente entre la variación de energía interna, $\Delta U°$, y la variación de entalpía, $\Delta H°$, viene dada por la expresión:

$$\Delta U° = \Delta H° - \Delta nRT$$

siendo, $\Delta n$ = Σ coef. esteq. productos gas – Σ coef. esteq reactivos gas = (0 – 3,5) = –3,5

$$\Delta U° = (-277{,}6\ \text{kJ mol}^{-1}) - [(-3{,}5) \cdot (8{,}314 \cdot 10^{-3}\ \text{kJ mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (25{,}0 + 273{,}15)\ \text{K}]$$

Se obtiene, $\Delta U° = -268{,}9\ \text{kJ mol}^{-1}$.

c) La espontaneidad de un proceso la determina el valor de la energía de Gibbs, que se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S° \quad \rightarrow \quad \begin{cases} \Delta G° > 0 \text{ proceso no espontáneo} \\ \Delta G° < 0 \text{ proceso espontáneo} \end{cases}$$

La variación de entropía de la reacción anterior puede calcularse a partir de las entropías molares de los reactivos y productos:

$$\Delta S° = \Sigma\, \nu_p\, S°(\text{productos}) - \Sigma\, \nu_r\, S°(\text{reactivos}) =$$

$$= S°(C_2H_5OH) - [2\,S°(C) + 3\,S°(H_2) + ½\,S°(O_2)] =$$

$$= \left(1\text{ mol } C_2H_5OH \cdot \frac{160{,}7\text{ J}}{\text{K mol } C_2H_5OH}\right) - \left(2\text{ mol C} \cdot \frac{5{,}70\text{ J}}{\text{K mol C}}\right) - \left(3\text{ mol } H_2 \cdot \frac{130{,}6\text{ J}}{\text{K mol } H_2}\right) -$$

$$- \left(\frac{1}{2}\text{ mol } O_2 \cdot \frac{205\text{ J}}{\text{K mol } O_2}\right) = -345\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$$

El valor de $\Delta G°$ a 25,0 °C es:

$$\Delta G° = (-277{,}6\text{ kJ mol}^{-1}) - \left[(25{,}0 + 273{,}15)\text{ K} \cdot (-345\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}) \cdot \frac{1\text{ kJ}}{10^3\text{ J}}\right] = -175\text{ kJ mol}^{-1}$$

Como $\Delta G° < 0$, la reacción es espontánea a 25 °C.

**2.14. El metanol es un combustible fácilmente manejable que se obtiene de la reacción entre monóxido de carbono e hidrógeno (obtenidos a partir de carbono y agua) según:**

$$CO(g) + 2\,H_2(g) \rightarrow CH_3OH(l)$$

**a) ¿Cuánto metanol puede obtenerse de 12,0 g de $H_2$ y 74,0 g de CO si el rendimiento de la reacción es del 68,0 %?**

**El metanol puede utilizarse como combustible según:**

$$2\,CH_3OH(l) + 3\,O_2(g) \rightarrow 2\,CO_2(g) + 4\,H_2O(g) \qquad \Delta H = -1.454\text{ kJ}$$

**b) Calcule la energía liberada, en kJ, cuando 1,0 g de metanol reacciona según la ecuación anterior.**

**c) Discuta sobre el signo del cambio de entropía asociado a esta reacción. Razone la respuesta.**

**d) ¿Podría esta reacción no ser espontánea? Razone la respuesta.**

**e) ¿Se puede decir que la reacción se producirá por completo (hasta la extinción de los reactivos)? Razone la respuesta.**

***(Murcia 2004)***

---

a) Al existir cantidades de los dos reactivos, es necesario determinar previamente cuál de ellos es el reactivo limitante. La cantidad de cada uno de ellos es:

$$\left.\begin{array}{l} 12{,}0\text{ g } H_2 \cdot \dfrac{1\text{ mol } H_2}{2{,}0\text{ g } H_2} = 6{,}00\text{ mol } H_2 \\ 74{,}0\text{ g CO} \cdot \dfrac{1\text{ mol CO}}{28{,}0\text{ g CO}} = 2{,}64\text{ mol CO} \end{array}\right\} \rightarrow \quad \frac{6{,}00\text{ mol } H_2}{2{,}64\text{ mol CO}} = 2{,}27$$

como la relación molar en la que se encuentran ambos reactivos es mayor que 2, quiere decir que sobra $H_2$, por lo que el CO es el reactivo limitante que determina la cantidad de $CH_3OH$ obtenido.

$$2{,}64\text{ mol CO} \cdot \frac{1\text{ mol } CH_3OH}{1\text{ mol CO}} \cdot \frac{32{,}0\text{ g } CH_3OH}{1\text{ mol } CH_3OH} = 84{,}6\text{ g } CH_3OH$$

Al ser el rendimiento del proceso del 68,0 %:

$$84{,}6\text{ g } CH_3OH\text{ (teórico)} \cdot \frac{68{,}0\text{ g } CH_3OH\text{ (real)}}{100\text{ g } CH_3OH\text{ (teórico)}} = 57{,}5\text{ g } CH_3OH$$

b) Relacionando la cantidad de metanol con la entalpía de combustión:

$$\Delta_c H° = 1{,}0\text{ g } CH_3OH \cdot \frac{1\text{ mol } CH_3OH}{32{,}0\text{ g } CH_3OH} \cdot \frac{-1.454\text{ kJ}}{2\text{ mol } CH_3OH} = -23\text{ kJ}$$

c) Como se observa en la reacción de combustión del metanol, se pasa de 2 moles de líquido y 3 moles de gas en los reactivos, a 6 moles de gas en los productos. Se produce un aumento del desorden en el sistema, por lo que se produce un aumento de entropía, $\Delta S° > 0$.

d) La espontaneidad de un proceso la determina el valor de la energía de Gibbs, que se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S° \quad \rightarrow \quad \begin{cases} \Delta G° > 0 \text{ proceso no espontáneo} \\ \Delta G° < 0 \text{ proceso espontáneo} \end{cases}$$

Se trata de un proceso que transcurre con:

- $\Delta H < 0$, se desprende calor (exotérmico)
- $\Delta S > 0$, aumenta el desorden

Se cumple que $|\Delta H| > |T\Delta S|$, entonces $\Delta G < 0$ y la reacción es espontánea a cualquier temperatura.

e) Si esta reacción es espontánea a cualquier temperatura se lleva a cabo completamente hasta que se agote uno de los reactivos.

**2.15. Por diversas razones de índole económico, político y social, algunos países llevan varios años aplicando sustitutos para la gasolina en el motor de explosión de los vehículos. Uno de los ejemplos más significativos es Brasil, con la utilización de una mezcla de alcohol etílico con la propia gasolina. La ventaja es que el alcohol se puede obtener por fermentación de azúcares (por ejemplo, glucosa) obtenidos a partir de plantas (por ejemplo, maíz). El uso del alcohol como combustible aprovecha el hecho de que la combustión del etanol es fuertemente exotérmica, aunque ciertamente no lo es tanto como la del etano, ya que el etanol está parcialmente oxidado respecto al hidrocarburo. Con los datos de la siguiente tabla:**

| | $C_2H_6(g)$ | $C_2H_6O(l)$ | $CO_2(g)$ | $H_2O(g)$ | $O_2(g)$ |
|---|---|---|---|---|---|
| $\Delta_f H°$ (kJ mol$^{-1}$) | −84,70 | | −393,5 | −241,8 | — |
| $S°$ (J mol$^{-1}$ K$^{-1}$) | 229,5 | | 213,6 | 188,7 | 205,0 |
| $\Delta_c H°$ | | −1.235 | | | |
| $\Delta_c S°$ | | 217,7 | | | |

**y basándose en sus conocimientos responda a las siguientes cuestiones:**

**a) Escriba y ajuste las reacciones químicas a las que se ha hecho mención, es decir, combustión de etano, combustión de etanol y oxidación de etano a etanol.**

**b) Calcule los valores de la entalpía de reacción (en kJ mol$^{-1}$) para la reacción de combustión del etano y para la oxidación de etano a etanol.**

**c) Calcule los calores de combustión por gramo de etano y de etanol.**

**d) Calcule cuánto consumiría un automóvil circulando con etanol respecto a lo que consumiría si lo hiciese con gasolina sabiendo que el calor de combustión de la gasolina es −48 kJ g$^{-1}$. ¿Y si lo hiciese con etano?**

**e) Si dentro del motor de explosión se alcanzara una temperatura de 1.200 K, ¿podría transformarse etanol en etano?**

*(Murcia 2005) (Canarias 2013) (Granada 2013)*

a) La ecuación química correspondiente a la combustión de etano es:

$$C_2H_6(g) + \frac{7}{2}\, O_2(g) \rightarrow 2\, CO_2(g) + 3\, H_2O(g)$$

- La ecuación química correspondiente a la combustión de etanol es:

$$C_2H_6O(l) + 3\, O_2(g) \rightarrow 2\, CO_2(g) + 3\, H_2O(g)$$

- Si a la ecuación química correspondiente a la combustión de etano se le suma la ecuación opuesta a la combustión del etanol se obtiene la que corresponde a la oxidación del etano a etanol:

$$C_2H_6(g) + ½\, O_2(g) \rightarrow C_2H_6O(l)$$

b) La variación de entalpía asociada a la reacción puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta H° = \Sigma\, \nu_p\, \Delta_f H°(\text{productos}) - \Sigma\, \nu_r\, \Delta_f H°(\text{reactivos})$$

- Para la combustión del $C_2H_6$:

$$\Delta H° = 3\, \Delta_f H°(H_2O) + 2\, \Delta_f H°(CO_2) - \Delta_f H°(C_2H_6) =$$

$$= \left(3\ \text{mol}\ H_2O \cdot \frac{-241{,}8\ \text{kJ}}{\text{mol}\ H_2O}\right) + \left(2\ \text{mol}\ CO_2 \cdot \frac{-393{,}5\ \text{kJ}}{\text{mol}\ CO_2}\right) - \left(1\ \text{mol}\ C_2H_6 \cdot \frac{-84{,}70\ \text{kJ}}{\text{mol}\ C_2H_6}\right)$$

Se obtiene, $\Delta H° = -1.428\ \text{kJ mol}^{-1}$

No se tiene en cuenta el valor de $\Delta_f H°$ del $O_2(g)$ ya que, por convenio, es nulo.

▪ Las ecuaciones termoquímicas correspondientes a las combustiones del etano y del etanol son, respectivamente:

$$C_2H_6(g) + \frac{7}{2}O_2(g) \rightarrow 2\ CO_2(g) + 3\ H_2O(g) \qquad \Delta H° = -1.428\ \text{kJ mol}^{-1}$$

$$C_2H_6O(l) + 3\ O_2(g) \rightarrow 2\ CO_2(g) + 3\ H_2O(g) \qquad \Delta H° = -1.235\ \text{kJ mol}^{-1}$$

De acuerdo con la ley de Hess (1840), las dos ecuaciones anteriores se pueden reescribir como:

$$C_2H_6(g) + \frac{7}{2}O_2(g) \rightarrow 2\ CO_2(g) + 3\ H_2O(g) \qquad \Delta H° = -1.428\ \text{kJ mol}^{-1}$$

$$2\ CO_2(g) + 3\ H_2O(g) \rightarrow 2\ CO_2(g) + 3\ H_2O(g) \qquad \Delta H° = 1.235\ \text{kJ mol}^{-1}$$

Sumando ambas ecuaciones se obtiene:

$$C_2H_6(g) + ½\ O_2(g) \rightarrow C_2H_6O(l) \qquad \Delta H° = -192{,}7\ \text{kJ mol}^{-1}$$

c) Expresando las entalpías de combustión en kJ $g^{-1}$:

$$\frac{-1.428\ \text{kJ}}{\text{mol}\ C_2H_6} \cdot \frac{1\ \text{mol}\ C_2H_6}{30{,}0\ \text{g}\ C_2H_6} = -47{,}8\ \text{kJ/g}\ C_2H_6$$

$$\frac{-1.235\ \text{kJ}}{\text{mol}\ C_2H_6O} \cdot \frac{1\ \text{mol}\ C_2H_6O}{46{,}0\ \text{g}\ C_2H_6O} = -26{,}9\ \text{kJ/g}\ C_2H_6O$$

d) Relacionando los calores de combustión del etanol y de la gasolina:

$$\frac{\dfrac{-48\ \text{kJ}}{\text{g gasolina}}}{\dfrac{-26{,}9\ \text{kJ}}{\text{g}\ C_2H_6O}} = 1{,}8\ \frac{\text{g}\ C_2H_6O}{\text{g gasolina}} \quad \rightarrow \quad \text{con } C_2H_6O \text{ consume casi el doble que con gasolina}$$

▪ Relacionando los calores de combustión del etano y de la gasolina:

$$\frac{\dfrac{-48\ \text{kJ}}{\text{g gasolina}}}{\dfrac{-47{,}6\ \text{kJ}}{\text{g}\ C_2H_6}} = 1{,}0\ \frac{\text{g}\ C_2H_6}{\text{g gasolina}} \quad \rightarrow \quad \text{con } C_2H_6 \text{ consume casi lo mismo que con gasolina}$$

e) La espontaneidad de un proceso la determina el valor de la energía de Gibbs, que se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S° \quad \rightarrow \quad \begin{cases} \Delta G° > 0 \text{ proceso no espontáneo} \\ \Delta G° < 0 \text{ proceso espontáneo} \end{cases}$$

Para la siguiente reacción:

$$C_2H_6O(g) \rightarrow C_2H_6(l) + ½\ O_2(g)$$

El valor de $\Delta H°$ es el obtenido en el apartado b) con el signo contrario ya que se trata de la reacción inversa, $\Delta H° = 192{,}7\ \text{kJ mol}^{-1}$.

La variación de entropía de la reacción anterior puede calcularse a partir de las entropías molares de los reactivos y productos:

$$\Delta S° = \Sigma\ \nu_p\ S°(\text{productos}) - \Sigma\ \nu_r\ S°(\text{reactivos})$$

Para calcular el valor de $\Delta S°$ es necesario conocer previamente la entropía molar del etanol. Este valor se puede calcular a partir del valor $\Delta S°$ de la reacción de combustión del etanol:

$$C_2H_6O(l) + 3\ O_2(g) \rightarrow 2\ CO_2(g) + 3\ H_2O(g)$$

y de las entropías molares del resto de los componentes de la misma.

$$\Delta S° = [2\ S°(CO_2) + 3\ S°(H_2O)] - [S°(C_2H_6O) + 3\ S°(O_2)]$$

$$\left(1\ \text{mol}\ C_2H_6O \cdot \frac{217{,}7\ \text{J}}{\text{K mol}\ C_2H_6O}\right) = \left(3\ \text{mol}\ H_2O \cdot \frac{188{,}7\ \text{J}}{\text{K mol}\ H_2O}\right) + \left(2\ \text{mol}\ CO_2 \cdot \frac{213{,}6\ \text{J}}{\text{K mol}\ CO_2}\right) -$$

$$-\left(1\ \text{mol}\ C_2H_6O \cdot S°(C_2H_6O)\right) - \left(3\ \text{mol}\ O_2 \cdot \frac{205{,}0\ \text{J}}{\text{K mol}\ O_2}\right)$$

Se obtiene, $S°(C_2H_6O) = 160{,}6\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}$.

La variación de entropía para la reacción de conversión del etanol en etano es:

$$\Delta S° = [S°(C_2H_6) + ½\ S°(O_2)] - S°(C_2H_6O) =$$

$$= \left(1\ \text{mol}\ C_2H_6 \cdot \frac{229{,}5\ \text{J}}{\text{K mol}\ C_2H_6}\right) + \left(\frac{1}{2}\ \text{mol}\ O_2 \cdot \frac{205{,}0\ \text{J}}{\text{K mol}\ O_2}\right) - \left(1\ \text{mol}\ C_2H_6O \cdot \frac{160{,}6\ \text{J}}{\text{K mol}\ C_2H_6O}\right)$$

Se obtiene, $\Delta S° = 171{,}4\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}$.

Considerando que $\Delta H°$ y $\Delta S°$ no varían con la temperatura, el valor de $\Delta G$ para la reacción de conversión del etano en etanol a 1.200 K es:

$$\Delta G = (192{,}7\ \text{kJ mol}^{-1}) - [1.200\ \text{K} \cdot (171{,}4\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1})] \cdot \frac{1\ \text{kJ}}{10^3\ \text{J}} = -12{,}98\ \text{kJ mol}^{-1}$$

Como $\Delta G° < 0$, la reacción es espontánea a 1.200 K.

(En Canarias 2013 se preguntan los apartados a), b) y e) con la reacción opuesta y en Granada, los apartados a) b) c) y d).

**2.16. Con los datos de las siguientes sustancias en estado gaseoso:**

| Sustancia | $CO_2(g)$ | $H_2O(g)$ | $C_4H_{10}(g)$ | $O_2(g)$ |
|---|---|---|---|---|
| $\Delta_f H°$ (kJ mol$^{-1}$) | −393,5 | −241,8 | −125,7 | 0 |
| $S°$ (J mol$^{-1}$ K$^{-1}$) | 213,7 | 188,8 | 310,2 | 205,1 |

**responda razonadamente a las siguientes cuestiones:**

**a) Escriba la reacción de combustión del butano.**

**b) Calcule la entalpía de combustión del butano.**

**c) Calcule la variación de energía de Gibbs estándar para la combustión del butano contenido en una bombona comercial (13,6 kg).**

**d) Calcule la energía media del enlace O–H.**

**e) Determine el número de bombonas de butano comercial que harían falta para calentar el agua de una piscina con capacidad para 50,0 m$^3$ desde 14,0 °C a 27,0 °C.**

**(Datos. Energías medias de enlace (kJ mol$^{-1}$), C–C: 346; C=O: 730; O=O: 487; C–H: 413. Suponga que el agua tiene densidad = 1.000 kg m$^{-3}$ y calor específico = 4,18 kJ kg$^{-1}$ °C$^{-1}$).**

***(Castilla y León 2005)***

a) La ecuación química ajustada correspondiente a la combustión del butano, $C_4H_{10}$, es:

$$C_4H_{10}(g) + \frac{13}{2}O_2(g) \rightarrow 4\ CO_2(g) + 5\ H_2O(g)$$

b) La variación de entalpía asociada al proceso puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta H° = \Sigma\ \nu_p\ \Delta_f H°(\text{productos}) - \Sigma\ \nu_r\ \Delta_f H°(\text{reactivos}) =$$

$$= 5\ \Delta_f H°(H_2O) + 4\ \Delta_f H°(CO_2) - \Delta_f H°(C_4H_{10}) =$$

$$= \left(5\ \text{mol}\ H_2O \cdot \frac{-241{,}8\ \text{kJ}}{\text{mol}\ H_2O}\right) + \left(4\ \text{mol}\ CO_2 \cdot \frac{-393{,}5\ \text{kJ}}{\text{mol}\ CO_2}\right) - \left(1\ \text{mol}\ C_4H_{10} \cdot \frac{-125{,}7\ \text{kJ}}{\text{mol}\ C_4H_{10}}\right) = -2.657\ \text{kJ mol}^{-1}$$

No se tiene en cuenta el valor de $\Delta_f H°$ del $O_2(g)$ ya que, por convenio, es nulo.

c) El valor de $\Delta G°$ de un proceso se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S°$$

La variación de entropía de la reacción anterior puede calcularse a partir de las entropías molares de los reactivos y productos:

$$\Delta S° = \Sigma\, \nu_p\, S°(\text{productos}) - \Sigma\, \nu_r\, S°(\text{reactivos})$$

Para la reacción propuesta es:

$$\Delta S° = [5\, S°(H_2O) + 4\, S°(CO_2)] - [S°(C_4H_{10}) + 6{,}5\, S°(O_2)] =$$

$$= \left(5 \text{ mol } H_2O \cdot \frac{188{,}8 \text{ J}}{\text{K mol } H_2O}\right) + \left(4 \text{ mol } CO_2 \cdot \frac{213{,}7 \text{ J}}{\text{K mol } CO_2}\right) -$$

$$- \left(1 \text{ mol } C_4H_{10} \cdot \frac{310{,}2 \text{ J}}{\text{K mol } C_4H_{10}}\right) - \left(6{,}5 \text{ mol } O_2 \cdot \frac{205{,}1 \text{ J}}{\text{K} \cdot \text{mol } O_2}\right) = 155{,}5 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

El valor de $\Delta G°$ para la reacción de combustión del butano a 298 K es:

$$\Delta G = (-2.657 \text{ kJ mol}^{-1}) - \left[298 \text{ K} \cdot (155{,}5 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot \frac{1 \text{ kJ}}{10^3 \text{ J}}\right] = -2.704 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Como $\Delta G° < 0$, se trata de un proceso espontáneo a 298 K.

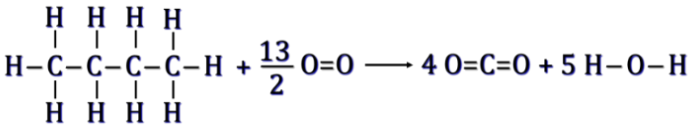
La variación de energía de Gibbs al quemar el $C_4H_{10}$ contenido en una bombona es:

$$13{,}6 \text{ kg } C_4H_{10} \cdot \frac{10^3 \text{ g } C_4H_{10}}{1 \text{ kg } C_4H_{10}} \cdot \frac{1 \text{ mol } C_4H_{10}}{58{,}0 \text{ g } C_4H_{10}} \cdot \frac{-2.704 \text{ kJ}}{1 \text{ mol } C_4H_{10}} = -6{,}34 \cdot 10^5 \text{ kJ}$$

d) La entalpía de una reacción se puede calcular (de forma aproximada) a partir de las energías de enlaces de las sustancias que intervienen en la reacción:

$$\Delta H° = \Sigma\, \nu_r\, E_{\text{enlace}} \text{ (rotos en reactivos)} - \Sigma\, \nu_p\, E_{\text{enlace}} \text{ (formados en productos)}$$

Reescribiendo la ecuación química de forma que se vean todos los enlaces existentes:



En la reacción propuesta se rompen 3 mol de enlaces C−C, 10 mol de enlaces C−H y 6,5 mol de enlaces O=O, y se forman 8 mol de enlaces C=O y 10 mol de enlaces O−H.

$$\Delta H° = (3\, E_{C-C} + 10\, E_{C-H} + 6{,}5\, E_{O=O}) - (8\, E_{C=O} + 10\, E_{O-H}) =$$

En la combustión de 1 mol de $C_4H_{10}$:

$$-2.657 \text{ kJ} = \left(3 \text{ mol C–C} \cdot \frac{346 \text{ kJ}}{\text{mol C–C}}\right) + \left(10 \text{ mol C–H} \cdot \frac{413 \text{ kJ}}{\text{mol C–H}}\right) + \left(6{,}5 \text{ mol O=O} \cdot \frac{487 \text{ kJ}}{\text{mol O=O}}\right) -$$

$$- \left(8 \text{ mol C=O} \cdot \frac{730 \text{ kJ}}{\text{mol C=O}}\right) - (10 \text{ mol O–H} \cdot E_{O-H})$$

Se obtiene, $E_{O-H} = 515 \text{ kJ mol}^{-1}$.

e) Considerando que el proceso tiene lugar en un sistema aislado, $Q_{\text{sistema}} = 0$, se puede plantear el siguiente balance de energía:

$$Q_{\text{sistema}} = Q_{H_2O} + Q_c = 0 \quad \rightarrow \quad \begin{cases} Q_{H_2O} = \text{calor absorbido por el agua} \\ Q_c = \text{calor desprendido en la combustión} \end{cases}$$

$$(m_{H_2O}\, C_{H_2O}\, \Delta T) + (n_{C_4H_{10}}\, \Delta_c H°) = 0$$

Sustituyendo:

$$\left(50{,}0\ \text{m}^3\ \text{H}_2\text{O}\cdot\frac{10^3\ \text{kg H}_2\text{O}}{1\ \text{m}^3\ \text{H}_2\text{O}}\cdot 4{,}18\frac{\text{kJ}}{\text{kg °C}}\cdot(27{,}0-14{,}0)\ \text{°C}\right)+\left(n_{\text{C}_4\text{H}_{10}}\cdot\frac{-2.657\ \text{kJ}}{\text{mol C}_4\text{H}_{10}}\right)=0$$

Se obtiene, $n_{\text{C}_4\text{H}_{10}} = 1{,}02\cdot10^3$ mol.

El número de bombonas que se necesita se obtiene relacionando la cantidad de $\text{C}_4\text{H}_{10}$ con el contenido de este en una de ellas:

$$1{,}02\cdot10^3\ \text{mol C}_4\text{H}_{10}\cdot\frac{58{,}0\ \text{g C}_4\text{H}_{10}}{1\ \text{mol C}_4\text{H}_{10}}\cdot\frac{1\ \text{kg C}_4\text{H}_{10}}{10^3\ \text{g C}_4\text{H}_{10}}\cdot\frac{1\ \text{bombona}}{13{,}6\ \text{kg C}_4\text{H}_{10}}=4{,}35\ \rightarrow\ 5\ \text{bombonas}$$

**2.17. A partir de los siguientes datos termodinámicos, todos ellos a 25,0 °C:**

| Sustancia | $\Delta_f H°$ (kJ mol$^{-1}$) | $S°$ (J mol$^{-1}$ K$^{-1}$) |
|---|---|---|
| $CH_3OH(l)$ | –239,1 | 126,8 |
| $CO(g)$ | –110,5 | 197,5 |
| $H_2(g)$ | 0 | 130,5 |

**a) Calcule los valores de $\Delta H°$ y $\Delta S°$ para la reacción de síntesis del metanol a partir de CO y $H_2$ gaseosos.**

**b) En condiciones estándar, ¿será espontánea dicha reacción?**

***(Canarias 2006)***

a) La ecuación química correspondiente a la síntesis de metanol a partir de CO y $H_2$ es:

$$\text{CO(g)} + 2\ \text{H}_2\text{(g)} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH(l)}$$

La variación de entalpía asociada al proceso puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta H° = \Sigma\ \nu_\text{p}\ \Delta_\text{f}H°\text{(productos)} - \Sigma\ \nu_\text{r}\ \Delta_\text{f}H°\text{(reactivos)} =$$

$$= \Delta_\text{f}H°(\text{CH}_3\text{OH}) - \Delta_\text{f}H°(\text{CO}) =$$

$$= \left(1\ \text{mol CH}_3\text{OH}\cdot\frac{-239{,}1\ \text{kJ}}{\text{mol CH}_3\text{OH}}\right)-\left(1\ \text{mol CO}\cdot\frac{-110{,}5\ \text{kJ}}{\text{mol CO}}\right)=-128{,}6\ \text{kJ mol}^{-1}$$

No se tiene en cuenta el valor de $\Delta_\text{f}H°$ del $H_2$(g), ya que, por convenio, es nulo.

La variación de entropía de la reacción propuesta puede calcularse a partir de las entropías molares de los reactivos y productos:

$$\Delta S° = \Sigma\ \nu_\text{p}\ S°\text{(productos)} - \Sigma\ \nu_\text{r}\ S°\text{(reactivos)} = [\,S°(\text{CH}_3\text{OH})] - [S°(\text{CO}) + 2\ S°(\text{H}_2)] =$$

$$= \left(1\ \text{mol CH}_3\text{OH}\cdot\frac{126{,}8\ \text{J}}{\text{K mol CH}_3\text{OH}}\right)-\left(1\ \text{mol CO}\cdot\frac{197{,}5\ \text{J}}{\text{K mol CO}}\right)-\left(2\ \text{mol H}_2\cdot\frac{130{,}5\ \text{J}}{\text{K}\cdot\text{mol H}_2}\right)$$

Se obtiene, $\Delta S° = -331{,}7\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}$.

b) La espontaneidad de un proceso la determina el valor de la energía de Gibbs, que se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S° \quad\rightarrow\quad \begin{cases}\Delta G° > 0 \text{ proceso no espontáneo}\\ \Delta G° < 0 \text{ proceso espontáneo}\end{cases}$$

El valor de $\Delta G°$ para la reacción a 25,0 °C es:

$$\Delta G° = (-128{,}6\ \text{kJ mol}^{-1}) - \left[(25{,}0+273{,}15)\ \text{K}\cdot(-331{,}7\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1})\cdot\frac{1\ \text{kJ}}{10^3\ \text{J}}\right] = -29{,}70\ \text{kJ mol}^{-1}$$

Como $\Delta G° < 0$, la reacción es espontánea a 25,0 °C.

Se trata de una reacción en la que:

- $\Delta H < 0$, se desprende calor (exotérmico)
- $\Delta S < 0$, disminuye el desorden ya que se pasa de gas a líquido

Cuando la temperatura es lo suficientemente baja, se cumple que $|\Delta H°| > |T\Delta S°|$, entonces $\Delta G° < 0$ y la reacción es espontánea; mientras que, si la temperatura es lo suficientemente alta ocurre lo contrario.

**2.18. La nitroglicerina, $C_3H_5N_3O_9$, es un líquido aceitoso que se ha usado tradicionalmente para fabricar explosivos. Alfred Nobel ya la empleó en 1866 para fabricar dinamita. Actualmente también se usa en medicina para aliviar el dolor de tórax en la angina de pecho ya que actúa como vasodilatador.**
**La nitroglicerina se descompone a la presión de 1 atm y 25 °C de temperatura para producir los gases nitrógeno, dióxido de carbono, oxígeno y agua líquida, desprendiendo 67,90 kJ en la descomposición de 10,00 g de nitroglicerina.**
**a) Escriba la ecuación ajustada de la descomposición de la nitroglicerina.**
**b) Calcule la entalpía estándar de formación de la nitroglicerina.**
**c) Realice el diagrama entálpico de formación de la nitroglicerina etiquetándolo completamente.**
**d) Se estima que a la temperatura de 41 °C la nitroglicerina se vuelve inestable estallando con una violenta explosión. Discuta la espontaneidad del proceso a 41 °C e indique, de modo razonado, si existe alguna temperatura a la cual cambie la espontaneidad.**
**e) Una dosis de nitroglicerina para aliviar la angina de pecho es de 0,60 mg, suponiendo que tarde o temprano en el organismo se descompone totalmente esa cantidad, aunque no de forma explosiva, según la reacción dada. ¿Cuántas calorías se liberan?**
**f) ¿Qué volumen de oxígeno, medido en condiciones normales, se obtendrá de la descomposición completa de un cartucho de 250 g de nitroglicerina en condiciones normales?**
**(Datos. $\Delta_f H°$ (kJ mol$^{-1}$): $CO_2(g) = -393,5$; $H_2O(l) = -285,8$).**

*(Castilla y León 2006) (Asturias 2014) (Jaén 2016)*

a) La ecuación química ajustada correspondiente a la descomposición de un mol de nitroglicerina es:

$$C_3H_5N_3O_9(l) \rightarrow 3\,CO_2(g) + \frac{5}{2}\,H_2O(l) + \frac{3}{2}N_2(g) + \frac{1}{4}O_2(g)$$

b) La variación de entalpía asociada a la anterior reacción es:

$$\Delta H° = \frac{-67,90\ \text{kJ}}{10,00\ \text{g}\ C_3H_5N_3O_9} \cdot \frac{227,0\ \text{g}\ C_3H_5N_3O_9}{1\ \text{mol}\ C_3H_5N_3O_9} = -1.541\ \text{kJ mol}^{-1}$$

La variación de entalpía asociada al proceso puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta H° = \Sigma\, \nu_p\, \Delta_f H°(\text{productos}) - \Sigma\, \nu_r\, \Delta_f H°(\text{reactivos}) =$$

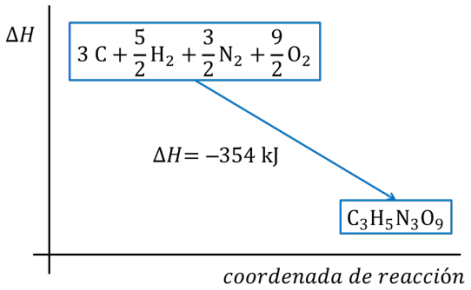
$$= [2,5\ \Delta_f H°\ (H_2O) + 3\ \Delta_f H°\ (CO_2)] - [\Delta_f H°\ (C_3H_5N_3O_9)]$$

$$-1.541\ \text{kJ} = \left(2,5\ \text{mol}\ H_2O \cdot \frac{-285,8\ \text{kJ}}{\text{mol}\ H_2O}\right) + \left(3\ \text{mol}\ CO_2 \cdot \frac{-393,5\ \text{kJ}}{\text{mol}\ CO_2}\right) - (1\ \text{mol}\ C_3H_5N_3O_9 \cdot \Delta_f H°)$$

Se obtiene, $\Delta_f H°\ (C_3H_5N_3O_9) = -354,0\ \text{kJ mol}^{-1}$.

No se tienen en cuenta los valores de $\Delta_f H°$ del $N_2(g)$ y $O_2(g)$ ya que, por convenio, estos valores son nulos.

c) El diagrama entálpico correspondiente a la explosión de la nitroglicerina es:



d) La espontaneidad de un proceso la determina el valor de la energía de Gibbs, que se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S° \quad \rightarrow \quad \begin{cases} \Delta G° > 0 \text{ proceso no espontáneo} \\ \Delta G° < 0 \text{ proceso espontáneo} \end{cases}$$

Se trata de un proceso en el que:

- $\Delta H < 0$, se desprende calor (exotérmico)
- $\Delta S > 0$, aumenta el desorden ya que se pasa de líquido a gas

Se cumple que $|\Delta H| > |T\Delta S|$, entonces $\Delta G° < 0$ y la reacción es espontánea a cualquier temperatura.

e) Relacionando la masa de nitroglicerina y la entalpía de reacción:

$$0{,}600 \text{ mg } C_3H_5N_3O_9 \cdot \frac{1 \text{ mmol } C_3H_5N_3O_9}{227{,}0 \text{ mg } C_3H_5N_3O_9} \cdot \frac{-1.541 \text{ J}}{1 \text{ mmol } C_3H_5N_3O_9} \cdot \frac{1 \text{ cal}}{4{,}18 \text{ J}} = -0{,}974 \text{ cal}$$

f) Relacionando nitroglicerina con $O_2$:

$$250 \text{ g } C_3H_5N_3O_9 \cdot \frac{1 \text{ mol } C_3H_5N_3O_9}{227{,}0 \text{ g } C_3H_5N_3O_9} \cdot \frac{1 \text{ mol } O_2}{4 \text{ mol } C_3H_5N_3O_9} = 0{,}275 \text{ mol } O_2$$

Considerando comportamiento ideal, el volumen de $O_2$ generado en el proceso es:

$$V = \frac{(0{,}275 \text{ mol } O_2) \cdot (0{,}08206 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot 273{,}15 \text{ K}}{1 \text{ atm}} = 6{,}16 \text{ L } O_2$$

(En el problema propuesto en Castilla y León 2006 y Jaén 2016 solo se preguntan los apartados a), b), d) y f).

**2.19. Cuando el yoduro de sodio, NaI, se disuelve en agua, la mezcla se enfría espontáneamente. Conteste de forma razonada a las siguientes cuestiones:**
**a) Cual será el signo de la variación de entalpía, $\Delta H$.**
**b) ¿Qué magnitud es mayor $\Delta H$ o $T\Delta S$?**

***(Canarias 2007)***

a) Al disolver el NaI en agua:

$$NaI(s) \rightarrow Na^+(aq) + I^-(aq)$$

se produce una disminución espontánea de la temperatura. Esto indica que en el proceso de disolución se absorbe calor, por lo que se trata de un proceso endotérmico ($\Delta H > 0$).

b) La espontaneidad de un proceso la determina el valor de la energía de Gibbs, que se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S° \quad \rightarrow \quad \begin{cases} \Delta G° > 0 \text{ proceso no espontáneo} \\ \Delta G° < 0 \text{ proceso espontáneo} \end{cases}$$

El proceso de disolución implica un aumento del desorden, ya que se pasa de un estado sólido más ordenado a una disolución menos ordenada, por lo que se produce un aumento de la entropía ($\Delta S > 0$).

Para que el proceso sea espontáneo a temperatura ambiente ha de cumplirse que $|\Delta H| > |T\Delta S|$.

**2.20. En Inglaterra, país con gran tradición en el consumo del té, Nescafé ha lanzado recientemente una lata de café autocalentable. Para tal propósito, se aprieta un botón que mezcla agua con CaO sólido. La reacción libera suficiente energía en forma de calor para calentar los 210 mL de café unos 40° por encima de la temperatura de la lata.**

**a) Teniendo en cuenta que la ecuación de la reacción del óxido de calcio con el agua es:**

$$CaO(s) + H_2O(l) \rightarrow Ca(OH)_2(s)$$

**y considerando que las entalpías estándar de formación a 25 °C (kJ mol$^{-1}$) son, respectivamente, –1.003, –635 y –286, calcule la entalpía molar estándar de la reacción.**

**b) Suponiendo que la capacidad calorífica específica del café es la misma que la del agua (4,18 J g$^{-1}$ K$^{-1}$), calcule la energía necesaria para aumentar 40,0° la temperatura de 210 mL de café ($\rho$ = 1,02 g mL$^{-1}$). ¿Qué cantidad mínima de CaO es necesaria para calentar la lata del modo que indica la propaganda?**

**c) Considerando que las entropías absolutas estándar a 25,0 °C (J mol$^{-1}$ K$^{-1}$) del hidróxido de calcio, óxido de calcio y agua son, respectivamente, 83,39; 39,70 y 69,80; justifique el signo de la variación de entropía estándar de la reacción y la razón por la que la reacción es espontánea.**

**d) Calcule la temperatura a la que dejaría de ser espontánea esta reacción, suponiendo que las funciones de estado necesarias para su cálculo son independientes de la temperatura.**

***(Sevilla 2007)***

a) La variación de entalpía asociada a la reacción puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta H° = \Sigma\, \nu_p\, \Delta_f H°(\text{productos}) - \Sigma\, \nu_r\, \Delta_f H°(\text{reactivos}) =$$

$$= 1\ \text{mol Ca(OH)}_2 \cdot \frac{-1.003\ \text{kJ}}{\text{mol Ca(OH)}_2} - 1\ \text{mol CaO} \cdot \frac{-635\ \text{kJ}}{\text{mol CaO}} - 1\ \text{mol H}_2\text{O} \cdot \frac{-286\ \text{kJ}}{\text{mol H}_2\text{O}} = \text{–82,0 kJ mol}^{-1}$$

b) Considerando que el proceso tiene lugar en un sistema aislado, $Q_{\text{sistema}} = 0$, y que la cantidad de calor que absorbe la lata es despreciable comparado con el que absorbe el café, se puede plantear el siguiente balance de energía:

$$Q_{\text{sistema}} = Q_{\text{café}} + Q_r = 0 \quad \rightarrow \quad \begin{cases} Q_{\text{café}} = \text{calor absorbido por el café} \\ Q_r = \text{calor desprendido en la reacción} \end{cases}$$

El calor absorbido por el café para elevar su temperatura es:

$$Q_{\text{café}} = m_{H_2O}\, C_{H_2O}\, \Delta T = 210\ \text{mL café} \cdot \frac{1{,}02\ \text{g café}}{1\ \text{mL café}} \cdot (4{,}18\ \text{J g}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot 40{,}0\ \text{K} = 3{,}58{\cdot}10^4\ \text{J}$$

La cantidad de CaO que se necesita para aportar esa cantidad de calor es:

$$3{,}58{\cdot}10^4\ \text{J} \cdot \frac{1\ \text{kJ}}{10^3\ \text{J}} + m\ \text{g CaO} \cdot \frac{1\ \text{mol CaO}}{56{,}1\ \text{g CaO}} \cdot \frac{\text{–82,0 kJ}}{1\ \text{mol CaO}} = 0 \qquad \rightarrow \qquad m = 24{,}5\ \text{g CaO}$$

c) La variación de entropía de la reacción que puede calcularse a partir de las entropías molares de los reactivos y productos:

$$\Delta S° = \Sigma\, \nu_p\, S°(\text{productos}) - \Sigma\, \nu_r\, S°(\text{reactivos}) =$$

$$= 1\ \text{mol Ca(OH)}_2 \cdot \frac{83{,}39\ \text{J}}{\text{K mol Ca(OH)}_2} - 1\ \text{mol CaO} \cdot \frac{39{,}70\ \text{J}}{\text{K mol CaO}} - 1\ \text{mol H}_2\text{O} \cdot \frac{69{,}80\ \text{J}}{\text{K mol H}_2\text{O}}$$

Se obtiene, $\Delta S° = \text{–26,11 J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}$.

La espontaneidad de un proceso la determina el valor de la energía de Gibbs, que se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S° \quad \rightarrow \quad \begin{cases} \Delta G° > 0 \text{ proceso no espontáneo} \\ \Delta G° < 0 \text{ proceso espontáneo} \end{cases}$$

Se trata de un proceso en el que:

- $\Delta H° < 0$, se desprende calor (exotérmico)

▪ $\Delta S° < 0$, disminuye el desorden ya que se pasa de más a menos moles de sustancia

El valor de $\Delta G°$ a 25,0 °C es:

$$\Delta G° = (-82{,}0\ \text{kJ mol}^{-1}) - [(25{,}0 + 273{,}15)\ \text{K} \cdot (-26{,}11\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1})] \cdot \frac{1\ \text{kJ}}{10^3\ \text{J}} = -74{,}2\ \text{kJ mol}^{-1}$$

Como $\Delta G° < 0$, la reacción es espontánea a 25,0 °C.

Considerando que $\Delta H°$ y $\Delta S°$ son independientes de la temperatura, cuando se alcanza el equilibrio se cumple que $\Delta G = 0$, lo que permite calcular la temperatura a la que se alcanza este y a partir de cual la reacción se vuelve no espontánea:

$$T = \frac{\Delta H°}{\Delta S°} = \frac{-82{,}0\ \text{kJ mol}^{-1}}{-26{,}11\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}} \cdot \frac{10^3\ \text{J}}{1\ \text{kJ}} = 3.141\ \text{K}$$

**2.21. Los tubos de estaño de los órganos de las iglesias muy frías sufren la llamada "peste del estaño", donde el estaño metálico (estaño blanco) se transforma en estaño gris (forma no metálica de aspecto pulverulento). A partir de los siguientes datos determine por debajo de qué temperatura se produce la peste del estaño:**

| Sustancia | $\Delta_f H°$ (kJ mol$^{-1}$) | $S°$ (J mol$^{-1}$ K$^{-1}$) |
|---|---|---|
| Sn(blanco) | 0,00 | 51,55 |
| Sn(gris) | −2,09 | 44,14 |

***(Canarias 2008) (Galicia 2013) (Castilla y León 2014)***

Se trata de determinar la temperatura de equilibrio del proceso:

$$\text{Sn(blanco)} \rightarrow \text{Sn(gris)}$$

▪ En primer lugar, debe determinarse la variación de entalpía asociada al proceso que puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta H° = \Sigma\, \nu_p\, \Delta_f H°(\text{productos}) - \Sigma\, \nu_r\, \Delta_f H°(\text{reactivos}) =$$

$$= \left(1\ \text{mol Sn (gris)} \cdot \frac{-2{,}09\ \text{kJ}}{\text{mol Sn (gris)}}\right) - \left(1\ \text{mol Sn (blanco)} \cdot \frac{0\ \text{kJ}}{\text{mol Sn (blanco)}}\right) = -2{,}09\ \text{kJ mol}^{-1}$$

▪ Seguidamente, se debe determinar la variación de entropía de la reacción que puede calcularse a partir de las entropías molares de los reactivos y productos:

$$\Delta S° = \Sigma\, \nu_p\, S°(\text{productos}) - \Sigma\, \nu_r\, S°(\text{reactivos}) =$$

$$= \left(1\ \text{mol Sn (gris)} \cdot \frac{44{,}14\ \text{J}}{\text{K mol Sn (gris)}}\right) - \left(1\ \text{mol Sn (blanco)} \cdot \frac{51{,}55\ \text{J}}{\text{K mol Sn (blanco)}}\right) = -7{,}410\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}$$

▪ La variación de energía de Gibbs de una reacción se puede calcular por medio de la expresión:

$$\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S°$$

Considerando que $\Delta H°$ y $\Delta S°$ son independientes de la temperatura, cuando se alcanza el equilibrio se cumple que $\Delta G° = 0$, lo que permite calcular la temperatura a la que se alcanza este:

$$T = \frac{\Delta H°}{\Delta S°} = \frac{-2{,}09\ \text{kJ mol}^{-1}}{-7{,}410\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}} \cdot \frac{10^3\ \text{J}}{1\ \text{kJ}} = 282\ \text{K}$$

Por debajo de 282 K (8,90 °C) se cumple que $\Delta G° < 0$ y se produce la "peste del estaño", la transformación espontánea del Sn(blanco) en Sn(gris).

(En Galicia 2013 se pregunta en forma de cuestión de opción múltiple).

**2.22. La combustión de 12,40 g de metano, llevada a cabo a presión constante, desprende 689,5 kJ, referidos a la temperatura de 25,0 °C. Teniendo en cuenta que a esta temperatura el agua producida está en estado líquido, determine:**
**a) La entalpía estándar de combustión del metano.**
**b) La energía de Gibbs correspondiente a la combustión del metano a 25,0 °C.**
**c) La entalpía de formación del metano a 25,0 °C.**

| Sustancia | $CH_4(g)$ | $O_2(g)$ | $CO_2(g)$ | $H_2O(l)$ |
|---|---|---|---|---|
| $\Delta_f H°$ (kJ mol$^{-1}$) | | — | –393,5 | –285,8 |
| $S°$ (J mol$^{-1}$ K$^{-1}$) | 186,3 | 205,1 | 213,7 | 69,9 |

*(Córdoba 2008)*

a) La entalpía de combustión del metano es:

$$\Delta_c H° = \frac{-689{,}5\ \text{kJ}}{12{,}40\ \text{g CH}_4} \cdot \frac{16{,}00\ \text{g CH}_4}{1\ \text{mol CH}_4} = -889{,}7\ \text{kJ mol}^{-1}$$

b) La ecuación química ajustada correspondiente a la combustión del metano es:

$$CH_4(g) + 2\ O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2\ H_2O(l)$$

La variación de energía de Gibbs de una reacción se puede calcular por medio de la expresión:

$$\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S°$$

La variación de entropía de la reacción anterior puede calcularse a partir de las entropías molares de los reactivos y productos:

$$\Delta S° = \Sigma\, \nu_p\, S°(\text{productos}) - \Sigma\, \nu_r\, S°(\text{reactivos}) =$$

$$= [2\, S°(H_2O) + 2\, S°(CO_2)] - [S°(CH_4) + 2\, S°(O_2)] =$$

$$= \left(2\ \text{mol H}_2\text{O} \cdot \frac{69{,}9\ \text{J}}{\text{K mol H}_2\text{O}}\right) + \left(2\ \text{mol CO}_2 \cdot \frac{213{,}7\ \text{J}}{\text{K mol CO}_2}\right) -$$

$$- \left(1\ \text{mol CH}_4 \cdot \frac{186{,}3\ \text{J}}{\text{K mol CH}_4}\right) - \left(2\ \text{mol O}_2 \cdot \frac{205{,}1\ \text{J}}{\text{K mol O}_2}\right) = -243\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}$$

El valor de $\Delta G°$ para la reacción de combustión del metano a 25,0 °C es:

$$\Delta G° = (-889{,}7\ \text{kJ mol}^{-1}) - [(25{,}0 + 273{,}15)\text{K} \cdot (-243\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1})] \cdot \frac{1\ \text{kJ}}{10^3\ \text{J}} = -817\ \text{kJ mol}^{-1}$$

Como $\Delta G° < 0$, la reacción es espontánea a 25,0 °C.

c) La variación de entalpía asociada a un proceso puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta H° = \Sigma\, \nu_p\, \Delta_f H°(\text{productos}) - \Sigma\, \nu_r\, \Delta_f H°(\text{reactivos})$$

Para la reacción de combustión del metano:

$$\Delta H° = 2\, \Delta_f H°(H_2O) + 2\, \Delta_f H°(CO_2) - \Delta_f H°(CH_4)$$

$$\left(1\ \text{mol CH}_4 \cdot \frac{-889{,}7\ \text{kJ}}{\text{mol CH}_4}\right) = \left(2\ \text{mol H}_2\text{O} \cdot \frac{-285{,}8\ \text{kJ}}{\text{mol H}_2\text{O}}\right) + \left(2\ \text{mol CO}_2 \cdot \frac{-393{,}5\ \text{kJ}}{\text{mol CO}_2}\right) - 1\ \text{mol CH}_4 \cdot \Delta_f H°$$

Se obtiene, $\Delta_f H°(CH_4) = -75{,}40\ \text{kJ mol}^{-1}$.

No se tiene en cuenta el valor de $\Delta_f H°$ del $O_2(g)$ ya que, por convenio, es nulo.

**2.23. ¿En cuál de los procesos que se indican tiene lugar un cambio espontáneo a bajas temperaturas y no espontáneo a temperaturas altas?**

**a)** $CS_2(g) + 3\ Cl_2(g) \rightarrow CCl_4(g) + S_2Cl_2(g)$ $\quad \Delta H° = -238$ kJ

**b)** $C_6H_{12}O_6(s) + 6\ O_2(g) \rightarrow 6\ CO_2(g) + 6\ H_2O(l)$ $\quad \Delta H° = -2.816$ kJ

**c)** $CaO(s) + 3\ C(s) \rightarrow CaC_2(s) + CO(g)$ $\quad \Delta H° = 462$ kJ

**d)** $N_2(g) + 3\ Cl_2(g) \rightarrow 2\ NCl_3(l)$ $\quad \Delta H° = 230$ kJ

*(Canarias 2009)*

La espontaneidad de un proceso la determina el valor de la energía de Gibbs, que se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S° \quad \rightarrow \quad \begin{cases} \Delta G° > 0 \text{ proceso no espontáneo} \\ \Delta G° < 0 \text{ proceso espontáneo} \end{cases}$$

a) Para el caso de la reacción:

$$CS_2(g) + 3\ Cl_2(g) \rightarrow CCl_4(g) + S_2Cl_2(g) \qquad \Delta H° = -238 \text{ kJ}$$

Se trata de un proceso en el que:

- $\Delta H° < 0$, se desprende calor (exotérmico)
- $\Delta S° < 0$, disminuye el desorden ya que se pasa de más a menos moles de gas

Cuando la temperatura es lo suficientemente baja, se cumple que $|\Delta H°| > |T\Delta S°|$, entonces $\Delta G° < 0$ y la reacción es espontánea; mientras que, si la temperatura es lo suficientemente alta ocurre lo contrario.

b) Para el caso de la combustión de la glucosa:

$$C_6H_{12}O_6(s) + 6\ O_2(g) \rightarrow 6\ CO_2(g) + 6\ H_2O(l) \qquad \Delta H° = -2.816 \text{ kJ}$$

Se trata de un proceso en el que:

- $\Delta H° < 0$, se desprende calor (exotérmico)
- $\Delta S° > 0$, aumenta el desorden ya que se pasa de menos a más moles de gas

Se cumple que $|\Delta H°| > |T\Delta S°|$, entonces $\Delta G° < 0$ y la reacción es espontánea a cualquier temperatura.

c) Para el caso de la reacción:

$$CaO(s) + 3\ C(s) \rightarrow CaC_2(s) + CO(g) \qquad \Delta H° = 462 \text{ kJ}$$

Se trata de un proceso en el que:

- $\Delta H° > 0$, se absorbe calor (endotérmico)
- $\Delta S° > 0$, aumenta el desorden ya que se pasa de menos a más moles de gas

Cuando la temperatura es lo suficientemente alta, se cumple que $|\Delta H°| > |T\Delta S°|$, entonces $\Delta G° < 0$ y la reacción es espontánea.

d) Para el caso de la formación del tricloruro de nitrógeno:

$$N_2(g) + 3\ Cl_2(g) \rightarrow 2\ NCl_3(l) \qquad \Delta H° = 230 \text{ kJ}$$

Se trata de un proceso en el que:

- $\Delta H° > 0$, se absorbe calor (endotérmico)
- $\Delta S° < 0$, disminuye el desorden ya que se pasa de más a menos moles de gas

Se cumple que $|\Delta H°| < |T\Delta S°|$, entonces $\Delta G° > 0$ y la reacción es no espontánea a cualquier temperatura.

**2.24. En el punto de ebullición normal de un líquido se encuentran en equilibrio el líquido y el vapor y la presión parcial del vapor es de 1 atm. La presión sobre el líquido es de 1 atm, y tanto el líquido como el vapor se encuentran en estado estándar. A partir de los datos que se aportan, estime la temperatura de ebullición del metanol.**

| Sustancia | $\Delta_f H°$ (kJ mol$^{-1}$) | $S°$ (J mol$^{-1}$ K$^{-1}$) |
|---|---|---|
| $CH_3OH(l)$ | –238,6 | 127 |
| $CH_3OH(g)$ | –201,2 | 238 |

*(Canarias 2009)*

▪ El equilibrio correspondiente a la vaporización del metanol es:

$$CH_3OH(l) \rightleftharpoons CH_3OH(g)$$

La entalpía del proceso de vaporización de metanol puede calcularse a partir de las entalpías de formación de productos y reactivos:

$$\Delta H° = \Sigma\, \nu_p\, \Delta_f H°(\text{productos}) - \Sigma\, \nu_r\, \Delta_f H°(\text{reactivos}) =$$

$$= \left(1\ \text{mol}\ CH_3OH(g) \cdot \frac{-201{,}2\ \text{kJ}}{\text{mol}\ CH_3OH(g)}\right) - \left(1\ \text{mol}\ CH_3OH(l) \cdot \frac{-236{,}6\ \text{kJ}}{\text{mol}\ CH_3OH(l)}\right) = 37{,}40\ \text{kJ}$$

▪ La variación de entropía asociada al proceso puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta S° = \Sigma\, \nu_p\, S°(\text{productos}) - \Sigma\, \nu_r\, S°(\text{reactivos}) =$$

$$= \left(1\ \text{mol}\ CH_3OH(g) \cdot \frac{238\ \text{J}}{\text{K mol}\ CH_3OH(g)}\right) - \left(1\ \text{mol}\ CH_3OH(l) \cdot \frac{127\ \text{J}}{\text{K mol}\ CH_3OH(l)}\right) = 111\ \text{J K}^{-1}$$

▪ La variación de energía de Gibbs de una reacción se puede calcular por medio de la expresión:

$$\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S°$$

Considerando que $\Delta H°$ y $\Delta S°$ son independientes de la temperatura, cuando se alcanza el equilibrio se cumple que $\Delta G° = 0$, lo que permite calcular la temperatura a la que se alcanza este:

$$T = \frac{\Delta H°}{\Delta S°} = \frac{37{,}40\ \text{kJ}}{111\ \text{J K}^{-1}} \cdot \frac{10^3\ \text{J}}{1\ \text{kJ}} = 337\ \text{K} \rightarrow 64{,}0\ °\text{C}$$

**2.25. El amoniaco es una sustancia muy importante en la sociedad actual al ser imprescindible en la obtención de tintes, plásticos, fertilizantes, ácido nítrico, productos de limpieza, explosivos y fibras sintéticas entre otros productos y como gas criogénico. Su síntesis fue realizada por F. Haber en 1908, mientras que K. Bosch desarrolló la planta industrial necesaria para ello en 1913.**

**El proceso que tiene lugar es un equilibrio en fase gaseosa:**

$$\frac{1}{2}\mathrm{N_2(g)} + \frac{3}{2}\mathrm{H_2(g)} \rightleftharpoons \mathrm{NH_3(g)}$$

**Algunos datos termodinámicos de las especies implicadas se recogen en la siguiente tabla:**

**Tabla 1**

| Sustancia | $\Delta_f H°$ (kJ mol$^{-1}$) | $S°$ (J mol$^{-1}$ K$^{-1}$) |
|---|---|---|
| $\mathrm{H_2(g)}$ | 0 | 131 |
| $\mathrm{N_2(g)}$ | 0 | 192 |
| $\mathrm{NH_3(g)}$ | –46 | 193 |

**Haber obtuvo el Premio Nobel de Química de 1918 por su descubrimiento y, en el discurso de recepción del premio, dio los siguientes datos referentes al equilibrio citado más arriba.**

**Tabla 2**

| $T$(°C) | $K_p$ | $K_c$ | Fracción molar de $NH_3$ en el equilibrio | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | 1 atm | 30 atm | 100 atm | 200 atm |
| 200 | 0,66 | 26 | 0,15 | 0,68 | 0,81 | 0,86 |
| 400 | 0,014 | 0,76 | $4{,}4\cdot10^{-3}$ | 0,11 | 0,25 | 0,36 |
| 600 | $1{,}5\cdot10^{-3}$ | 0,11 | $4{,}9\cdot10^{-4}$ | 0,014 | 0,045 | 0,083 |
| 800 | $3{,}6\cdot10^{-4}$ | 0,032 | $1{,}2\cdot10^{-4}$ | $3{,}5\cdot10^{-3}$ | 0,012 | 0,022 |
| 1.000 | $1{,}4\cdot10^{-4}$ | 0,014 | $4{,}4\cdot10^{-5}$ | $1{,}3\cdot10^{-3}$ | $4{,}4\cdot10^{-3}$ | $8{,}7\cdot10^{-3}$ |

**El proceso tiene lugar introduciendo nitrógeno e hidrógeno (obtenidos previamente) en proporción estequiométrica en el reactor en unas condiciones de 450 °C y entre 200 y 700 atm de presión, usando un catalizador. En las condiciones indicadas, la conversión en un solo paso (ver tabla 2) es muy baja por lo que los gases que salen del reactor se enfrían condensando y eliminando el amoniaco formado y reintroduciendo el nitrógeno e hidrógeno no combinados de nuevo en el reactor.**

**Las condiciones de $p$ y $T$ vienen fijadas por criterios no solo termodinámicos sino también cinéticos; el catalizador es hierro preparado especialmente de modo que tenga una gran superficie.**

**a) A partir de los datos termodinámicos de la tabla 1 y suponiendo, en primera aproximación, que las magnitudes termodinámicas no varían con la temperatura, determine el intervalo de temperaturas en el que el proceso directo de formación del amoniaco será espontáneo.**

**b) Represente y etiquete el diagrama energético del proceso tanto si ocurriese en fase gaseosa y ausencia del catalizador como en presencia del mismo comentando las diferencias entre ambos casos.**

**c) Justifique, con detalle, la variación observada de los valores de la fracción molar de amoniaco en el equilibrio (tabla 2), en función de la temperatura y presión.**

**d) Justifique la influencia que tiene el catalizador y la eliminación del amoniaco formado sobre el rendimiento en la producción de amoniaco.**

**e) En una experiencia de laboratorio se introdujeron un mol de nitrógeno y tres moles de hidrógeno en un recipiente de 0,580 L a 300 °C y 200 atm. Analizada la muestra en el equilibrio, se encontró que la fracción molar de amoniaco es 0,628. ¿Cuál es el valor de la constante de equilibrio en esas condiciones?**

***(Asturias 2011)***

---

a) La espontaneidad de un proceso la determina el valor de la energía de Gibbs, que se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S° \quad \rightarrow \quad \begin{cases} \Delta G° > 0 \text{ proceso no espontáneo} \\ \Delta G° < 0 \text{ proceso espontáneo} \end{cases}$$

La variación de entalpía de la reacción puede calcularse a partir de las entalpías de formación de productos y reactivos.

$$\Delta H° = \Sigma\, \nu_p\, \Delta_f H°(\text{productos}) - \Sigma\, \nu_r\, \Delta_f H°(\text{reactivos}) =$$

$$= \Delta_f H°(\mathrm{NH_3}) - 0{,}5\, \Delta_f H°(\mathrm{N_2}) - 1{,}5\, \Delta_f H°(\mathrm{H_2}) = -46 \text{ kJ mol}^{-1}$$

La variación de entropía de la reacción puede calcularse a partir de las entropías de formación de productos y reactivos.

$$\Delta S^\circ = \Sigma\, \nu_p\, S^\circ(\text{productos}) - \Sigma\, \nu_r\, S^\circ(\text{reactivos}) =$$

$$= S^\circ(NH_3) - 0{,}5\, S^\circ(N_2) - 1{,}5\, S^\circ(H_2) =$$

$$= \left(1\ \text{mol}\ NH_3 \cdot \frac{193\ \text{J}}{\text{K mol}\ NH_3}\right) - \left(0{,}5\ \text{mol}\ N_2 \cdot \frac{192\ \text{J}}{\text{K mol}\ N_2}\right) - \left(1{,}5\ \text{mol}\ H_2\, \frac{131\ \text{J}}{\text{K mol}\ H_2}\right) = -99{,}5\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}$$

Se trata de un proceso que se caracteriza por:

- $\Delta H < 0$, se desprende calor (exotérmico)
- $\Delta S < 0$, disminuye el desorden

a temperaturas bajas se cumple que, $|\Delta H| > |T\Delta S|$, entonces $\Delta G < 0$ y la reacción se vuelve espontánea. Considerando que $\Delta H$ y $\Delta S$ no varían con la temperatura, para determinar a partir de qué temperatura ocurre esto es preciso determinar la temperatura de equilibrio ($\Delta G = 0$):

$$T = \frac{\Delta H^\circ}{\Delta S^\circ} = \frac{-46\ \text{kJ mol}^{-1}}{-99{,}5\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}} \cdot \frac{10^3\ \text{J}}{1\ \text{kJ}} = 462\ \text{K} \rightarrow 189\ ^\circ\text{C}$$

La reacción es espontánea para $T < 189\ ^\circ\text{C}$, a temperaturas superiores, $\Delta G > 0$ y la reacción se vuelve no espontánea.

b) En la figura 1 se muestra el diagrama energético para las reacciones catalizada y no catalizada. Como se puede observar, la reacción no catalizada posee una energía de activación mayor que la de la reacción catalizada.

La presencia del catalizador produce una disminución de la energía de activación de las reacciones directa e inversa. Este hecho no afecta a la situación de equilibrio, pero hace que este se alcance en menos tiempo.

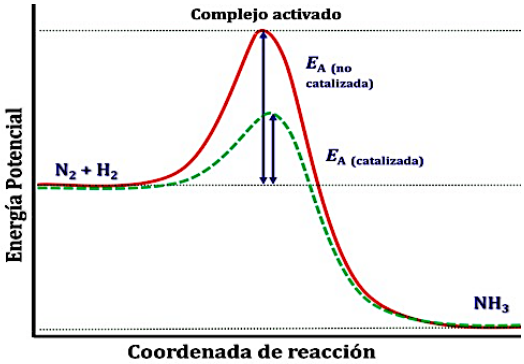



*Figura 1*

c) En las siguientes gráficas se representa la fracción molar de $NH_3$ en el equilibrio frente a la temperatura a diferentes presiones y frente a la presión a diferentes temperaturas, respectivamente.

Como se observa en la gráfica que se muestra en la figura 2, a presión constante, un aumento de la temperatura produce un descenso de la cantidad de $NH_3$ producido.

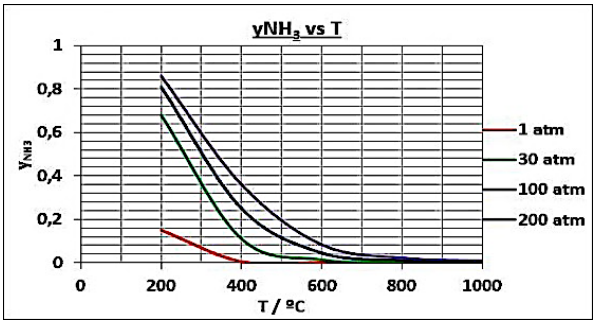



*Figura 2*

Esto es consistente con el hecho de que se trata de un proceso exotérmico, que se ve favorecido por las bajas temperaturas.

Como se observa en la gráfica que se muestra en la figura 3, a temperatura constante, un aumento de la presión produce un incremento de la cantidad de $NH_3$ producido.

Esto es consistente con el hecho de que se trata de un proceso en el que existen más moles de gas en los reactivos que en los productos.

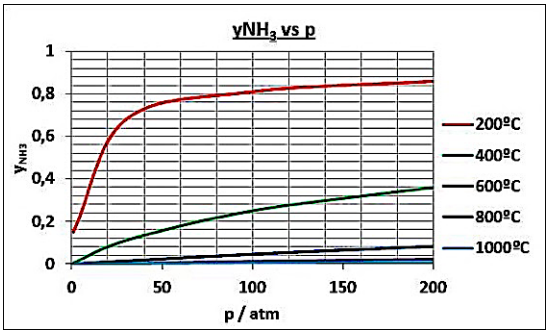



*Figura 3*

d) El principio de Le Châtelier (1884) dice:

> "cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada".

Su aplicación sirve para ver cómo afectará al sistema en equilibrio cada uno de los cambios propuestos.

▪ La adición de un catalizador disminuye por igual las energías de activación de las reacciones directa e inversa con lo que se consigue que la reacción sea más rápida sin alterar para nada el equilibrio, por lo que la cantidad de $NH_3$ formado permanece constante.

▪ Si se elimina $NH_3(g)$ del reactor, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se reponga el $NH_3(g)$ extraído, por lo que el sistema se desplaza hacia la formación de $NH_3$, lo que hace aumentar el rendimiento del proceso.

e) La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

| | $N_2$ | $H_2$ | $NH_3$ |
|---|---|---|---|
| $n_{\text{inicial}}$ | 1 | 3 | — |
| $n_{\text{transformado}}$ | $0{,}5\,x$ | $1{,}5\,x$ | — |
| $n_{\text{formado}}$ | — | — | $x$ |
| $n_{\text{equilibrio}}$ | $1 - 0{,}5\,x$ | $3 - 1{,}5\,x$ | $x$ |
| $n_{\text{total}}$ | $(1 - 0{,}5\,x) + (3 - 1{,}5\,x) + x = (4 - x)$ | | |

A partir de la fracción molar de $NH_3$ en el equilibrio se obtiene el número de moles formados:

$$\frac{x}{(4-x)} = 0{,}628 \quad \rightarrow \quad x = 1{,}54 \text{ mol}$$

La expresión de la constante $K_c$ es:

$$K_c = \frac{[NH_3]}{[N_2]^{0,5}\,[H_2]^{1,5}}$$

Las concentraciones en el equilibrio proporcionan el valor de la constante $K_c$:

$$[N_2] = \frac{1 - (0{,}5 \cdot 1{,}54)\text{mol}}{0{,}580 \text{ L}} = 0{,}400 \text{ mol L}^{-1}$$

$$[H_2] = \frac{3 - (1{,}5 \cdot 1{,}54) \text{ mol}}{0{,}580 \text{ L}} = 1{,}18 \text{ mol L}^{-1}$$

$$[NH_3] = \frac{1{,}54 \text{ mol}}{0{,}580 \text{ L}} = 2{,}66 \text{ mol L}^{-1}$$

El valor de la constante $K_c$ es:

$$K_c = \frac{2{,}66}{(0{,}400)^{0{,}5} \cdot (1{,}18)^{1{,}5}} = 3{,}32$$

Valor que es concordante con los que se muestran en la tabla 2.

**2.26. Las entropías estándar (J mol$^{-1}$ K$^{-1}$) del $H_2O(g)$ y $H_2O(l)$ son, respectivamente, 188,64 y 69,87. Indique cómo variará la espontaneidad del sistema agua líquida – agua vapor a las temperaturas de 0 °C, 27 °C, 100 °C y 127 °C. Suponga que los valores de la entalpía no cambian al variar la temperatura.**

**$H_2O(l) \rightarrow H_2O(g)$ $\Delta H = 44{,}0$ kJ**

***(Canarias 2012)***

La variación de entropía asociada al proceso puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta S° = \Sigma \nu_p \, S°_{(\text{productos})} - \Sigma \nu_r \, S°_{(\text{reactivos})} =$$

$$= \left(1 \text{ mol } H_2O(g) \cdot \frac{188{,}66 \text{ J}}{\text{K mol } H_2O(g)}\right) - \left(1 \text{ mol } H_2O(l) \cdot \frac{69{,}87 \text{ J}}{\text{K mol } H_2O(l)}\right) = 118{,}8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

La espontaneidad de un proceso la determina el valor de la energía de Gibbs, que se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S° \quad \rightarrow \quad \begin{cases} \Delta G° > 0 \text{ proceso no espontáneo} \\ \Delta G° < 0 \text{ proceso espontáneo} \end{cases}$$

Se trata de un proceso en el que:

- $\Delta H° > 0$, se absorbe calor (endotérmico)
- $\Delta S° > 0$, aumenta el desorden ya que se pasa de menos a más moles de gas

Cuando la temperatura es lo suficientemente alta, se cumple que $|\Delta H°| > |T\Delta S°|$, entonces $\Delta G° < 0$ y la reacción es espontánea.

- Suponiendo que $\Delta H°$ y $\Delta S°$ no varían con la temperatura, el valor de $\Delta G°$ a 0 °C es:

$$\Delta G° = (44{,}0 \text{ kJ mol}^{-1}) - [(0 + 273{,}15) \text{ K} \cdot (118{,}8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})] \cdot \frac{1 \text{ kJ}}{10^3 \text{ J}} = 11{,}5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Como $\Delta G° > 0$, el proceso es no espontáneo a 0 °C.

- El valor de $\Delta G°$ para el cambio de estado a 27,0 °C es:

$$\Delta G° = (44{,}0 \text{ kJ mol}^{-1}) - [(27{,}0 + 273{,}15) \text{ K} \cdot (118{,}8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})] \cdot \frac{1 \text{ kJ}}{10^3 \text{ J}} = 8{,}34 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Como $\Delta G° > 0$, el proceso es no espontáneo a 27,0 °C.

- El valor de $\Delta G°$ para el cambio de estado a 100 °C es:

$$\Delta G° = (44{,}0 \text{ kJ mol}^{-1}) - [(100 + 273{,}15) \text{ K} \cdot (118{,}8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})] \cdot \frac{1 \text{ kJ}}{10^3 \text{ J}} = -0{,}330 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Como $\Delta G° < 0$, el proceso es espontáneo a 100 °C.

- El valor de $\Delta G°$ para el cambio de estado a 127 °C es:

$$\Delta G° = (44{,}0 \text{ kJ mol}^{-1}) - [(127 + 273{,}15) \text{ K} \cdot (118{,}8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})] \cdot \frac{1 \text{ kJ}}{10^3 \text{ J}} = -3{,}54 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Como $\Delta G° < 0$, el proceso es espontáneo a 127 °C.

**2.27. En el proceso de fermentación anaerobia (en ausencia de oxígeno) de la fruta y otras sustancias, la glucosa, $C_6H_{12}O_6(s)$, se convierte en etanol (l); además de desprender dióxido de carbono, siendo la entalpía de dicha reacción –69,4 kJ mol$^{-1}$.**
**a) ¿El proceso de fermentación es esponáneo a cualquier temperatura? Justifique la respuesta.**
**b) Calcule la entalpía para la obtención de 5,0 g de etanol.**
**c) ¿Qué cantidad de calor está implicada en la fermentación de 18 g de glucosa?**

***(Baleares 2012)***

La ecuación termoquímica correspondiente a la fermentación de la glucosa es:

$$C_6H_{12}O_6(s) \rightarrow 2\ C_2H_6O(l) + 2\ CO_2(g) \qquad \Delta H = -69{,}4\ \text{kJ mol}^{-1}$$

a) La espontaneidad de un proceso la determina el valor de la energía de Gibbs, que se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S° \quad \rightarrow \quad \begin{cases} \Delta G° > 0 \text{ proceso no espontáneo} \\ \Delta G° < 0 \text{ proceso espontáneo} \end{cases}$$

Se trata de un proceso en el que:

- $\Delta H° < 0$, se desprende calor (exotérmico)
- $\Delta S° > 0$, aumenta el desorden ya que se pasa de menos a más moles de gas

Se cumple que $|\Delta H| > |T\Delta S|$, entonces $\Delta G° < 0$ y la reacción es espontánea a cualquier temperatura.

b) Relacionando la cantidad de etanol con la entalpía:

$$5{,}0\ \text{g}\ C_2H_6O \cdot \frac{1\ \text{mol}\ C_2H_6O}{46{,}0\ \text{g}\ C_2H_6O} \cdot \frac{-69{,}4\ \text{kJ}}{2\ \text{mol}\ C_2H_6O} = -3{,}8\ \text{kJ}$$

c) Relacionando la cantidad de glucosa con la entalpía:

$$18\ \text{g}\ C_6H_{12}O_6 \cdot \frac{1\ \text{mol}\ C_6H_{12}O_6}{180{,}0\ \text{g}\ C_6H_{12}O_6} \cdot \frac{-69{,}4\ \text{kJ}}{1\ \text{mol}\ C_6H_{12}O_6} = -6{,}9\ \text{kJ}$$

**2.28. Una de las etapas en la obtención de silicio de alta pureza, para su utilización en semiconductores, se basa en la reacción representada en la siguiente ecuación termoquímica:**

$$SiO_2(s) + 2\ C(s) \rightarrow Si(s) + 2\ CO(g) \qquad \Delta H = 689{,}9\ \text{kJ}$$

**Determine:**
**a) Cuánto silicio podrá obtenerse a partir de 12 g de $SiO_2$ y 12 g de C si el rendimiento de la reacción es del 68 %.**
**b) La entalpía de formación del $SiO_2$.**
**c) La variación de entropía de la reacción de producción de silicio puro.**
**d) La mínima temperatura, en °C, a la que la reacción es espontánea.**
**(Datos. $\Delta_f H°$ (kJ mol$^{-1}$): CO(g) = –110,5.**
**$S°$ (J mol$^{-1}$ K$^{-1}$): C(s) = 5,700; CO(g) = 197,6; Si(s) = 18,80; $SiO_2$(s) = 41,80).**

***(Galicia 2012)***

a) Como se tienen cantidades de ambos reactivos es preciso determinar previamente cuál de ellos es el reactivo limitante. La cantidad de cada una de las especies reaccionantes es:

$$\left.\begin{array}{l} 12\ \text{g C} \cdot \dfrac{1\ \text{mol C}}{12{,}0\ \text{g C}} = 1{,}0\ \text{mol C} \\ 12\ \text{g}\ SiO_2 \cdot \dfrac{1\ \text{mol}\ SiO_2}{60{,}0\ \text{g}\ SiO_2} = 0{,}20\ \text{mol}\ SiO_2 \end{array}\right\} \rightarrow \quad \frac{1{,}0\ \text{mol C}}{0{,}20\ \text{mol}\ SiO_2} = 5{,}0$$

como la relación molar en la que se encuentran ambos reactivos es mayor que 2, quiere decir que queda C sin reaccionar, por lo que el $SiO_2$ es el reactivo limitante que determina la cantidad de Si que se obtiene.

Relacionando $SiO_2$ con Si y teniendo en cuenta el rendimiento del proceso:

$$0{,}20\ \text{mol SiO}_2 \cdot \frac{1\ \text{mol Si}}{1\ \text{mol SiO}_2} \cdot \frac{28{,}0\ \text{g Si}}{1\ \text{mol Si}} \cdot \frac{68\ \text{g Si (real)}}{100\ \text{g Si (teórico)}} = 3{,}8\ \text{g Si}$$

b) La variación de entalpía asociada al proceso puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta H° = \Sigma\, \nu_p\, \Delta_f H°(\text{productos}) - \Sigma\, \nu_r\, \Delta_f H°(\text{reactivos}) =$$

$$= 2\, \Delta_f H°(\text{CO}) - \Delta_f H°(\text{SiO}_2)$$

$$\left(1\ \text{mol Si} \cdot \frac{689{,}9\ \text{kJ}}{\text{mol Si}}\right) = \left(2\ \text{mol CO} \cdot \frac{-110{,}5\ \text{kJ}}{\text{mol CO}}\right) - (1\ \text{mol SiO}_2 \cdot \Delta_f H°)$$

Se obtiene, $\Delta_f H°(\text{SiO}_2) = -910{,}9\ \text{kJ mol}^{-1}$.

No se tienen en cuenta los valores de $\Delta_f H°$ del C(s) y Si(s) ya que, por convenio, estos valores son nulos.

c) La variación de entropía asociada al proceso puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta S° = \Sigma\, \nu_p\, S°(\text{productos}) - \Sigma\, \nu_r\, S°(\text{reactivos}) =$$

$$= [2\, S°(\text{CO}) + S°(\text{Si})] - [S°(\text{SiO}_2) + 2\, S°(\text{C})] =$$

$$= \left(2\ \text{mol CO} \cdot \frac{197{,}6\ \text{J}}{\text{K mol CO}}\right) + \left(1\ \text{mol Si} \cdot \frac{18{,}80\ \text{J}}{\text{K mol Si}}\right) - \left(1\ \text{mol SiO}_2 \cdot \frac{41{,}80\ \text{J}}{\text{K mol SiO}_2}\right) - \left(2\ \text{mol C} \cdot \frac{5{,}700\ \text{J}}{\text{K mol C}}\right)$$

Se obtiene, $\Delta S° = 360{,}8\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}$.

d) La espontaneidad de un proceso la determina el valor de la energía de Gibbs, que se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S° \quad \rightarrow \quad \begin{cases} \Delta G° > 0 \text{ proceso no espontáneo} \\ \Delta G° < 0 \text{ proceso espontáneo} \end{cases}$$

Se trata de un proceso en el que:

- $\Delta H° > 0$, se absorbe calor (endotérmico)
- $\Delta S° > 0$, aumenta el desorden ya que se pasa de menos a más moles de gas

Cuando la temperatura es lo suficientemente alta, se cumple que $|\Delta H°| > |T\Delta S°|$, entonces $\Delta G° < 0$ y la reacción es espontánea.

Considerando que $\Delta H°$ y $\Delta S°$ son independientes de la temperatura, cuando se alcanza el equilibrio se cumple que $\Delta G° = 0$, lo que permite calcular la temperatura a la que se alcanza este:

$$T = \frac{\Delta H°}{\Delta S°} = \frac{689{,}9\ \text{kJ mol}^{-1}}{360{,}8\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}} \cdot \frac{10^3\ \text{J}}{1\ \text{kJ}} = 1.912\ \text{K} \ \rightarrow \ 1.639\ °\text{C}$$

Cuando $T > 1.639$ °C, entonces $\Delta G < 0$ y el proceso se vuelve espontáneo.

**2.29. Guiomar, alumna de primer curso del grado de Química, acudió al laboratorio con unos pendientes de los que colgaba un precioso diamante. En un descuido, uno de ellos se le cayó, con tan mala fortuna que fue a depositarse en el interior de un matraz que contenía una disolución de $HNO_3$. A partir de los datos de la tabla adjunta y teniendo en cuenta que:**

$$4\,HNO_3(aq) + C(\text{diamante}) \rightarrow CO_2(g) + 4\,NO_2(g) + 2\,H_2O(l)$$

**a) Razone justificadamente si este proceso es espontáneo en condiciones estándar.**

**b) ¿Pudo Guiomar recuperar su diamante o quedó volatilizado como $CO_2$?**

| Sustancia | $HNO_3(aq)$ | C(diamante) | $CO_2(g)$ | $NO_2(g)$ | $H_2O(l)$ |
|---|---|---|---|---|---|
| $\Delta_f H°$ (kJ mol$^{-1}$) | −207,36 | −1,90 | −393,50 | 33,84 | −285,80 |
| $S°$ (J mol$^{-1}$ K$^{-1}$) | 146,40 | 2,37 | 213,74 | 240,06 | 69,91 |

***(Murcia 2013)***

a) La espontaneidad de un proceso la determina el valor de la energía de Gibbs, que se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S° \quad \rightarrow \quad \begin{cases} \Delta G° > 0 \text{ proceso no espontáneo} \\ \Delta G° < 0 \text{ proceso espontáneo} \end{cases}$$

La variación de entalpía asociada al proceso puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta H° = \Sigma\, \nu_p\, \Delta_f H°(\text{productos}) - \Sigma\, \nu_r\, \Delta_f H°(\text{reactivos}) =$$

$$= [2\,\Delta_f H°(H_2O) + 4\,\Delta_f H°(NO_2) + \Delta_f H°(CO_2)] - [4\,\Delta_f H°(HNO_3) + \Delta_f H°(C)] =$$

$$= \left(2\text{ mol } H_2O \cdot \frac{-285{,}80\text{ kJ}}{\text{mol } H_2O}\right) + \left(4\text{ mol } NO_2 \cdot \frac{33{,}84\text{ kJ}}{\text{mol } NO_2}\right) + \left(1\text{ mol } CO_2 \cdot \frac{-393{,}50\text{ kJ}}{\text{mol } CO_2}\right) -$$

$$- \left(4\text{ mol } HNO_3 \cdot \frac{-207{,}36\text{ kJ}}{\text{mol } HNO_3}\right) - \left(1\text{ mol C} \cdot \frac{1{,}90\text{ kJ}}{\text{mol C}}\right) = -2{,}200\text{ kJ mol}^{-1}$$

La variación de entropía asociada al proceso puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta S° = \Sigma\, \nu_p\, S°(\text{productos}) - \Sigma\, \nu_r\, S°(\text{reactivos}) =$$

$$= [2\,S°(H_2O) + 4\,S°(NO_2) + S°(CO_2)] - [4\,S°(HNO_3) + S°(C)] =$$

$$= \left(2\text{ mol } H_2O \cdot \frac{69{,}91\text{ J}}{\text{K mol } H_2O}\right) + \left(4\text{ mol } NO_2 \cdot \frac{240{,}06\text{ J}}{\text{K mol } NO_2}\right) + \left(1\text{ mol } CO_2 \cdot \frac{213{,}74\text{ J}}{\text{K mol } CO_2}\right) -$$

$$- \left(4\text{ mol } HNO_3 \cdot \frac{146{,}40\text{ J}}{\text{K mol } HNO_3}\right) - \left(1\text{ mol C} \cdot \frac{2{,}37\text{ J}}{\text{K mol C}}\right) = 725{,}8\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$$

El valor de $\Delta G°$ a 25 °C es:

$$\Delta G° = (-2{,}200\text{ kJ mol}^{-1}) - [(25 + 273{,}15)\text{K} \cdot (725{,}8\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1})] \cdot \frac{1\text{ kJ}}{10^3\text{ J}} = -218{,}6\text{ kJ mol}^{-1}$$

Como $\Delta G° < 0$, el proceso es espontáneo a 25,0 °C.

b) El diamante se convirtió en $CO_2$ y Guiomar no pudo recuperarlo.

**2.30. Una quesería de A Coruña quiere aprovechar energéticamente los sueros sobrantes de la producción de sus quesos. Se realiza una fermentación de compuestos orgánicos en un reactor aeróbico, del cual resulta un flujo de gas de 100 mol/h compuesto por 10,0 % propano, 40,0 % n-butano, y 50,0 % n-pentano. El gas se conduce a un motor de combustión interna, cuyo rendimiento es del 85,0 %, para la generación de energía calorífica. Suponiendo que en el motor de combustión interna se realice la combustión a presión constante, conteste los siguientes apartados:**
**a) Escriba las reacciones que tienen lugar.**
**b) La cantidad de energía que se libera en el proceso de combustión por hora.**
**c) El volumen de gas que se necesita para calentar el aljibe de abastecimiento, que contiene 135 $m^3$ de agua, desde una temperatura de 5,0 °C hasta 20,0 °C.**
**d) La variación de energía interna del sistema, considerando que este se encuentra a 20,0 °C.**
**e) Estudie la espontaneidad de la reacción si se realiza a 10,0 °C y 3,0 atm.**

| Sustancia | Propano (g) | n-Butano (g) | n-Pentano (g) | $CO_2(g)$ | $O_2(g)$ | $H_2O(l)$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $\Delta_f H°$ (kJ $mol^{-1}$) | −103,8 | −125,6 | −146,4 | −393,3 | — | −285,8 |
| $S°$ (J $mol^{-1}$ $K^{-1}$) | 171,0 | 310,2 | 347,8 | 213,2 | 205,0 | 69,80 |
| $C_e$ (kJ $kg^{-1}$ $K^{-1}$) | | | | | | 4,18 |

*(Galicia 2013)*

a) Las ecuaciones químicas ajustadas correspondientes a la combustión de cada uno de los hidrocarburos son:

$$C_3H_8(g) + 5\ O_2(g) \rightarrow 3\ CO_2(g) + 4\ H_2O(l)$$

$$C_4H_{10}(g) + \frac{13}{2}\ O_2(g) \rightarrow 4\ CO_2(g) + 5\ H_2O(l)$$

$$C_5H_{12}(g) + 8\ O_2(g) \rightarrow 5\ CO_2(g) + 6\ H_2O(l)$$

b) La entalpía de esta reacción puede calcularse a partir de las entalpías de formación de productos y reactivos.

$$\Delta H° = \Sigma\ \nu_p\ \Delta_f H°(\text{productos}) - \Sigma\ \nu_r\ \Delta_f H°(\text{reactivos})$$

▪ <u>Combustión del propano</u>

$$\Delta H° = [4\ \Delta_f H°(H_2O) + 3\ \Delta_f H°(CO_2)] - \Delta_f H°(C_3H_8) =$$

$$= \left(4\ \text{mol}\ H_2O \cdot \frac{-285{,}8\ \text{kJ}}{\text{mol}\ H_2O}\right) + \left(3\ \text{mol}\ CO_2 \cdot \frac{-393{,}5\ \text{kJ}}{\text{mol}\ CO_2}\right) - \left(1\ \text{mol}\ C_3H_8 \cdot \frac{-103{,}8\ \text{kJ}}{\text{mol}\ C_3H_8}\right)$$

Se obtiene, $\Delta H° = -2.219\ \text{kJ mol}^{-1}$.

Relacionando la entalpía de combustión con la cantidad de propano del gas combustible:

$$100\ \text{mol gas} \cdot \frac{10{,}0\ \text{mol}\ C_3H_8}{100\ \text{mol gas}} \cdot \frac{-2.219\ \text{kJ}}{1\ \text{mol}\ C_3H_8} = -2{,}22 \cdot 10^4\ \text{kJ}$$

▪ <u>Combustión del n-butano</u>

$$\Delta H° = [5\ \Delta_f H°(H_2O) + 4\ \Delta_f H°(CO_2)] - \Delta_f H°(C_4H_{10}) =$$

$$= \left(5\ \text{mol}\ H_2O \cdot \frac{-285{,}8\ \text{kJ}}{\text{mol}\ H_2O}\right) + \left(4\ \text{mol}\ CO_2 \cdot \frac{-393{,}5\ \text{kJ}}{\text{mol}\ CO_2}\right) - \left(1\ \text{mol}\ C_4H_{10} \cdot \frac{-125{,}6\ \text{kJ}}{\text{mol}\ C_4H_{10}}\right)$$

Se obtiene, $\Delta H° = -2.877\ \text{kJ mol}^{-1}$.

Relacionando la entalpía de combustión con la cantidad de butano del gas combustible:

$$100\ \text{mol gas} \cdot \frac{40{,}0\ \text{mol}\ C_4H_{10}}{100\ \text{mol gas}} \cdot \frac{-2.877\ \text{kJ}}{1\ \text{mol}\ C_4H_{10}} = -1{,}15 \cdot 10^5\ \text{kJ}$$

▪ Combustión del n-pentano

$$\Delta H° = [6\,\Delta_f H°(H_2O) + 5\,\Delta_f H°(CO_2)] - \Delta_f H°(C_5H_{12}) =$$

$$= \left(6\text{ mol } H_2O \cdot \frac{-285{,}8\text{ kJ}}{\text{mol } H_2O}\right) + \left(5\text{ mol } CO_2 \cdot \frac{-393{,}5\text{ kJ}}{\text{mol } CO_2}\right) - \left(1\text{ mol } C_5H_{12} \cdot \frac{-146{,}4\text{ kJ}}{\text{mol } C_5H_{12}}\right)$$

Se obtiene, $\Delta H° = -3.535\text{ kJ mol}^{-1}$.

Relacionando la entalpía de combustión con la cantidad de n-pentano del gas combustible:

$$100\text{ mol gas} \cdot \frac{50{,}0\text{ mol } C_5H_{12}}{100\text{ mol gas}} \cdot \frac{-3.535\text{ kJ}}{1\text{ mol } C_5H_{12}} = -1{,}77{\cdot}10^5\text{ kJ}$$

La cantidad total de energía que se libera en este proceso es:

$$\Delta H = (-2{,}22{\cdot}10^4\text{ kJ}) + (-1{,}15{\cdot}10^5\text{ kJ}) + (-1{,}77{\cdot}10^5\text{ kJ}) = -3{,}14{\cdot}10^5\text{ kJ}$$

Teniendo en cuenta un rendimiento para el proceso del 85,0 %:

$$-3{,}14{\cdot}10^5\text{ kJ (teórico)} \cdot \frac{85{,}0\text{ kJ (real)}}{100\text{ kJ (teórico)}} = -2{,}67{\cdot}10^5\text{ kJ}$$

En ninguna de las reacciones se tiene en cuenta el valor de $\Delta_f H°$ del $O_2(g)$ ya que, por convenio, es nulo.

c) Considerando que la densidad del agua es 1.000 kg m$^{-3}$ y que el proceso de calentamiento se realiza a presión constante y que tiene lugar en un sistema aislado, $Q_{sistema} = 0$, se puede plantear el siguiente balance de energía:

$$Q_{sistema} = Q_{H_2O} + Q_c = 0 \quad \rightarrow \quad \begin{cases} Q_{H_2O} = \text{calor absorbido en el calentamiento del agua} \\ Q_c = \text{calor desprendido en la combustión} \end{cases}$$

donde:

$$Q_{H_2O} = m\,C_e\,\Delta T = (135\text{ m}^3) \cdot (1.000\text{ kg m}^{-3}) \cdot (4{,}18\text{ kJ kg}^{-1}\text{ K}^{-1}) \cdot (20{,}0 - 5{,}0)\text{ K} = 8{,}46{\cdot}10^6\text{ kJ}$$

$$Q_c = -n\text{ mol gas} \cdot \frac{-2{,}67{\cdot}10^5\text{ kJ}}{100\text{ mol gas}} = 2{,}67{\cdot}10^3\,n\text{ kJ}$$

Los moles de gas requeridos para el calentamiento del agua son:

$$(8{,}46{\cdot}10^6\text{ kJ}) + (-2{,}67{\cdot}10^3\,n\text{ kJ}) = 0 \quad \rightarrow \quad n = 3{,}17{\cdot}10^3\text{ mol}$$

Considerando comportamiento ideal, el volumen ocupado por la mezcla gaseosa es:

$$V = \frac{(3{,}17{\cdot}10^3\text{ mol}) \cdot (0{,}08206\text{ atm L mol}^{-1}\text{ K}^{-1}) \cdot (25 + 273)\text{ K}}{1\text{ atm}} = 7{,}75{\cdot}10^4\text{ L}$$

d) La relación existente entre la variación de energía interna, $\Delta U$, y variación de entalpía, $\Delta H$, viene dada por la expresión:

$$\Delta U = \Delta H - \Delta nRT$$

siendo, $\Delta n$ = Σ coef. esteq. productos gas – Σ coef. esteq reactivos gas

▪ Combustión del propano

$$\Delta U = (-2.219\text{ kJ mol}^{-1}) - [(3 - 6) \cdot (8{,}314{\cdot}10^{-3}\text{ kJ mol}^{-1}\text{ K}^{-1}) \cdot (20 + 273{,}15)\text{ K}] = -2.212\text{ kJ mol}^{-1}$$

Relacionando la variación de energía interna con la cantidad de propano del gas combustible:

$$100\text{ mol gas} \cdot \frac{10{,}0\text{ mol } C_3H_8}{100\text{ mol gas}} \cdot \frac{-2.212\text{ kJ}}{1\text{ mol } C_3H_8} = -2{,}21{\cdot}10^4\text{ kJ}$$

▪ Combustión del n-butano

$$\Delta U = (-2.877\text{ kJ mol}^{-1}) - [(4 - 7{,}5) \cdot (8{,}314{\cdot}10^{-3}\text{ kJ mol}^{-1}\text{ K}^{-1}) \cdot (20 + 273{,}15)\text{ K}] = -2.868\text{ kJ mol}^{-1}$$

Relacionando la variación de energía interna con la cantidad de butano del gas combustible:

$$100\ \text{mol gas} \cdot \frac{40{,}0\ \text{mol } C_4H_{10}}{100\ \text{mol gas}} \cdot \frac{-2.868\ \text{kJ}}{1\ \text{mol } C_4H_{10}} = -1{,}15 \cdot 10^5\ \text{kJ}$$

▪ Combustión del n-pentano

$$\Delta U = (-3.535\ \text{kJ mol}^{-1}) - [(5-9) \cdot (8{,}314 \cdot 10^{-3}\ \text{kJ mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (20 + 273{,}15)\ \text{K}] = -3.523\ \text{kJ mol}^{-1}$$

Relacionando la variación de energía interna con la cantidad de pentano del gas combustible:

$$100\ \text{mol gas} \cdot \frac{50{,}0\ \text{mol } C_5H_{12}}{100\ \text{mol gas}} \cdot \frac{-3.523\ \text{kJ}}{1\ \text{mol } C_5H_{12}} = -1{,}76 \cdot 10^5\ \text{kJ}$$

La cantidad total de energía interna que se libera en este proceso es:

$$\Delta U = (-2{,}21 \cdot 10^4\ \text{kJ}) + (-1{,}15 \cdot 10^5\ \text{kJ}) + (-1{,}76 \cdot 10^5\ \text{kJ}) = -3{,}13 \cdot 10^5\ \text{kJ}$$

Teniendo en cuenta un rendimiento para el proceso del 85,0 %:

$$-3{,}13 \cdot 10^5\ \text{kJ (teórico)} \cdot \frac{85{,}0\ \text{kJ (real)}}{100\ \text{kJ (teórico)}} = -2{,}66 \cdot 10^5\ \text{kJ}$$

e) La espontaneidad de un proceso la determina el valor de la energía de Gibbs, que se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad \rightarrow \quad \begin{cases} \Delta G^\circ > 0 \text{ proceso no espontáneo} \\ \Delta G^\circ < 0 \text{ proceso espontáneo} \end{cases}$$

Previamente, es necesario conocer el valor de la variación de entropía de la reacción de combustión de cada sustancia. La variación de entropía de la reacción anterior puede calcularse a partir de las entropías molares de los reactivos y productos:

$$\Delta S^\circ = \Sigma\, \nu_p\, S^\circ(\text{productos}) - \Sigma\, \nu_r\, S^\circ(\text{reactivos})$$

▪ Combustión del propano

$$\Delta S^\circ = [4\, S^\circ(H_2O) + 3\, S^\circ(CO_2)] - [S^\circ(C_3H_8) + 5\, S^\circ(O_2)] =$$

$$= \left(4\ \text{mol } H_2O \cdot \frac{69{,}80\ \text{J}}{\text{K mol } H_2O}\right) + \left(3\ \text{mol } CO_2 \cdot \frac{213{,}2\ \text{J}}{\text{K mol } CO_2}\right) -$$

$$- \left(1\ \text{mol } C_3H_8 \cdot \frac{171{,}0\ \text{J}}{\text{K mol } C_3H_8}\right) - \left(5\ \text{mol } O_2 \cdot \frac{205{,}0\ \text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol } O_2}\right) = -277{,}2\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}$$

Considerando que $\Delta H^\circ$ y $\Delta S^\circ$ no varían con la temperatura, el valor de $\Delta G^\circ$ para la reacción de combustión del propano a 283 K es:

$$\Delta G^\circ = (-2.219\ \text{kJ mol}^{-1}) - [283\ \text{K} \cdot (-277{,}2\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1})] \cdot \frac{1\ \text{kJ}}{10^3\ \text{J}} = -2.141\ \text{kJ mol}^{-1}$$

▪ Combustión del n-butano

$$\Delta S^\circ = [5\, S^\circ(H_2O) + 4\, S^\circ(CO_2)] - [S^\circ(C_4H_{10}) + 6{,}5\, S^\circ(O_2)] =$$

$$= \left(5\ \text{mol } H_2O \cdot \frac{69{,}80\ \text{J}}{\text{K mol } H_2O}\right) + \left(4\ \text{mol } CO_2 \cdot \frac{213{,}2\ \text{J}}{\text{K mol } CO_2}\right) -$$

$$- \left(1\ \text{mol } C_4H_{10} \cdot \frac{310{,}2\ \text{J}}{\text{K mol } C_4H_{10}}\right) - \left(6{,}5\ \text{mol } O_2 \cdot \frac{205{,}0\ \text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol } O_2}\right) = -440{,}9\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}$$

Considerando que $\Delta H^\circ$ y $\Delta S^\circ$ son independientes de la temperatura, el valor de $\Delta G^\circ$ para la reacción de combustión del butano a 283 K es:

$$\Delta G = (-2.877\ \text{kJ mol}^{-1}) - [283\ \text{K} \cdot (-440{,}9\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1})] \cdot \frac{1\ \text{kJ}}{10^3\ \text{J}} = -2.752\ \text{kJ mol}^{-1}$$

▪ Combustión del n-pentano

$$\Delta S° = [6\ S°(H_2O) + 5\ S°(CO_2)] - [S°(C_5H_{12}) + 8\ S°(O_2)] =$$

$$= \left(5\ \text{mol}\ H_2O \cdot \frac{69{,}80\ \text{J}}{\text{K mol}\ H_2O}\right) + \left(4\ \text{mol}\ CO_2 \cdot \frac{213{,}2\ \text{J}}{\text{K mol}\ CO_2}\right) -$$

$$- \left(1\ \text{mol}\ C_5H_{12} \cdot \frac{347{,}8\ \text{J}}{\text{K mol}\ C_5H_{12}}\right) - \left(8\ \text{mol}\ O_2 \cdot \frac{205{,}0\ \text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}\ O_2}\right) = -503{,}0\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}$$

Considerando que $\Delta H°$ y $\Delta S°$ son independientes de la temperatura, el valor de $\Delta G°$ para la reacción de combustión del pentano a 283 K es:

$$\Delta G = (-3.535\ \text{kJ mol}^{-1}) - [283\ \text{K} \cdot (-503{,}0\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1})] \cdot \frac{1\ \text{kJ}}{10^3\ \text{J}} = -3.393\ \text{kJ mol}^{-1}$$

En las reacciones de combustión de los tres hidrocarburos se cumple que $\Delta G° < 0$, por lo que son procesos espontáneos a 283 K.

**2.31. Los CFC (clorofluorocarbonos) se han utilizado ampliamente como refrigerantes y propelentes de aerosoles. El diclorodifluorometano, $CF_2Cl_2$, (CFC-12) es uno de estos compuestos, algunos de los cuales han sido prohibidos por tratados internacionales. Se ha sugerido que el oxalato de sodio a altas temperaturas se puede usar para destruir estos compuestos. La reacción descrita, para el CFC-12, es:**

**$$CF_2Cl_2(g) + 2\ Na_2C_2O_4(s) \rightarrow 2\ NaF(s) + 2\ NaCl(s) + C(s) + 4\ CO_2(g)$$**

**Con los datos de la tabla siguiente, determine si la reacción es espontánea a temperatura ambiente. ¿Hay algún límite superior para la temperatura a la cuál se produce la reacción?**

| Sustancia | $\Delta_f G°$ (kJ mol$^{-1}$) | $\Delta_f H°$ (kJ mol$^{-1}$) | $S°$ (J mol$^{-1}$ K$^{-1}$) |
|---|---|---|---|
| Oxalato de sodio | | −1.318 | 150,0 |
| Sodio | | | 51,0 |
| Carbono | | | 6,00 |
| Oxígeno | | | 205,0 |
| CFC-12 | −442 | | |
| Dióxido de carbono | −394 | | |
| Fluoruro de sodio | −544 | | |
| Cloruro de sodio | −384 | | |

***(Extremadura 2013)***

La variación de la energía de Gibbs asociada a una reacción puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta G° = \Sigma\ \nu_p\ \Delta_f G°(\text{productos}) - \Sigma\ \nu_r\ \Delta_f G°(\text{reactivos})$$

y su valor determina la espontaneidad de la misma de acuerdo con el siguiente criterio:

$$\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S° \quad \rightarrow \quad \begin{cases} \Delta G° > 0 \text{ proceso no espontáneo} \\ \Delta G° < 0 \text{ proceso espontáneo} \end{cases}$$

Como se desconoce el valor de $\Delta_f G°$ del $Na_2C_2O_4$ es preciso calcularlo previamente. Conocido el valor de la entalpía es necesario determinar cuál es el valor de la entropía de la reacción de formación del $Na_2C_2O_4(s)$. La ecuación química ajustada correspondiente a esta reacción es:

$$2\ C(s) + 2\ O_2(g) + 2\ Na(s) \rightarrow Na_2C_2O_4(s)$$

▪ La variación de entropía asociada al proceso puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta S° = \Sigma\ \nu_p\ S°(\text{productos}) - \Sigma\ \nu_r\ S°(\text{reactivos}) =$$

$$= [S°(Na_2C_2O_4)] - [2\ S°(C) + 2\ S°(O_2) + 2\ S°(Na)] =$$

$$= \left(1\ \text{mol}\ Na_2C_2O_4 \cdot \frac{150{,}0\ \text{J}}{\text{K mol}\ Na_2C_2O_4}\right) - \left(2\ \text{mol}\ C \cdot \frac{6{,}00\ \text{J}}{\text{K mol}\ C}\right) - \left(2\ \text{mol}\ O_2 \cdot \frac{205{,}0\ \text{J}}{\text{K mol}\ O_2}\right) -$$

$$-\left(2\ \text{mol Na}\cdot\frac{51{,}0\ \text{J}}{\text{K mol Na}}\right)=-374\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}$$

▪ El valor de $\Delta_f G°$ para la formación del $Na_2C_2O_4(s)$ a la temperatura de 298 K es:

$$\Delta_f G° = (-1.318\ \text{kJ mol}^{-1}) - [298\ \text{K}\cdot(-374\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1})\cdot\frac{1\ \text{kJ}}{10^3\ \text{J}} = -1.207\ \text{kJ mol}^{-1}$$

▪ El valor de $\Delta G°$ para la reacción de destrucción del CFC-12 a la temperatura de 298 K es:

$$\Delta G° = [4\ \Delta_f G°(CO_2) + 2\ \Delta_f G°(NaCl) + 2\ \Delta_f G°(NaF)] - [2\ \Delta_f G°(Na_2C_2O_4) + \Delta_f G°(CF_2Cl_2)] =$$

$$= \left(4\ \text{mol CO}_2\cdot\frac{-394\ \text{kJ}}{\text{mol CO}_2}\right) + \left(2\ \text{mol NaCl}\cdot\frac{-384\ \text{kJ}}{\text{mol NaCl}}\right) + \left(2\ \text{mol NaF}\cdot\frac{-544\ \text{kJ}}{\text{mol NaF}}\right) -$$

$$-\left(2\ \text{mol Na}_2\text{C}_2\text{O}_4\cdot\frac{-1.207\ \text{kJ}}{\text{mol Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}\right) - \left(1\ \text{mol CF}_2\text{Cl}_2\cdot\frac{-442\ \text{kJ}}{\text{mol CF}_2\text{Cl}_2}\right) = -576\ \text{kJ mol}^{-1}$$

Como $\Delta G° < 0$, el proceso es espontáneo a 298 K.

Para determinar la temperatura límite superior de la espontaneidad de la reacción anterior necesario calcular el valor de $\Delta G°$ en función de $T$:

$$\Delta G° = \left(4\ \text{mol CO}_2\cdot\frac{-394\ \text{kJ}}{\text{mol CO}_2}\right) + \left(2\ \text{mol NaCl}\cdot\frac{-384\ \text{kJ}}{\text{mol NaCl}}\right) + \left(2\ \text{mol NaF}\cdot\frac{-544\ \text{kJ}}{\text{mol NaF}}\right) -$$

$$-\left[2\ \text{mol Na}_2\text{C}_2\text{O}_4\cdot\left(\frac{-1.318\ \text{kJ}}{\text{mol Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} - \frac{-0{,}374\ T\ \text{kJ}}{\text{K mol Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}\right)\right] - \left(1\ \text{mol CF}_2\text{Cl}_2\cdot\frac{-442\ \text{kJ}}{\text{mol CF}_2\text{Cl}_2}\right)$$

Se obtiene, $\Delta G° = -354 - 0{,}748\ T$

Como se puede observar, se cumple que para cualquier valor de $T$, $\Delta G° < 0$, lo que quiere decir que la reacción de destrucción del CFC-12 es espontánea a cualquier temperatura.

**2.32. En la fermentación de la glucosa, $C_6H_{12}O_6$ se obtiene etanol, $C_2H_5OH$ y $CO_2$. Si en condiciones estándar y a 25 °C, el calor desprendido en la combustión de un gramo de glucosa es de 15,63 kJ y el desprendido en la combustión de un gramo de etanol es de 29,72 kJ:**
**a) Calcule la entalpía de la reacción de fermentación de la glucosa a 25,0 °C.**
**b) ¿Se trata de un proceso esponáneo?**
**(Datos. $S°$ (J mol$^{-1}$ K$^{-1}$): $C_6H_{12}O_6(s) = 212{,}1$; $C_2H_5OH(l) = 161{,}0$; $CO_2(g) = 216{,}6$).**

***(Córdoba 2014)***

a) La ecuación termoquímica correspondiente a la fermentación de la glucosa es:

$$C_6H_{12}O_6(s) \rightarrow 2\ C_2H_5OH(l) + 2\ CO_2(g)$$

Las entalpías de combustión de la glucosa y el etanol son, respectivamente:

$$\frac{-29{,}72\ \text{kJ}}{\text{g C}_2\text{H}_5\text{OH}}\cdot\frac{46{,}0\ \text{g C}_2\text{H}_5\text{OH}}{1\ \text{mol C}_2\text{H}_5\text{OH}} = -1.369\ \text{kJ mol}^{-1}$$

$$\frac{-15{,}63\ \text{kJ}}{\text{g C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6}\cdot\frac{180{,}0\ \text{g C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6}{1\ \text{mol C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} = -2.813\ \text{kJ mol}^{-1}$$

Las ecuaciones termoquímicas correspondientes a la combustión de la glucosa y del etanol son, respectivamente:

$$C_6H_{12}O_6(s) + 6\ O_2(g) \rightarrow 6\ CO_2(g) + 6\ H_2O(l) \qquad \Delta H° = -2.813\ \text{kJ mol}^{-1}$$

$$C_2H_5OH(l) + 3\ O_2(g) \rightarrow 2\ CO_2(g) + 3\ H_2O(l) \qquad \Delta H° = -1.369\ \text{kJ mol}^{-1}$$

De acuerdo con la ley de Hess (1840), las dos ecuaciones anteriores se pueden reescribir como:

$$C_6H_{12}O_6(s) + 6\ O_2(g) \rightarrow 6\ CO_2(g) + 6\ H_2O(g) \qquad \Delta H° = 1\ \text{mol}\cdot(-2.813\ \text{kJ mol}^{-1})$$

$$2\ [2\ CO_2(g) + 3\ H_2O(l) \rightarrow C_2H_5OH(l) + 3\ O_2(g)] \qquad \Delta H° = 2\ \text{mol}\cdot(+1.369\ \text{kJ mol}^{-1})$$

Sumando ambas ecuaciones se obtiene:

$$C_6H_{12}O_6(s) \rightarrow 2\ C_2H_5OH(l) + 2\ CO_2(g) \qquad \Delta H° = -75{,}00\ \text{kJ mol}^{-1}$$

b) La espontaneidad de un proceso la determina el valor de la energía de Gibbs, que se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S° \quad \rightarrow \quad \begin{cases} \Delta G° > 0 \text{ proceso no espontáneo} \\ \Delta G° < 0 \text{ proceso espontáneo} \end{cases}$$

La variación de entropía de la reacción anterior puede calcularse a partir de las entropías molares de los reactivos y productos:

$$\Delta S° = \Sigma\, \nu_p\, S°(\text{productos}) - \Sigma\, \nu_r\, S°(\text{reactivos}) =$$

$$= [2\, S°(C_2H_5OH) + 2\, S°(CO_2)] - [S°(C_6H_{12}O_6)] =$$

$$= \left(2\ \text{mol}\ C_2H_5OH \cdot \frac{161{,}0\ \text{J}}{\text{K mol}\ C_2H_5OH}\right) + \left(2\ \text{mol}\ CO_2 \cdot \frac{216{,}6\ \text{J}}{\text{K mol}\ CO_2}\right) -$$

$$- \left(1\ \text{mol}\ C_6H_{12}O_6 \cdot \frac{212{,}1\ \text{J}}{\text{K mol}\ C_6H_{12}O_6}\right) = 543{,}1\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}$$

El valor de $\Delta G°$ para la reacción a 25,0 °C es:

$$\Delta G° = (-75{,}00\ \text{kJ mol}^{-1}) - [(25{,}0 + 273{,}15)\ \text{K} \cdot (543{,}1\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1})] \cdot \frac{1\ \text{kJ}}{10^3\ \text{J}} = -237\ \text{kJ mol}^{-1}$$

Como $\Delta G° < 0$, el proceso es espontáneo a 25,0 °C.

En este proceso:

- $\Delta H° < 0$, se desprende calor (exotérmico)
- $\Delta S° > 0$, aumenta el desorden ya que se pasa de menos a más moles de gas

se cumple que $|\Delta H| > |T\Delta S|$, entonces $\Delta G° < 0$ y la reacción es espontánea a cualquier temperatura.

**2.33. En la producción de gas de agua (mezcla de CO y $H_2$), un gas térmico industrial, se pasa vapor de agua a través de coque a elevada temperatura, produciéndose la siguiente reacción:**

$$C(s) + H_2O(g) \rightarrow CO(g) + H_2(g)$$

**a) ¿Cuál es la entalpía estándar de esta reacción? Indique si la reacción es exotérmica o endotérmica. Datos termodinámicos a 298 K:**

| Sustancia | $\Delta_f H°$ (kJ mol$^{-1}$) | $S°$ (J mol$^{-1}$ K$^{-1}$) |
|---|---|---|
| C(s) | 0 | 43,5 |
| $H_2O(g)$ | −241,6 | 188,7 |
| $CO_2(g)$ | −393,7 | 213,6 |
| CO(g) | −110,5 | 197,5 |
| $H_2O(l)$ | −285,8 | 69,91 |
| $H_2(g)$ | 0 | 130,6 |

**b) Determine el cambio de entropía y el valor de la energía Gibbs estándar de la reacción a 298 K. Explique si la reacción es espontánea o no, a esta temperatura.**

**c) Escriba las reacciones que tienen lugar en la combustión del gas de agua y calcule la energía que se desprende cuando se quema gas de agua, que contiene un mol de CO y otro de $H_2$, para dar $CO_2$ y agua líquida.**

**d) ¿Cuánto calor se desprende cuando se queman 100 L de gas de agua (medidos a 1 atm y 298 K)?**

***(Granada 2014)***

a) La variación de entalpía de la reacción puede calcularse a partir de las entalpías de formación de productos y reactivos.

$$\Delta H° = \Sigma\, \nu_p\, \Delta_f H°(\text{productos}) - \Sigma\, \nu_r\, \Delta_f H°(\text{reactivos}) =$$

$$= \Delta_f H°(CO) - \Delta_f H°(H_2O) =$$

$$= \left(1\ \text{mol CO} \cdot \frac{-110{,}5\ \text{kJ}}{\text{mol CO}}\right) - \left(1\ \text{mol } H_2O \cdot \frac{-241{,}6\ \text{kJ}}{\text{mol } H_2O}\right) = 131{,}1\ \text{kJ mol}^{-1}$$

Al ser $\Delta H° > 0$ se trata de una reacción endotérmica.

b) La variación de entropía de la reacción puede calcularse a partir de las entropías molares de productos y reactivos.

$$\Delta S° = \Sigma\, \nu_p\, S°(\text{productos}) - \Sigma\, \nu_r\, S°(\text{reactivos}) =$$

$$= [S°(CO) + S°(H_2)\,] - [S°(H_2O) + S°(CO_2)] =$$

$$= \left(1\ \text{mol CO} \cdot \frac{197{,}5\ \text{J}}{\text{mol CO K}}\right) + \left(1\ \text{mol } H_2 \cdot \frac{130{,}6\ \text{J}}{\text{mol } H_2\ \text{K}}\right) - \left(1\ \text{mol C} \cdot \frac{43{,}5\ \text{J}}{\text{mol C K}}\right) - \left(1\ \text{mol } H_2O \cdot \frac{188{,}7\ \text{J}}{\text{mol } H_2O\ \text{K}}\right)$$

Se obtiene, $\Delta S° = 95{,}90\ \text{J K}^{-1}\ \text{mol}^{-1}$.

La espontaneidad de un proceso la determina el valor de la energía de Gibbs, que se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S° \quad \rightarrow \quad \begin{cases} \Delta G° > 0 \text{ proceso no espontáneo} \\ \Delta G° < 0 \text{ proceso espontáneo} \end{cases}$$

El valor de la energía de Gibbs a 298 K es:

$$\Delta G° = (131{,}1\ \text{kJ mol}^{-1}) - [(95{,}90\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot 298\ \text{K}] \cdot \frac{1\ \text{kJ}}{10^3\ \text{J}} = 102{,}4\ \text{kJ mol}^{-1}$$

Como $\Delta G° > 0$, el proceso es no espontáneo a 298 K.

c) Las reacciones de combustión del gas de agua son:

$$CO(g) + ½\ O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$$

$$H_2(g) + ½\ O_2(g) \rightarrow H_2O(l)$$

c1) Combustión de CO:

$$\Delta H° = \Delta_f H°(CO_2) - \Delta_f H°(CO) = \left(1\ \text{mol } CO_2 \cdot \frac{-393{,}7\ \text{kJ}}{\text{mol } CO_2}\right) - \left(1\ \text{mol CO} \cdot \frac{-110{,}5\ \text{kJ}}{\text{mol CO}}\right) = -283{,}2\ \text{kJ mol}^{-1}$$

c2) Combustión de $H_2$:

$$\Delta H° = -285{,}8\ \text{kJ mol}^{-1}$$

El calor desprendido al quemarse una mezcla de gas de agua que contiene un mol, de CO y un mol de $H_2$ es:

$$\Delta_{total} H° = \left(1\ \text{mol CO} \cdot \frac{-283{,}2\ \text{kJ}}{\text{mol CO}}\right) + \left(1\ \text{mol } H_2O \cdot \frac{-285{,}8\ \text{kJ}}{\text{mol } H_2O}\right) = -569{,}0\ \text{kJ mol}^{-1}$$

d) El gas de agua está formado por un mol de cada uno de los componentes, luego el número de moles de cada uno de ellos en los 100 L de gas de agua será el mismo. Considerando comportamiento ideal:

$$n = \frac{1\ \text{atm} \cdot 100\ \text{L}}{(0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot 298\ \text{K}} = 4{,}09\ \text{mol } H_2O \text{ y CO}$$

De acuerdo con la estequiometría de la reacción hay 2,05 mol de cada reactivo, por lo tanto, el calor desprendido al quemarse 100 L de mezcla de gas de agua es:

$$4{,}09\ \text{mol} \cdot \frac{-569{,}0\ \text{kJ}}{2\ \text{mol}} = -1{,}17 \cdot 10^3\ \text{kJ}$$

(Este problema ha sido propuesto en la O.N.Q. Tarazona 2003).

**2.34. El interés en la producción bacteriana de proteínas para alimentos sintéticos se ha centrado en la reacción que origina glicina, $NH_2CH_2COOH$, a partir de compuestos sencillos como amoniaco, metano y oxígeno:**

$$NH_3(g) + 2\ CH_4(g) + \frac{5}{2}\ O_2(g) \rightarrow NH_2CH_2COOH(s) + 3\ H_2O(l)$$

**Considerando la siguiente información a 1 bar y 25 °C:**

| Sustancia | $NH_3(g)$ | $CH_4(g)$ | $O_2(g)$ | $H_2O(l)$ | $CO_2(g)$ | $NH_2CH_2COOH(s)$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $\Delta_f H°$ (kJ mol$^{-1}$) | –46,06 | | — | –285,57 | –395,13 | –536,71 |
| $\Delta_c H°$ (kJ mol$^{-1}$) | | –889,17 | — | | | |
| $S°$ (J mol$^{-1}$ K$^{-1}$) | 192,28 | 186,09 | 204,9 | 69,84 | | 103,41 |

**a) Calcule la entalpía estándar de la reacción a 25,0 °C.**

**b) Calcule la variación de energía de Gibbs e indique si la reacción será o no espontánea a esa misma temperatura.**

***(Valencia 2014)***

a) Para calcular la entalpía de la reacción es preciso determinar previamente la entalpía de formación del $CH_4(g)$ a partir de su entalpía de combustión. La ecuación termoquímica ajustada correspondiente a la combustión del metano es:

$$CH_4(g) + 2\ O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2\ H_2O(l) \qquad \Delta H° = -889{,}17\ \text{kJ mol}^{-1}$$

La variación de entalpía de la reacción puede calcularse a partir de las entalpías de formación de productos y reactivos:

$$\Delta H° = \Sigma\ \nu_p\ \Delta_f H°(\text{productos}) - \Sigma\ \nu_r\ \Delta_f H°(\text{reactivos}) =$$

$$= 2\ \Delta_f H°(H_2O) + \Delta_f H°(CO_2) - \Delta_f H°(CH_4)$$

$$\left(1\ \text{mol}\ CH_4 \cdot \frac{-889{,}17\ \text{kJ}}{\text{mol}\ CH_4}\right) = \left(2\ \text{mol}\ H_2O \cdot \frac{-285{,}57\ \text{kJ}}{\text{mol}\ H_2O}\right) + \left(1\ \text{mol}\ CO_2 \cdot \frac{-395{,}13\ \text{kJ}}{\text{mol}\ CO_2}\right) - \Delta_f H°(CH_4)$$

Se obtiene, $\Delta_f H°\ (CH_4) = -77{,}10\ \text{kJ mol}^{-1}$.

▪ <u>Síntesis de la glicina</u>

$$\Delta H° = [3\ \Delta_f H°(H_2O) + \Delta_f H°(NH_2CH_2COOH)] - [2\ \Delta_f H°(CH_4) + \Delta_f H°(NH_3)] =$$

$$= \left(3\ \text{mol}\ H_2O \cdot \frac{-285{,}57\ \text{kJ}}{\text{mol}\ H_2O}\right) + \left(1\ \text{mol}\ NH_2CH_2COOH \cdot \frac{-536{,}71\ \text{kJ}}{\text{mol}\ NH_2CH_2COOH}\right) -$$

$$- \left(2\ \text{mol}\ CH_4 \cdot \frac{-77{,}10\ \text{kJ}}{\text{mol}\ CH_4}\right) - \left(1\ \text{mol}\ NH_3 \cdot \frac{-46{,}06\ \text{kJ}}{\text{mol}\ NH_3}\right) = -1.193\ \text{kJ mol}^{-1}$$

En ambas reacciones no se tiene en cuenta el valor de $\Delta_f H°$ del $O_2(g)$ ya que, por convenio, es nulo.

b) La espontaneidad de un proceso la determina el valor de la energía de Gibbs, que se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S° \quad \rightarrow \quad \begin{cases} \Delta G° > 0 \text{ proceso no espontáneo} \\ \Delta G° < 0 \text{ proceso espontáneo} \end{cases}$$

La variación de entropía de la reacción anterior puede calcularse a partir de las entropías molares de los reactivos y productos:

$$\Delta S° = \Sigma\ \nu_p\ S°(\text{productos}) - \Sigma\ \nu_r\ S°(\text{reactivos}) =$$

$$= 3\ S°(H_2O) + S°(NH_2CH_2COOH)] - [2\ S°(CH_4) + S°(NH_3) + 2{,}5\ S°(O_2)] =$$

$$= \left(3\ \text{mol}\ H_2O \cdot \frac{69{,}84\ \text{J}}{\text{K mol}\ H_2O}\right) + \left(1\ \text{mol}\ NH_2CH_2COOH \cdot \frac{103{,}41\ \text{J}}{\text{K mol}\ NH_2CH_2COOH}\right) -$$

$$- \left(2\ \text{mol}\ CH_4 \cdot \frac{176{,}09\ \text{J}}{\text{K mol}\ CH_4}\right) - \left(1\ \text{mol}\ NH_3 \cdot \frac{192{,}28\ \text{J}}{\text{K mol}\ NH_3}\right) - \left(2{,}5\ \text{mol}\ O_2 \cdot \frac{204{,}94\ \text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}\ O_2}\right)$$

Se obtiene, $\Delta S° = -763{,}9\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}$.

El valor de $\Delta G°$ para la reacción a 25,0 °C es:

$$\Delta G° = (-1.193\ \text{kJ mol}^{-1}) - [(25{,}0 + 273{,}15)\ \text{K} \cdot (-763{,}9\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1})] \cdot \frac{1\ \text{kJ}}{10^3\ \text{J}} = -965\ \text{kJ mol}^{-1}$$

Como $\Delta G° < 0$, el proceso es espontáneo a 25,0 °C.

**2.35. El metanotiol, $CH_3SH$, es un gas incoloro con un olor similar al de la col podrida y es una de las principales sustancias químicas responsables del mal aliento y el olor de las flatulencias. Se encuentra en animales y vegetales y se elimina del organismo por las heces animales. Debido a su fuerte olor se añade al butano o metano (que son inodoros) para darle su olor característico tan desagradable como advertencia de fuga.**

**Se produce de forma natural con la descomposición bacteriana de las proteínas, lo que ha propiciado su estudio como indicador de la degradación de los alimentos, ya que el olfato humano es capaz de detectar pequeñas dosis (0,02 partes en mil millones de partes de aire) por lo que podría ser un indicador fiable del mal estado de los alimentos.**

**Se sintetiza por reacción entre el metanol y el sulfuro de hidrógeno a 673 K, usando un catalizador de alúmina y wolframato de potasio.**

$$CH_3OH(g) + H_2S(g) \xrightarrow{Al_2O_3/K_2WO_4} CH_3SH(g) + H_2O(g)$$

**En un recipiente de 2,0 L de capacidad se introducen, a 673 K, ambos reactivos de modo que las presiones parciales en el momento de introducción son $p_{H_2S} = 2{,}8$ atm y $p_{CH_3OH} = 3{,}2$ atm. Finalizada la reacción, y absorbida el agua producida, se halló que se habían obtenido 0,69 g de agua.**

**a) Calcule el rendimiento de la reacción.**

**b) Calcule la variación de entalpía y la energía de Gibbs de la reacción producida en el recipiente de 2,0 L (suponga que la entalpía y entropía no varían apreciablemente con la temperatura).**

**c) Dibuje con detalle el diagrama entálpico de este proceso (perfil energético de la reacción), comentando con precisión la influencia del catalizador.**

**El metanotiol recibe también el nombre de mercaptano, que proviene de las palabras "mercurio captans" (captador de mercurio) ya que, por ejemplo, reacciona con el mercurio contenido en el óxido de mercurio(II), para formar: $(CH_3S)_2Hg(l)$ y $H_2O(l)$.**

**d) Calcule la cantidad de mercurio "captado" por cada litro de metanotiol medido en condiciones normales de presión y temperatura (0 °C y 1 atm), supuesto un rendimiento del 100 %.**

| Sustancia | $CH_3OH(g)$ | $CH_3SH(g)$ | $H_2O(g)$ | $H_2S(g)$ |
|---|---|---|---|---|
| $\Delta_f H°$ (kJ mol$^{-1}$) | −201,0 | −22,9 | −228,6 | −20,6 |
| $S°$ (J mol$^{-1}$ K$^{-1}$) | 239,9 | 255,2 | 188,8 | 205,8 |

***(Asturias 2015)***

a) Como se facilitan cantidades de ambos reactivos, previamente es necesario determinar cuál de ambos es el reactivo limitante. Dado que la estequiometría de la reacción es 1:1 y que las presiones parciales son proporcionales a los moles de sustancia, como la presión parcial del $CH_3OH$ es mayor que la del $H_2S$, indica que sobrará metanol y que el reactivo limitante es el sulfuro de hidrógeno. Considerando comportamiento ideal, el número de moles de este es:

$$n = \frac{2{,}8\ \text{atm} \cdot 2{,}0\ \text{L}}{(0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot 673\ \text{K}} = 0{,}10\ \text{mol}\ H_2S$$

Relacionando $H_2S$ con $H_2O$:

$$0{,}10\ \text{mol}\ H_2S \cdot \frac{1\ \text{mol}\ H_2O}{1\ \text{mol}\ H_2S} \cdot \frac{18{,}0\ \text{g}\ H_2O}{1\ \text{mol}\ H_2O} = 1{,}8\ \text{g}\ H_2O$$

Relacionando las cantidades de agua teórica y real se obtiene el rendimiento de la reacción:

$$\eta = \frac{0{,}69\ \text{g}\ H_2O\ \text{(real)}}{1{,}8\ \text{g}\ H_2O\ \text{(teórico)}} \cdot 100 = 38\ \%$$

b) La variación de entalpía de reacción puede calcularse a partir de las entalpías de formación de productos y reactivos:

$$\Delta H^\circ = \Sigma\, \nu_p\, \Delta_f H^\circ(\text{productos}) - \Sigma\, \nu_r\, \Delta_f H^\circ(\text{reactivos}) =$$

$$= [\Delta_f H^\circ(CH_3SH) + \Delta_f H^\circ(H_2O)] - [\Delta_f H^\circ(CH_3OH) + \Delta_f H^\circ(H_2S)] =$$

$$= \left(1\ \text{mol}\ CH_3SH \cdot \frac{-22{,}9\ \text{kJ}}{\text{mol}\ CH_3SH}\right) + \left(1\ \text{mol}\ H_2O \cdot \frac{-228{,}6\ \text{kJ}}{\text{mol}\ H_2O}\right) -$$

$$- \left(1\ \text{mol}\ CH_3OH \cdot \frac{-201{,}0\ \text{kJ}}{\text{mol}\ CH_3OH}\right) - \left(1\ \text{mol}\ H_2S \cdot \frac{-20{,}6\ \text{kJ}}{\text{mol}\ H_2S}\right) = -29{,}9\ \text{kJ mol}^{-1}$$

Relacionando cantidad de sustancia producida con la entalpía:

$$0{,}69\ \text{g}\ H_2O \cdot \frac{1\ \text{mol}\ H_2O}{18{,}0\ \text{g}\ H_2O} \cdot \frac{-29{,}9\ \text{kJ}}{1\ \text{mol}\ H_2O} = -1{,}1\ \text{kJ}$$

Para calcular la variación de energía de Gibbs de la reacción es necesario conocer antes la variación de entropía de la misma que puede calcularse a partir de las entropías molares de productos y reactivos:

$$\Delta S^\circ = \Sigma\, \nu_p\, S^\circ(\text{productos}) - \Sigma\, \nu_r\, S^\circ(\text{reactivos}) =$$

$$= [S^\circ(CH_3SH) + S^\circ(H_2O)] - [S^\circ(CH_3OH) + S^\circ(H_2S)] =$$

$$= \left(1\ \text{mol}\ CH_3SH \cdot \frac{255{,}2\ \text{J}}{\text{K mol}\ CH_3SH}\right) + \left(1\ \text{mol}\ H_2O \cdot \frac{188{,}8\ \text{J}}{\text{K mol}\ H_2O}\right) -$$

$$- \left(1\ \text{mol}\ CH_3OH \cdot \frac{239{,}9\ \text{J}}{\text{K mol}\ CH_3OH}\right) - \left(1\ \text{mol}\ H_2S \cdot \frac{205{,}8\ \text{J}}{\text{K mol}\ H_2S}\right) = -1{,}70\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}$$

La espontaneidad de un proceso la determina el valor de la energía de Gibbs, que se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad \rightarrow \quad \begin{cases} \Delta G^\circ > 0 \text{ proceso no espontáneo} \\ \Delta G^\circ < 0 \text{ proceso espontáneo} \end{cases}$$

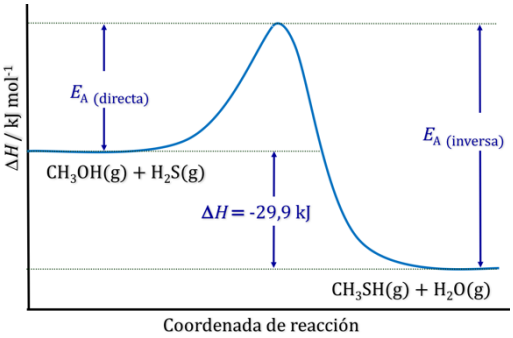
El valor de la energía de Gibbs a 673 K es:

$$= (-29{,}9\ \text{kJ mol}^{-1}) - [673\ \text{K} \cdot (-1{,}70\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1})] \cdot \frac{1\ \text{kJ}}{10^3\ \text{J}} = -28{,}8\ \text{kJ mol}^{-1}$$

Relacionando cantidad de sustancia producida con la energía de Gibbs:

$$0{,}69\ \text{g}\ H_2O \cdot \frac{1\ \text{mol}\ H_2O}{18{,}0\ \text{g}\ H_2O} \cdot \frac{-28{,}8\ \text{kJ}}{1\ \text{mol}\ H_2O} = -1{,}1\ \text{kJ}$$

c) Teniendo en cuenta el valor obtenido en el apartado anterior, el diagrama entálpico del proceso es:




Respecto al catalizador, la función del mismo es variar la velocidad de la reacción (aumentándola o disminuyéndola) al posibilitar un mecanismo de reacción distinto que precise otra energía de activación menor (catalizador positivo).

d) La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción de captación de mercurio por parte del metanotiol es:

$$2\ CH_3SH(g) + HgO(s) \rightarrow (CH_3S)_2Hg(l) + H_2O(l)$$

Considerando comportamiento ideal, el número de moles de metanotiol es:

$$n = \frac{1{,}0\ \text{atm} \cdot 1{,}0\ \text{L}}{(0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot 273{,}15\ \text{K}} = 4{,}5{\cdot}10^{-2}\ \text{mol}\ CH_3SH$$

Relacionando $CH_3SH$ con Hg se obtiene la masa de este "captada":

$$4{,}5\cdot10^{-2}\ \text{mol}\ CH_3SH\cdot\frac{1\ \text{mol HgO}}{2\ \text{mol mol}\ CH_3SH}\cdot\frac{1\ \text{mol Hg}}{1\ \text{mol HgO}}\cdot\frac{200{,}7\ \text{g Hg}}{1\ \text{mol Hg}}=4{,}5\ \text{g Hg}$$

**2.36. Las plantas verdes utilizan luz solar para convertir $CO_2$ y $H_2O$ en glucosa, $C_6H_{12}O_6$, y $O_2$. Cada año, la fotosíntesis es capaz de almacenar, a nivel planetario, alrededor de $3{,}4\cdot10^{18}$ kJ de energía solar en este proceso.**

**a) Escriba la ecuación química ajustada para la síntesis de la glucosa a partir de $CO_2$ y $H_2O$.**

**b) Calcule los valores de $\Delta H°$, $\Delta S°$ y $\Delta G°$ a 298 K para esa reacción utilizando los datos de la tabla siguiente:**

| Sustancia | $CO_2(g)$ | $H_2O(l)$ | $C_6H_{12}O_6(s)$ | $O_2(g)$ |
|---|---|---|---|---|
| $\Delta_f H°$ (kJ mol$^{-1}$) | −393,5 | −285,8 | −1.273,3 | 0 |
| $S°$ (J mol$^{-1}$ K$^{-1}$) | 213,2 | 69,90 | 212,1 | 205,0 |

**c) Discuta la espontaneidad de la reacción en función de la temperatura.**

**d) Las plantas verdes utilizan luz de longitud de onda aproximada de 600 nm para este proceso. Calcule:**

**d1) La energía de un fotón de la longitud de onda de 600 nm.**

**d2) $\Delta G°$ para la formación de una molécula de glucosa.**

**d3) El número de fotones necesarios para obtener una molécula de glucosa.**

**e) Utilice el valor de $\Delta G°$ para calcular la cantidad, en t, de $CO_2(g)$ fijada anualmente por la fotosíntesis.**

***(Valencia 2015)***

a) La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción de fotosíntesis de la glucosa es:

$$6\ CO_2(g)+6\ H_2O(l)\rightarrow C_6H_{12}O_6(s)+6\ O_2(g)$$

b) La variación de entalpía de reacción puede calcularse a partir de las entalpías de formación de productos y reactivos:

$$\Delta H°=\Sigma\,\nu_p\,\Delta_f H°(\text{productos})-\Sigma\,\nu_r\,\Delta_f H°(\text{reactivos})=$$

$$=[\Delta_f H°(C_6H_{12}O_6)]-[6\,\Delta_f H°(CO_2)+6\,\Delta_f H°(H_2O)]=$$

$$=\left(1\ \text{mol}\ C_6H_{12}O_6\cdot\frac{-1.273{,}3\ \text{kJ}}{\text{mol}\ C_6H_{12}O_6}\right)-\left(6\ \text{mol}\ CO_2\cdot\frac{-393{,}5\ \text{kJ}}{\text{mol}\ CO_2}\right)-\left(6\ \text{mol}\ H_2O\cdot\frac{-285{,}8\ \text{kJ}}{\text{mol}\ H_2O}\right)$$

Se obtiene, $\Delta H°=2.803\ \text{kJ mol}^{-1}$.

No se tiene en cuenta el valor de $\Delta_f H°$ del $O_2(g)$ ya que, por convenio, es nulo.

La variación de entropía del proceso se calcula $\Delta S°$ a partir de las entropías molares de productos y reactivos:

$$\Delta S°=\Sigma\,\nu_p\,S°(\text{productos})-\Sigma\,\nu_r\,S°(\text{reactivos})=$$

$$=[S°(C_6H_{12}O_6)+6\,S°(O_2)\,]-[6\,S°(CO_2)+6\,S°(H_2O)]=$$

$$=\left(1\ \text{mol}\ C_6H_{12}O_6\cdot\frac{212{,}1\ \text{J}}{\text{K mol}\ C_6H_{12}O_6}\right)+\left(6\ \text{mol}\ O_2\cdot\frac{205{,}0\ \text{J}}{\text{K mol}\ O_2}\right)-$$

$$-\left(6\ \text{mol}\ H_2O\cdot\frac{69{,}90\ \text{J}}{\text{K mol}\ H_2O}\right)-\left(6\ \text{mol}\ CO_2\cdot\frac{213{,}2\ \text{J}}{\text{K mol}\ CO_2}\right)=-256{,}5\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}$$

La espontaneidad de un proceso la determina el valor de la energía de Gibbs, que se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta G°=\Delta H°-T\Delta S°\quad\rightarrow\quad\begin{cases}\Delta G°>0\ \text{proceso no espontáneo}\\ \Delta G°<0\ \text{proceso espontáneo}\end{cases}$$

El valor de la energía de Gibbs a 25,0° C es:

$$\Delta G°=(2.803\ \text{kJ mol}^{-1})-\left[(25{,}0+273{,}15)\ \text{K}\cdot(-256{,}5\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1})\cdot\frac{1\ \text{kJ}}{10^3\ \text{J}}\right]=2.879\ \text{kJ mol}^{-1}$$

c) Como $\Delta G° > 0$, el proceso es no espontáneo a 25,0 °C.

d1) La energía de un fotón de 600 nm se calcula mediante la ecuación:

$$E = h\,\frac{c}{\lambda}$$

El valor de la energía del fotón de 600 nm es:

$$E = (6{,}626{\cdot}10^{-34}\ \text{J s}) \cdot \frac{2{,}998{\cdot}10^{8}\ \text{m s}^{-1}}{600\ \text{nm}} \cdot \frac{1\ \text{nm}}{10^{-9}\ \text{m}} = 3{,}31{\cdot}10^{-19}\ \text{J}$$

d2) El valor de la energía de Gibbs para la formación de una molécula de glucosa es:

$$\frac{2.879\ \text{kJ}}{\text{mol}\ C_6H_{12}O_6} \cdot \frac{1\ \text{mol}\ C_6H_{12}O_6}{6{,}022{\cdot}10^{23}\ \text{moléculas}\ C_6H_{12}O_6} \cdot \frac{10^{3}\ \text{J}}{1\ \text{kJ}} = 4{,}781{\cdot}10^{-18}\ \text{J molécula}^{-1}$$

d3) El número de fotones de 600 nm necesarios para obtener una molécula de glucosa es:

$$\frac{4{,}781{\cdot}10^{-18}\ \text{J molécula}^{-1}}{3{,}31{\cdot}10^{-19}\ \text{J fotón}^{-1}} \approx 15\ \text{fotones}$$

e) La cantidad de $CO_2$ fijada anualmente por las plantas por medio de la fotosíntesis es:

$$\frac{3{,}4{\cdot}10^{18}\ \text{J}}{\text{año}} \cdot \frac{6\ \text{mol}\ CO_2}{2.879\ \text{kJ}} \cdot \frac{44{,}0\ \text{g}\ CO_2}{1\ \text{mol}\ CO_2} \cdot \frac{1\ \text{t}\ CO_2}{10^{6}\ \text{g}\ CO_2} = 3{,}1{\cdot}10^{11}\ \frac{\text{t}\ CO_2}{\text{año}}$$

(Problema similar al propuesto en Murcia 1999 y Cantabria 2014 en los apartados a, b y c).

**2.37. En muchas recetas de galletas se añade hidrogenocarbonato de sodio ($NaHCO_3$, comúnmente denominado "bicarbonato sódico", aditivo alimentario con el código E-500) para que al hornearlas se libere dióxido de carbono. Este gas queda "atrapado" dentro de la galleta y hace que esté más esponjosa. La reacción que tiene lugar es la siguiente:**

$$2\ NaHCO_3(s) \rightleftharpoons Na_2CO_3(s) + CO_2(g) + H_2O(g)$$

**a) Calcule $\Delta H°$, $\Delta S°$ y $\Delta G°$ a 25 ° C y 1 atm a partir de los datos tabulados siguientes:**

| | $NaHCO_3(s)$ | $Na_2CO_3(s)$ | $H_2O(g)$ | $CO_2(g)$ |
|---|---|---|---|---|
| $\Delta_f H°$ (kJ mol$^{-1}$) | −947,7 | −1.131,0 | −241,8 | −393,5 |
| $S°$ (J mol$^{-1}$ K$^{-1}$) | 102,1 | 136,0 | 188,7 | 213,6 |

**b) ¿Qué temperatura mínima tendrá que alcanzar el horno para que se produzca la liberación de $CO_2$?**

**c) Cuando a algunos cocineros se les quema el aceite, vierten hidrogenocarbonato de sodio para sofocar las llamas. Calcule cuánto calor se absorbe (a presión constante) al descomponerse 20,0 g de la sal.**

**d) En la elaboración industrial de galletas, muchas veces, además de hidrogenocarbonato de sodio, se añade crémor tártaro, $KHC_4H_4O_6$ (E-336), ya que al reaccionar ambos compuestos se desprende $CO_2$, según la siguiente reacción:**

$$KHC_4H_4O_6(s) + NaHCO_3(s) \rightarrow KNaC_4H_4O_6(s) + CO_2(g) + H_2O(l)$$

**Para que las galletas queden esponjosas, se necesita que se generen 7,50 L de $CO_2$ por cada kg de galletas. Además, para que no se altere el sabor no tiene que quedar ningún resto de $NaHCO_3$ pero sí un pequeño residuo de crémor tártaro (0,50 % en masa). La cocción se realiza a 240 °C y 0,730 atm durante 35 minutos. ¿Qué masa de bicarbonato de sodio y de crémor tártaro necesitará para preparar 10 kg de galletas?**

**e) El crémor tártaro comercial se vende en forma de una mezcla que contiene un 20,0 % en peso de $KHC_4H_4O_6$ y el resto de leche. Calcule cuántos gramos de esta forma comercial tendrá que añadir.**

**f) Si en una de las veces que el pastelero desea preparar 10,0 kg de galletas se olvida de añadir el crémor tártaro, ¿qué diferencia de volumen de $CO_2$ se producirá?**

***(Valencia 2019) (Granada 2023)***

a) La variación de entalpía de la reacción descomposición térmica del $NaHCO_3$ puede calcularse a partir de las entalpías de formación de productos y reactivos.

$$\Delta H^\circ = \Sigma\, \nu_p\, \Delta_f H^\circ(\text{productos}) - \Sigma\, \nu_r\, \Delta_f H^\circ(\text{reactivos}) =$$

$$= [\Delta_f H^\circ(H_2O) + \Delta_f H^\circ(CO_2) + \Delta_f H^\circ(Na_2CO_3)] - 2\,\Delta_f H^\circ(NaHCO_3) =$$

$$= \left(1\ \text{mol}\ H_2O \cdot \frac{-241{,}8\ \text{kJ}}{\text{mol}\ H_2O}\right) + \left(1\ \text{mol}\ CO_2 \cdot \frac{-393{,}5\ \text{kJ}}{\text{mol}\ CO_2}\right) + \left(1\ \text{mol}\ Na_2CO_3 \cdot \frac{-1.131{,}0\ \text{kJ}}{\text{mol}\ Na_2CO_3}\right) -$$

$$- \left(2\ \text{mol}\ NaHCO_3 \cdot \frac{-947{,}7\ \text{kJ}}{\text{mol}\ NaHCO_3}\right) = 129{,}1\ \text{kJ mol}^{-1}$$

La espontaneidad de un proceso la determina el valor de la energía de Gibbs, que se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad \rightarrow \quad \begin{cases} \Delta G^\circ > 0 \text{ proceso no espontáneo} \\ \Delta G^\circ < 0 \text{ proceso espontáneo} \end{cases}$$

La variación de entropía de la reacción puede calcularse a partir de las entropías de formación de productos y reactivos.

$$\Delta S^\circ = \Sigma\, \nu_p\, S^\circ(\text{productos}) - \Sigma\, \nu_r\, S^\circ(\text{reactivos}) =$$

$$= [S^\circ(H_2O) + S^\circ(CO_2) + S^\circ(Na_2CO_3)] - 2\,S^\circ(NaHCO_3) =$$

$$= \left(1\ \text{mol}\ H_2O \cdot \frac{188{,}7\ \text{kJ}}{\text{K mol}\ H_2O}\right) + \left(1\ \text{mol}\ CO_2 \cdot \frac{213{,}6\ \text{J}}{\text{K mol}\ CO_2}\right) + \left(1\ \text{mol}\ Na_2CO_3 \cdot \frac{136{,}0\ \text{J}}{\text{K mol}\ Na_2CO_3}\right) -$$

$$- \left(2\ \text{mol}\ NaHCO_3 \cdot \frac{102{,}1\ \text{J}}{\text{K mol}\ NaHCO_3}\right) = 334{,}1\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}$$

El valor de la energía de Gibbs a 25,0 °C es:

$$\Delta G^\circ = (129{,}1\ \text{kJ mol}^{-1}) - [(334{,}1\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (25{,}0 + 273{,}15)\ \text{K}] \cdot \frac{1\ \text{kJ}}{10^3\ \text{J}} = 29{,}49\ \text{kJ mol}^{-1}$$

Como $\Delta G^\circ > 0$, el proceso es no espontáneo a 25,0 °C

b) En este tipo de reacciones en las que:

- $\Delta H > 0$, se absorbe calor (endotérmico)
- $\Delta S > 0$, aumenta el desorden

Si $\Delta H > 0$ y $\Delta S > 0$, entonces el valor de $\Delta G$ depende de cuál de los términos $|\Delta H|$ o $|T\Delta S|$ sea mayor, es decir, depende de cuál sea el valor de $T$. Si la temperatura es elevada, $|\Delta H| < |T\Delta S|$ y entonces $\Delta G < 0$ y la reacción es espontánea.

Considerando que $\Delta H$ y $\Delta S$ permanecen constantes con la temperatura, para determinar la temperatura a partir de la cual la reacción se vuelve espontánea es preciso determinar la temperatura de equilibrio ($\Delta G = 0$):

$$T = \frac{\Delta H^\circ}{\Delta S^\circ} = \frac{129{,}1\ \text{kJ mol}^{-1}}{334{,}1\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}} \cdot \frac{10^3\ \text{J}}{1\ \text{kJ}} = 386{,}4\ \text{K} \rightarrow 113{,}3\ ^\circ\text{C}$$

La reacción se vuelve espontánea para $T > 113{,}3$ °C y se produce la liberación del $CO_2(g)$.

c) Relacionando la cantidad de $NaHCO_3$ con la entalpía de la reacción se obtiene el calor absorbido:

$$20{,}0\ \text{g}\ NaHCO_3 \cdot \frac{1\ \text{mol}\ NaHCO_3}{84{,}0\ \text{g}\ NaHCO_3} \cdot \frac{129{,}1\ \text{kJ}}{1\ \text{mol}\ NaHCO_3} = 30{,}7\ \text{kJ}$$

d) Considerando comportamiento ideal, la cantidad de $CO_2$ que se necesita para hinchar la masa es:

$$n = \frac{0{,}730\ \text{atm} \cdot 7{,}50\ \text{L}}{(0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (240 + 273{,}15)\ \text{K}} = 0{,}130\ \text{mol}\ CO_2$$

Relacionando la cantidad de $CO_2$ con las galletas:

$$10\ \text{kg galletas} \cdot \frac{0{,}130\ \text{mol}\ CO_2}{10\ \text{kg galletas}} = 1{,}30\ \text{mol}\ CO_2$$

Relacionando esta cantidad de $CO_2$ con cada una de las sustancias que reaccionan:

$$1{,}30\ \text{mol}\ CO_2 \cdot \frac{1\ \text{mol}\ NaHCO_3}{1{,}30\ \text{mol}\ CO_2} \cdot \frac{84{,}0\ \text{g}\ NaHCO_3}{1\ \text{mol}\ NaHCO_3} = 109\ \text{g}\ NaHCO_3$$

$$1{,}30\ \text{mol}\ CO_2 \cdot \frac{1\ \text{mol}\ KHC_4H_4O_6}{1{,}30\ \text{mol}\ CO_2} \cdot \frac{188{,}1\ \text{g}\ KHC_4H_4O_6}{1\ \text{mol}\ KHC_4H_4O_6} = 244{,}5\ \text{g}\ KHC_4H_4O_6$$

Considerando que al final del proceso tiene que quedar un 0,50 % de $KHC_4H_4O_6$ sin reaccionar, la masa de este a utilizar es:

$$244{,}5\ \text{g}\ KHC_4H_4O_6 \cdot \frac{0{,}50\ \text{g}\ KHC_4H_4O_6\ \text{(exceso)}}{100\ \text{g}\ KHC_4H_4O_6\ \text{(estequiométrico)}} = 1{,}22\ \text{g}\ KHC_4H_4O_6\ \text{(exceso)}$$

La masa total necesaria es:

$$244{,}5\ \text{g}\ KHC_4H_4O_6\ \text{(estequiométrico)} + 1{,}22\ \text{g}\ KHC_4H_4O_6\ \text{(exceso)} = 245{,}7\ \text{g}\ KHC_4H_4O_6$$

e) Relacionando la cantidad de $KHC_4H_4O_6$ con la mezcla comercial que contiene un 20,0 % de esta sustancia:

$$245{,}7\ \text{g}\ KHC_4H_4O_6 \cdot \frac{100\ \text{g mezcla comercial}}{84{,}0\ \text{g}\ KHC_4H_4O_6} = 1.229\ \text{g mezcla comercial}$$

f) Al no haber $KHC_4H_4O_6$ en la masa de las galletas, solo se obtiene el $CO_2$ correspondiente a la descomposición térmica del $NaHCO_3$, y como por cada 2 mol de $NaHCO_3$ que se descompone se obtiene 1 mol de $CO_2$, la cantidad total de $CO_2$ desprendida es la mitad.

(Los apartados a y b de este problema han sido propuestos en Asturias 2009, Castilla y León 2010, Granada 2011 y 2023).

**2.38. La actividad humana está provocando profundas transformaciones del medioambiente (aumento de la temperatura media de la Tierra, lluvia ácida, destrucción de la capa de ozono), derivadas del aumento de emisiones de gases procedentes de la utilización de combustibles fósiles como fuente de energía. Los científicos están trabajando intensamente para tratar de amortiguar, y reducir, estos efectos mediante la propuesta de nuevos modelos energéticos basados en energías renovables y su almacenamiento en vectores energéticos como es el hidrógeno. En este sentido, se ha propuesto que una forma de almacenar energía como hidrógeno es convertirlo en un compuesto que, al calentarlo, descomponga desprendiendo hidrógeno. Uno de este tipo de compuestos son los hidruros metálicos, entre ellos el hidruro de calcio, cuya reacción de descomposición conduce a la formación de calcio metálico e hidrógeno gas.**
**a) Calcule la variación de energía Gibbs del proceso de desprendimiento de hidrógeno gas a 298,15 K en condiciones estándar.**
**b) Indique si es un proceso espontáneo en las condiciones indicadas.**
**c) Calcule la temperatura mínima necesaria para la producción espontánea de hidrógeno a 1 atm de presión. Suponga que $\Delta_r H°$ y $\Delta_r S°$ no varían en el intervalo de temperatura considerado.**
**d) Calcule el poder calorífico del hidrógeno cuando se utiliza como combustible en kJ/kg.**
**(Datos. $\Delta_f H°$ (kJ mol$^{-1}$): $H_2O(g) = -241{,}8$; $CaH_2(s) = -189{,}3$;**
**$S°$ (J mol$^{-1}$ K$^{-1}$): $CaH_2(s) = 42{,}13$; $Ca(s) = 41{,}38$; $H_2(g) = 130{,}4$).**

*(Castilla-La Mancha 2020) (Asturias 2022)*

a-b) La espontaneidad de un proceso la determina el valor de la energía de Gibbs, que se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S° \quad \rightarrow \quad \begin{cases} \Delta G° > 0 \text{ proceso no espontáneo} \\ \Delta G° < 0 \text{ proceso espontáneo} \end{cases}$$

La ecuación química correspondiente a la reacción de obtención de $H_2(g)$ es:

$$CaH_2(g) \rightarrow H_2(g) + Ca(s)$$

La variación de entalpía asociada al proceso puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta H° = \Sigma\, \nu_p\, \Delta_f H°(\text{productos}) - \Sigma\, \nu_r\, \Delta_f H°(\text{reactivos}) =$$

$$= -\Delta_f H°(CaH_2) = -\left(1\ \text{mol}\ CaH_2 \cdot \frac{-189{,}3\ \text{kJ}}{\text{mol}\ CaH_2}\right) = 189{,}3\ \text{kJ mol}^{-1}$$

No se tiene en cuenta los valores de $\Delta_f H°$ del $H_2(g)$ y Ca(s), ya que, por convenio, ambos son nulos.

La variación de entropía asociada al proceso puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta S° = \Sigma\, \nu_p\, S°(\text{productos}) - \Sigma\, \nu_r\, S°(\text{reactivos}) =$$

$$= [S°(H_2) - S°(Ca)] - S°(CaH_2) =$$

$$= \left(1\ \text{mol}\ H_2 \cdot \frac{41{,}38\ \text{J}}{\text{K mol}\ H_2}\right) + \left(1\ \text{mol Ca} \cdot \frac{130{,}4\ \text{J}}{\text{K mol Ca}}\right) - \left(1\ \text{mol}\ CaH_2 \cdot \frac{42{,}13\ \text{J}}{\text{K mol}\ CaH_2}\right) = 129{,}7\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}$$

El valor de la energía de Gibbs a 298,15 K es:

$$\Delta G° = (189{,}3\ \text{kJ mol}^{-1}) - [(129{,}7\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (298{,}15)\ \text{K}] \cdot \frac{1\ \text{kJ}}{10^3\ \text{J}} = 150{,}7\ \text{kJ mol}^{-1}$$

c) Considerando que $\Delta H°$ y $\Delta S°$ permanecen constantes con la temperatura, para determinar la temperatura a partir de la cual la reacción se vuelve espontánea es preciso determinar la temperatura de equilibrio ($\Delta G° = 0$):

$$T = \frac{\Delta H°}{\Delta S°} = \frac{189{,}3\ \text{kJ mol}^{-1}}{129{,}7\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}} \cdot \frac{10^3\ \text{J}}{1\ \text{kJ}} = 1.460\ \text{K}$$

La reacción es espontánea para $T > 1.460$ K, ya que, para esos valores, $\Delta G° < 0$.

d) La ecuación química correspondiente a la reacción de combustión de $H_2(g)$ es:

$$H_2(g) + ½\ O_2(g) \rightarrow H_2O(g)$$

La variación de entalpía asociada a la reacción es:

$$\Delta_c H°(H_2) = \Delta_f H°(H_2O) = -241{,}8\ \text{kJ mol}^{-1}$$

Cambiando las unidades a kJ/kg:

$$\frac{-241{,}8\ \text{kJ}}{\text{mol}\ H_2} \cdot \frac{1\ \text{mol}\ H_2}{2{,}0\ \text{g}\ H_2} \cdot \frac{10^3\ \text{g}\ H_2}{1\ \text{kg}\ H_2} = -1{,}2 \cdot 10^5\ \text{kJ kg}^{-1}$$

(En el problema propuesto en Castilla-La Mancha 2020 los valores termodinçamicos se expresan en cal y no se pregunta el apartado d).

**2.39. El primer paso para la producción de silicio de alta pureza como el utilizado en la fabricación de semiconductores está representado por la ecuación:**

$$SiO_2(g) + 2\ C(s) \rightarrow Si(s) + 2\ CO(g) \qquad \Delta H° = 689{,}9\ \text{kJ mol}^{-1}$$

**a) Calcule $\Delta_f H°$ para $SiO_2$ sabiendo que $\Delta_f H°$ para CO es –110,5 kJ mol$^{-1}$.**
**b) Calcule $\Delta S°$ para la producción de silicio sabiendo que $S°$ (J mol$^{-1}$ K$^{-1}$) para C, CO, Si y $SiO_2$ son, respectivamente, 5,7; 197,6; 18,8 y 41,8.**
**c) Calcule $\Delta G°$ para la reacción a 25 °C.**
**d) Calcule la mínima temperatura, en °C, para que la reacción sea espontánea. Suponga que $\Delta H$ y $\Delta S$ no cambian con la temperatura.**

***(Murcia 2020)***

---

La variación de entalpía asociada al proceso puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta H° = \Sigma\, \nu_p\, \Delta_f H°(\text{productos}) - \Sigma\, \nu_r\, \Delta_f H°(\text{reactivos})$$

$$689{,}9\ \text{kJ} = 2\ \text{mol CO} \cdot \frac{-110{,}5\ \text{kJ}}{\text{mol CO}} - \Delta_f H°(SiO_2)$$

Se obtiene, $\Delta_f H°(SiO_2) = -910{,}9\ \text{kJ mol}^{-1}$.

No se tienen en cuenta las entalpías de formación del C(s) y Si(s) ya que, por convenio, su valor es cero.

b) La variación de entropía asociada al proceso puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta S^\circ = \Sigma\, \nu_p\, S^\circ(\text{productos}) - \Sigma\, \nu_r\, S^\circ(\text{reactivos}) =$$

$$= [2\, S^\circ(\text{CO}) + S^\circ(\text{Si})] - [S^\circ(\text{SiO}_2) + 2\, S^\circ(\text{C})] =$$

$$= \left(2\ \text{mol CO} \cdot \frac{197{,}6\ \text{J}}{\text{K mol CO}}\right) + \left(1\ \text{mol Si} \cdot \frac{18{,}8\ \text{J}}{\text{K mol Si}}\right) - \left(1\ \text{mol SiO}_2 \cdot \frac{41{,}8\ \text{J}}{\text{K mol SiO}_2}\right) - \left(2\ \text{mol C} \cdot \frac{5{,}7\ \text{J}}{\text{K mol C}}\right)$$

Se obtiene, $\Delta S^\circ = 361\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}$.

c) La espontaneidad de un proceso la determina el valor de la energía de Gibbs, que se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad \rightarrow \quad \begin{cases} \Delta G^\circ > 0 \text{ proceso no espontáneo} \\ \Delta G^\circ < 0 \text{ proceso espontáneo} \end{cases}$$

El valor de la energía de Gibbs a 25,0 °C es:

$$\Delta G^\circ = 689{,}9\ \text{kJ mol}^{-1} - (25{,}0 + 273{,}15\ \text{K}) \cdot (361\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot \frac{1\ \text{kJ}}{10^3\ \text{J}} = 582\ \text{kJ mol}^{-1}$$

Como $\Delta G^\circ > 0$, la reacción es no espontánea a 25,0 °C.

d) Considerando que $\Delta H^\circ$ y $\Delta S^\circ$ permanecen constantes con la temperatura, para determinar la temperatura a partir de la cual la reacción se vuelve espontánea es preciso determinar la temperatura de equilibrio ($\Delta G^\circ = 0$):

$$T = \frac{\Delta H^\circ}{\Delta S^\circ} = \frac{689{,}9\ \text{kJ mol}^{-1}}{361\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}} \cdot \frac{10^3\ \text{J}}{1\ \text{kJ}} = 1.911\ \text{K}$$

La reacción es espontánea para $T > 1.911$ K, ya que para esos valores, $\Delta G^\circ < 0$.

**2.40. Sea la reacción:**

$$\text{CH}_4(\text{g}) + 2\ \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2\ \text{H}_2\text{O}(\text{l})$$

**Calcule:**

**a) El valor de $\Delta H^\circ$ de la reacción.**

**b) El valor de $\Delta S^\circ$ en la reacción.**

**c) El valor de $\Delta G^\circ$ y la espontaneidad de la reacción a 100 °C.**

**d) La temperatura de equilibrio del proceso.**

**e) La cantidad de calor liberada en la combustión de 35 g de metano a presión constante.**

**Datos.**

| Sustancia | $\text{CH}_4(\text{g})$ | $\text{O}_2(\text{g})$ | $\text{CO}_2(\text{g})$ | $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ |
|---|---|---|---|---|
| $\Delta_f H^\circ$ (kJ mol$^{-1}$) | −74,80 | — | −393,5 | −285,8 |
| $S^\circ$ (J mol$^{-1}$ K$^{-1}$) | 186,3 | 205,1 | 213,7 | 69,9 |

***(Extremadura 2023)***

a) La variación de entalpía puede calcularse a partir de las entalpías de formación de productos y reactivos.

$$\Delta H^\circ = \Sigma\, \nu_p\, \Delta_f H^\circ(\text{productos}) - \Sigma\, \nu_r\, \Delta_f H^\circ(\text{reactivos}) =$$

$$= [\Delta_f H^\circ(\text{CO}_2) + 2\, \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O})] - \Delta_f H^\circ(\text{CH}_4) =$$

$$= \left(1\ \text{mol CO}_2 \cdot \frac{-393{,}5\ \text{kJ}}{\text{mol CO}_2}\right) + \left(2\ \text{mol H}_2\text{O} \cdot \frac{-285{,}8\ \text{kJ}}{\text{mol H}_2\text{O}}\right) - \left(1\ \text{mol CH}_4 \cdot \frac{-74{,}80\ \text{kJ}}{\text{mol CH}_4}\right) = -890{,}3\ \text{kJ mol}^{-1}$$

No se tiene en cuenta la entalpía de formación del $\text{O}_2(\text{g})$ ya que, por convenio, su valor es cero.

b) La variación de entropía de la reacción puede calcularse a partir de las entropías molares de productos y reactivos:

$$\Delta S° = \Sigma\, \nu_p\, S°(\text{productos}) - \Sigma\, \nu_r\, S°(\text{reactivos}) =$$

$$= [S°(CO_2) + 2\, S°(H_2O)] - [S°(CH_4) + 2\, S°(O_2)] =$$

$$= \left(1\ \text{mol}\ CO_2 \cdot \frac{213{,}6\ \text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}\ CO_2}\right) + \left(2\ \text{mol}\ H_2O \cdot \frac{69{,}9\ \text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}\ H_2O}\right) - \left(1\ \text{mol}\ CH_4 \cdot \frac{186{,}3\ \text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}\ CH_4}\right)$$

$$- \left(2\ \text{mol}\ O_2 \cdot \frac{205{,}1\ \text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}\ O_2}\right) = -243{,}1\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}$$

c) La espontaneidad de un proceso la determina el valor de la energía de Gibbs, que se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S° \quad \rightarrow \quad \begin{cases} \Delta G° > 0 \text{ proceso no espontáneo} \\ \Delta G° < 0 \text{ proceso espontáneo} \end{cases}$$

La variación de energía de Gibbs a 100 °C es:

$$\Delta G = (-890{,}3\ \text{kJ mol}^{-1}) - \left[(100 + 273{,}15)\ \text{K} \cdot (-243{,}1\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot \frac{1\ \text{kJ}}{10^3\ \text{J}}\right] = -799{,}6\ \text{kJ mol}^{-1}$$

Se cumple que $|\Delta H| < |T\Delta S|$, entonces $\Delta G < 0$ y la reacción es espontánea a 100 ° C.

d) Considerando que $\Delta H°$ y $\Delta S°$ son independientes de la temperatura, cuando se alcanza el equilibrio se cumple que $\Delta G = 0$, lo que permite calcular la temperatura a la que se alcanza este y a partir de cual la reacción se vuelve espontánea:

$$T = \frac{\Delta H°}{\Delta S°} = \frac{-890{,}3\ \text{kJ mol}^{-1}}{-243{,}1\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}} \cdot \frac{10^3\ \text{J}}{1\ \text{kJ}} = 3.662\ \text{K}$$

d) Relacionando la masa de sustancia con la entalpía de combustión se obtiene el calor desprendido en el proceso:

$$35{,}0\ \text{g}\ CH_4 \cdot \frac{1\ \text{mol}\ CH_4}{16{,}0\ \text{g}\ CH_4} \cdot \frac{-890{,}3\ \text{kJ}}{\text{mol}\ CH_4} = -1{,}95 \cdot 10^3\ \text{kJ}$$

**2.41. En el pasado mes de febrero se cumplió el XXX aniversario del Museo Casa de la Troya, museo que recrea la antigua pensión estudiantil inmortalizada por Alejandro Pérez Lugín en su novela del mismo título y ambientada en Santiago de Compostela, donde se retrata la vida estudiantil compostelana de finales del siglo XIX y comienzos del XX.**



**En la planta baja está la recepción, antigua zona de paso tanto de personas como de los caballos que bajaban a las cuadras. En el primer piso se encuentra el antiguo salón-comedor, también habilitado como lugar de estudio, y en otra época lugar de ensayo de la Tuna Compostelana. Actualmente, el museo es sede de la tuna Troyanos de Compostela. Preparando el aniversario, Paco, actual tuno troyano, ha encontrado en un hueco de lo que antiguamente era la cuadra, hoy sala de exposiciones de recuerdos, una capa con un olor "a peidos dos infernales cus". Paco nos la ha traído para que la analicemos. Se supone que el pestilente olor está relacionado con compuestos de azufre.**

**a) Por sistema de análisis elemental orgánico se ha determinado que contiene un 50 % en masa de azufre y un 50 % en masa de oxígeno. Determine la fórmula empírica del compuesto.**

**Determine cuál de los óxidos de azufre que desprende la capa es importante ya que ambos tienen efectos nocivos sobre la salud pero de diferente índole. En nuestro laboratorio se ha realizado el siguiente experimento:**

**En un recipiente cerrado de 5,00 L, en el que previamente se hizo vacío, se introducen 144 g de $SO_3$ y se calienta a 200 °C, descomponiéndose según la reacción:**

$$SO_3(g) \rightleftharpoons SO_2(g) + O_2(g)$$

**y cuando se alcanza el equilibrio, se observa que se descompuso el 58,0 % del $SO_3$ inicial.**

**b) Ajuste la reacción e indique las concentraciones molares y las presiones parciales de cada componente de la mezcla en el equilibrio.**

**c) Calcule el valor de las constantes $K_c$ y $K_p$ a dicha temperatura.**

**d) La lluvia ácida se forma al reaccionar en la atmósfera el trióxido de azufre con el agua de acuerdo con la reacción:**

$$SO_3(g) + H_2O(l) \rightarrow H_2SO_4(aq)$$

**Indique a partir de qué temperatura se forma espontáneamente la lluvia ácida.**

**Datos. $\Delta H° = -226{,}1$ kJ mol$^{-1}$ y $\Delta S° = -309{,}5$ J mol$^{-1}$ K$^{-1}$.**

**e) En la reacción:**

$$SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons SO_3(g)$$

**se observa que, si la concentración inicial de dióxido de azufre se duplica, manteniendo constante la de oxígeno, la velocidad de reacción se multiplica por 8, mientras que, si se mantiene constante la de dióxido de azufre y se triplica la de oxígeno, la velocidad de reacción se triplica. Calcule el orden de la reacción.**

***(Galicia 2023)***

---

a) Tomando una base de cálculo de 100 g del óxido de azufre y relacionando las cantidades de ambos elementos se obtiene la fórmula empírica o sencilla del compuesto:

$$\frac{50\text{ g O}}{50\text{ g S}} \cdot \frac{1\text{ mol O}}{16{,}0\text{ g O}} \cdot \frac{32{,}1\text{ g S}}{1\text{ mol S}} = 2\frac{\text{mol O}}{\text{mol S}} \quad \rightarrow \quad \text{fórmula empírica: } SO_2$$

b) La concentración inicial de $SO_3$ es:

$$\frac{144\text{ g } SO_3}{5{,}00\text{ L}} \cdot \frac{1\text{ mol } SO_3}{80{,}1\text{ g } SO_3} = 0{,}360\text{ mol L}^{-1}$$

La ecuación ajustada del equilibrio a estudiar es:

$$SO_3(g) \leftrightarrows SO_2(g) + ½\ O_2(g)$$

La tabla de concentraciones correspondiente al equilibrio es:

| | $SO_3$ | $SO_2$ | $O_2$ |
|---|---|---|---|
| $c_{inicial}$ | 0,360 | — | — |
| $c_{transformado}$ | $x$ | — | — |
| $c_{formado}$ | — | $x$ | ½ $x$ |
| $c_{equilibrio}$ | 0,360 − $x$ | $x$ | ½ $x$ |

A partir de la cantidad de $SO_3$ obtenida en el equilibrio se puede determinar la cantidad que se ha transformado:

$$x = 0{,}360\ \text{mol L}^{-1} \cdot \frac{58{,}0\ \text{mol L}^{-1}\ \text{(disociado)}}{100\ \text{mol L}^{-1}\ \text{(inicial)}} = 0{,}209\ \text{mol L}^{-1}$$

Las concentraciones al alcanzarse el equilibrio son:

$[SO_2] = 0{,}209\ \text{mol L}^{-1}$

$[O_2] = (½ \cdot 0{,}209) = 0{,}105\ \text{mol L}^{-1}$

$[SO_3] = (0{,}360 - 0{,}209) = 0{,}151\ \text{mol L}^{-1}$

c) Considerando comportamiento ideal, las presiones parciales en el nuevo equilibrio son:

$$p_{SO_2} = (0{,}209\ \text{mol L}^{-1}) \cdot (0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (200 + 273{,}15)\ \text{K} = 8{,}11\ \text{atm}$$

$$p_{O_2} = (0{,}105\ \text{mol L}^{-1}) \cdot (0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (200 + 273{,}15)\ \text{K} = 4{,}06\ \text{atm}$$

$$p_{SO_3} = (0{,}151\ \text{mol L}^{-1}) \cdot (0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (200 + 273{,}15)\ \text{K} = 5{,}86\ \text{atm}$$

c) La expresión de la constante $K_c$ es:

$$K_c = \frac{[SO_2]\,[O_2]^{½}}{[SO_3]}$$

El valor de la constante $K_c$ es:

$$K_c = \frac{0{,}209 \cdot (0{,}105)^{½}}{0{,}151} = 0{,}449$$

La expresión de la constante $K_p$ es:

$$K_p = \frac{p_{SO_2}\,(p_{O_2})^{½}}{p_{SO_3}}$$

El valor de la constante $K_p$ es:

$$K_p = \frac{8{,}11 \cdot (4{,}06)^{½}}{5{,}86} = 2{,}79$$

d) La espontaneidad de un proceso la determina el valor de la energía de Gibbs, que se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S° \quad \rightarrow \quad \begin{cases} \Delta G° > 0 \text{ proceso no espontáneo} \\ \Delta G° < 0 \text{ proceso espontáneo} \end{cases}$$

Como se observa, se trata de un proceso que transcurre con:

- $\Delta H < 0$, se desprende calor (exotérmico)
- $\Delta S < 0$, disminuye el desorden

Se cumple que $|\Delta H| > |T\Delta S|$, entonces $\Delta G < 0$ y la reacción es espontánea a baja temperatura.

Considerando que $\Delta H°$ y $\Delta S°$ son independientes de la temperatura, cuando se alcanza el equilibrio se cumple que $\Delta G = 0$, lo que permite calcular la temperatura a la que se alcanza este y a partir de cual la reacción se vuelve no espontánea:

$$T = \frac{\Delta H°}{\Delta S°} = \frac{-226{,}1\ \text{kJ mol}^{-1}}{-309{,}5\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}} \cdot \frac{10^3\ \text{J}}{1\ \text{kJ}} = 731\ \text{K}$$

La lluvia ácida se forma a temperaturas inferiores a 731 K.

e) La ecuación de velocidad de la reacción es:

$$v = k[SO_2]^a\ [O_2]^b$$

Sustituyendo los valores para cada experimento:

$$v_1 = k\ (c_{SO_2})^a \cdot (c_{O_2})^b = v$$

$$v_2 = k\ (2\ c_{SO_2})^a \cdot (c_{O_2})^b = 8\ v$$

$$v_3 = k\ (c_{SO_2})^a \cdot (3\ c_{O_2})^b = 3\ v$$

Relacionando las velocidades se obtienen los órdenes de reacción respecto a cada reactivo.

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{k\ (2\ c_{SO_2})^a \cdot (c_{O_2})^b}{k\ (c_{SO_2})^a \cdot (c_{O_2})^b} = \frac{8\ v}{v} \quad \rightarrow \quad 2^a = 2^3 \quad \rightarrow \quad a = 3$$

$$\frac{v_3}{v_1} = \frac{k\ (c_{SO_2})^a \cdot (3\ c_{O_2})^b}{k\ (c_{SO_2})^a \cdot (c_{O_2})^b} = \frac{3\ v}{v} \quad \rightarrow \quad 3^b = 3 \quad \rightarrow \quad b = 1$$

El orden total de la reacción es, $(a + b) = (3 + 1) = 4$.

## 3. ENERGÍA DE GIBBS Y CONSTANTE DE EQUILIBRIO

**3.1. Calcule el cambio de energía de Gibbs a 25,0 °C para la reacción:**

$$H_2(g) + Cl_2(g) \rightarrow 2\ HCl(g)$$

**¿Es exotérmica la reacción a esa temperatura? ¿Es espontánea?**
**Calcule el valor de $K_p$ a esa temperatura.**

| Sustancia | HCl(g) | $H_2(g)$ | $Cl_2(g)$ |
|---|---|---|---|
| $\Delta_f H°$ (kJ mol$^{-1}$) | –92,3 | — | — |
| $S°$ (J mol$^{-1}$ K$^{-1}$) | 186,8 | 130,6 | 223,0 |

*(Asturias 1993)*

La espontaneidad de un proceso la determina el valor de la energía de Gibbs, que se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S° \quad \rightarrow \quad \begin{cases} \Delta G° > 0 \text{ proceso no espontáneo} \\ \Delta G° < 0 \text{ proceso espontáneo} \end{cases}$$

▪ La variación de entalpía asociada al proceso puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta H° = \Sigma\, \nu_p\, \Delta_f H°(\text{productos}) - \Sigma\, \nu_r\, \Delta_f H°(\text{reactivos}) =$$

$$= 2\, \Delta_f H°(HCl) = 2 \text{ mol HCl} \cdot \frac{-92{,}3 \text{ kJ}}{\text{mol HCl}} = -184{,}6 \text{ kJ}$$

No se tienen en cuenta los valores de $\Delta_f H°$ del $Cl_2(g)$ y $H_2(g)$ ya que, por convenio, son nulos.

Como $\Delta H° < 0$, la reacción es exotérmica a 25,0 °C.

Se trata de una reacción exotérmica a 25,0 °C ya que $\Delta H° < 0$.

▪ La variación de entropía asociada al proceso puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta S° = \Sigma\, \nu_p\, S°(\text{productos}) - \Sigma\, \nu_r\, S°(\text{reactivos}) =$$

$$= 2\, S°(HCl) - [S°(Cl_2) + S°(H_2)] =$$

$$= \left(2 \text{ mol HCl} \cdot \frac{186{,}8 \text{ J}}{\text{K mol HCl}}\right) - \left(1 \text{ mol } H_2 \cdot \frac{130{,}6 \text{ J}}{\text{K mol } H_2}\right) - \left(1 \text{ mol } Cl_2 \cdot \frac{223{,}0 \text{ J}}{\text{K mol } Cl_2}\right) = 20{,}00 \text{ J K}^{-1}$$

El valor de la energía de Gibbs a 25,0 °C es:

$$\Delta G° = -184{,}6 \text{ kJ} - (25{,}0 + 273{,}15 \text{ K}) \cdot (20{,}00 \text{ J K}^{-1}) \cdot \frac{1 \text{ kJ}}{10^3 \text{ J}} = -98{,}30 \text{ kJ}$$

Como $\Delta G° < 0$, la reacción es espontánea a 25,0 °C.

La relación entre $K_p$ y la energía de Gibbs viene dada por la expresión:

$$\Delta G° = -RT \ln K_p$$

El valor de la constante de equilibrio a 25,0 °C es:

$$K_p = \exp\left(-\frac{\Delta G°}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{-98{,}30 \text{ kJ mol}^{-1}}{(8{,}31 \cdot 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (25{,}0 + 273{,}15) \text{ K}}\right) = 1{,}70 \cdot 10^{17}$$

**3.2. En una empresa pretenden saber la temperatura a partir de la cual la combustión del monóxido de carbono será espontánea. ¿Qué temperatura les aconsejaría? ¿Podría decirles qué ocurrirá a 25,0 °C? Calcule la constante de equilibrio a 25,0 °C.**

| Sustancia | CO(g) | $O_2$(g) | $CO_2$(g) |
|---|---|---|---|
| $\Delta_f H°$ (kJ mol$^{-1}$) | –110,5 | — | –393,5 |
| $S°$ (J mol$^{-1}$ K$^{-1}$) | 197,6 | 205,0 | 213,6 |

*(Asturias 1995)*

La ecuación química correspondiente a la combustión del CO es:

$$CO(g) + ½\ O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$$

La espontaneidad de un proceso la determina el valor de la energía de Gibbs, que se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S° \quad \rightarrow \quad \begin{cases} \Delta G° > 0 \text{ proceso no espontáneo} \\ \Delta G° < 0 \text{ proceso espontáneo} \end{cases}$$

▪ La variación de entalpía asociada al proceso puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta H° = \Sigma\, \nu_p\, \Delta_f H°(\text{productos}) - \Sigma\, \nu_r\, \Delta_f H°(\text{reactivos}) =$$

$$= \Delta_f H°(CO_2) - \Delta_f H°(CO) = \left(1\ \text{mol}\ CO_2 \cdot \frac{-393{,}5\ \text{kJ}}{\text{mol}\ CO_2}\right) - \left(1\ \text{mol}\ CO \cdot \frac{-110{,}5\ \text{kJ}}{\text{mol}\ CO}\right) = -283{,}0\ \text{kJ mol}^{-1}$$

No se tienen en cuenta el valor de $\Delta_f H°$ del $O_2$(g) ya que, por convenio, es nulo.

▪ La variación de entropía asociada al proceso puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta S° = \Sigma\, \nu_p\, S°(\text{productos}) - \Sigma\, \nu_r\, S°(\text{reactivos}) =$$

$$= S°(CO_2) - [S°(CO) + ½\ S°(O_2)] =$$

$$= \left(1\ \text{mol}\ CO_2 \cdot \frac{213{,}6\ \text{J}}{\text{K mol}\ CO_2}\right) - \left(1\ \text{mol}\ CO \cdot \frac{197{,}6\ \text{J}}{\text{K mol}\ CO}\right) - \left(½\ \text{mol}\ O_2 \cdot \frac{205{,}0\ \text{J}}{\text{K mol}\ O_2}\right) = -86{,}50\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}$$

El valor de la energía de Gibbs a 25,0 °C es:

$$\Delta G° = -283{,}0\ \text{kJ} - (25{,}0 + 273{,}15\ \text{K}) \cdot (-86{,}50\ \text{J K}^{-1}) \cdot \frac{1\ \text{kJ}}{10^3\ \text{J}} = -257{,}2\ \text{kJ}$$

Como $\Delta G° < 0$, la reacción es espontánea a 25,0 °C.

Considerando que $\Delta H°$ y $\Delta S°$ permanecen constantes con la temperatura, para determinar la temperatura a partir de la cual la reacción se vuelve espontánea es preciso determinar la temperatura de equilibrio ($\Delta G° = 0$):

$$T = \frac{\Delta H°}{\Delta S°} = \frac{-283{,}0\ \text{kJ}}{-86{,}50\ \text{J} \cdot \text{K}^{-1}} \cdot \frac{10^3\ \text{J}}{1\ \text{kJ}} = 3.278\ \text{K}$$

La reacción es espontánea para $T < 3.278$ K, ya que para esos valores $\Delta G° < 0$.

La relación entre $K_p$ y la energía de Gibbs viene dada por la expresión:

$$\Delta G° = -RT \ln K_p$$

El valor de la constante de equilibrio a 25,0 °C es:

$$K_p = \exp\left(-\frac{\Delta G°}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{-257{,}2\ \text{kJ mol}^{-1}}{(8{,}31 \cdot 10^{-3}\ \text{kJ mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (25{,}0 + 273{,}15)\ \text{K}}\right) = 1{,}22 \cdot 10^{45}$$

**3.3. El hidrogenosulfuro de amonio, $NH_4HS(s)$, es un compuesto inestable que se descompone fácilmente en amoniaco, $NH_3(g)$, y sulfuro de hidrógeno, $H_2S(g)$.**

$$NH_4HS(s) \rightleftharpoons NH_3(g) + H_2S(g)$$

**Se conocen los siguientes datos termodinámicos, a 25 °C:**

| Compuesto | $\Delta_f H°$ (kJ mol$^{-1}$) | $S°$ (J mol$^{-1}$ K$^{-1}$) |
|---|---|---|
| $NH_4HS(s)$ | −156,9 | 113,4 |
| $NH_3(g)$ | −45,9 | 192,6 |
| $H_2S(g)$ | −20,4 | 205,6 |

**a) Justifique, si en las condiciones indicadas el proceso es exotérmico o endotérmico.**
**b) Justifique, si en las condiciones indicadas el proceso es espontáneo o no espontáneo.**
**c) Determine la constante de equilibrio $K_p$ para esta reacción a 25 °C.**
**d) Suponga que se coloca 1,00 mol de $NH_4HS(s)$ en un recipiente vacío de 25,00 L y se cierra este, ¿cuál será la presión reinante en el recipiente cuando se haya llegado al equilibrio a la temperatura de 25 °C?**
**(Dato. Considere despreciable el volumen de $NH_4HS(s)$).**

***(Murcia 2001)***

a) La variación de entalpía puede calcularse a partir de las entalpías de formación de productos y reactivos:

$$\Delta H° = \Sigma\, \nu_p\, \Delta_f H°(\text{productos}) - \Sigma\, \nu_r\, \Delta_f H°(\text{reactivos}) =$$

$$= [\Delta_f H°(H_2S) + \Delta_f H°(NH_3)] - \Delta_f H°(NH_4HS) =$$

$$= \left(1\ \text{mol}\ H_2S \cdot \frac{-20{,}4\ \text{kJ}}{\text{mol}\ H_2S}\right) + \left(1\ \text{mol}\ NH_3 \cdot \frac{-45{,}9\ \text{kJ}}{\text{mol}\ NH_3}\right) - \left(1\ \text{mol}\ NH_4HS \cdot \frac{-156{,}9\ \text{kJ}}{\text{mol}\ NH_4HS}\right) = 90{,}6\ \text{kJ mol}^{-1}$$

Como $\Delta H° > 0$, se trata de un proceso endotérmico.

b) La espontaneidad de un proceso la determina el valor de la energía de Gibbs, que se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S° \quad \rightarrow \quad \begin{cases} \Delta G° > 0 \text{ proceso no espontáneo} \\ \Delta G° < 0 \text{ proceso espontáneo} \end{cases}$$

Previamente, es necesario conocer el valor de la variación de entropía de la reacción. Esta puede calcularse a partir de las entropías molares de los reactivos y productos:

$$\Delta S° = \Sigma\, \nu_p\, S°(\text{productos}) - \Sigma\, \nu_r\, S°(\text{reactivos}) =$$

$$= [\,S°(H_2S) + S°(NH_3)] - S°(NH_4HS) =$$

$$= \left(1\ \text{mol}\ H_2S \cdot \frac{205{,}6\ \text{J}}{\text{K mol}\ H_2S}\right) + \left(1\ \text{mol}\ NH_3 \cdot \frac{192{,}6\ \text{J}}{\text{K mol}\ NH_3}\right) - \left(1\ \text{mol}\ NH_4HS \cdot \frac{113{,}4\ \text{J}}{\text{K mol}\ NH_4HS}\right)$$

Se obtiene, $\Delta S° = 284{,}8\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}$.

El valor de $\Delta G°$ para la reacción a 25,0 °C es:

$$\Delta G° = (90{,}6\ \text{kJ mol}^{-1}) - [(25{,}0 + 273{,}15)\ \text{K} \cdot (284{,}8\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1})] \cdot \frac{1\ \text{kJ}}{10^3\ \text{J}} = 5{,}69\ \text{kJ mol}^{-1}$$

Como $\Delta G° > 0$, la reacción es no espontánea a 25,0 °C.

c) La relación entre $K_p$ y la energía de Gibbs viene dada por la expresión:

$$K_p = \exp\left(-\frac{\Delta G°}{RT}\right)$$

El valor de $K_p$ es:

$$K_p = \exp\left[-\frac{5{,}69\ \text{kJ mol}^{-1}}{(8{,}31 \cdot 10^{-3}\ \text{kJ mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (25 + 273{,}15)\ \text{K}}\right] = 0{,}101$$

d) De acuerdo con la estequiometría de la reacción se deduce que:

$$p_{NH_3} = p_{H_2S} = p$$

Se trata de un equilibrio heterogéneo y la expresión de la constante $K_p$ es:

$$K_p = (p_{NH_3})\,(p_{H_2S}) = p^2$$

El valor de la presión parcial de cada gas en el equilibrio es:

$$p = \sqrt{K_p} = \sqrt{0{,}101} = 0{,}318 \text{ atm}$$

De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801), la presión total de la mezcla es:

$$p_{total} = p_{NH_3} + p_{H_2S} = 2 \cdot (0{,}318 \text{ atm}) = 0{,}636 \text{ atm}$$

**3.4. En la química del nitrógeno, y en general, en la química de los compuestos covalentes, el concepto de estado de oxidación constituye solo un formalismo útil para, entre otras cosas, igualar reacciones químicas pero al que no se le puede atribuir una realidad física. Existen compuestos de nitrógeno en todos los estados de oxidación formales entre –3 y +5, y óxidos de nitrógeno en cada uno de los cinco estados de oxidación de +1 a +5.**

**El óxido de nitrógeno(I) (también conocido como óxido nitroso o protóxido de nitrógeno fue el primer anestésico sintético que se descubrió y el primer propulsor para aerosoles comerciales; sus propiedades beneficiosas contrastan con las de otros óxidos como el de nitrógeno(II) (también conocido como óxido nítrico) y el de nitrógeno(IV) que son contaminantes atmosféricos a concentraciones elevadas.**

**A 25 °C y 1 atm, el óxido nítrico es termodinámicamente inestable. A presiones elevadas, se descompone rápidamente en el intervalo entre 30 °C y 50 °C, según la siguiente reacción en la que intervienen los tres óxidos de nitrógeno mencionados:**

$$3\,NO(g) \rightleftharpoons N_2O(g) + NO_2(g)$$

**a) Dibuje las estructuras de Lewis correspondientes a estos tres óxidos de nitrógeno.**

**b) Indique y justifique la geometría molecular del $N_2O$ y del $NO_2$ y el momento dipolar que presentan estos óxidos.**

**c) A partir de los datos termodinámicos tabulados, calcule la variación de la energía de Gibbs de la reacción anterior a 25 °C y 1 atm.**

| Datos (25 °C) | NO(g) | $N_2O$(g) | $NO_2$(g) |
|---|---|---|---|
| $\Delta_f H°$ (kJ mol$^{-1}$) | 90,20 | 82,00 | 33,20 |
| $S°$ (J K$^{-1}$ mol$^{-1}$) | 210,6 | 219,7 | 235,0 |

**d) Determine los valores de las constantes $K_p$ y $K_c$ de la reacción a 25 °C suponiendo un comportamiento ideal de la mezcla gaseosa.**

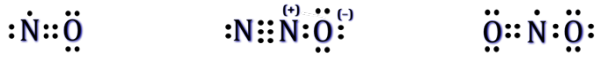
**e) Calcule la presión total, una vez alcanzado el equilibrio, después de introducir 1,0 mol de óxido nítrico en un reactor cerrado de 2,0 L a 25 °C.**

**f) Razone cualitativamente cómo influirían en la descomposición del óxido nítrico el volumen y temperatura del reactor del caso anterior.**

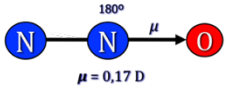
***(Sevilla 2002)***

---

a) Las estructuras de Lewis correspondientes a los compuestos dados son:

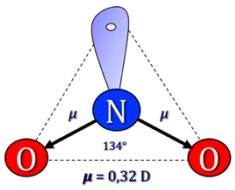


b) De acuerdo con modelo RPECV, $N_2O$ es una molécula cuya distribución de ligandos y pares de electrones solitarios alrededor del átomo central se ajusta a la fórmula $AX_2$, a la que corresponde un número estérico (m+n) = 2, por lo que su disposición y geometría molecular es lineal.



Como el oxígeno es más electronegativo de que el nitrógeno el vector momento dipolar se encuentra dirigido hacia el oxígeno por lo que la molécula es polar.

▪ De acuerdo con modelo RPECV, $NO_2$ es una molécula cuya distribución de ligandos y pares de electrones solitarios alrededor del átomo central se ajusta a la fórmula $AX_2E$, a la que corresponde un número estérico (m+n) = 3, por lo que su disposición de ligandos y pares solitarios alrededor del átomo central es triangular, pero como solo hay dos ligandos unidos al átomo central la geometría molecular es angular. Como el oxígeno es más electronegativo que el nitrógeno existen dos vectores momento dipolar se encuentra dirigidos hacia el oxígeno, por lo que con esa geometría la resultante de dichos vectores es distinta de cero y la molécula es polar.




c) La espontaneidad de un proceso la determina el valor de la energía de Gibbs, que se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad \rightarrow \quad \begin{cases} \Delta G^\circ > 0 \text{ proceso no espontáneo} \\ \Delta G^\circ < 0 \text{ proceso espontáneo} \end{cases}$$

La variación de entalpía de la reacción puede calcularse a partir de las entalpías de formación de productos y reactivos.

$$\Delta H^\circ = \Sigma\, \nu_p\, \Delta_f H^\circ(\text{productos}) - \Sigma\, \nu_r\, \Delta_f H^\circ(\text{reactivos}) =$$

$$= [\Delta_f H^\circ(N_2O) + \Delta_f H^\circ(NO_2)] - 3\, \Delta_f H^\circ(NO) =$$

$$= \left(1 \text{ mol } N_2O \cdot \frac{82{,}00 \text{ kJ}}{\text{mol } N_2O}\right) + \left(1 \text{ mol } NO_2 \cdot \frac{33{,}20 \text{ kJ}}{\text{mol } NO_2}\right) - \left(3 \text{ mol NO} \cdot \frac{90{,}20 \text{ kJ}}{\text{mol NO}}\right) = -155{,}4 \text{ kJ mol}^{-1}$$

La variación de entropía de la reacción puede calcularse a partir de las entropías de formación de productos y reactivos.

$$\Delta S^\circ = \Sigma\, \nu_p\, S^\circ(\text{productos}) - \Sigma\, \nu_r\, S^\circ(\text{reactivos}) =$$

$$= [S^\circ(N_2O) + S^\circ(NO_2)] - 3\, S^\circ(NO) =$$

$$= \left(1 \text{ mol } N_2O \cdot \frac{219{,}7 \text{ kJ}}{\text{K mol } N_2O}\right) + \left(1 \text{ mol } NO_2 \cdot \frac{235{,}0 \text{ J}}{\text{K mol } NO_2}\right) - \left(3 \text{ mol NO} \cdot \frac{210{,}6 \text{ J}}{\text{K mol NO}}\right) = -177{,}1 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

El valor de la energía de Gibbs a 25,0 °C es:

$$\Delta G^\circ = (-155{,}4 \text{ kJ mol}^{-1}) - [(25{,}0 + 273{,}15) \text{ K} \cdot (-177{,}1 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})] \cdot \frac{1 \text{ kJ}}{10^3 \text{ J}} = -102{,}6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Como $\Delta G^\circ < 0$, la reacción es espontánea a 25,0 °C.

d) La constante $K_p$ puede calcularse por medio de la ecuación:

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

El valor de la constante $K_p$ a 25,0 °C es:

$$K_p = \exp\left(\frac{-\Delta G^\circ}{RT}\right) = \exp\left[-\frac{-102{,}6 \text{ kJ mol}^{-1}}{(8{,}31 \cdot 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (25{,}0 + 273{,}15) \text{ K}}\right] = 9{,}64 \cdot 10^{17}$$

El elevado valor de la constante $K_p$ confirma la espontaneidad del proceso a 25,0 °C.

La relación entre las constantes $K_c$ y $K_p$ viene dada por la expresión:

$$K_p = K_c\, (RT)^{\Delta\nu}$$

siendo, Δν = Σ coef. esteq. productos gaseosos – Σ coef. esteq. reactivos gaseosos = 2 – 3 = –1

Se obtiene, $K_c = K_p\, (RT)$

El valor de la constante $K_c$ es:

$$K_c = 9{,}64{\cdot}10^{17} \cdot 0{,}08206 \cdot (25 + 273{,}15) = 2{,}36{\cdot}10^{19}$$

e) Como $K_p$ es muy grande, quiere decir que el equilibrio se encuentra desplazado completamente hacia la derecha. El número de moles de gas que se forman es:

$$1{,}0 \text{ mol NO} \cdot \frac{2 \text{ mol gas}}{3 \text{ mol NO}} = 0{,}67 \text{ mol gas}$$

Considerando comportamiento ideal, el valor de presión es:

$$p = \frac{0{,}67 \text{ mol} \cdot (0{,}08206 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot (25 + 273{,}15) \text{ K}}{2{,}0 \text{ L}} = 8{,}2 \text{ atm}$$

f) El principio de Le Châtelier (1884) dice:

> "cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada".

▪ Según la ley de Boyle-Mariotte (1662), si aumenta el volumen del reactor a temperatura constante, disminuye la presión. De acuerdo con el principio de Le Châtelier, el equilibrio se desplaza en el sentido en el que esta ascienda, es decir, hacia donde aumente el número de moléculas gaseosas presentes en el equilibrio, en este caso, el equilibrio se desplaza hacia la formación de NO.

▪ Si aumenta la temperatura, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que esta descienda. Como se trata de un proceso exotérmico ($\Delta H < 0$), el equilibrio se desplaza en el sentido en el que se consuma calor, en este caso, el equilibrio se desplaza hacia la formación de NO.

(Los apartados de este problema forman parte del problema propuesto en la O.N.Q. Barcelona 2001).

**3.5. La reacción en fase gaseosa, que a continuación se describe:**

**$I_2$ + Ciclopenteno ⇌ Ciclopentadieno + 2 HI**

**presenta una constante de equilibrio entre 450 y 700 K, que viene dada por la ecuación:**

$$\ln K_p = 17{,}39 - \frac{11.200}{T}$$

**a) Calcule la energía de Gibbs normal, $\Delta G°$, para la reacción a 575 K.**

**b) Calcule la presión parcial de equilibrio del yodo cuando se mezclan cantidades equimolares de yodo y ciclopenteno a una presión inicial total de 10,0 atm y 460 K.**

**c) Si el ciclopentadieno se trata con hidróxido de potasio, se produce una desprotonación sobre el carbono saturado, obteniéndose ciclopentadienuro de potasio. Escriba y ajuste esta reacción.**

**d) Cuando a este ciclopentadienuro se le adiciona cloruro de hierro(II) tetrahidrato se obtiene, por precipitación en frío, un complejo de tipo "sandwich"(un centro metálico entre dos anillos aromáticos paralelos) que es el ferroceno-bis(ciclopentadienil) hierro(II). Escriba y ajuste esta reacción.**

**e) Si en el proceso del apartado anterior se parte de 10 g de cloruro de hierro(II) tetrahidrato, ¿qué rendimiento se alcanzaría si se obtuviesen 3,5 g de ferroceno?**

**f) Deduzca, razonadamente, en qué sentido evolucionará el sistema si se introducen, en un recipiente cerrado de 2 L a 460 K, cantidades iguales (0,5 mol) de yodo y ciclopenteno, 0,02 mol de HI y 0,03 mol de ciclopentadieno.**

***(Sevilla 2003)***

a) Combinando las expresiones de $K_p$ y $\Delta G°$ se obtiene la siguiente expresión:

$$\left.\begin{array}{r} \ln K_p = 17{,}39 - \dfrac{11.200}{T} \\ \Delta G° = -RT \ln K_p \end{array}\right\} \quad \rightarrow \quad \Delta G° = -RT \left(17{,}39 - \frac{11.200}{T}\right)$$

El valor de la energía de Gibbs a 575 K es:

$$\Delta G^\circ = -(8{,}31 \cdot 10^{-3}\ \text{kJ K}^{-1}\ \text{mol}^{-1}) \cdot 575\ \text{K} \cdot \left(17{,}39 - \frac{11.200}{575}\right) = 9{,}98\ \text{kJ mol}^{-1}$$

b) En primer lugar es necesario calcular el valor de $K_\text{p}$ a 460 K:

$$\ln K_\text{p} = 17{,}39 - \frac{11.200}{460} \qquad \rightarrow \qquad K_\text{p} = 9{,}51 \cdot 10^{-4}$$

Como las cantidades iniciales de yodo y ciclopenteno son equimolares:

$$p_{\text{I}_2} = p_{\text{C}_5\text{H}_8} = \frac{p_\text{total}}{2} = 5{,}00\ \text{atm}$$

La tabla de presiones correspondiente al equilibrio es:

| | $\text{I}_2$ | $\text{C}_5\text{H}_8$ | HI | $\text{C}_5\text{H}_6$ |
|---|---|---|---|---|
| $p_\text{inicial}$ | 5,00 | 5,00 | — | — |
| $p_\text{transformado}$ | $p$ | $p$ | — | — |
| $p_\text{formado}$ | — | — | $2\,p$ | $p$ |
| $p_\text{equilibrio}$ | $5{,}00 - p$ | $5{,}00 - p$ | $2\,p$ | $p$ |

La expresión de la constante de equilibrio es:

$$K_\text{p} = \frac{(p_\text{HI})^2\,(p_{\text{C}_5\text{H}_6})}{(p_{\text{I}_2})\,(p_{\text{C}_5\text{H}_8})}$$

El valor de la presión correspondiente a la sustancia que se transforma es:

$$9{,}51 \cdot 10^{-4} = \frac{(2\,p)^2 \cdot p}{(5{,}00 - p)^2}$$

Al ser $K_\text{p} << 1$ se puede suponer, sin cometer gran error, que $(5 - p) \approx 5$, con esta aproximación:

$$9{,}51 \cdot 10^{-4} = \frac{4\,p^3}{25{,}0} \qquad \rightarrow \qquad p = 0{,}181\ \text{atm}$$

La presión parcial del yodo en el equilibrio es:

$$p_{\text{I}_2} = (5{,}00 - 0{,}181)\ \text{atm} = 4{,}82\ \text{atm}$$

c) La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción es:

$$\text{C}_5\text{H}_6 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}(\text{C}_5\text{H}_5) + \text{H}_2\text{O}$$

d) La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción es:

$$2\ \text{K}(\text{C}_5\text{H}_5) + \text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2 + 2\ \text{KCl} + 4\ \text{H}_2\text{O}$$

e) Para calcular el rendimiento es necesario previamente determinar la cantidad teórica de ferroceno a obtener:

$$10\ \text{g}\ \text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot \frac{1\ \text{mol}\ \text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}}{198{,}8\ \text{g}\ \text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}} = 0{,}050\ \text{mol}\ \text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$$

$$0{,}050\ \text{mol}\ \text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot \frac{1\ \text{mol}\ \text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2}{1\ \text{mol}\ \text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}} \cdot \frac{185{,}5\ \text{g}\ \text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2}{1\ \text{mol}\ \text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2} = 9{,}3\ \text{g}\ \text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$$

Relacionando la cantidad obtenida con la cantidad teórica se obtiene que el rendimiento es:

$$\eta = \frac{3{,}5\ \text{g}\ \text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\ \text{(real)}}{9{,}3\ \text{g}\ \text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\ \text{(teórico)}} \cdot 100 = 38\ \%$$

f) Al existir inicialmente todas las especies del equilibrio, es preciso calcular el valor del cociente de reacción, $Q_\text{c}$, para saber si el sistema se encuentra en equilibrio. Teniendo en cuenta que $V = 2{,}0$ L:

$$Q_c = \frac{[IH]_0^2\,[ciclopentadieno]_0}{[I_2]_0\,[ciclopenteno]_0} = \frac{(0{,}020)^2 \cdot 0{,}030}{0{,}050 \cdot 0{,}050} \cdot \frac{1}{2{,}0} = 2{,}4{\cdot}10^{-3}$$

La relación entre las constantes $K_c$ y $K_p$ viene dada por la expresión:

$$K_p = K_c\,(RT)^{\Delta\nu}$$

siendo, $\Delta\nu$ = Σ coef. esteq. productos gaseosos − Σ coef. esteq. reactivos gaseosos = (2 + 1) − (1 + 1) = 1

Se obtiene, $K_c = K_p\,(RT)^{-1}$

El valor de la constante $K_c$ es:

$$K_c = \left(9{,}51{\cdot}10^{-4}\right) \cdot (0{,}08206 \cdot 460)^{-1} = 2{,}52{\cdot}10^{-5}$$

Como se observa, $Q_c > K_c$, por lo que la mezcla no está en equilibrio, y para que se alcance este a la misma temperatura el valor de $Q_c$ debe disminuir hasta igualarse al valor de $K_c$. Para ello $[I_2]$ y [ciclopenteno] deben aumentar y [HI] y [ciclopentadieno] deben disminuir, por lo que el equilibrio se desplaza hacia la izquierda.

(Todos los apartados de este problema, excepto el último, han sido propuestos en O.N.Q. de Ciudad Real 1997).

**3.6. La descomposición térmica del hidrogenocarbonato de sodio (sólido) produce carbonato de sodio (sólido), dióxido de carbono (gas) y agua (gas). Por eso, se utiliza en la fabricación del pan, ya que, el dióxido de carbono que se desprende produce pequeñas burbujas en la masa, haciendo que esta "suba" al hornear el pan.**

**a) Ajuste la reacción, escribiendo las fórmulas de todos los compuestos que intervienen en la misma.**

**b) Calcule el calor de reacción en condiciones estándar y el intervalo de temperaturas en el que la reacción será espontánea, a partir de los siguientes datos termodinámicos (suponga que los valores de $\Delta_f H°$ y $S°$ no varían con la temperatura):**

| Compuesto | $\Delta_f H°$ (kJ mol$^{-1}$) | $S°$ (J mol$^{-1}$ K$^{-1}$) |
|---|---|---|
| Hidrogenocarbonato de sodio (s) | −947,7 | 102,1 |
| Carbonato de sodio (s) | −1.131,0 | 136,0 |
| Dióxido de carbono (g) | −393,5 | 213,6 |
| Agua (g) | −241,8 | 188,7 |

**c) Determine los valores de las constantes de equilibrio $K_p$ y $K_c$, a 25,0 °C.**

**d) Si se calientan a 25,0 °C 100 g de hidrogenocarbonato de sodio en un recipiente cerrado de 2,00 L de capacidad:**

**d-1) ¿Qué valor tendrá la presión parcial de cada uno de los gases y la presión total en el recipiente cuando se alcance el equilibrio?**

**d-2) ¿Qué masa de hidrogenocarbonato de sodio se habrá descompuesto a esa temperatura y qué masa total de sólido quedará en el recipiente?**

**Suponga en todos los casos un comportamiento ideal de los gases.**

***(Asturias 2009) (Castilla y León 2010) (Granada 2011)***

a) La ecuación química ajustada correspondiente a la descomposición térmica del $NaHCO_3$ es:

$$2\,NaHCO_3(s) \rightleftharpoons Na_2CO_3(s) + CO_2(g) + H_2O(g)$$

b) La variación de entalpía de la reacción puede calcularse a partir de las entalpías de formación de productos y reactivos.

$$\Delta H° = \Sigma\,\nu_p\,\Delta_f H°(\text{productos}) - \Sigma\,\nu_r\,\Delta_f H°(\text{reactivos}) =$$

$$= [\Delta_f H°(H_2O) + \Delta_f H°(CO_2) + \Delta_f H°(Na_2CO_3)] - 2\,\Delta_f H°(NaHCO_3) =$$

$$= \left(1\text{ mol } H_2O \cdot \frac{-241{,}8\text{ kJ}}{\text{mol } H_2O}\right) + \left(1\text{ mol } CO_2 \cdot \frac{-393{,}5\text{ kJ}}{\text{mol } CO_2}\right) + \left(1\text{ mol } Na_2CO_3 \cdot \frac{-1.131{,}0\text{ kJ}}{\text{mol } Na_2CO_3}\right) -$$

$$-\left(2\ \text{mol NaHCO}_3 \cdot \frac{-947{,}7\ \text{kJ}}{\text{mol NaHCO}_3}\right) = 129{,}1\ \text{kJ mol}^{-1}$$

La espontaneidad de un proceso la determina el valor de la energía de Gibbs, que se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S° \quad \rightarrow \quad \begin{cases} \Delta G° > 0 \text{ proceso no espontáneo} \\ \Delta G° < 0 \text{ proceso espontáneo} \end{cases}$$

La variación de entropía de la reacción puede calcularse a partir de las entropías de formación de productos y reactivos.

$$\Delta S° = \Sigma\, \nu_\text{p}\, S°(\text{productos}) - \Sigma\, \nu_\text{r}\, S°(\text{reactivos}) =$$

$$= [S°(\text{H}_2\text{O}) + S°(\text{CO}_2) + S°(\text{Na}_2\text{CO}_3)] - 2\, S°(\text{NaHCO}_3) =$$

$$= \left(1\ \text{mol H}_2\text{O} \cdot \frac{188{,}7\ \text{kJ}}{\text{K mol H}_2\text{O}}\right) + \left(1\ \text{mol CO}_2 \cdot \frac{213{,}6\ \text{J}}{\text{K mol CO}_2}\right) + \left(1\ \text{mol Na}_2\text{CO}_3 \cdot \frac{136{,}0\ \text{J}}{\text{K mol Na}_2\text{CO}_3}\right) -$$

$$-\left(2\ \text{mol NaHCO}_3 \cdot \frac{102{,}1\ \text{J}}{\text{K mol NaHCO}_3}\right) = 334{,}1\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}$$

El valor de la energía de Gibbs a 25,0 °C es:

$$\Delta G° = (129{,}1\ \text{kJ mol}^{-1}) - [(334{,}1\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (25{,}0 + 273{,}15)\ \text{K}] \cdot \frac{1\ \text{kJ}}{10^3\ \text{J}} = 29{,}49\ \text{kJ mol}^{-1}$$

Como $\Delta G° > 0$, la reacción es no espontánea a 25,0 °C.

En este tipo de reacciones en las que:

- $\Delta H > 0$, se absorbe calor (endotérmico)
- $\Delta S > 0$, aumenta el desorden

el valor de $\Delta G$ depende de cuál de los términos $|\Delta H|$ o $|T\Delta S|$ sea mayor, es decir, depende de cuál sea el valor de $T$. Si la temperatura es elevada, $|\Delta H| < |T\Delta S|$ y entonces $\Delta G < 0$ y la reacción es espontánea.

Considerando que $\Delta H°$ y $\Delta S°$ permanecen constantes con la temperatura, para determinar la temperatura a partir de la cual la reacción se vuelve espontánea es preciso determinar la temperatura de equilibrio ($\Delta G = 0$):

$$T = \frac{\Delta H°}{\Delta S°} = \frac{129{,}1\ \text{kJ mol}^{-1}}{334{,}1\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}} \cdot \frac{10^3\ \text{J}}{1\ \text{kJ}} = 386{,}4\ \text{K} \rightarrow 113{,}3\ °\text{C}$$

La reacción se vuelve espontánea para $T > 113{,}3$ °C.

c) La constante $K_\text{p}$ puede calcularse por medio de la ecuación:

$$K_\text{p} = \exp\left(\frac{-\Delta G°}{RT}\right)$$

El valor de la constante $K_\text{p}$ a 25,0 °C es:

$$K_{\text{p}\,(25\ °\text{C})} = \exp\left(-\frac{29{,}49\ \text{kJ mol}^{-1}}{(8{,}314{\cdot}10^{-3}\ \text{kJ mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (25{,}0 + 273{,}15)\ \text{K}}\right) = 6{,}78{\cdot}10^{-6}$$

La relación entre las constantes $K_\text{c}$ y $K_\text{p}$ viene dada por la expresión:

$$K_\text{p} = K_\text{c}\,(RT)^{\Delta\nu}$$

siendo, $\Delta\nu$ = Σ coef. esteq. productos gaseosos – Σ coef. esteq. reactivos gaseosos = 2 – 0 = 2

Se obtiene, $K_\text{c} = K_\text{p}\,(RT)^{-2}$

El valor de la constante $K_c$ a 25,0 °C es:

$$K_\text{c} = (6{,}78{\cdot}10^{-6}) \cdot [0{,}08206 \cdot (25 + 273{,}15)]^{-2} = 1{,}14{\cdot}10^{-8}$$

d-1) La tabla de moles correspondiente al equilibrio:

| | $NaHCO_3$ | $Na_2CO_3$ | $CO_2$ | $H_2O$ |
|---|---|---|---|---|
| $n_{inicial}$ | $n$ | — | — | — |
| $n_{transformado}$ | $2x$ | — | — | — |
| $n_{formado}$ | — | $x$ | $x$ | $x$ |
| $n_{equilibrio}$ | $n - 2x$ | $x$ | $x$ | $x$ |

Se trata de un equilibrio heterogéneo y la expresión de la constante $K_p$ es:

$$K_p = (p_{CO_2})\,(p_{H_2O})$$

De acuerdo con la estequiometría de la reacción, las cantidades de $CO_2$ y $H_2O$ en el equilibrio son iguales, por lo tanto, sus presiones parciales también lo serán:

$$p_{CO_2} = p_{H_2O} = p$$

Sustituyendo en la expresión de $K_p$ se obtiene:

$$K_p = p^2$$

El valor de la presión parcial de cada gas es:

$$p = \sqrt{K_p} = \sqrt{6{,}78\cdot10^{-6}} = 2{,}60\cdot10^{-3}\ \text{atm}$$

De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801):

$$p_{total} = p_{CO_2} + p_{H_2O} = 2p$$

El valor de la presión total de la mezcla gaseosa es:

$$p_{total} = 2 \cdot (2{,}6\cdot10^{-3}\ \text{atm}) = 5{,}20\cdot10^{-3}\ \text{atm}$$

d-2) A partir de la presión parcial del gas se obtiene el número de moles:

$$n_{CO_2} = \frac{2{,}60\cdot10^{-3}\ \text{atm} \cdot 2{,}00\ \text{L}}{(0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (25{,}0 + 273{,}15)\ \text{K}} = 2{,}13\cdot10^{-4}\ \text{mol}\ CO_2$$

La masa de $NaHCO_3$ que se descompone es:

$$2{,}13\cdot10^{-4}\ \text{mol}\ CO_2 \cdot \frac{2\ \text{mol}\ NaHCO_3}{1\ \text{mol}\ CO_2} \cdot \frac{84{,}0\ \text{g}\ NaHCO_3}{1\ \text{mol}\ NaHCO_3} = 0{,}0358\ \text{g}\ NaHCO_3$$

La masa de $NaHCO_3$ que queda sin descomponer en el equilibrio es:

$$100\ \text{g}\ NaHCO_3\ \text{(inicial)} - 0{,}0358\ \text{g}\ NaHCO_3\ \text{(transformado)} = 99{,}96\ \text{g}\ NaHCO_3\ \text{(equilibrio)}$$

La masa de $Na_2CO_3$ que se forma es:

$$2{,}13\cdot10^{-4}\ \text{mol}\ CO_2 \cdot \frac{1\ \text{mol}\ Na_2CO_3}{1\ \text{mol}\ CO_2} \cdot \frac{106{,}0\ \text{g}\ Na_2CO_3}{1\ \text{mol}\ Na_2CO_3} = 0{,}0226\ \text{g}\ Na_2CO_3$$

La masa total de sólidos ($NaHCO_3$ y $Na_2CO_3$) en el equilibrio es:

$$99{,}96\ \text{g}\ NaHCO_3 + 0{,}0226\ \text{g}\ Na_2CO_3 = 99{,}99\ \text{g sólidos}$$

(Este problema es el mismo que el propuesto en la O.N.Q. de Navacerrada 1996 pero todo a la temperatura de 25,0 °C, en el problema propuesto en Castilla y León 2010 solo se preguntan los tres primeros apartados, y el cálculo de la constante es similar al propuesto en Valencia 2007. En Granada 2011 se realizan los cálculos a 125 °C).

**3.7. La constante de equilibrio $K_p$ para la reacción:**

$$H_2(g) + CO_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2O(g)$$

**es 4,40 a 2.000 K. Calcule $\Delta G°$ e indique si la reacción es espontánea.**

*(Córdoba 2012)*

La expresión que relaciona $\Delta G°$ con $K_p$ es:

$$\Delta G° = -RT \ln K_p$$

El valor de la energía de Gibbs a 2.000 K es:

$$\Delta G° = -(8{,}314\cdot10^{-3}\ \text{kJ mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (2.000\ \text{K}) \cdot \ln(4{,}40) = -24{,}6\ \text{kJ mol}^{-1}$$

Como $\Delta G° < 0$, se trata de una reacción espontánea.

**3.8. En un recipiente cerrado de 500 mL, se introducen 2,20 g de $CO_2(g)$ y 0,720 g de C(s). Cuando la temperatura alcanza 900 K se establece el siguiente equilibrio:**

$$C(s) + CO_2(g) \rightleftharpoons 2\ CO(g)$$

**siendo la presión 12,7 atm. Determine:**

**a) $K_p$ y $K_y$.**

**b) Variación de la energía de Gibbs estándar de la reacción.**

**c) Si una vez alcanzado el equilibrio, el volumen se hace el doble a la misma temperatura constante, ¿cuál será la presión de equilibrio?**

*(Extremadura 2015)*

a) Si inicialmente el sistema contiene las siguientes cantidades:

$$0{,}720\ \text{g C} \cdot \frac{1\ \text{mol C}}{12{,}0\ \text{g C}} = 0{,}0600\ \text{mol C}$$

$$2{,}20\ \text{g } CO_2 \cdot \frac{1\ \text{mol } CO_2}{44{,}0\ \text{g } CO_2} = 0{,}0500\ \text{mol } CO_2$$

La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

| | C | $CO_2$ | CO |
|---|---|---|---|
| $n_{\text{inicial}}$ | 0,0600 | 0,0500 | — |
| $n_{\text{transformado}}$ | $x$ | $x$ | — |
| $n_{\text{formado}}$ | — | — | $2x$ |
| $n_{\text{equilibrio}}$ | $0{,}0600 - x$ | $0{,}0500 - x$ | $2x$ |
| $n_{\text{total}}$ | $(0{,}0500 - x) + 2x = 0{,}0500 + x$ | | |

Considerando comportamiento ideal, la presión de la mezcla en equilibrio proporciona el número de moles transformados:

$$(0{,}0500 + x) = \frac{12{,}7\ \text{atm} \cdot 500\ \text{mL}}{(0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot 900\ \text{K}} \cdot \frac{1\ \text{L}}{10^3\ \text{mL}} \quad \rightarrow \quad x = 0{,}0360\ \text{mol}$$

Las presiones parciales en el equilibrio son:

$$p_{CO_2} = \frac{(0{,}050 - 0{,}0360)\ \text{mol} \cdot (0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot 900\ \text{K}}{500\ \text{mL}} \cdot \frac{10^3\ \text{mL}}{1\ \text{L}} = 2{,}07\ \text{atm}$$

$$p_{CO} = \frac{(2 \cdot 0{,}0360)\ \text{mol} \cdot (0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot 900\ \text{K}}{400\ \text{L}} \cdot \frac{10^3\ \text{mL}}{1\ \text{L}} = 10{,}6\ \text{atm}$$

Se trata de un equilibrio heterogéneo y la expresión de la constante $K_p$ es:

$$K_p = \frac{(p_{CO})^2}{(p_{CO_2})}$$

El valor de la constante $K_p$ es:

$$K_p = \frac{(10{,}6)^2}{2{,}07} = 54{,}3$$

La relación entre las constantes $K_p$ y $K_y$ viene dada por la expresión:

$$K_p = K_y\, p^{\Delta\nu}$$

siendo, $\Delta\nu$ = Σ coef. esteq. productos gaseosos – Σ coef. esteq. reactivos gaseosos = 2 – 1 = 1

Se obtiene, $K_p = K_y\, p$

El valor de la constante $K_y$ es:

$$K_y = \frac{54{,}3}{12{,}7} = 4{,}28$$

b) La expresión que permite calcular $\Delta G°$ a partir del valor de $K_p$ es:

$$\Delta G° = -RT \ln K_p$$

El valor de la energía de Gibbs a 298 K es:

$$\Delta G° = -(8{,}31\cdot10^{-3}\ \text{kJ mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot 298\ \text{K} \cdot \ln(54{,}3) = -9{,}89\ \text{kJ mol}^{-1}$$

c) El principio de Le Châtelier (1884) dice:

> "cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada".

Si se duplica el volumen a temperatura constante, según la ley de Boyle-Mariotte (1662) la presión se reduce a la mitad. Al disminuir la presión, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que esta aumente, es decir, hacia donde se formen más moles de gas, en este caso, hacia la derecha.

La tabla de moles correspondiente al nuevo equilibrio es:

| | C | $CO_2$ | CO |
|---|---|---|---|
| $n_{\text{inicial}}$ | 0,0240 | 0,0140 | 0,0720 |
| $n_{\text{transformado}}$ | $x$ | $x$ | — |
| $n_{\text{formado}}$ | — | — | $2x$ |
| $n_{\text{equilibrio}}$ | $0{,}0240 - x$ | $0{,}0140 - x$ | $0{,}0720 + 2x$ |
| $n_{\text{total}}$ | $(0{,}0140 - x) + (0{,}0720 + 2x) = 0{,}0860 + x$ | | |

La expresión de la constante $K_c$ es:

$$K_c = \frac{[CO]^2}{[CO_2]} = \frac{\left(\frac{n_{CO}}{V}\right)^2}{\left(\frac{n_{CO_2}}{V}\right)} = \frac{(n_{CO})^2}{V\,(n_{CO_2})}$$

La relación entre las constantes $K_c$ y $K_p$ viene dada por la expresión:

$$K_p = K_c\,(RT)^{\Delta\nu}$$

siendo, $\Delta\nu$ = Σ coef. esteq. productos gaseosos – Σ coef. esteq. reactivos gaseosos = 2 – 1 = 1

Como $\Delta\nu = 1$, se obtiene, $K_p = K_c\,(RT)$

El valor de la constante $K_c$ es:

$$K_c = \frac{54{,}3}{0{,}082 \cdot 900} = 0{,}736$$

Sustituyendo en la expresión de la constante $K_c$ teniendo en cuenta que ahora $V$ = 1,00 L:

$$0{,}736 = \frac{(0{,}0720 + 2x)^2}{1{,}00 \cdot (0{,}0140 - x)} \qquad \rightarrow \qquad x = 4{,}90{\cdot}10^{-3}\ \text{mol}$$

La presión de la mezcla en el nuevo equilibrio es:

$$p = \frac{(0{,}0860 + 4{,}90{\cdot}10^{-3})\ \text{mol} \cdot (0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot 900\ \text{K}}{1{,}00\ \text{L}} = 6{,}71\ \text{atm}$$

(Los apartados a) y c) son similares a los propuestos en Almería 1999).

**3.9. El níquel reacciona fácilmente con monóxido de carbono para dar níquel tetracarbonilo $Ni(CO)_4$, compuesto que es un gas a temperaturas moderadas (hierve a 43 °C). Este compuesto tiene una amplia utilización en la fabricación de acero al níquel, obtención de níquel puro y como intermedio de síntesis en la química organometálica. Tiene el inconveniente de que es muy tóxico tanto por inhalación como por contacto (se absorbe por la piel).**
**a) Calcule la cantidad de níquel tetracarbonilo que se puede obtener por reacción de 0,205 g de CO y 0,125 g de níquel.**
**b) Una forma excelente de purificar el níquel es la descomposición del níquel tetracarbonilo al vacío y a una temperatura superior a la de ebullición (por encima de los 43 °C). Calcule el cambio de entalpía que tiene lugar en la reacción de descomposición del $Ni(CO)_4$ en níquel metálico puro y monóxido de carbono a una temperatura de 100 °C (suponga que las magnitudes termodinámicas no varían apreciablemente con la temperatura).**
**c) En un experimento realizado a 100 °C en un recipiente cerrado de 1,000 L, en el que se hizo previamente el vacío, se introducen 0,010 mol de $Ni(CO)_4$, descomponiéndose parcialmente en níquel metálico y monóxido de carbono, de modo que se establece un equilibrio entre las especies citadas, hallándose que permanecen sin descomponer $1{,}46{\cdot}10^{-3}$ mol del compuesto.**
**Calcule las concentraciones de las diferentes especies en el equilibrio y el valor de la constante del equilibrio establecido.**
**d) Calcule la energía implicada en el proceso hasta que se establezca el equilibrio.**
**e) La constante de equilibrio y la energía de Gibbs del proceso, están relacionadas por la ecuación:**
$\Delta G° = -RT \ln K$
**($R$ = cte. de los gases, $T$ = Tª absoluta, $K$ = cte. de equilibrio, ln = logaritmo neperiano)**
**A partir de esta ecuación calcule la energía de Gibbs del proceso descrito.**
**f) Calcule $\Delta S$ del proceso y explique su signo en términos del desorden del sistema.**
**(Datos. $\Delta_f H°$(298,15 K) (kJ mol$^{-1}$): CO(g) = –110,5; $Ni(CO)_4$(g) = –602,5).**

***(Asturias 2016)***

a) La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción de obtención del $Ni(CO)_4$ es:

$$Ni(s) + 4\ CO(g) \rightarrow Ni(CO)_4(g)$$

Al disponer de cantidades de los dos reactivos alguno estará en exceso, por lo que se debe determinar cuál de ellos es el reactivo limitante. La cantidad de cada reactivo es:

$$\left.\begin{array}{l} 0{,}125\ \text{g Ni} \cdot \dfrac{1\ \text{mol Ni}}{58{,}7\ \text{g Ni}} = 2{,}13{\cdot}10^{-3}\ \text{mol Ni} \\ 0{,}205\ \text{g CO} \cdot \dfrac{1\ \text{mol CO}}{28{,}0\ \text{g CO}} = 7{,}32{\cdot}10^{-3}\ \text{mol CO} \end{array}\right\} \rightarrow \quad \frac{7{,}32{\cdot}10^{-3}\ \text{mol CO}}{2{,}13{\cdot}10^{-3}\ \text{mol Ni}} = 3{,}44$$

como la relación molar en la que se encuentran ambos reactivos es menor que 4, quiere decir que queda Ni sin reaccionar, por lo que el CO es el reactivo limitante que determina la cantidad de $Ni(CO)_4$ que se obtiene.

Relacionando Co con $Ni(CO)_4$:

$$7{,}32{\cdot}10^{-3}\ \text{mol CO} \cdot \frac{1\ \text{mol Ni(CO)}_4}{4\ \text{mol CO}} \cdot \frac{170{,}7\ \text{g Ni(CO)}_4}{1\ \text{mol Ni(CO)}_4} = 0{,}312\ \text{g Ni(CO)}_4$$

b) La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción de descomposición del $Ni(CO)_4$ es:

$$Ni(CO)_4\ (g) \rightarrow Ni(s) + 4\ CO(g)$$

La variación de entalpía asociada al proceso puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta H° = \Sigma\ \nu_p\ \Delta_f H°(\text{productos}) - \Sigma\ \nu_r\ \Delta_f H°(\text{reactivos}) =$$

$$= 4\ \Delta_f H°(CO) - \Delta_f H°(Ni(CO)_4) =$$

$$= \left(4\ \text{mol CO} \cdot \frac{-110{,}5\ \text{kJ}}{\text{mol CO}}\right) - \left(1\ \text{mol Ni(CO)}_4 \cdot \frac{-602{,}5\ \text{kJ}}{\text{mol Ni(CO)}_4}\right) = 160{,}5\ \text{kJ mol}^{-1}$$

No se tiene en cuenta el valor de $\Delta_f H°$ del Ni(s) ya que, por convenio, este valor es nulo.

c) La ecuación química ajustada correspondiente al equilibrio de descomposición del $Ni(CO)_4$ es:

$$Ni(CO)_4\ (g) \rightleftharpoons Ni(s) + 4\ CO(g)$$

La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

| | $Ni(CO)_4$ | CO |
|---|---|---|
| $n_{\text{inicial}}$ | 0,010 | — |
| $n_{\text{transformado}}$ | $x$ | — |
| $n_{\text{formado}}$ | — | $4\ x$ |
| $n_{\text{equilibrio}}$ | $0{,}010 - x$ | $4\ x$ |

A partir de la cantidad de $Ni(CO)_4$ en el equilibrio so obtiene el número de moles transformados:

$$1{,}46{\cdot}10^{-3}\ \text{mol Ni(CO)}_4 = (0{,}010 - x)\ \text{mol Ni(CO)}_4 \quad \rightarrow \quad x = 8{,}54{\cdot}10^{-3}\ \text{mol Ni(CO)}_4$$

La cantidad de moles formados de CO es:

$$4 \cdot (8{,}54{\cdot}10^{-3}\ \text{mol CO}) = 3{,}42{\cdot}10^{-2}\ \text{mol CO}$$

Se trata de un equilibrio heterogéneo y la expresión de la constante $K_c$ es:

$$K_c = \frac{[CO]^4}{[Ni(CO)_4]}$$

Teniendo en cuenta que el volumen $V = 1{,}000$ L no afecta al valor de la constante $K_c$, este es:

$$K_c = \frac{(3{,}42{\cdot}10^{-2})^4}{1{,}46{\cdot}10^{-3}} = 9{,}37{\cdot}10^{-4}$$

Otra forma de resolver este apartado es calcular las presiones parciales en el equilibrio y el valor de la constante $K_c$.

Considerando comportamiento ideal, las presiones en el equilibrio son, respectivamente:

$$p_{CO} = \frac{(3{,}42{\cdot}10^{-2}\ \text{mol CO}) \cdot (0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (100 + 273{,}15)\ \text{K}}{1{,}000\ \text{L}} = 1{,}05\ \text{atm}$$

$$p_{Ni(CO)_4} = \frac{(1{,}46{\cdot}10^{-3}\ \text{mol Ni(CO)}_4) \cdot (0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (100 + 273{,}15)\ \text{K}}{1{,}000\ \text{L}} = 0{,}0447\ \text{atm}$$

La expresión de la constante $K_p$ es:

$$K_p = \frac{(p_{CO})^4}{(p_{Ni(CO)_4})}$$

El valor de la constante $K_p$ es:

$$K_p = \frac{(1{,}05)^4}{0{,}0447} = 27{,}2$$

d) Relacionando el número de moles transformados de $Ni(CO)_4$ con la entalpía de la reacción:

$$8{,}54{\cdot}10^{-3}\ \text{mol Ni(CO)}_4 \cdot \frac{160{,}5\ \text{kJ}}{\text{mol Ni(CO)}_4} = 1{,}37\ \text{kJ}$$

e) La expresión que permite calcular $\Delta G°$ a partir del valor de $K$ es:

$$\Delta G° = -RT \ln K$$

El valor de la energía de Gibbs a 100 °C es:

$$\Delta G° = -(8{,}31{\cdot}10^{-3}\ \text{kJ mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (100 + 273{,}15)\ \text{K} \cdot \ln (9{,}37{\cdot}10^{-4}) = 21{,}6\ \text{kJ mol}^{-1}$$

f) La relación entre $\Delta G°$ y $\Delta S°$ viene dada por la expresión:

$$\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S°$$

El valor de $\Delta S°$ es:

$$\Delta S° = \frac{(160{,}5\ \text{kJ mol}^{-1}) - (26{,}1\ \text{kJ mol}^{-1})}{(100 + 273{,}15)\ \text{K}} \cdot \frac{10^3\ \text{J}}{1\ \text{kJ}} = 372\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}$$

El signo es positivo ya que aumenta el desorden al existir más moles de gas en los productos que los reactivos.

**3.10. El tetraóxido de dinitrógeno se descompone de acuerdo con la siguiente reacción:**
**$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2\ NO_2(g)$**
**a) A la temperatura de 25,0 °C, ¿se trata de un proceso espontáneo? ¿Se trata de un proceso endotérmico?**
**b) Calcule las constantes de equilibrio $K_p$ y $K_c$, a 25 °C. ¿Hacia dónde se encuentra desplazado el equilibrio?**
**c) Si en un recipiente de 1,00 L se introducen 3,00 mol de tetraóxido de dinitrógeno, calcule el valor de las presiones parciales de reactivo y producto cuando se alcanza el equilibrio a 25,0 °C.**
**d) Si se añade un catalizador a la reacción anterior, ¿ejercerá algún efecto sobre el equilibrio? Explique brevemente la respuesta.**
**Datos.**

| Compuesto | $\Delta_f H°$ (kJ mol$^{-1}$) | $S°$ (J mol$^{-1}$ K$^{-1}$) |
|---|---|---|
| $N_2O_4(g)$ | 9,16 | 304,29 |
| $NO_2(g)$ | 33,28 | 240,06 |

*(Sevilla 2017)*

a) La variación de entalpía de la reacción puede calcularse a partir de las entalpías de formación de productos y reactivos.

$$\Delta H° = \Sigma\, \nu_p\, \Delta_f H°(\text{productos}) - \Sigma\, \nu_r\, \Delta_f H°(\text{reactivos}) =$$

$$= 2\, \Delta_f H°(NO_2) - \Delta_f H°(N_2O_4) =$$

$$= \left(2\ \text{mol NO}_2 \cdot \frac{33{,}28\ \text{kJ}}{\text{mol NO}_2}\right) - \left(1\ \text{mol N}_2\text{O}_4 \cdot \frac{9{,}16\ \text{kJ}}{\text{mol N}_2\text{O}_4}\right) = 57{,}4\ \text{kJ mol}^{-1}$$

Como $\Delta H° > 0$, se trata de un proceso endotérmico.

La espontaneidad de un proceso la determina el valor de la energía de Gibbs, que se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S° \quad \rightarrow \quad \begin{cases} \Delta G° > 0 \text{ proceso no espontáneo} \\ \Delta G° < 0 \text{ proceso espontáneo} \end{cases}$$

La variación de entropía de la reacción puede calcularse a partir de las entropías de formación de productos y reactivos.

$$\Delta S° = \Sigma\, \nu_p\, S°(\text{productos}) - \Sigma\, \nu_r\, S°(\text{reactivos}) =$$

$$= 2\,S°(NO_2) - S°(N_2O_4) =$$

$$= \left(2\ \text{mol}\ NO_2 \cdot \frac{240{,}06\ \text{J}}{\text{K mol}\ NO_2}\right) - \left(1\ \text{mol}\ N_2O_4 \cdot \frac{304{,}29\ \text{J}}{\text{K mol}\ N_2O_4}\right) = 175{,}83\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}$$

El valor de la energía de Gibbs a 25,0 °C es:

$$\Delta G° = (57{,}4\ \text{kJ mol}^{-1}) - \left[(175{,}83\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (25{,}0 + 273{,}15)\ \text{K} \cdot \frac{1\ \text{kJ}}{10^3\ \text{J}}\right] = 5{,}00\ \text{kJ mol}^{-1}$$

Como $\Delta G° > 0$, la reacción es no espontánea a 25,0 °C.

En este tipo de reacciones en las que:

- $\Delta H > 0$, se absorbe calor (endotérmico)
- $\Delta S > 0$, aumenta el desorden

b) La constante $K_p$ puede calcularse por medio de la ecuación:

$$K_p = \exp\left(\frac{-\Delta G°}{RT}\right)$$

El valor de la constante $K_p$ a 25,0 °C es:

$$K_{p\,(25\ °C)} = \exp\left(-\frac{5{,}00\ \text{kJ mol}^{-1}}{(8{,}31{\cdot}10^{-3}\ \text{kJ mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (25{,}0 + 273{,}15)\ \text{K}}\right) = 0{,}133$$

La relación entre las constantes $K_c$ y $K_p$ viene dada por la expresión:

$$K_p = K_c\,(RT)^{\Delta\nu}$$

siendo, $\Delta\nu$ = Σ coef. esteq. productos gaseosos – Σ coef. esteq. reactivos gaseosos = 2 – 1 = 1

Se obtiene, $K_c = K_p\,(RT)^{-1}$

El valor de la constante $K_c$ a 25,0 °C es:

$$K_c = 0{,}133 \cdot [0{,}08206 \cdot (25{,}0 + 273{,}15)]^{-2} = 5{,}44{\cdot}10^{-3}$$

Como el valor de las constantes de equilibrio es menor que 1 quiere decir que el equilibrio se encuentra desplazado hacia la formación de $N_2O_4$.

c) La tabla de moles correspondiente al equilibrio:

| | $N_2O_4$ | $NO_2$ |
|---|---|---|
| $n_{\text{inicial}}$ | 3,00 | — |
| $n_{\text{transformado}}$ | $x$ | — |
| $n_{\text{formado}}$ | — | $2x$ |
| $n_{\text{equilibrio}}$ | $3{,}00 - x$ | $2x$ |

La expresión de la constante $K_c$ es:

$$K_c = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]}$$

Sustituyendo en esta expresión y teniendo en cuenta que $V = 1{,}00$ L, se obtiene la cantidad transformada:

$$5{,}44{\cdot}10^{-3} = \frac{(2x)^2}{3{,}00 - x} \quad \rightarrow \quad x = 6{,}32{\cdot}10^{-2}\ \text{mol}$$

Considerando comportamiento ideal, la presión parcial de cada gas es:

$$p_{NO_2} = \frac{(2 \cdot 6{,}32{\cdot}10^{-2})\ \text{mol} \cdot (0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (25{,}0 + 273{,}15)\ \text{K}}{1{,}00\ \text{L}} = 3{,}09\ \text{atm}$$

$$p_{N_2O_4} = \frac{(3{,}00 - 6{,}32{\cdot}10^{-2})\ \text{mol} \cdot (0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (25{,}0 + 273{,}15)\ \text{K}}{1{,}00\ \text{L}} = 71{,}8\ \text{atm}$$

d) Si se añade un catalizador, el equilibrio permanece inalterado ya que el catalizador disminuye la energía de activación de las reacciones directa e inversa modificando únicamente el tiempo que tarda en alcanzarse el equilibrio.

**3.11. Se quiere estudiar la cinética de la reacción de dimerización del óxido de nitrógeno(IV) en tetraóxido de dinitrógeno:**

$$2\ NO_2(g) \rightleftharpoons N_2O_4(g)$$

**Para ello se ha determinado la velocidad de reacción para diversas concentraciones iniciales de óxido de nitrógeno(IV); los resultados están recogidos en la tabla 1:**

**Tabla 1**

| Experiencia | $c_{inicial}$ (mol L$^{-1}$) | $v$ (mol L$^{-1}$ s$^{-1}$) |
|---|---|---|
| 1 | 0,0300 | $8{,}82\cdot10^{3}$ |
| 2 | 0,0450 | $1{,}98\cdot10^{4}$ |
| 3 | 0,0675 | $4{,}46\cdot10^{4}$ |

**a) Determine el orden de reacción del proceso, así como la constante de velocidad.**

**Los valores termodinámicos para las especies implicadas son los recogidos en la tabla 2:**

**Tabla 2**

| Sustancia | $\Delta_f H°$ (kJ mol$^{-1}$) | $S°$ (J mol$^{-1}$ K$^{-1}$) |
|---|---|---|
| $NO_2$ | 33,97 | 240,17 |
| $N_2O_4$ | 11,11 | 304,45 |

**b) Calcule la $\Delta G°$ (298 K) y discuta la espontaneidad del proceso en función de la temperatura (suponga que $\Delta_f H°$ y $\Delta_r S°$ no varían con la temperatura).**

**c) Entre la energía de Gibbs y la constante de equilibrio existe la relación:**

$$\Delta G° = -RT \ln K_p$$

**Teniendo en cuenta esta relación, calcule la composición de la mezcla gaseosa en equilibrio cuando a 298,15 K y 1,00 atm de presión, se introduce en un matraz de 1,00 L, en el que previamente se ha hecho el vacío, 1,00 mol de cada una de las dos sustancias que intervienen en la reacción.**

**(Nota. Si no pudo hallar $\Delta G°$ en el apartado anterior, suponga que vale –4,4 kJ mol$^{-1}$).**

***(Asturias 2018)***

---

a) La ecuación de velocidad es:

$$v = k[NO_2]^a$$

Relacionando las velocidades de los experimentos 2 y 3:

$$\frac{v_3}{v_2} = \frac{4{,}46\cdot10^{4}\ \text{mol L}^{-1}\ \text{s}^{-1}}{1{,}98\cdot10^{4}\ \text{mol L}^{-1}\ \text{s}^{-1}} = \frac{k\ (0{,}0675\ \text{mol L}^{-1})^a}{k\ (0{,}0450\ \text{mol L}^{-1})^a} \quad \rightarrow \quad 1{,}5^a = 2{,}25 \quad \rightarrow \quad a = 2$$

Se obtiene que el orden de la reacción es 2.

El valor de la constante de velocidad puede determinarse a partir de la expresión de la ley de velocidad obtenida:

$$k = \frac{v}{[NO_2]^2} = \frac{4{,}46\cdot10^{4}\ \text{mol L}^{-1}\ \text{s}^{-1}}{(0{,}0675\ \text{mol L}^{-1})^2} = 9{,}79\cdot10^{6}\ \text{L mol}^{-1}\ \text{s}^{-1}$$

Operando con otros experimentos se obtiene el mismo orden de reacción y valores similares de la constante de velocidad.

b) La espontaneidad de un proceso viene determinada por su valor de $\Delta G°$, que se calcula por medio de la expresión:

$$\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S° \quad \rightarrow \quad \begin{cases} \Delta G° > 0 \text{ proceso no espontáneo} \\ \Delta G° < 0 \text{ proceso espontáneo} \end{cases}$$

La variación de entalpía asociada al proceso puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta H° = \Sigma\, \nu_p\, \Delta_f H°(\text{productos}) - \Sigma\, \nu_r\, \Delta_f H°(\text{reactivos}) =$$

$$= \Delta_f H°(N_2O_4) - 2\, \Delta_f H°(NO_2) =$$

$$= \left(1\ \text{mol}\ N_2O_4 \cdot \frac{11{,}11\ \text{kJ}}{\text{mol}\ N_2O_4}\right) - \left(2\ \text{mol}\ NO_2 \cdot \frac{33{,}97\ \text{kJ}}{\text{mol}\ NO_2}\right) = -56{,}83\ \text{kJ mol}^{-1}$$

La variación de entropía asociada al proceso puede calcularse a partir de la expresión:

$$\Delta S° = \Sigma\, \nu_p\, S°(\text{productos}) - \Sigma\, \nu_r\, S°(\text{reactivos}) =$$

$$= S°(N_2O_4) - 2\, S°(NO_2) =$$

$$= \left(1\ \text{mol}\ N_2O_4 \cdot \frac{304{,}45\ \text{J}}{\text{K mol}\ N_2O_4}\right) - \left(2\ \text{mol}\ NO_2 \cdot \frac{240{,}17\ \text{J}}{\text{K mol}\ NO_2}\right) = -175{,}89\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}$$

El valor que se obtiene de la energía de Gibbs a 298 K es:

$$\Delta G° = (-56{,}83\ \text{kJ mol}^{-1}) - \left(298\ \text{K} \cdot (-175{,}89\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot \frac{1\ \text{kJ}}{10^3\ \text{J}}\right) = -4{,}41\ \text{kJ mol}^{-1}$$

Como $\Delta G° < 0$, se trata de una reacción espontánea a 298 K.

Para estudiar la dependencia con la temperatura se considera que en el equilibrio $\Delta G = 0$, con lo que se cumplirá que, $\Delta H° - T\Delta S° = 0$. Suponiendo que los valores de $\Delta_f H°$ y $S°$ no varían con la temperatura, sustituyendo en esta expresión se obtiene la temperatura a la que la reacción se encuentra en equilibrio:

$$T = \frac{-56{,}83\ \text{kJ mol}^{-1}}{-175{,}89\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}} \cdot \frac{10^3\ \text{J}}{1\ \text{kJ}} = 323{,}1\ \text{K}$$

Por tanto, se cumple que $\begin{cases} T > 323{,}1\ \text{K} \rightarrow \Delta G° > 0 \text{ proceso no espontáneo} \\ T < 323{,}1\ \text{K} \rightarrow \Delta G° < 0 \text{ proceso espontáneo} \end{cases}$

c) Sustituyendo en la expresión dada se obtiene que el valor de la constante de equilibrio $K_p$ a 298 K es:

$$\ln K_p = -\frac{-4{,}41\ \text{kJ mol}^{-1}}{(8{,}31 \cdot 10^{-3}\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot 298\ \text{K}} = 1{,}78 \quad \rightarrow \quad K_p = 5{,}93$$

La relación entre las constantes $K_c$ y $K_p$ viene dada por la expresión:

$$K_p = K_c\,(RT)^{\Delta\nu}$$

siendo, $\Delta\nu$ = Σ coef. esteq. productos gas − Σ coef. esteq. reactivos gas = 1 − 2 = −1

Se obtiene, $K_c = K_p\,(RT)$

El valor de la constante $K_c$ es:

$$K_c = 5{,}93 \cdot (0{,}08206 \cdot 298) = 145$$

La expresión del cociente de reacción, $Q_c$, se calcula con las concentraciones iniciales y teniendo en cuenta que $V = 1{,}00$ L, su valor es:

$$Q_c = \frac{[N_2O_4]}{[NO_2]^2} = \frac{1}{1^2} = 1$$

Como se observa, $Q_c < K_c$, y para que se alcance el equilibrio, $Q_c$ debe hacerse mayor hasta igualarse a $K_c$. Para ello debe aumentar el numerador y disminuir el denominador, por lo que la reacción tiene lugar hacia la derecha. La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

| | $NO_2$ | $N_2O_4$ |
|---|---|---|
| $n_{\text{inicial}}$ | 1,00 | 1,00 |
| $n_{\text{transformado}}$ | $2x$ | — |
| $n_{\text{formado}}$ | — | $x$ |
| $n_{\text{equilibrio}}$ | $1{,}00 - 2x$ | $1{,}00 + x$ |

La expresión de la constante de equilibrio $K_c$ es:

$$K_c = \frac{[N_2O_4]}{[NO_2]^2}$$

Teniendo en cuenta que $V = 1{,}00$ L, el número de moles transformados en el equilibrio es:

$$145 = \frac{(1{,}00 + x)}{(1{,}00 - 2x)^2} \qquad \rightarrow \qquad x = 0{,}450 \text{ mol}$$

Las concentraciones de cada una de las especies el equilibrio son:

$$[N_2O_4] = \frac{(1{,}00 + 0{,}450)\text{ mol}}{1{,}00\text{ L}} = 1{,}45 \text{ mol L}^{-1}$$

$$[NO_2] = \frac{(1{,}00 - 2 \cdot 0{,}450)\text{ mol}}{1{,}00\text{ L}} = 0{,}100 \text{ mol L}^{-1}$$

**3.12. Dada la reacción:**

**$C(s) + CO_2(g) \rightleftharpoons 2\ CO(g)$**

**a) ¿A partir de qué temperatura es espontánea o dejará de serlo? Suponga que $\Delta H°$ y $\Delta S°$ no dependen de la temperatura.**

**b) Calcule el valor de $K_p$ y $K_c$ a 1.200 K.**

**c) En un recipiente de 1,00 L se introducen 20,83 g de C(s), 26,8 g de $CO_2(g)$ y 21,36 g de CO(g) y se calienta a 1.200 K. ¿En qué sentido se producirá la reacción?**

**Calcule el valor de la presión parcial de cada uno de los gases y la masa de C(s) presente en el recipiente cuando se alcance el equilibrio.**

**Datos.**

| Sustancia | C(s) | $CO_2(g)$ | CO(g) |
|---|---|---|---|
| $\Delta_f H°$ (kJ mol$^{-1}$) | 0,0 | −393,5 | −110,5 |
| $S°$ (J mol$^{-1}$ K$^{-1}$) | 5,70 | 213,6 | 197,9 |

***(Murcia 2023)***

a) La espontaneidad de un proceso la determina el valor de la energía de Gibbs, que se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S° \quad \rightarrow \quad \begin{cases} \Delta G° > 0 \text{ proceso no espontáneo} \\ \Delta G° < 0 \text{ proceso espontáneo} \end{cases}$$

▪ La variación de entalpía puede calcularse a partir de las entalpías de formación de productos y reactivos.

$$\Delta H° = \Sigma\, \nu_p\, \Delta_f H°(\text{productos}) - \Sigma\, \nu_r\, \Delta_f H°(\text{reactivos}) =$$

$$= 2\, \Delta_f H°(CO) - \Delta_f H°(CO_2) =$$

$$= \left(2 \text{ mol CO} \cdot \frac{-110{,}5 \text{ kJ}}{\text{mol CO}}\right) - \left(1 \text{ mol } CO_2 \cdot \frac{-393{,}5 \text{ kJ}}{\text{mol } CO_2}\right) = 172{,}5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

▪ La variación de entropía de la reacción puede calcularse a partir de las entropías molares de productos y reactivos:

$$\Delta S° = \Sigma\, \nu_p\, S°(\text{productos}) - \Sigma\, \nu_r\, S°(\text{reactivos}) =$$

$$= 2\, S°(CO) - [S°(CO_2) + S°(C)] =$$

$$= \left(2 \text{ mol CO} \cdot \frac{212{,}1 \text{ J}}{\text{K} \cdot \text{mol CO}}\right) - \left(1 \text{ mol } CO_2 \cdot \frac{213{,}6 \text{ J}}{\text{K} \cdot \text{mol } CO_2}\right) - \left(1 \text{ mol C} \cdot \frac{5{,}70 \text{ J}}{\text{K} \cdot \text{mol C}}\right) = 177 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Considerando que $\Delta H°$ y $\Delta S°$ son independientes de la temperatura, cuando se alcanza el equilibrio se cumple que $\Delta G = 0$, lo que permite calcular la temperatura a la que se alcanza este y a partir de cual la reacción se vuelve espontánea:

$$T = \frac{\Delta H°}{\Delta S°} = \frac{172{,}5 \text{ kJ mol}^{-1}}{177 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}} \cdot \frac{10^3 \text{ J}}{1 \text{ kJ}} = 975 \text{ K}$$

Se cumple que $|\Delta H| > |T\Delta S|$, entonces $\Delta G > 0$ y la reacción solo es espontánea para $T > 975$ K.

b) La variación de energía de Gibbs a 1.200 K es:

$$\Delta G = (172{,}5\ \text{kJ mol}^{-1}) - \left[1.200\ \text{K} \cdot (177\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot \frac{1\ \text{kJ}}{10^3\ \text{J}}\right] = -39{,}9\ \text{kJ mol}^{-1}$$

A esa temperatura se trata de un proceso espontáneo, ya que $\Delta G° < 0$.

La relación entre $K_p$ y la energía de Gibbs viene dada por la expresión:

$$\Delta G = -RT \ln K_p$$

El valor de la constante de equilibrio a 1.200 K es:

$$K_p = \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{-39{,}9\ \text{kJ mol}^{-1}}{(8{,}31 \cdot 10^{-3}\ \text{kJ mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot 1.200\ \text{K}}\right) = 54{,}7$$

La relación entre las constantes $K_c$ y $K_p$ viene dada por la expresión:

$$K_p = K_c\ (RT)^{\Delta\nu}$$

siendo, $\Delta\nu$ = Σ coef. esteq. productos gaseosos − Σ coef. esteq. reactivos gaseosos = 2 − 1 = 1

Se obtiene, $K_c = K_p\ (RT)^{-1}$

El valor de la constante $K_c$ es:

$$K_c = 54{,}7 \cdot (0{,}08206 \cdot 1.200)^{-1} = 0{,}555$$

c) Considerando comportamiento ideal, las presiones parciales antes del equilibrio son:

$$p_{CO} = \frac{21{,}36\ \text{g CO} \cdot (0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot 1.200\ \text{K}}{1{,}00\ \text{L}} \cdot \frac{1\ \text{mol CO}}{28{,}0\ \text{g CO}} = 75{,}1\ \text{atm}$$

$$p_{CO_2} = \frac{26{,}8\ \text{g CO}_2 \cdot (0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot 1.200\ \text{K}}{10{,}0\ \text{L}} \cdot \frac{1\ \text{mol CO}_2}{44{,}0\ \text{g CO}_2} = 60{,}0\ \text{atm}$$

Se trata de un equilibrio heterogéneo y la expresión de la constante de equilibrio es:

$$K_p = \frac{(p_{CO})^2}{(p_{CO_2})}$$

Al existir inicialmente todas las especies del equilibrio, es preciso calcular el valor del cociente de reacción, $Q_p$, para saber el sentido en el que evoluciona el sistema para alcanzar el equilibrio:

$$Q_p = \frac{(p_{CO})_0^2}{(p_{CO_2})_0} = \frac{(75{,}1)^2}{60{,}0} = 94{,}0$$

Como se observa, $Q_p \neq K_p$, por tanto, el sistema no se encuentra en equilibrio. Para que el sistema alcance el equilibrio a esta temperatura el valor de $Q_p$ debe hacerse menor hasta igualarse a $K_p$, para ello, $p_{CO}$ deben disminuir y $p_{CO_2}$ debe aumentar, por este motivo el equilibrio se desplaza hacia la formación de $CO_2$ y $O_2$.

La tabla de presiones en el equilibrio es:

| | $CO_2$ | CO |
|---|---|---|
| $p_{\text{inicial}}$ | 60,0 | 75,1 |
| $p_{\text{transformado}}$ | — | $2p$ |
| $p_{\text{formado}}$ | $p$ | — |
| $p_{\text{equilibrio}}$ | $60{,}0 + p$ | $75{,}1 - 2p$ |

Sustituyendo en la expresión de $K_p$ se obtiene que la presión de sustancia que se forma es:

$$\frac{(75{,}1 - 2p)^2}{60{,}0 + p} = 54{,}7 \qquad \rightarrow \qquad p = 7{,}23\ \text{atm}$$

Las presiones de las especies gaseosas en el equilibrio son:

$p_{CO} = 75{,}1 - (2 \cdot 7{,}23) = 60{,}6$ atm

$p_{CO_2} = 60{,}0 + 7{,}23 = 67{,}2$ atm

Considerando comportamiento ideal, el número de moles correspondiente a la presión de sustancia formada en las condiciones de equilibrio es:

$$n_{CO_2} = \frac{7{,}23 \text{ atm} \cdot 1{,}00 \text{ L}}{(0{,}08206 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \cdot 1.200 \text{ K}} = 0{,}0734 \text{ mol } CO_2$$

Relacionando $CO_2$ y C se obtiene la cantidad de este que se forma al alcanzarse el equilibrio:

$$0{,}0734 \text{ mol } CO_2 \cdot \frac{1 \text{ mol C}}{1 \text{ mol } CO_2} = 0{,}0734 \text{ mol C}$$

La masa de C que hay en el recipiente al alcanzarse el equilibrio es:

$$20{,}83 \text{ g C (inicial)} + 0{,}0734 \text{ mol C (formado)} \cdot \frac{12{,}0 \text{ g C}}{1 \text{ mol C}} = 21{,}7 \text{ g C (equilibrio)}$$

**3.13. El fosgeno, $COCl_2$ ($CCl_2O$), es un gas muy usado en la industria química para fabricar plásticos (poliuretanos y policarbonatos) y pesticidas. Lamentablemente, su fama deriva del uso que tuvo como arma en la guerra química que se llevó a cabo durante la I Guerra Mundial. El 19 de diciembre de 1915, las tropas alemanas utilizaron por primera vez este gas en Ypres (Bélgica) contra las tropas británicas, se usaron 88 t de gas que causaron 1.069 bajas y 120 muertos.**

**Pensando en su uso industrial, antes que bélico, es importante conocer su estabilidad. En las referencias bibliográficas consultadas, se indica que, en un recipiente cerrado, este gas puede descomponer a 1.000 K según dos reacciones distintas, estableciéndose los siguientes equilibrios:**

**Equilibrio 1:** $2\,COCl_2(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + CCl_4(g)$ $\quad K_{p1}\,(1.000\text{ K}) = 2{,}00$

**Equilibrio 2:** $COCl_2(g) \rightleftharpoons Cl_2(g) + CO(g)$ $\quad K_{p2}\,(1.000\text{ K}) = ¿?$

**Para el segundo equilibrio no se conoce el valor de la constante, pero se sabe que cuando la presión de equilibrio del sistema a 1.000 K es de 1,00 atm, el fosgeno está disociado en un 50,0 %.**

**a) De los dos procesos descritos, ¿en cuál es más estable el $COCl_2$? Razone la respuesta a partir de los datos citados en los párrafos anteriores.**

**Considere ahora los datos termodinámicos siguientes:**

| | $CCl_2O(g)$ | $Cl_2(g)$ | $CO(g)$ | $CCl_4(g)$ | $CO_2(g)$ |
|---|---|---|---|---|---|
| $\Delta_f H°$ / kJ mol$^{-1}$ | −219,1 | −− | −110,5 | −95,7 | −393,5 |
| $S°$ / J mol$^{-1}$ K$^{-1}$ | 283,5 | 223,1 | 197,7 | 309,7 | 213,8 |

**b) Estudie termodinámicamente los dos sistemas y, en función de este estudio, responda de nuevo sobre la estabilidad del $COCl_2$, en los dos procesos descritos.**

**Suponga que en un recipiente introducimos $COCl_2$ y ocurren los dos procesos descritos a 1.000 K.**

**c) Escriba el proceso global y calcule el valor de la constante de equilibrio a 1.000 K y presión constante.**

***(Asturias 2023)***

Será más estable el equilibrio que tenga la reacción menos desplazada hacia la derecha, es decir, el que tenga el menor valor de la constante de equilibrio o también para el que, partiendo de la misma cantidad inicial, tenga la menor extensión de la reacción.

a) La tabla de moles correspondiente al equilibrio en función del número de moles iniciales y del grado de disociación es:

| | $COCl_2$ | $CO$ | $Cl_2$ |
|---|---|---|---|
| $n_{inicial}$ | $n$ | — | — |
| $n_{transformado}$ | $n\alpha$ | — | — |
| $n_{formado}$ | — | $n\alpha$ | $n\alpha$ |
| $n_{equilibrio}$ | $n - n\alpha$ | $n\alpha$ | $n\alpha$ |
| $n_{total}$ | $(n - n\alpha) + n\alpha + n\alpha = n(1 + \alpha)$ | | |

La expresión de la constante $K_{p2}$ es:

$$K_{p2} = \frac{(p_{CO})\,(p_{Cl_2})}{p_{COCl_2}}$$

De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801) la expresión anterior queda como:

$$K_{p2} = \frac{(p\,y_{CO})\,(p\,y_{Cl_2})}{(p\,y_{COCl_2})} = p\,\frac{\frac{n\alpha}{n(1+\alpha)}\,\frac{n\alpha}{n(1+\alpha)}}{\frac{n(1-\alpha)}{n(1+\alpha)}} = p\,\frac{\alpha^2}{1-\alpha^2}$$

Sustituyendo en la expresión de $K_p$ se obtiene:

$$K_{p2} = 1{,}00 \cdot \frac{0{,}500^2}{1-0{,}500^2} = 0{,}333$$

Para poder comparar las constantes de equilibrio se debe partir de la misma cantidad de fosgeno, por tanto, es necesario determinar la constante de equilibrio de la reacción:

$$2\ COCl_2(g) \rightleftharpoons 2\ Cl_2(g) + 2\ CO(g) \qquad K_{p2}'\ (1.000\ K) = ¿?$$

La expresión de la constante $K_{p2}'$ es:

$$K_{p2}' = \frac{(p_{CO})^2\,(p_{Cl_2})^2}{(p_{COCl_2})^2}$$

La relación entre las constantes $K_{p2}'$ y $K_{p2}$ es:

$$K_{p2}' = (K_{p2})^2$$

El valor de la constante $K_{p2}'$ es:

$$K_{p2}' = 0{,}333^2 = 0{,}111$$

Como la constante de este segundo equilibrio, $K_{p2}'$, es mucho menor que la del primero, $K_{p1}$,quiere decir que el segundo ocurre en menor extensión, por tanto, el fosgeno es más estable respecto a este equilibrio que al primero.

b) La espontaneidad de un proceso la determina el valor de la energía de Gibbs, que se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \rightarrow \quad \begin{cases} \Delta G > 0 \text{ proceso no espontáneo} \\ \Delta G < 0 \text{ proceso espontáneo} \end{cases}$$

▪ <u>Equilibrio 1</u>

La entalpía de una reacción puede calcularse a partir de las entalpías de formación de productos y reactivos.

$$\Delta_1 H^\circ = \Sigma\,\nu_p\,\Delta_f H^\circ(\text{productos}) - \Sigma\,\nu_r\,\Delta_f H^\circ(\text{reactivos}) =$$

$$= [\Delta_f H^\circ(CCl_4) + \Delta_f H^\circ(CO_2)] - 2\,\Delta_f H^\circ(COCl_2) =$$

$$= \left(1\ \text{mol}\ CCl_4 \cdot \frac{-95{,}7\ \text{kJ}}{\text{mol}\ CCl_4}\right) + \left(1\ \text{mol}\ CO_2 \cdot \frac{-393{,}5\ \text{kJ}}{\text{mol}\ CO_2}\right) - \left(2\ \text{mol}\ COCl_2 \cdot \frac{-219{,}1\ \text{kJ}}{\text{mol}\ COCl_2}\right) =$$

$$= -51{,}0\ \text{kJ mol}^{-1}$$

La variación de entropía de la reacción puede calcularse a partir de las entropías molares de productos y reactivos:

$$\Delta_1 S^\circ = \Sigma\,\nu_p\,S^\circ(\text{productos}) - \Sigma\,\nu_r\,S^\circ(\text{reactivos}) =$$

$$= [S^\circ(CCl_4) + S^\circ(CO_2)\,] - [2\,S^\circ(COCl_2)] =$$

$$= \left(1\ \text{mol}\ CCl_4 \cdot \frac{309{,}7\ \text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}\ CCl_4}\right) + \left(1\ \text{mol}\ CO_2 \cdot \frac{213{,}8\ \text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}\ CO_2}\right) - \left(2\ \text{mol}\ COCl_2 \cdot \frac{283{,}5\ \text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}\ COCl_2}\right) =$$

$$= -43{,}50\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}$$

La variación de energía de Gibbs es:

$$\Delta_1 G° = (-51{,}0\ \text{kJ mol}^{-1}) - \left[1.000\ \text{K} \cdot (-43{,}5\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot \frac{1\ \text{kJ}}{10^3\ \text{J}}\right] = -7{,}50\ \text{kJ mol}^{-1}$$

▪ Equilibrio 2

La variación de entalpía de la reacción es:

$$\Delta_2 H° = \Delta_f H°(CO) - \Delta_f H°(COCl_2) =$$

$$= \left(1\ \text{mol}\ CO \cdot \frac{-110{,}5\ \text{kJ}}{\text{mol}\ CO}\right) - \left(1\ \text{mol}\ COCl_2 \cdot \frac{-219{,}1\ \text{kJ}}{\text{mol}\ COCl_2}\right) = 108{,}6\ \text{kJ mol}^{-1}$$

No se tiene en cuenta el valor de $\Delta_f H°$ del $Cl_2(g)$ ya que, por convenio, este valor es nulo.

La variación de entropía de la reacción es:

$$\Delta_2 S° = [S°(CO) + S°(Cl_2)\ ] - [S°(COCl_2)] =$$

$$= \left(1\ \text{mol}\ CO \cdot \frac{197{,}7\ \text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}\ CO}\right) + \left(1\ \text{mol}\ Cl_2 \cdot \frac{223{,}1\ \text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}\ Cl_2}\right) - \left(1\ \text{mol}\ COCl_2 \cdot \frac{283{,}5\ \text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}\ COCl_2}\right) =$$

$$= 137{,}3\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}$$

La variación de energía de Gibbs es:

$$\Delta_2 G° = (108{,}6\ \text{kJ mol}^{-1}) - \left[1.000\ \text{K} \cdot (137{,}3\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot \frac{1\ \text{kJ}}{10^3\ \text{J}}\right] = -28{,}70\ \text{kJ mol}^{-1}$$

Para poder comparar las energías de Gibbs de ambas reacciones, se debe partir de la misma cantidad de fosgeno:

$$2\ COCl_2(g) \rightleftharpoons 2\ Cl_2(g) + 2\ CO(g)$$

El valor de la energía de Gibbs es:

$$\Delta_2 G° = 2\ \text{mol}\ COCl_2 \cdot \frac{-28{,}70\ \text{kJ}}{\text{mol}\ COCl_2} = -57{,}40\ \text{kJ mol}^{-1}$$

Es más espontánea la segunda reacción, ya que su energía de Gibbs es más negativa, por tanto, termodinámicamente el $COCl_2$ es más inestable frente a la descomposición en cloro y monóxido de carbono que frente a la descomposición en dióxido de carbono y tetracloruro de carbono.

c) Sumando las dos reacciones de descomposición del fosgeno se obtiene que la reacción global es:

$$3\ COCl_2(g) \rightleftharpoons Cl_2(g) + CO(g) + CO_2(g) + CCl_4(g)$$

La expresión de la constante $K_p$ es:

$$K_p = \frac{(p_{Cl_2})\ (p_{CO})\ (p_{CO_2})\ (p_{CCl_4})}{(p_{COCl_2})^3}$$

Comparando la expresión de esta constante con las de las constante $K_{p1}$ y $K_{p2}$ es:

$$K_{p1} = \frac{(p_{CO})\ (p_{Cl_2})}{p_{COCl_2}} \qquad K_{p2} = \frac{(p_{CO_2})\ (p_{CCl_4})}{(p_{COCl_2})^2}$$

Se comprueba que:

$$K_p = K_{p1} \cdot K_{p2} \qquad \rightarrow \qquad K_p = 2{,}00 \cdot 0{,}333 = 0{,}667$$

## 4. DEPENDENCIA DE LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO CON LA TEMPERATURA. ECUACIÓN DE VAN'T HOFF

**4.1. En un recipiente de 2,5 L se introducen 12 g de flúor y 23 g de tetrafluoruro de azufre, ambos gaseosos. Al calentar hasta 150 °C se obtiene hexafluoruro de azufre gaseoso. A esta temperatura la constante $K_c = 23$. Calcule:**
**a) Los gramos de las tres especies presentes en el equilibrio.**
**b) El valor de las constantes $K_p$ y $K_y$ a la misma temperatura.**
**Si la reacción anterior es endotérmica:**
**c) ¿Cómo cambian las constantes al variar la temperatura?**
**d) Si al sistema anterior en el equilibrio se le añaden 2,0 g de hexafluoruro de azufre, ¿cuáles serán las concentraciones al alcanzarse de nuevo el equilibrio?**

*(Canarias 1992) (Granada 2017)*

a) El número de moles iniciales de cada especie es:

$$12\ \text{g}\ \text{F}_2 \cdot \frac{1\ \text{mol}\ \text{F}_2}{38{,}0\ \text{g}\ \text{F}_2} = 0{,}32\ \text{mol}\ \text{F}_2$$

$$23\ \text{g}\ \text{SF}_4 \cdot \frac{1\ \text{mol}\ \text{SF}_4}{108{,}1\ \text{g}\ \text{SF}_4} = 0{,}21\ \text{mol}\ \text{SF}_4$$

El equilibrio a estudiar es:

$$\text{F}_2(\text{g}) + \text{SF}_4(\text{g}) \rightleftharpoons \text{SF}_6(\text{g})$$

La tabla de moles correspondiente al equilibrio es:

| | $F_2$ | $SF_4$ | $SF_6$ |
|---|---|---|---|
| $n_{\text{inicial}}$ | 0,32 | 0,21 | — |
| $n_{\text{transformado}}$ | $x$ | $x$ | — |
| $n_{\text{formado}}$ | — | — | $x$ |
| $n_{\text{equilibrio}}$ | $0{,}32 - x$ | $0{,}21 - x$ | $x$ |

La expresión de la constante $K_c$ es:

$$K_c = \frac{[\text{SF}_6]}{[\text{F}_2]\,[\text{SF}_4]}$$

La cantidad de sustancia que se transforma es:

$$23 = \frac{\frac{x}{2{,}5}}{\left(\frac{0{,}32 - x}{2{,}5}\right) \cdot \left(\frac{0{,}21 - x}{2{,}5}\right)} \qquad \rightarrow \qquad x = 0{,}13\ \text{mol}$$

Las cantidades de cada gas en el equilibrio son:

$$n_{\text{SF}_6} = 0{,}13\ \text{mol}\ \text{SF}_6 \qquad \rightarrow \qquad 0{,}13\ \text{mol}\ \text{SF}_6 \cdot \frac{146{,}1\ \text{g}\ \text{SF}_6}{1\ \text{mol}\ \text{SF}_6} = 19\ \text{g}\ \text{SF}_6$$

$$n_{\text{SF}_4} = (0{,}21 - 0{,}13)\ \text{mol} = 0{,}080\ \text{mol}\ \text{SF}_4 \qquad \rightarrow \qquad 0{,}080\ \text{mol}\ \text{SF}_4 \cdot \frac{108{,}1\ \text{g}\ \text{SF}_4}{1\ \text{mol}\ \text{SF}_4} = 8{,}6\ \text{g}\ \text{SF}_4$$

$$n_{\text{F}_2} = (0{,}32 - 0{,}13)\ \text{mol} = 0{,}19\ \text{mol}\ \text{F}_2 \qquad \rightarrow \qquad 0{,}19\ \text{mol}\ \text{F}_2 \cdot \frac{38{,}0\ \text{g}\ \text{F}_2}{1\ \text{mol}\ \text{F}_2} = 7{,}2\ \text{g}\ \text{F}_2$$

b) La relación entre las constantes $K_c$ y $K_p$ viene dada por la expresión:

$$K_p = K_c\,(RT)^{\Delta\nu}$$

siendo, $\Delta\nu$ = Σ coef. esteq. productos gaseosos − Σ coef. esteq. reactivos gaseosos = 1 − 2 = −1

Se obtiene, $K_p = K_c\,(RT)^{-1}$

El valor de la constante $K_p$ es:

$$K_p = 23 \cdot [0{,}08206 \cdot (150 + 273{,}15)]^{-1} = 0{,}66$$

La expresión de la constante $K_p$ es:

$$K_p = \frac{(p_{SF_6})}{(p_{SF_4})\,(p_{F_2})}$$

De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801) la expresión anterior queda como:

$$K_p = \frac{(p\,y_{SF_6})}{(p\,y_{SF_4})\,(p\,y_{F_2})} = \frac{1}{p} \cdot \frac{(y_{SF_6})}{(y_{SF_4})\,(y_{F_2})} = \frac{1}{p} K_y$$

El número de moles de gas en el equilibrio es:

$$n_t = (0{,}13 + 0{,}080 + 0{,}19)\ \text{mol} = 0{,}40\ \text{mol}$$

Considerando comportamiento ideal, la presión que ejerce la mezcla gaseosa en el equilibrio es:

$$p = \frac{0{,}40\ \text{mol} \cdot (0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (150 + 273{,}15)\ \text{K}}{2{,}5\ \text{L}} = 5{,}6\ \text{atm}$$

El valor de la constante $K_y$ es:

$$K_y = 5{,}6 \cdot 0{,}66 = 3{,}7$$

c) La ecuación de van't Hoff (1884) permite estudiar la variación de la constante $K_p$ con la temperatura:

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

Considerando que $\Delta H > 0$ (proceso endotérmico) y si:

$$T_2 > T_1 \quad \rightarrow \quad \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) > 0$$

Entonces se cumple que:

$$\ln \frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} > 0 \quad \rightarrow \quad K_{p_2} > K_{p_1}$$ en un proceso endotérmico, si $T$ aumenta, $K_p$ aumenta.

d) Si a la mezcla en equilibrio anterior se le añaden 2,0 g de $SF_6$, de acuerdo con el principio de Le Châtelier (1884), el sistema se desplaza el sentido en el que se consuma $SF_6$ añadido, es decir, hacia la formación de $SF_4$ y $F_2$:

$$(19 + 2{,}0)\ \text{g SF}_6 \cdot \frac{1\ \text{mol SF}_6}{146{,}1\ \text{g SF}_6} = 0{,}14\ \text{mol SF}_6$$

La tabla de moles correspondiente al nuevo equilibrio es:

| | $F_2$ | $SF_4$ | $SF_6$ |
|---|---|---|---|
| $n_{inicial}$ | 0,18 | 0,080 | 0,14 |
| $n_{transformado}$ | — | — | $x$ |
| $n_{formado}$ | $x$ | $x$ | — |
| $n_{equilibrio}$ | $0{,}18 + x$ | $0{,}080 + x$ | $0{,}14 - x$ |

Sustituyendo en la expresión de la constante $K_c$:

$$23 = \frac{(0{,}14 - x)}{(0{,}18 + x) \cdot (0{,}080 + x)} \cdot 2{,}5 \qquad \rightarrow \qquad x = 2{,}2{\cdot}10^{-3}\ \text{mol}$$

Las concentraciones de todas las en el equilibrio son, respectivamente:

$$[SF_6] = \frac{(0{,}14 - 2{,}2{\cdot}10^{-3})\ \text{mol}}{2{,}5\ \text{L}} = 0{,}055\ \text{mol L}^{-1}$$

$$[SF_4] = \frac{(0{,}18 + 2{,}2\cdot10^{-3})\ \text{mol}}{2{,}5\ \text{L}} = 0{,}073\ \text{mol L}^{-1}$$

$$[F_2] = \frac{(0{,}080 + 2{,}2\cdot10^{-3})\ \text{mol}}{2{,}5\ \text{L}} = 0{,}033\ \text{mol L}^{-1}$$

(En el problema propuesto en Granada 2017 no se pregunta el apartado c).

**4.2. El bromuro de amonio es un sólido cristalino que se descompone en un proceso endotérmico dando amoniaco y bromuro de hidrógeno gaseosos. En un recipiente en el que se ha alcanzado el equilibrio anterior, explique si la presión del HBr(g) y la cantidad de $NH_4Br(s)$ aumentan, disminuyen o no se modifican si:**
**a) Se introduce $NH_3(g)$ en el recipiente.**
**b) Se duplica el volumen del recipiente.**
**Deduzca si la constante de equilibrio a 400 °C será mayor, igual o menor que a 25 °C.**

***(Canarias 1995)***

El equilibrio a estudiar es:

$$NH_4Br(g) \rightleftharpoons NH_3(g) + HBr(g) \qquad \Delta H > 0$$

El principio de Le Châtelier (1884) dice:

> "cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada".

a) Si se añade $NH_3$, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que consuma esta sustancia, reaccionando con HBr, hacia la formación de $NH_4Br$. Por lo tanto, la presión del HBr disminuye y la cantidad de $NH_4Br$ aumenta.

b) Si se duplica el volumen a temperatura constante, según la ley de Boyle-Mariotte (1662), la presión se hace la mitad. Si disminuye la presión, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que esta aumente, es decir, hacia donde se formen más moles de gas, en este caso, hacia la formación de $NH_3$ y HBr. Por tanto, la presión del HBr aumenta y la cantidad de $NH_4Br$ disminuye.

La ecuación de van't Hoff (1884) permite estudiar la variación de la constante $K_p$ con la temperatura:

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

Considerando que $\Delta H > 0$ (proceso endotérmico) y si:

$$T_2 > T_1 \quad \rightarrow \quad \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) > 0$$

Entonces se cumple que:

$$\ln\frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} > 0 \rightarrow K_{p_2} > K_{p_1}$$ en un proceso endotérmico, si $T$ aumenta, $K_p$ aumenta.

**4.3. En la disociación del pentacloruro de fósforo, $K_c$ a 250 °C es $9{,}00\cdot10^{-3}$ y $\Delta H° = 92{,}5$ kJ.**
**a) Calcule $K_p$ a esa temperatura.**
**b) Se introducen en un recipiente de 3,00 L, previamente vacío, 20,0 g de pentacloruro de fósforo y 25,0 g de cada uno de los productos y se calienta la mezcla a 250 °C, calcule las concentraciones y presiones parciales en el equilibrio.**
**c) Cuando la mezcla en equilibrio se comunica el recipiente con otro de igual volumen, ¿en qué sentido evolucionará el sistema?**
**d) Cuando de nuevo se haya alcanzado el equilibrio, se calienta el recipiente hasta 2.500 °C, ¿en qué sentido evolucionará el sistema? ¿Variará la constante de equilibrio?**

*(Asturias 1995)*

El equilibrio correspondiente a la disociación del $PCl_5$ es:

$$PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$$

a) La relación entre las constantes $K_c$ y $K_p$ viene dada por la expresión:

$$K_p = K_c\,(RT)^{\Delta\nu}$$

siendo, $\Delta\nu$ = Σ coef. esteq. productos gaseosos – Σ coef. esteq. reactivos gaseosos = 2 – 1 = 1

Se obtiene, $K_p = K_c\,(RT)$

El valor de la constante $K_p$ es:

$$K_p = 9{,}00\cdot10^{-3}\cdot[0{,}08206\cdot(250+273{,}15)] = 0{,}386$$

b) Las concentraciones iniciales de todas las especies son:

$$[PCl_5]_0 = \frac{20{,}0\text{ g }PCl_5}{3{,}00\text{ L}}\cdot\frac{1\text{ mol }PCl_5}{208{,}5\text{ g }PCl_5} = 0{,}0320\text{ mol L}^{-1}$$

$$[PCl_3]_0 = \frac{20{,}0\text{ g }PCl_3}{3{,}00\text{ L}}\cdot\frac{1\text{ mol }PCl_3}{137{,}5\text{ g }PCl_3} = 0{,}0606\text{ mol L}^{-1}$$

$$[Cl_2]_0 = \frac{20{,}0\text{ g }Cl_2}{3{,}00\text{ L}}\cdot\frac{1\text{ mol }Cl_2}{71{,}0\text{ g }Cl_2} = 0{,}117\text{ mol L}^{-1}$$

Al estar presentes inicialmente todas las especies del equilibrio, es preciso calcular el valor del cociente de reacción $Q_c$ para saber el sentido en el que evoluciona el sistema para alcanzar el equilibrio:

$$Q_c = \frac{[PCl_3]_0\,[Cl_2]_0}{[PCl_5]_0} = \frac{0{,}0606\cdot0{,}1174}{0{,}0320} = 0{,}222$$

Como $Q_c > K_c$ el sistema evoluciona en el sentido en el $Q_c = K_c$. Para que esto ocurra debe disminuir el numerador de $Q_c$ y aumentar su denominador, por tanto, el sistema se desplaza hacia la formación de $PCl_5$.

La tabla de concentraciones del equilibrio es:

| | $PCl_5$ | $PCl_3$ | $Cl_2$ |
|---|---|---|---|
| $c_{inicial}$ | 0,0320 | 0,0606 | 0,117 |
| $c_{transformado}$ | — | $x$ | $x$ |
| $c_{formado}$ | $x$ | — | — |
| $c_{equilibrio}$ | $0{,}0320 + x$ | $0{,}0606 - x$ | $0{,}117 - x$ |

La expresión de la constante $K_c$ es:

$$K_c = \frac{[PCl_3]\,[Cl_2]}{[PCl_5]}$$

Sustituyendo se obtiene el valor de $x$:

$$9{,}00{\cdot}10^{-3} = \frac{(0{,}0606 - x)\cdot(0{,}117 - x)}{(0{,}0320 + x)} \quad \rightarrow \quad x = 0{,}0497 \text{ mol L}^{-1}$$

Las concentraciones en el equilibrio son, respectivamente:

$$[PCl_5] = (0{,}0320 + 0{,}0497) = 0{,}0817 \text{ mol L}^{-1}$$

$$[PCl_3] = (0{,}0606 - 0{,}0497) = 0{,}0109 \text{ mol L}^{-1}$$

$$[Cl_2] = (0{,}117 - 0{,}0497) = 0{,}0673 \text{ mol L}^{-1}$$

Considerando comportamiento ideal, las presiones parciales en el equilibrio son, respectivamente:

$$p_{PCl_5} = (0{,}0817 \text{ mol L}^{-1})\cdot(0{,}08206 \text{ atm L mol}^{-1}\text{ K}^{-1})\cdot(250 + 273{,}15)\text{ K} = 3{,}50 \text{ atm}$$

$$p_{PCl_3} = (0{,}0109 \text{ mol L}^{-1})\cdot(0{,}08206 \text{ atm L mol}^{-1}\text{ K}^{-1})\cdot(250 + 273{,}15)\text{ K} = 0{,}467 \text{ atm}$$

$$p_{Cl_2} = (0{,}0673 \text{ mol L}^{-1})\cdot(0{,}08206 \text{ atm L mol}^{-1}\text{ K}^{-1})\cdot(250 + 273{,}15)\text{ K} = 2{,}90 \text{ atm}$$

c) El principio de Le Châtelier (1884) dice:

> "cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada".

Si se duplica el volumen a temperatura constante, según la ley de Boyle-Mariotte (1662) la presión se hace la mitad. Si disminuye la presión, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que esta aumente, es decir, hacia donde se formen más moles de gas, en este caso, hacia la formación de $PCl_3$ y $Cl_2$.

d) Si se aumenta la temperatura, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se consuma calor y disminuya esta. Como se trata de un proceso endotérmico, se desplaza hacia la formación de $PCl_3$ y $Cl_2$.

La ecuación de van't Hoff (1884) permite estudiar la variación de la constante $K_p$ con la temperatura:

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

Considerando que $\Delta H > 0$ (proceso endotérmico) y si:

$$T_2 > T_1 \quad \rightarrow \quad \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) > 0$$

Entonces se cumple que:

$$\ln\frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} > 0 \quad \rightarrow \quad K_{p_2} > K_{p_1}$$ en un proceso endotérmico, si $T$ aumenta, $K_p$ aumenta.

**4.4. En un recipiente de 1,00 L de capacidad se introducen 6,00 g de $PCl_5$ sólido. Se hace el vacío, se cierra el recipiente y se calienta a 250 °C. A esta temperatura, el $PCl_5$ sólido pasa al estado de vapor y se disocia parcialmente dando $Cl_2$ y $PCl_3$, ambos en estado gaseoso.**
**Si la presión equilibrio es de 2,078 atm, calcule el grado de disociación del pentacloruro de fósforo y el valor de las constantes $K_p$ y $K_c$ a esa temperatura.**
**Para dicha descomposición $\Delta H = 87{,}9$ kJ. ¿Cómo se espera que sea la disociación a 480 K, mayor o menor?**
**Explique el efecto sobre la distribución de especies en el equilibrio si:**
**a) Se aumenta la presión.**
**b) Se aumenta la concentración de cloro.**
**c) Existe una mayor concentración de pentacloruro de fósforo.**
**d) Existe la presencia de un catalizador.**
**e) Si se quisiera disminuir el grado de disociación del pentacloruro de fósforo, manteniendo la temperatura constante, ¿cómo lo haría? ¿Variaría la constante de equilibrio?**

*(Canarias 1997) (País Vasco 2009) (Granada 2012)*

El equilibrio a estudiar es:

$$PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$$

El número de moles iniciales de $PCl_5$ es:

$$n = 6{,}00\ \text{g}\ PCl_5 \cdot \frac{1\ \text{mol}\ PCl_5}{208{,}5\ \text{g}\ PCl_5} = 0{,}0288\ \text{mol}\ PCl_5$$

La tabla de moles correspondiente al equilibrio en función del número de moles iniciales y del grado de disociación es:

| | $PCl_5$ | $PCl_3$ | $Cl_2$ |
|---|---|---|---|
| $n_{\text{inicial}}$ | $n$ | — | — |
| $n_{\text{transformado}}$ | $n\alpha$ | — | — |
| $n_{\text{formado}}$ | — | $n\alpha$ | $n\alpha$ |
| $n_{\text{equilibrio}}$ | $n - n\alpha$ | $n\alpha$ | $n\alpha$ |
| $n_{\text{total}}$ | $(n - n\alpha) + n\alpha + n\alpha = n(1 + \alpha)$ | | |

La presión de la mezcla en equilibrio permite calcular el valor del grado de disociación. Considerando comportamiento ideal:

$$0{,}0288 \cdot (1 + \alpha)\ \text{mol} = \frac{2{,}078\ \text{atm} \cdot 1{,}00\ \text{L}}{(0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (250 + 273{,}15)\ \text{K}} \rightarrow \alpha = 0{,}682 \rightarrow 68{,}2\ \%$$

La expresión de la constante $K_p$ es:

$$K_p = \frac{(p_{PCl_3})\,(p_{Cl_2})}{(p_{PCl_5})}$$

De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801) la expresión anterior queda como:

$$K_p = \frac{(p\,y_{PCl_3})\,(p\,y_{Cl_2})}{(p\,y_{PCl_5})} = p\,\frac{\dfrac{n\alpha}{n(1+\alpha)} \cdot \dfrac{n\alpha}{n(1+\alpha)}}{\dfrac{n(1-\alpha)}{n(1\ +\ \alpha)}} = p\,\frac{\alpha^2}{1-\alpha^2}$$

El valor de la constante $K_p$ a 250 °C es:

$$K_p = 2{,}078 \cdot \frac{(0{,}682)^2}{1 - (0{,}682)^2} = 1{,}81$$

La relación entre las constantes $K_c$ y $K_p$ viene dada por la expresión:

$$K_p = K_c\,(RT)^{\Delta\nu}$$

siendo, $\Delta\nu$ = Σ coef. esteq. productos gaseosos – Σ coef. esteq. reactivos gaseosos = 2 – 1 = 1

Se obtiene, $K_c = K_p\,(RT)^{-1}$

El valor de la constante $K_c$ a 250 °C es:

$$K_c = (1{,}81) \cdot [0{,}08206 \cdot (250 + 273{,}15)]^{-1} = 4{,}22 \cdot 10^{-2}$$

La ecuación de van't Hoff (1884) permite estudiar la variación de la constante $K_p$ con la temperatura:

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

Considerando que $\Delta H > 0$ (proceso endotérmico) y si:

$$T_2 > T_1 \quad \rightarrow \quad \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) > 0$$

Entonces se cumple que:

$$ln \frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} > 0 \rightarrow K_{p_2} > K_{p_1}$$ en un proceso endotérmico, si $T$ disminuye, $K_p$ disminuye.

El principio de Le Châtelier (1884) dice:

> "cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada".

a) Si se aumenta la presión, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que esta disminuya, es decir, hacia donde se formen menos moles de gas, en este caso, hacia la formación de $PCl_5$. Por tanto, las cantidades de $PCl_3$ y $Cl_2$ disminuyen y la de $PCl_5$ aumenta.

b) Si se aumenta la concentración de $Cl_2$, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que consuma esta sustancia, reaccionando con $PCl_3$, hacia la formación de $PCl_5$. Por tanto, las cantidades de $PCl_3$ y $Cl_2$ disminuyen y la de $PCl_5$ aumenta.

c) Si existe mayor concentración de $PCl_5$, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que consuma esta sustancia, hacia la formación de $PCl_3$ y $Cl_2$. Por tanto, las cantidades de $PCl_3$ y $Cl_2$ aumentan y la de $PCl_5$ disminuye.

d) Si se añade un catalizador, el equilibrio permanece inalterado ya que el catalizador disminuye la energía de activación de las reacciones directa e inversa modificando únicamente el tiempo que tarda en alcanzarse el equilibrio. Por tanto, las cantidades de $PCl_3$, $Cl_2$ y $PCl_5$ permanecen constantes.

e) Si se quiere disminuir el grado de disociación manteniendo constante la temperatura, es preciso aumentar la presión en el interior del recipiente, ya que, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que esta disminuya, es decir, hacia donde se formen menos moles de gas, en este caso, hacia la formación de $PCl_5$, disminuyendo así el valor de α. En estas circunstancias, el valor de la constante de equilibrio no cambia, ya que la temperatura se mantiene constante.

(En el problema propuesto en País Vasco 2009 se cambia la temperatura, se pide calcular $K_c$ y se añade el apartado e).

**4.5. En una cámara de reacción de 80 L de capacidad se introducen 2,5 mol de $SbCl_5(g)$ y se calienta a 450 K. A esta temperatura y a la presión de 1,5 atm, el $SbCl_5$ se disocia un 30 % según la reacción:**

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

**Calcule:**

**a) Las constantes $K_p$ y $K_c$ a 450 K.**

**b) Las presiones parciales de cada especie en el equilibrio.**

**c) Si manteniendo la temperatura constante, el volumen se reduce a la mitad, ¿cuál será el valor del grado de disociación? ¿cuáles son los moles de cada sustancia en el equilibrio? Compare los resultados obtenidos y justifíquelos.**

**d) Suponiendo que para la reacción anterior fuese $\Delta H < 0$, ¿cómo esperaría que fuese el valor de la constante si disminuyera la temperatura?**

***(Canarias 2001) (Canarias 2023)***

a) La tabla de moles correspondiente al equilibrio en función del número de moles iniciales y del grado de disociación es:

| | $SbCl_5$ | $SbCl_3$ | $Cl_2$ |
|---|---|---|---|
| $n_{inicial}$ | $n$ | — | — |
| $n_{transformado}$ | $n\alpha$ | — | — |
| $n_{formado}$ | — | $n\alpha$ | $n\alpha$ |
| $n_{equilibrio}$ | $n - n\alpha$ | $n\alpha$ | $n\alpha$ |
| $n_{total}$ | $(n - n\alpha) + n\alpha + n\alpha = n(1 + \alpha)$ | | |

La expresión de la constante $K_p$ es:

$$K_p = \frac{(p_{SbCl_3})\,(p_{Cl_2})}{(p_{SbCl_5})}$$

De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801) la expresión anterior queda como:

$$K_p = \frac{(p\,y_{SbCl_3})\,(p\,y_{Cl_2})}{(p\,y_{SbCl_5})} = p\,\frac{\frac{n\alpha}{n(1+\alpha)} \cdot \frac{n\alpha}{n(1+\alpha)}}{\frac{n(1-\alpha)}{n(1+\alpha)}} = p\,\frac{\alpha^2}{1-\alpha^2}$$

El valor de la constante $K_p$ es:

$$K_p = 1{,}5 \cdot \frac{(0{,}30)^2}{1-(0{,}30)^2} = 0{,}15$$

La relación entre las constantes $K_c$ y $K_p$ viene dada por la expresión:

$$K_p = K_c\,(RT)^{\Delta\nu}$$

siendo, $\Delta\nu$ = Σ coef. esteq. productos gaseosos – Σ coef. esteq. reactivos gaseosos = 2 – 1 = 1

Se obtiene, $K_c = K_p\,(RT)^{-1}$

El valor de la constante $K_c$ es:

$$K_c = 0{,}15 \cdot (0{,}08206 \cdot 450)^{-1} = 4{,}1 \cdot 10^{-3}$$

b) Las presiones parciales de las especies en equilibrio son:

$$p_{SbCl_3} = p_{Cl_2} = 1{,}5\ \text{atm} \cdot \frac{0{,}30\ \text{mol}}{(1 + 0{,}30)\ \text{mol}} = 0{,}35\ \text{atm}$$

$$p_{SbCl_3} = p_{Cl_2} = 1{,}5\ \text{atm} \cdot \frac{0{,}30\ \text{mol}}{(1 + 0{,}30)\ \text{mol}} = 0{,}81\ \text{atm}$$

c) El principio de Le Châtelier (1884) dice:

> "cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada".

Si se reduce el volumen a la mitad a temperatura constante, de acuerdo con la ley de Boyle-Mariotte (1662) la presión se duplica. Si aumenta la presión, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que esta disminuya, es decir, hacia donde se formen menos moles de gas, en este caso, hacia la formación de $SbCl_5$.

Si a la misma temperatura, la presión es el doble de la anterior (3,0 atm), el grado de disociación, según lo que predice el principio de Le Châtelier, será menor, tal como se demuestra a continuación con este cálculo:

$$0{,}15 = 3{,}0 \cdot \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2} \qquad \rightarrow \qquad \alpha = 0{,}22 \rightarrow 22\ \%$$

En la siguiente tabla se muestran las cantidades de cada una de las especies implicadas en el equilibrio para las dos presiones propuestas:

| | $n$ | $p = 1{,}5$ atm | $p = 3{,}0$ atm |
|---|---|---|---|
| $n_{SbCl_5}$ | $n\,(1-\alpha)$ | $2{,}5 \cdot (1-0{,}30) = 1{,}75$ mol | $2{,}5 \cdot (1-0{,}22) = 1{,}95$ mol |
| $n_{SbCl_3} = n_{Cl_2}$ | $n\alpha$ | $2{,}5 \cdot 0{,}30 = 0{,}75$ mol | $2{,}5 \cdot 0{,}22 = 0{,}55$ mol |

Como se observa, al disminuir el volumen (aumentar la presión), el número de moles de $SbCl_5$ aumenta, mientras que disminuyen los de $SbCl_3$ y $Cl_2$.

d) La ecuación de van't Hoff (1884) permite estudiar la variación de la constante $K_p$ con la temperatura:

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

Sabiendo que $\Delta H < 0$ (proceso exotérmico) y si:

$$T_2 < T_1 \quad \rightarrow \quad \left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right) < 0$$

Entonces se cumple que:

$$\ln\frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} > 0 \rightarrow K_{p_2} > K_{p_1}$$ en un proceso exotérmico, si $T$ disminuye, $K_p$ aumenta.

**4.6. La constante de equilibrio de la reacción que se indica es 0,022 a 200 °C y 34,2 a 500 °C:**

$$PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$$

**a) Indique si el $PCl_5$ es más estable, es decir, se descompone más o menos a temperatura alta o baja.**
**b) La reacción de descomposición del $PCl_5$, ¿es endotérmica o exotérmica?**
**c) ¿A quién corresponderá mayor energía de activación, a la descomposición o a la formación del $PCl_5$?**

***(Canarias 2002)***

a) El hecho de que a temperaturas altas aumente el valor de la constante de equilibrio indica que este se encuentra desplazado hacia la formación de $Cl_2$ y $PCl_3$, es decir, el $PCl_5$ se descompone más, por tanto, es más estable a temperaturas bajas.

b) La ecuación de van't Hoff (1884) relaciona la dependencia de la constante $K_p$ con la temperatura:

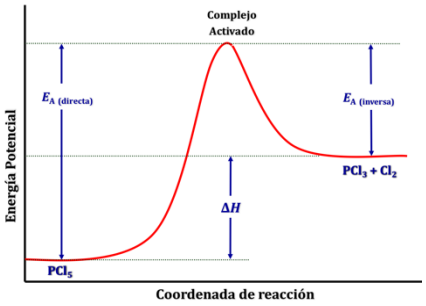
$$\ln\frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} = \frac{\Delta H°}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

El valor de $\Delta H°$ es:

$$\ln\left(\frac{34{,}2}{0{,}022}\right) = \frac{\Delta H°}{8{,}31\cdot10^{-3}\ \text{kJ mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}}\cdot\left(\frac{1}{(200+273{,}15)\ \text{K}} - \frac{1}{(500+273{,}15)\ \text{K}}\right)$$

Se obtiene, $\Delta H° = 74\ \text{kJ mol}^{-1}$, por lo que se trata de un proceso endotérmico.

c) La imagen muestra el diagrama de energía correspondiente a una reacción endotérmica. Como se observa, para toda reacción endotérmica se cumple que valor de $E_{A\ (directa)} > E_{A\ (inversa)}$.




**4.7. Dado el siguiente equilibrio:**

$$H_2O(g) + C(s) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2(g)$$

**Se sabe que $K_c$ a 900 °C es 0,0030; mientras que $K_c$ a 1.200 °C es 0,20. Responda de forma razonada a las siguientes cuestiones:**
**a) ¿Cuál es la temperatura más adecuada para favorecer la producción de $CO_2$?**
**b) ¿Cómo afectaría a la reacción un aumento de presión?**
**c) Si se elimina $H_2$ a medida que se va formando, ¿hacia dónde se desplaza el equilibrio?**
**d) Dado que al aumentar la temperatura la reacción se desplaza hacia la formación de $CO_2$, ¿la reacción es exotérmica o endotérmica?**

***(Canarias 2003)***

El principio de Le Châtelier (1884) dice:

> "cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada".

a) Si un aumento de la temperatura provoca que el valor de la constante de equilibrio se haga mayor, quiere decir que el equilibrio se desplaza hacia la derecha, en este caso, hacia la formación de $CO_2$, por lo tanto, se favorece la producción de esta sustancia.

b) Si aumenta la presión, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que esta descienda, es decir, hacia donde disminuya el número de moles de gas presentes en el equilibrio, en este caso, hacia la formación de $H_2O$.

c) Si se elimina $H_2$, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se reponga esta sustancia, es decir, hacia la formación de $H_2$.

d) La ecuación de van't Hoff (1884) relaciona la dependencia de la constante $K_p$ con la temperatura:

$$\ln\frac{K_{c_2}}{K_{c_1}} = \frac{\Delta H°}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

El valor de $\Delta H°$ es:

$$\ln\left(\frac{0{,}20}{0{,}0030}\right) = \frac{\Delta H°}{8{,}31\cdot10^{-3}\ \text{kJ mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}}\cdot\left(\frac{1}{(900+273{,}15)\ \text{K}} - \frac{1}{(1.200+273{,}15)\ \text{K}}\right)$$

Se obtiene, $\Delta H° = 2{,}0\cdot10^{2}\ \text{kJ mol}^{-1}$, por lo que se trata de un proceso endotérmico.

**4.8. El fosgeno, $COCl_2$, es un importante producto intermedio en la fabricación de algunos plásticos. A 500 °C se descompone en CO(g) y $Cl_2$(g) estableciéndose el siguiente equilibrio:**

$$COCl_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + Cl_2(g) \qquad \Delta H < 0$$

**a) A 500 °C, y una vez alcanzado el equilibrio, las presiones parciales de CO, $Cl_2$ y $COCl_2$ son 0,413 atm, 0,237 atm y 0,217 atm, respectivamente. Calcule el valor de las constantes $K_p$ y $K_c$ a 500 °C.**

**b) Inicialmente, un matraz de 5,00 L contiene $COCl_2$, $Cl_2$ y CO a las presiones parciales de 0,689 atm, 0,250 atm y 0,333 atm, respectivamente:**

**b1) Justifique que en esas condiciones el sistema no está en equilibrio.**

**b2) Después de establecerse el equilibrio a 500 °C, la presión parcial de $COCl_2$ es 0,501 atm. Calcule las presiones parciales de CO y $Cl_2$ en el equilibrio.**

**b3) Calcule las concentraciones molares de cada una de las especies en el equilibrio.**

**b4) Calcule el grado de disociación del $COCl_2$.**

**c) ¿En qué sentido se desplazará el sistema en equilibrio si?**

**c1) El sistema se expande.**

**c2) Se añade He.**

**c3) Se elimina $Cl_2$.**

**c4) Se aumenta la temperatura.**

***(Sevilla 2004)***

a) La expresión de la constante $K_p$ es:

$$K_p = \frac{(p_{CO})\,(p_{Cl_2})}{(p_{COCl_2})}$$

El valor de la constante $K_p$ es:

$$K_p = \frac{0{,}413\cdot0{,}237}{0{,}217} = 0{,}451$$

La relación entre las constantes $K_c$ y $K_p$ viene dada por la expresión:

$$K_p = K_c\,(RT)^{\Delta\nu}$$

siendo, $\Delta\nu$ = Σ coef. esteq. productos gaseosos − Σ coef. esteq. reactivos gaseosos = 2 − 1 = 1

Se obtiene, $K_c = K_p\,(RT)^{-1}$

El valor de la constante $K_c$ es:

$$K_c = 0{,}451\cdot[0{,}08206\cdot(500+273{,}15)]^{-1} = 7{,}11\cdot10^{-3}$$

b1) Para saber si el sistema se encuentra en equilibrio en las condiciones propuestas, se calcula el valor del cociente de reacción, $Q_p$, y se compara con el valor de $K_p$:

$$Q_p = \frac{(p_{CO})_0\,(p_{Cl_2})_0}{(p_{COCl_2})_0} = \frac{0{,}333 \cdot 0{,}250}{0{,}689} = 0{,}121$$

Como se observa, $Q_p \neq K_p$, por lo que el sistema no se encuentra en equilibrio.

Para que se alcance el equilibrio a la misma temperatura, el valor de $Q_p$ debe aumentar hasta igualarse al valor de $K_p$. Para ello $p_{CO}$ y $p_{Cl_2}$ deben aumentar y $p_{COCl_2}$ debe disminuir, por tanto, el sistema debe desplazarse hacia la formación de CO y $Cl_2$.

b2) La tabla de presiones correspondiente al equilibrio es:

| | $COCl_2$ | CO | $Cl_2$ |
|---|---|---|---|
| $p_{inicial}$ | 0,689 | 0,333 | 0,250 |
| $p_{transformado}$ | $p$ | — | — |
| $p_{formado}$ | — | $p$ | $p$ |
| $p_{equilibrio}$ | $0{,}689 - p$ | $0{,}333 + p$ | $0{,}250 + p$ |

La presión parcial del fosgeno en el equilibrio permite calcular la cantidad de sustancia transformada:

$$p_{COCl_2} = (0{,}689 - p) = 0{,}501 \text{ atm} \quad \rightarrow \quad p = 0{,}188 \text{ atm}$$

Las presiones parciales de las otras especies son:

$$p_{CO} = (0{,}333 + 0{,}188) \text{ atm} = 0{,}521 \text{ atm}$$

$$p_{Cl_2} = (0{,}250 + 0{,}188) \text{ atm} = 0{,}438 \text{ atm}$$

b3) Considerando comportamiento ideal, las concentraciones de las especies en equilibrio son:

$$[COCl_2] = \frac{p_{COCl_2}}{RT} = \frac{0{,}501 \text{ atm}}{(0{,}08206 \text{ atm L mol}^{-1}\text{ K}^{-1}) \cdot (500 + 273{,}15) \text{ K}} = 7{,}90{\cdot}10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[CO] = \frac{p_{CO}}{RT} = \frac{0{,}521 \text{ atm}}{(0{,}08206 \text{ atm L mol}^{-1}\text{ K}^{-1}) \cdot (500 + 273{,}15) \text{ K}} = 8{,}22{\cdot}10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[Cl_2] = \frac{p_{Cl_2}}{RT} = \frac{0{,}438 \text{ atm}}{(0{,}08206 \text{ atm L mol}^{-1}\text{ K}^{-1}) \cdot (500 + 273{,}15) \text{ K}} = 6{,}91{\cdot}10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

b4) El grado de disociación, α, se obtiene relacionando la presión (moles) de fosgeno disociado con la presión (moles) de fosgeno inicial:

$$\alpha = \frac{n_{COCl_2\ (disociado)}}{n_{COCl_2\ (inicial)}} = \frac{p}{(p_{COCl_2})_0}$$

El grado de disociación es:

$$\alpha = \frac{0{,}188 \text{ atm}}{0{,}689 \text{ atm}} = 0{,}273 \rightarrow 27{,}3\ \%$$

c) El principio de Le Châtelier (1884) dice:

> "cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada".

c1) Si el sistema se expande, baja la presión, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que esta suba, es decir, hacia donde aumente el número de moles de gas en el equilibrio, en este caso, hacia la formación de CO y $Cl_2$.

c2) Si se añade He (gas inerte) al sistema puede hacerse de dos formas:

- a $V$ cte: solo aumenta la presión total del sistema por adición de un nuevo componente gaseoso sin que se produzca modificación del equilibrio.
- a $p$ cte: se produce un aumento del volumen a $T$ cte. Esta situación es la misma que la del apartado c1).

c3) Si se elimina cloro, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se reponga el cloro extraído, en este caso, hacia la formación de CO y $Cl_2$.

c4) Si se aumenta la temperatura, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplazará en el sentido en el que se consuma calor y esta descienda. Como se trata de un proceso exotérmico se desplaza hacia la formación de $COCl_2$.

También se puede explicar por medio de la ecuación de van't Hoff (1884) permite estudiar la variación de la constante $K_p$ con la temperatura:

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

Sabiendo que $\Delta H < 0$ (proceso exotérmico) y si:

$$T_2 < T_1 \quad \rightarrow \quad \left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right) < 0$$

Entonces se cumple que:

$$\ln\frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} > 0 \;\rightarrow\; K_{p_2} > K_{p_1}$$ si $K_p$ disminuye, el sistema se desplaza hacia los reactivos.

**4.9. Con los datos de la tabla, referidos a 25,0 °C, calcule $K_p$ a 25,0 °C y 160 °C para el equilibrio:**

**$2\,NaHCO_3(s) \rightleftharpoons Na_2CO_3(s) + CO_2(g) + H_2O(g)$**

| | $NaHCO_3(s)$ | $Na_2CO_3(s)$ | $CO_2(g)$ | $H_2O(g)$ |
|---|---|---|---|---|
| $\Delta_f H^\circ$ (kJ mol$^{-1}$) | –949 | –1.131 | –394 | –242 |
| $S^\circ$ (J mol$^{-1}$ K$^{-1}$) | 102 | 136 | 214 | 189 |

**(Datos. Para resolver este problema hay que suponer que $\Delta_r H^\circ$ es constante en el intervalo de temperatura considerado, que la fase gaseosa puede considerarse ideal y que la variación de $K_p$ con la presión total es despreciable).**

*(Valencia 2007)*

La constante $K_p$ puede calcularse por medio de la ecuación:

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

El valor de $\Delta G^\circ$ se calcula a partir de la expresión:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

- La variación de entalpía de la reacción puede calcularse a partir de las entalpías de formación de productos y reactivos.

$$\Delta H^\circ = \Sigma\,\nu_p\,\Delta_f H^\circ(\text{productos}) - \Sigma\,\nu_r\,\Delta_f H^\circ(\text{reactivos}) =$$

$$= [\Delta_f H^\circ(H_2O) + \Delta_f H^\circ(CO_2) + \Delta_f H^\circ(Na_2CO_3)] - 2\,\Delta_f H^\circ(NaHCO_3) =$$

$$= \left(1\text{ mol }H_2O\cdot\frac{-242\text{ kJ}}{\text{mol }H_2O} + 1\text{ mol }CO_2\cdot\frac{-394\text{ kJ}}{\text{mol }CO_2}\right) + \left(1\text{ mol }Na_2CO_3\cdot\frac{-1.131\text{ kJ}}{\text{mol }Na_2CO_3}\right) -$$

$$-\left(2\text{ mol }NaHCO_3\cdot\frac{-949\text{ kJ}}{\text{mol }NaHCO_3}\right) = 131\text{ kJ mol}^{-1}$$

▪ La variación de entropía de la reacción puede calcularse a partir de las entropías de formación de productos y reactivos.

$$\Delta S° = \Sigma\, \nu_p\, S°(\text{productos}) - \Sigma\, \nu_r\, S°(\text{reactivos}) =$$

$$= [S°(H_2O) + S°(CO_2) + S°(Na_2CO_3)] - 2\, S°(NaHCO_3) =$$

$$= \left(1\ \text{mol}\ H_2O \cdot \frac{189\ \text{kJ}}{\text{K mol}\ H_2O}\right) + \left(1\ \text{mol}\ CO_2 \cdot \frac{214\ \text{J}}{\text{K mol}\ CO_2}\right) + \left(1\ \text{mol}\ Na_2CO_3 \cdot \frac{136\ \text{J}}{\text{K mol}\ Na_2CO_3}\right) -$$

$$- \left(2\ \text{mol}\ NaHCO_3 \cdot \frac{102\ \text{J}}{\text{K mol}\ NaHCO_3}\right) = 335\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}$$

El valor de la energía de Gibbs a 25,0 °C es:

$$\Delta G° = (131\ \text{kJ mol}^{-1}) - [(335\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (25 + 273{,}15)\ \text{K}] \cdot \frac{1\ \text{kJ}}{10^3\ \text{J}} = 31{,}1\ \text{kJ mol}^{-1}$$

El valor de $K_p$ a 25,0 °C es:

$$K_{p(25\,°C)} = \exp\left(\frac{-\Delta G°}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{31{,}1\ \text{kJ mol}^{-1}}{(8{,}314{\cdot}10^{-3}\ \text{kJ mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (25{,}0 + 273{,}15)\ \text{K}}\right) = 3{,}56{\cdot}10^{-6}$$

La ecuación de van't Hoff (1884) permite calcular la dependencia de $K_p$ con la temperatura:

$$\ln \frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} = \frac{\Delta H°}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

El valor de la constante $K_p$ a 160 °C es:

$$\ln \frac{K_{p\,(160\,°C)}}{3{,}56{\cdot}10^{-6}} = \frac{131\ \text{kJ mol}^{-1}}{8{,}314{\cdot}10^{-3}\ \text{kJ mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}} \cdot \left(\frac{1}{(25{,}0 + 273{,}15)\ \text{K}} - \frac{1}{(160 + 273{,}15)\ \text{K}}\right)$$

Se obtiene, $K_{p\,(160\,°C)} = 50{,}6$.

**4.10. Una cierta cantidad de NOCl se introduce en un matraz a 200 °C. En el equilibrio:**

**$2\ NOCl(g) \rightleftharpoons 2\ NO(g) + Cl_2(g)$**

**la presión total es de 1,00 atm y la presión parcial del NOCl es 0,640 atm.**

**a) Calcule la constante de equilibrio $K_p$.**

**b) La constante de equilibrio aumenta en un 2,00 % por grado de temperatura alrededor de los 200 °C, calcule $\Delta H°$ para la reacción en equilibrio.**

**c) Suponiendo que $K_p$ a 200 °C es 0,100; calcule la presión a la que el grado de disociación será 0,200.**

***(Extremadura 2016)***

a) Según la estequiometría de la reacción, la cantidad de NO en el equilibrio es el doble que la de $Cl_2$ por lo que su presión parcial también lo será; y de acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801):

$$\left.\begin{array}{l} p_{total} = p_{NO} + p_{CO_2} + p_{NOCl} \\ p_{NO} = 2\, p_{Cl_2} \end{array}\right\} \quad \rightarrow \quad p_{total} = p_{NOCl} - 3\, p_{Cl_2}$$

Las presiones parciales en el equilibrio son:

$$p_{Cl_2} = \frac{p_{total} - p_{NOCl}}{3} = \frac{(1{,}00 - 0{,}640)\ \text{atm}}{3} = 0{,}120\ \text{atm}$$

$$p_{NO} = 2 \cdot (0{,}120\ \text{atm}) = 0{,}240\ \text{atm}$$

La expresión de la la constante $K_p$ es:

$$K_p = \frac{(p_{NO})^2\,(p_{Cl_2})}{(p_{NOCl})^2}$$

El valor de la constante $K_p$ es:

$$K_p = \frac{(0{,}240)^2 \cdot (0{,}120)}{(0{,}640)^2} = 1{,}69{\cdot}10^{-2}$$

b) La ecuación de van't Hoff (1884) relaciona la dependencia de la constante $K_p$ con la temperatura:

$$\ln \frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} = \frac{\Delta H°}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

Si la constante $K_p$ aumenta un 2,00 % por grado, el valor de $\Delta H°$ es:

$$\ln\left(\frac{1{,}02 \cdot 1{,}69{\cdot}10^{-2}}{1{,}69{\cdot}10^{-2}}\right) = \frac{\Delta H°}{8{,}31{\cdot}10^{-3}\ \text{kJ mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}} \cdot \left(\frac{1}{(200 + 273{,}15)\ \text{K}} - \frac{1}{(201 + 273{,}15)\ \text{K}}\right)$$

Se obtiene, $\Delta H° = 54{,}1\ \text{kJ mol}^{-1}$, por lo que se trata de un proceso endotérmico.

c) La tabla de moles correspondiente al equilibrio en función del número de moles iniciales y del grado de disociación es:

| | NOCl | NO | $Cl_2$ |
|---|---|---|---|
| $n_{\text{inicial}}$ | $n$ | — | — |
| $n_{\text{transformado}}$ | $n\alpha$ | — | — |
| $n_{\text{formado}}$ | — | $n\alpha$ | $½\ n\alpha$ |
| $n_{\text{equilibrio}}$ | $n - n\alpha$ | $n\alpha$ | $½\ n\alpha$ |
| $n_{\text{total}}$ | $(n - n\alpha) + n\alpha + ½\ n\alpha = n(1 + ½\alpha)$ | | |

Sustituyendo en la expresión de $K_p$:

$$K_p = \frac{(p\ y_{NO})^2\ (p\ y_{Cl_2})}{(p\ y_{NO})^2} = \frac{\left(p\dfrac{n\alpha}{n(1 + ½\alpha)}\right)^2 \left(p\dfrac{½n\alpha}{n(1 + ½\alpha)}\right)}{\left(p\dfrac{n(1-\alpha)}{n(1 + ½\alpha)}\right)^2} = p\frac{0{,}5\ \alpha^3}{(1-\alpha)^2\ (1 + ½\alpha)}$$

Suponiendo que $K_p = 0{,}100$; el valor de la presión en el equilibrio cuando $\alpha = 0{,}200$ es:

$$p = 0{,}100 \cdot \frac{(1 - 0{,}200)^2 \cdot [(1 + (0{,}5 \cdot 0{,}200)]}{0{,}5 \cdot 0{,}200^3} = 17{,}6\ \text{atm}$$

**4.11. Sabiendo que en la reacción:**

$$N_2(g) + 3\ H_2(g) \rightleftharpoons 2\ NH_3(g) \qquad K_c\ (25\ °C) = 3{,}6{\cdot}10^8$$

**se liberan 93,82 kJ, indique el efecto que producirán sobre el sistema los siguientes cambios:**
**a) Aumento de temperatura.**
**b) Aumento de presión.**
**c) Adición de $N_2$.**
**d) Adición de agua gaseosa.**
**e) Adición de agua líquida.**
**f) Adición de un catalizador.**
**Considerando la misma reacción, si $K_p = 4{,}3{\cdot}10^8$ a 723 K, ¿cuál será el valor de $K_c$ para la reacción a 723 K? ¿Tiene sentido este nuevo valor de $K_c$ en comparación con el que se tenía a 25 °C?**

***(Cádiz 2017)***

El principio de Le Châtelier (1884) dice:

> "cualquier cambio en una de las variables que determinan el estado de equilibrio de un sistema, causa un desplazamiento del equilibrio en el sentido que tiende a oponerse al cambio en la variable modificada".

a) Si aumenta la temperatura, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que se consuma el calor aportado y esta descienda. Al tratarse de un proceso exotérmico el equilibrio se desplaza hacia la formación de $N_2$ y $H_2$.

b) Si aumenta la presión, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que esta disminuya, es decir, hacia donde se formen menos moles de gas, en este caso, hacia la formación de $NH_3$.

c) Si se añade $N_2$ al recipiente a temperatura constante, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que este se consuma, es decir, hacia la formación de $NH_3$.

d) Considerando el volumen constante, si se añade $H_2O(g)$, que se comporta como un gas inerte, el resultado es un aumento de la presión, pero manteniéndose constantes las presiones parciales de los componentes del equilibrio, lo que hace que no cambie $K_p$, por tanto, no se produce ningún desplazamiento del equilibrio.

e) Si se añade $H_2O(l)$ al recipiente a temperatura constante, el $NH_3(g)$ se disuelve en ella lo que provoca que su concentración se haga menor. De acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se desplaza en el sentido en el que este valor se recupere, es decir, hacia la formación de $NH_3$.

f) Si se añade un catalizador, el equilibrio permanece inalterado ya que el catalizador disminuye la energía de activación de las reacciones directa e inversa modificando únicamente el tiempo que tarda en alcanzarse el equilibrio. Por tanto, no se produce ningún desplazamiento del equilibrio.

La relación entre las constantes $K_c$ y $K_p$ viene dada por la expresión:

$$K_p = K_c\ (RT)^{\Delta\nu}$$

siendo, $\Delta\nu$ = Σ coef. esteq. productos gaseosos − Σ coef. esteq. reactivos gaseosos = (1 + 3) − 2 = 2

Se obtiene, $K_c = K_p\ (RT)^{-2}$

El valor de la constante $K_c$ es:

$$K_c = \left(4{,}3{\cdot}10^8\right) \cdot (0{,}08206 \cdot 723)^{-2} = 1{,}2{\cdot}10^5$$

La ecuación de van't Hoff (1884) permite estudiar la variación de la constante $K_p$ con la temperatura:

$$\ln\frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} = \frac{\Delta H°}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

Sabiendo que $\Delta H < 0$ (proceso exotérmico) y si:

$$T_2 > T_1 \quad \rightarrow \quad \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) > 0$$

Entonces se cumple que:

$$\ln \frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} < 0 \;\rightarrow\; K_{p_2} < K_{p_1}$$ en un proceso exotérmico, si $T$ aumenta, $K_p$ y $K_c$ disminuyen.

lo que es conforme con los valores que se muestran en la tabla:

| $T$ | 298 | 723 |
|---|---|---|
| $K_c$ | $4{,}3\cdot10^{8}$ | $1{,}2\cdot10^{5}$ |

**4.12. La siguiente tabla recoge los valores de constante de equilibrio obtenidos a distintas temperaturas para un determinado proceso de esterificación:**

| $T$ / °C | 20 | 22 | 25 | 28 | 30 | 35 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $K$ | 118 | 111 | 101 | 92 | 87 | 80 |

**Haciendo uso de estos datos, calcule los parámetros termodinámicos $\Delta G$, $\Delta H$ y $\Delta S$ de dicho proceso a la temperatura de 33 °C.**

***(Sevilla 2018)***

La relación entre los valores de $\Delta G$ y $\Delta H$ de un proceso viene dada por la expresión:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Por otra parte, en el equilibrio se cumple que:

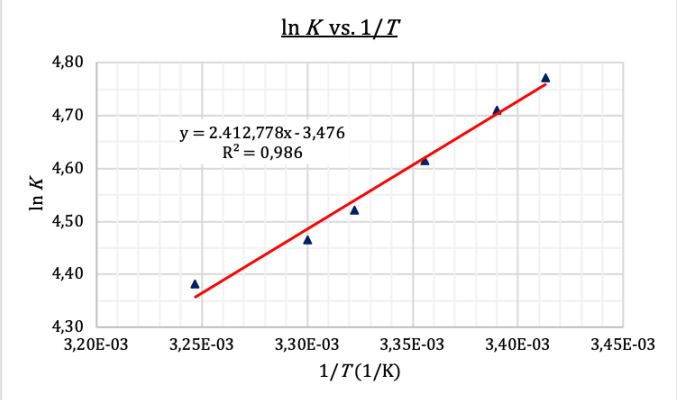
$$\Delta G = -RT \ln K$$

Combinando ambas expresiones se obtiene que:

$$\ln K = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R}$$

Representando ln $K$ frente a $1/T$ se obtiene una línea recta cuya pendiente es igual a $-\Delta H/R$ y cuya ordenada en el origen es $\Delta S/R$ que permiten obtener, respectivamente los valores de $\Delta H$ y $\Delta S$ del proceso.

| $T^{-1}$ / K$^{-1}$ | $3{,}41\cdot10^{-3}$ | $3{,}39\cdot10^{-3}$ | $3{,}36\cdot10^{-3}$ | $3{,}32\cdot10^{-3}$ | $3{,}30\cdot10^{-3}$ | $3{,}25\cdot10^{-3}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| ln $K$ | 4,77 | 4,71 | 4,62 | 4,52 | 4,47 | 4,38 |




El valor de $\Delta H$ a 33 °C es:

$$\Delta H = -(2.413\ \text{K}^{-1}) \cdot (8{,}314\cdot10^{-3}\ \text{kJ mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) = -20{,}06\ \text{kJ mol}^{-1}$$

El valor de $\Delta S$ a 33 °C es:

$$\Delta S = (-3{,}476) \cdot (8{,}314\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) = -28{,}90\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}$$

El valor de $\Delta G$ a 33 °C es:

$$\Delta G = (-20{,}06\ \text{kJ mol}^{-1}) - \left[(-28{,}90\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (33{+}273{,}15)\ \text{K} \cdot \frac{1\ \text{kJ}}{10^3\ \text{J}}\right] = -11{,}22\ \text{kJ mol}^{-1}$$

**4.13. La constante de equilibrio para la descomposición del hidrogenocarbonato de sodio a 273 K es, $K_c = 2{,}5\cdot10^{-4}$ según la reacción:**

**$2\ NaHCO_3(s) \rightleftharpoons Na_2CO_3(s) + CO_2(g) + H_2O(g)$**

**Determine:**

**a) ¿Se formará carbonato de sodio si en un matraz de 2,0 L se introducen 1,0 mol de $NaHCO_3$, 015 mol de $Na_2CO_3$, $2{,}5\cdot10^{-2}$ mol de $CO_2$ y $4{,}0\cdot10^{-2}$ mol de $H_2O$?**

**b) Si se aumenta la temperatura a 400 K, el valor de la constante de equilibrio disminuye a $K_c = 2{,}5\cdot10^{-6}$, ¿la reacción directa es exotérmica o endotérmica?**

**c) Si una vez alcanzado el equilibrio se añade más $NaHCO_3$, ¿hacia dónde se desplaza el equilibrio?**

**d) ¿Cuál es el valor de $K_c$ apara la reacción inversa?**

***(Canarias 2023)***

a) Se trata de un equilibrio heterogéneo y la expresión de la constante $K_p$ es:

$$K_p = (p_{H_2O})\ (p_{CO_2})$$

Considerando comportamiento ideal, las presiones parciales iniciales del $CO_2$ y $H_2O$ son:

$$p_{CO_2} = \frac{(2{,}5\cdot10^{-2}\ \text{mol}) \cdot (0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot 273\ \text{K}}{2{,}0\ \text{L}} = 0{,}28\ \text{atm}$$

$$p_{H_2O} = \frac{(4{,}0\cdot10^{-2}\ \text{mol}) \cdot (0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot 273\ \text{K}}{2{,}0\ \text{L}} = 0{,}45\ \text{atm}$$

Al existir inicialmente todas las especies del equilibrio, es preciso calcular el valor del cociente de reacción, $Q_p$, para saber en qué sentido evoluciona el sistema para alcanzar el equilibrio:

$$Q_p = (p_{H_2O})_0\ (p_{CO_2})_0 = 0{,}28 \cdot 0{,}45 = 0{,}13$$

Como se observa, $Q_p > K_p$, por lo que para que se alcance el equilibrio $Q_p$ debe hacerse menor, disminuyendo el numerador y aumentando el denominador y, para ello, el equilibrio se desplaza hacia la formación de $NaHCO_3$.

b) La ecuación de van't Hoff (1884) relaciona la dependencia de la constante $K_p$ con la temperatura:

$$\ln\frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} = \frac{\Delta H°}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

El valor de $\Delta H°$ es:

$$\ln\left(\frac{2{,}5\cdot10^{-6}}{2{,}5\cdot10^{-4}}\right) = \frac{\Delta H°}{8{,}31\cdot10^{-3}\ \text{kJ mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}} \cdot \left(\frac{1}{273\ \text{K}} - \frac{1}{400\ \text{K}}\right)$$

Se obtiene, $\Delta H° = -33\ \text{kJ mol}^{-1}$, por lo que se trata de un proceso exotérmico.

Este valor contradice al que aparece en la bibliografía, $\Delta H° = 129{,}1\ \text{kJ mol}^{-1}$, que indica lo contrario.

c) Como se ha visto en el apartado a), el $NaHCO_3$ no aparece en la expresión de la constante ya que se trata de un equilibrio heterogéneo, esto quiere decir que se necesita una cantidad mínima de esta sustancia para que en un recipiente con un determinado volumen y a cierta temperatura se alcance el equilibrio, por tanto, si se añade más $NaHCO_3$ el equilibrio no se altera.

d) La relación que existe entre las constantes de equilibrio de las reacciones directa e inversa viene dada por la expresión:

$$K_c' = \frac{1}{K_c}$$

El valor de la constante de equilibrio de la reacción inversa a 273 K es:

$$K_c' = \frac{1}{2{,}5\cdot10^{-4}} = 4{,}0\cdot10^{3}$$

**4.14. El cloruro de yodo, ICl, se utiliza en síntesis química para fabricar compuestos aromáticos yodados.**



**a) Justifique el tipo de enlace presente en el cloruro de yodo.**

**b) La entalpía para la reacción:**

**2 ICl (g) ⇌ $I_2$(g) + $Cl_2$(g) es $\Delta H$ = –26,9 kJ**

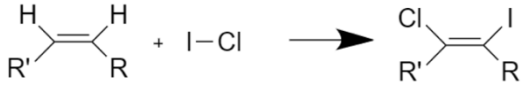
**Sabiendo que se introducen 0,50 mol de cloruro de yodo en un reactor de 0,50 L a 150 °C, calcule el grado de disociación, suponiendo constante la entalpía en este rango de temperaturas.**

**Dato. $K_p$ (298 K) = $5{,}00\cdot10^{-6}$**



**Otra de las aplicaciones de este compuesto es la determinación del índice de yodo que cuantifica el grado de insaturación de compuestos orgánicos que contienen dobles y triples enlaces carbono-carbono. Este parámetro se usa, por ejemplo, para caracterizar aceites, como el de oliva o girasol, y otras sustancias como margarinas o mantecas.**

**c) Para la determinación del índice de yodo de un aceite, se disuelve la muestra en ciclohexano. A continuación, se añade una cierta cantidad del reactivo de Wijs, que consiste en cloruro de yodo disuelto en ácido acético. En estas condiciones se produce la adición de yodo a los dobles enlaces según la siguiente reacción:**




**EL ICl sobrante de la reacción anterior se hace reaccionar con una disolución acuosa de yoduro de potasio formando diyodo, $I_2$. La cantidad de diyodo liberado se determina mediante una disolución patrón de tiosulfato de sodio, utilizando almidón como indicador. Las reacciones implicadas en estos procesos son:**

**ICl (sobrante) + KI → $I_2$ + KCl**

**$I_2$ + 2 $Na_2S_2O_3$ → 2 NaI + $Na_2S_4O_6$**

**En el ensayo de una muestra de aceite de oliva de 0,20 g se consumieron 50 mL de tiosulfato de sodio 0,10 M. En un ensayo en blanco, realizado con la misma cantidad de reactivo de Wijs (tratada de igual modo, pero sin añadirle la muestra de aceite) se gastaron 35 mL de tiosulfato de sodio 0,10 M. Calcule el índice de yodo del aceite sabiendo que este se define como la masa de yodo absorbida por 100 g de muestra.**

***(Jaén 2023)***

a) El monocloruro de yodo es una sustancia que presenta enlace covalente polar, ya que la diferencia de electronegatividad entre los elementos que la forman es pequeña, ($\chi_{Cl} = 3{,}16$ y $\chi_I = 2{,}66$), y que mantiene sus moléculas unidas mediante fuerzas intermoleculares del tipo dipolo-dipolo.

b) La ecuación de van't Hoff (1884) permite estudiar la variación de la constante $K_p$ con la temperatura:

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

El valor de la constante $K_p$ a 150 °C es:

$$\ln\frac{K_{p\,(150\,^\circ C)}}{5{,}00\cdot10^{-6}} = \frac{-26{,}9\ \text{kcal mol}^{-1}}{8{,}31\cdot10^{-3}\ \text{kJ mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}}\cdot\left(\frac{1}{298{,}15\ \text{K}} - \frac{1}{(150+273{,}15)\ \text{K}}\right) \rightarrow K_{p\,(150\,^\circ C)} = 2{,}02\cdot10^{-7}$$

La tabla de moles correspondiente al equilibrio en función del número de moles iniciales y del grado de disociación es:

| | ICl | $I_2$ | $Cl_2$ |
|---|---|---|---|
| $n_{inicial}$ | $n$ | — | — |
| $n_{transformado}$ | $n\alpha$ | — | — |
| $n_{formado}$ | — | ½ $n\alpha$ | ½ $n\alpha$ |
| $n_{equilibrio}$ | $n - n\alpha$ | ½ $n\alpha$ | ½ $n\alpha$ |
| $n_{total}$ | $(n - n\alpha) + ½\ n\alpha + ½\ n\alpha = n$ | | |

La expresión de la constante $K_p$ es:

$$K_p = \frac{(p_{I_2})\ (p_{Cl_2})}{(p_{ICl})^2}$$

De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (1801), la expresión de $K_p$ queda como:

$$K_p = \frac{(p\ y_{I_2})\ (p\ y_{Cl_2})}{(p\ y_{ICl})^2} = \frac{\left(\frac{½\ n\alpha}{n}\right)\left(\frac{½\ n\alpha}{n}\right)}{\frac{[n(1-\alpha)]^2}{n^2}} = \frac{\alpha^2}{4\ (1-\alpha^2)}$$

El valor del grado de disociación es:

$$2{,}02{\cdot}10^{-7} = \frac{\alpha^2}{4 \cdot (1-\alpha^2)} \qquad \rightarrow \qquad \alpha = 8{,}98{\cdot}10^{-4} \rightarrow 0{,}0898\ \%$$

c) La cantidad de $I_2$ absorbida por la muestra de aceite se determina por la reacción con $Na_2S_2O_3$:

$$50\ \text{mL}\ Na_2S_2O_3\ 0{,}10\ \text{M (aceite)} \cdot \frac{0{,}10\ \text{mmol}\ Na_2S_2O_3}{1\ \text{mL}\ Na_2S_2O_3\ 0{,}10\ \text{M}} = 5{,}0\ \text{mmol}\ Na_2S_2O_3$$

La cantidad de $Na_2S_2O_3$ consumida con el aceite es:

$$35\ \text{mL}\ Na_2S_2O_3\ 0{,}10\ \text{M (blanco)} \cdot \frac{0{,}10\ \text{mmol}\ Na_2S_2O_3}{1\ \text{mL}\ Na_2S_2O_3\ 0{,}10\ \text{M}} = 3{,}5\ \text{mmol}\ Na_2S_2O_3$$

Relacionando $Na_2S_2O_3$ con $I_2$:

$$(5{,}0 - 3{,}5)\ \text{mmol}\ Na_2S_2O_3 \cdot \frac{1\ \text{mmol}\ I_2}{2\ \text{mmol}\ Na_2S_2O_3} = 0{,}75\ \text{mmol}\ I_2$$

Relacionando $I_2$ con la muestra de aceite se obtiene que el índice de yodo del aceite es:

$$\frac{0{,}75\ \text{mmol}\ I_2}{0{,}20\ \text{g aceite}} \cdot \frac{1\ \text{mol}\ I_2}{10^3\ \text{mmol}\ I_2} \cdot \frac{253{,}8\ \text{g}\ I_2}{1\ \text{mol}\ I_2} \cdot 100\ \text{g aceite} = 95$$

**4.15. El amoniaco puede descomponerse en sus elementos constituyentes de acuerdo con la reacción:**

$$NH_3(g) \rightleftharpoons \frac{1}{2}\,N_2(g) + \frac{3}{2}\,H_2(g) \qquad \Delta H^\circ = 46{,}0\ \text{kJ mol}^{-1}$$

**Sabiendo que $K_p$ (100 °C) = 3,60:**
**a) Calcule la presión parcial de todos los gases en equilibrio si se introduce amoniaco a 1,00 atm y 100 °C en un matraz cerrado herméticamente.**
**b) Calcule $K_p$ y $K_c$ para 0 °C.**
**c) Se analiza una mezcla en equilibrio y se encuentra que para los tres componentes sus presiones parciales son de 1,00 atm, ¿a qué temperatura se encuentra dicha mezcla?**

***(Castilla y León 2023)***

a) La tabla de presiones correspondiente al equilibrio es:

| | $NH_3$ | $N_2$ | $H_2$ |
|---|---|---|---|
| $p_{\text{inicial}}$ | 1,00 | — | — |
| $p_{\text{transformado}}$ | $p$ | — | — |
| $p_{\text{formado}}$ | — | 0,5 $p$ | 1,5 $p$ |
| $p_{\text{equilibrio}}$ | $1 - p$ | 0,5 $p$ | 1,5 $p$ |

La expresión de la constante $K_p$ es:

$$K_p = \frac{(p_{N_2})^{1/2}\,(p_{H_2})^{3/2}}{p_{NH_3}}$$

Sustituyendo en la expresión de $K_p$ se obtiene el valor de la presión de la sustancia transformada:

$$3{,}60 = \frac{(0{,}5\,p)^{1/2}\cdot(1{,}5\,p)^{3/2}}{(1-p)} \qquad \rightarrow \qquad p = 0{,}780\ \text{atm}$$

Las presiones en el equilibrio son:

$$p_{NH_3} = (1 - 0{,}780) = 0{,}220\ \text{atm}$$

$$p_{N_2} = 0{,}5 \cdot 0780 = 0{,}390\ \text{atm}$$

$$p_{H_2} = 1{,}5 \cdot 0780 = 1{,}17\ \text{atm}$$

b) La ecuación de van't Hoff (1884) permite calcular la dependencia de $K_p$ con la temperatura:

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

El valor de la constante $K_p$ a 0 °C es:

$$\ln\frac{3{,}60}{K_{p\,(0\,^\circ\text{C})}} = \frac{46{,}0\ \text{kJ mol}^{-1}}{8{,}31\cdot10^{-3}\ \text{kJ mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}}\cdot\left(\frac{1}{273{,}15\ \text{K}} - \frac{1}{(100+273{,}15)\ \text{K}}\right)$$

Se obtiene, $K_{p\,(0\,^\circ\text{C})} = 1{,}57\cdot10^{-2}$

La relación entre las constantes $K_c$ y $K_p$ viene dada por la expresión:

$$K_p = K_c\,(RT)^{\Delta\nu}$$

siendo, $\Delta\nu$ = Σ coef. esteq. productos gaseosos – Σ coef. esteq. reactivos gaseosos = (0,5 +1,5) – 1 = 1

Se obtiene, $K_c = K_p\,(RT)^{-1}$

El valor de la constante $K_c$ es:

$$K_c = (1{,}57\cdot10^{-2})\cdot(0{,}08206\cdot273{,}15)^{-1} = 7{,}00\cdot10^{-4}$$

c) Si a determinada temperatura las presiones parciales de todas las especies presentes en el equilibrio son igual a 1,00 atm el valor de la constante $K_p$ es:

$$K_p = \frac{(1{,}00)^{1/2}\,(1{,}00)^{3/2}}{1{,}00} = 1{,}00$$

Por medio de la ecuación de van't Hoff se puede obtener la temperatura de ese equilibrio:

$$\ln\frac{3{,}60}{1{,}00} = \frac{46{,}0\ \text{kJ mol}^{-1}}{8{,}31\cdot10^{-3}\ \text{kJ mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}}\cdot\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{(100+273{,}15)\ \text{K}}\right)$$

Se obtiene, $T_1 = 343\ \text{K} \rightarrow 70{,}0\ ^\circ\text{C}$

# VII. ELECTROQUÍMICA

## 1. ESPONTANEIDAD DE LAS REACCIONES DE OXIDACIÓN-REDUCCIÓN

**1.1. ¿Qué ocurrirá si a una disolución acuosa de sulfato de cobre(II) se le añaden unas limaduras de zinc metálico?**
**(Datos. Potenciales estándar de electrodo: $Cu^{2+}|Cu = +0{,}34$ V; $Cu^{+}|Cu = +0{,}52$ V; $Zn^{2+}|Zn = -0{,}76$ V).**

*(Galicia 1999)*

Como el $Zn^{2+}$ posee un potencial de reducción menor que el $Cu^{2+}$ y este, menor que el $Cu^{+}$, el Zn se comporta como reductor del $Cu^{2+}$ de acuerdo con las siguientes semirreacciones:

| | |
|---|---|
| reducción: $Cu^{2+}(aq) + 2\ e^- \rightarrow Cu(s)$ | $E° = 0{,}34$ V |
| oxidación: $Zn(s) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + 2\ e^-$ | $E° = -(-0{,}76\ V)$ |
| global: $Cu^{2+}(aq) + Zn(s) \rightarrow Cu(s) + Zn^{2+}(aq)$ | $E° = 1{,}10$ V |

La relación entre $\Delta G°$ y el potencial de la reacción, $E°$, viene dado por la expresión, $\Delta G° = -nFE°$, de donde se deduce que una reacción de oxidación-reducción será espontánea siempre que se cumpla que $E° > 0$.

El valor de la energía de Gibbs es:

$$\Delta G° = -2 \cdot (96.485\ C\ mol^{-1}) \cdot (1{,}10\ V) \cdot \frac{1\ kJ}{10^3\ J} = -212\ kJ\ mol^{-1}$$

**1.2. Suponiendo condiciones estándar, ¿reaccionarán el ion nitrato y el zinc metálico en medio ácido, para dar iones amonio y zinc? Razone la respuesta. En caso afirmativo, ajuste la reacción que tiene lugar entre ellos.**
**(Datos. Potenciales estándar de reducción: ion nitrato/ion amonio = +0,89 V; ion zinc/zinc = −0,76 V).**

*(Canarias 2001)*

Para que una reacción sea espontánea debe cumplirse que, a presión y temperatura constantes, $\Delta G° < 0$. La relación entre $\Delta G°$ y el potencial de la reacción, $E°$, viene dado por la expresión, $\Delta G° = -nFE°$, de donde se deduce que una reacción de oxidación-reducción será espontánea siempre que se cumpla que $E° > 0$.

Como el Zn ($E° = -0{,}76$ V) posee un potencial de reducción menor que el $NO_3^-$ ($E° = +0{,}89$ V), el Zn se comporta como reductor del nitrato de acuerdo con las siguientes semirreacciones:

| | |
|---|---|
| reducción: $NO_3^- + 10\ H^+ + 8\ e^- \rightarrow NH_4^+ + 3\ H_2O$ | $E° = 0{,}89$ V |
| oxidación: $4\ (Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2\ e^-)$ | $E° = -(-0{,}76\ V)$ |
| global: $NO_3^- + 10\ H^+ + 4\ Zn \rightarrow NH_4^+ + 3\ H_2O + 4\ Zn^{2+}$ | $E° = 1{,}65$ V |

Añadiendo los iones que faltan ($9\ NO_3^-$) se obtiene la ecuación molecular final:

$$10\ HNO_3 + 4\ Zn \rightarrow 4\ Zn(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + 3\ H_2O$$

La espontaneidad del proceso queda confirmada por el valor de $E° > 0$.

**1.3. Al añadir virutas de cobre sobre una disolución de nitrato de mercurio(II), $Hg(NO_3)_2$, se observa que, al cabo de poco tiempo, el cobre se recubre de una capa grisácea. Interprete el fenómeno mediante una reacción química y ordene de mayor a menor los potenciales de los semisistemas $Cu^{2+}|Cu$ y $Hg^{2+}|Hg$.**

*(Canarias 2004)*

Para que una reacción sea espontánea debe cumplirse que, a presión y temperatura constantes, $\Delta G° < 0$. La relación entre $\Delta G°$ y el potencial de la reacción, $E°$, viene dado por la expresión, $\Delta G° = -nFE°$, de donde se deduce que una reacción de oxidación-reducción será espontánea siempre que se cumpla que $E° > 0$.

Si al introducir el cobre en una disolución de nitrato de mercurio(II) se recubre de una capa gris, quiere decir que tiene lugar una reacción espontánea. En ella, el par que presenta mayor potencial se comporta como cátodo (oxidante) y el de menor, como ánodo (reductor) de forma que se obtiene que $E^{o} > 0$.

Las semirreacciones y la reacción global que tiene lugar son:

oxidante (reducción): $Hg^{2+}(aq) + e^{-} \rightarrow Hg(l)$

reductor (oxidación): $Cu(s) \rightarrow Cu^{2+}(aq) + 2\ e^{-}$

global: $Hg^{2+}(aq) + Cu(s) \rightarrow Hg(l) + Cu^{2+}(aq)$

El potencial estándar de la reacción se calcula mediante la siguiente expresión:

$$E^{o} = E^{o}_{\text{oxidante}} - E^{o}_{\text{reductor}}$$

En este caso:

$$E^{o} = E^{o}_{Hg^{2+}\,|\,Hg} - E^{o}_{Cu^{2+}\,|\,Cu} > 0$$

Por tanto, se cumple que, $E^{o}_{Hg^{2+}\,|\,Hg} > E^{o}_{Cu^{2+}\,|\,Cu}$.

Consultando la bibliografía, se ve que los potenciales son: $E^{o}_{Hg^{2+}\,|\,Hg} = +0{,}85$ V y $E^{o}_{Cu^{2+}\,|\,Cu} = +0{,}34$ V.

**1.4. a) Justifique si los elementos químicos: plata, cobre, cadmio, zinc y magnesio, se disuelven en una disolución 0,1 M de ácido clorhídrico, a partir de los siguientes potenciales estándar de reducción, $E°$: ($Cu^{2+}|Cu$) = +0,34 V; ($Cd^{2+}|Cd$) = –0,40 V; ($Zn^{2+}|Zn$) = –0,76 V; ($Mg^{2+}|Mg$) = –2,37 V; ($Ag^{+}|Ag$) = +0,80 V.**
**b) Ordene, justificando la respuesta, los iones anteriores de más a menos oxidante.**

***(Canarias 2006) (Canarias 2022)***

Para que una reacción sea espontánea debe cumplirse que, a presión y temperatura constantes, $\Delta G° < 0$. La relación entre $\Delta G°$ y el potencial de la reacción, $E°$, viene dado por la expresión, $\Delta G° = -nFE°$, de donde se deduce que una reacción de oxidación-reducción será espontánea siempre que se cumpla que $E° > 0$.

a) Para la reacción entre HCl y Ag las semirreacciones y reacción global que tienen lugar son:

reducción: $2\ H^{+} + 2\ e^{-} \rightarrow H_2$ $\qquad E° = 0{,}00$ V

oxidación: $2\ Ag \rightarrow 2\ Ag^{+} + 2\ e^{-}$ $\qquad E° = -(0{,}80$ V)

global: $2\ H^{+} + 2\ Ag \rightarrow H_2 + 2\ Ag^{+}$ $\qquad E° = -0{,}80$ V

La no espontaneidad del proceso queda confirmada por el valor de $E° < 0$, por lo que la plata no se disuelve en ácido clorhídrico.

▪ Procediendo igual forma con el cobre, que como la plata tiene potencial positivo ($E° = 0{,}34$ V), también se obtiene que $E° < 0$, por lo que el cobre no se disuelve en ácido clorhídrico.

▪ Para la reacción entre HCl y Zn las semirreacciones y reacción global que tienen lugar son:

reducción: $2\ H^{+} + 2\ e^{-} \rightarrow H_2$ $\qquad E° = 0{,}00$ V

oxidación: $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2\ e^{-}$ $\qquad E° = -(-0{,}76$ V)

global: $2\ H^{+} + Zn \rightarrow H_2 + Zn^{2+}$ $\qquad E° = 0{,}76$ V

La espontaneidad del proceso queda confirmada por el valor de $E° > 0$, por lo que el zinc sí que se disuelve en ácido clorhídrico.

▪ Procediendo de igual forma con el magnesio, que como el zinc tiene potencial negativo ($E° = -2{,}37$ V), también se obtiene que $E° > 0$, por lo que el magnesio también se disuelve en ácido clorhídrico.

b) Los iones son tanto más oxidantes cuanto mayor es su potencial de reducción. Los iones propuestos ordenados por poder oxidante decreciente son:

$$Ag^+ \ (E° = +0{,}80\ V) > Cu^{2+} \ (E° = +0{,}34\ V) > Zn^{2+} \ (E° = -0{,}76\ V) > Mg^{2+} \ (E° = -2{,}37\ V)$$

(En Canarias 2022 se hace la pregunta solo para el Cu).

**1.5. A partir de siguientes potenciales estándar de reducción:**
**$E°\ (Zn^{2+}|Zn) = -0{,}76$ V; $E°\ (Ag^+|Ag) = +0{,}80$ V; $E°\ (F_2|F^-) = +2{,}87$ V y $E°\ (Cl_2|Cl^-) = +1{,}36$ V.**
**Indique justificando las respuestas con las reacciones que tienen lugar, las siguientes cuestiones:**
**a) ¿Puede reducir el zinc a los cationes plata?**
**b) ¿Puede oxidar el cloro a los iones fluoruro?**

***(Canarias 2006)***

Para que una reacción sea espontánea debe cumplirse que, a presión y temperatura constantes, $\Delta G° < 0$. La relación entre $\Delta G°$ y el potencial de la reacción, $E°$, viene dado por la expresión, $\Delta G° = -nFE°$, de donde se deduce que una reacción de oxidación-reducción será espontánea siempre que se cumpla que $E° > 0$.

a) Para la reacción entre Zn y $Ag^+$ las semirreacciones y reacción global que tienen lugar son:

| | |
|---|---|
| reducción: $2\ Ag^+ + 2\ e^- \rightarrow 2\ Ag$ | $E° = 0{,}80$ V |
| oxidación: $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2\ e^-$ | $E° = -(-0{,}76$ V) |
| global: $2\ Ag^+ + Zn \rightarrow 2\ Ag + Zn^{2+}$ | $E° = 1{,}56$ V |

La espontaneidad del proceso de reducción de $Ag^+$ por el Zn queda confirmada por el valor de $E° > 0$.

b) Para la reacción entre $Cl_2$ y $F^-$ las semirreacciones reacción global que tienen lugar son:

| | |
|---|---|
| reducción: $Cl_2 + 2\ e^- \rightarrow 2\ Cl^-$ | $E° = 1{,}36$ V |
| oxidación: $2\ F^- \rightarrow F_2 + 2\ e^-$ | $E° = -(-2{,}87$ V) |
| global: $Cl_2 + 2\ F^- \rightarrow 2\ Cl^- + F_2$ | $E° = -1{,}51$ V |

La no espontaneidad del proceso de oxidación del $F^-$ por el $Cl_2$ queda confirmada por el valor de $E° < 0$.

**1.6. Escriba y ajuste las reacciones que tienen lugar en los siguientes casos:**
**a) Se introduce una barra de hierro en una disolución de nitrato de plata.**
**b) Se mezcla una disolución de permanganato de potasio en medio ácido con otra de dicloruro de estaño.**
**(Datos. $E°\ (Sn^{4+}|Sn^{2+}) = +0{,}15$ V; $E°\ (MnO_4^-|Mn^{2+}) = +1{,}51$ V; $E°\ (Fe^{2+}|Fe) = -0{,}44$ V; $E°\ (Ag^+|Ag) = +0{,}80$ V).**

***(Canarias 2007)***

a) Si se introduce una barra de Fe en una disolución de $AgNO_3$, como $E°\ (Ag^+|Ag) > E°\ (Fe^{2+}|Fe)$, la sustancia que tiene mayor potencial de reducción, $Ag^+$, se comporta como agente oxidante y se reduce a Ag, mientras que el Fe es el agente reductor que se oxida a $Fe^{2+}$.

Las semirreacciones y la reacción global que tienen lugar son:

| | |
|---|---|
| reducción: $2\ (Ag^+ + e^- \rightarrow Ag)$ | $E° = 0{,}80$ V |
| oxidación: $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2\ e^-$ | $E° = -(-0{,}44$ V) |
| global: $2\ Ag^+ + Fe \rightarrow 2\ Ag + Fe^{2+}$ | $E° = 1{,}24$ V |

Añadiendo los iones que faltan ($2\ NO_3^-$) se obtiene la ecuación final:

$$2\ AgNO_3 + Fe \rightarrow Fe(NO_3)_2 + 2\ Ag$$

La espontaneidad del proceso queda confirmada por el valor de $E° > 0$.

b) Si se mezclan, en medio ácido, disoluciones de $KMnO_4$ y $SnCl_2$, como se tiene que $E°\ (MnO_4^-|Mn^{2+}) > E°\ (Sn^{4+}|Sn^{2+})$, la sustancia que tiene mayor potencial de reducción, $MnO_4^-$, se comporta como agente oxidante y se reduce a $Mn^{2+}$, mientras que el $Sn^{2+}$ es el agente reductor que se oxida a $Sn^{4+}$.

Las semirreacciones y la reacción global que tienen lugar son:

reducción: $2\ (MnO_4^- + 8\ H^+ + 5\ e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4\ H_2O)$ $\qquad E° = 1{,}51$ V

oxidación: $5\ (Sn^{2+} \rightarrow Sn^{4+} + 2\ e^-)$ $\qquad E° = -0{,}14$ V

global: $2\ MnO_4^- + 16\ H^+ + 5\ Sn^{2+} \rightarrow 2\ Mn^{2+} + 5\ Sn^{4+} + 8\ H_2O$ $\qquad E° = 1{,}36$ V

Añadiendo los iones que faltan ($2\ K^+$ y $26\ Cl^-$) se obtiene la ecuación final:

$$2\ KMnO_4 + 5\ SnCl_2 + 16\ HCl \rightarrow 2\ MnCl_2 + 5\ SnCl_4 + 2\ KCl + 8\ H_2O$$

La espontaneidad del proceso queda confirmada por el valor de $E° > 0$.

**1.7. De los siguientes metales: Al, Fe, Ag, Au y Ni, justifique cuáles reaccionarán espontáneamente con iones $Cu^{2+}$. Escriba las reacciones que se produzcan.**
**(Datos. $E°$ (V): $(Cu^{2+}|Cu) = +0{,}34$; $(Al^{3+}|Al) = -1{,}66$; $(Fe^{2+}|Fe) = -0{,}44$; $(Ag^+|Ag) = +0{,}80$; $(Au^{3+}|Au) = +1{,}50$; $(Ni^{2+}|Ni) = -0{,}25$).**

*(Canarias 2008)*

Para que una reacción sea espontánea debe cumplirse que, a presión y temperatura constantes, $\Delta G° < 0$. La relación entre $\Delta G°$ y el potencial de la reacción, $E°$, viene dado por la expresión, $\Delta G° = -nFE°$, de donde se deduce que una reacción de oxidación-reducción será espontánea siempre que se cumpla que $E° > 0$.

▪ Se trata de determinar si es espontánea la reacción:

$$3\ Cu^{2+}(aq) + 2\ Al(s) \rightarrow 3\ Cu(s) + 2\ Al^{3+}(aq)$$

Las semirreacciones que tienen lugar son:

reducción: $3\ [Cu^{2+}(aq) + 2\ e^- \rightarrow Cu(s)]$ $\qquad E° = 0{,}34$ V

oxidación: $2\ [Al(s) \rightarrow Al^{3+}(aq) + 3\ e^-]$ $\qquad E° = -(-1{,}66$ V)

global: $3\ Cu^{2+}(aq) + 2\ Al(s) \rightarrow 3\ Cu(s) + 2\ Al^{3+}(aq)$ $\qquad E° = 2{,}00$ V

La espontaneidad del proceso queda confirmada por el valor de $E° > 0$.

▪ Se trata de determinar si es espontánea la reacción:

$$Cu^{2+}(aq) + Fe(s) \rightarrow Cu(s) + Fe^{2+}(aq)$$

Las semirreacciones que tienen lugar son:

reducción: $Cu^{2+}(aq) + 2\ e^- \rightarrow Cu(s)$ $\qquad E° = 0{,}34$ V

oxidación: $Fe(s) \rightarrow Fe^{2+}(aq) + 2\ e^-$ $\qquad E° = -(-0{,}44$ V)

global: $Cu^{2+}(aq) + Fe(s) \rightarrow Cu(s) + Fe^{2+}(aq)$ $\qquad E° = 0{,}78$ V

La espontaneidad del proceso queda confirmada por el valor de $E° > 0$.

▪ Se trata de determinar si es espontánea la reacción:

$$Cu^{2+}(aq) + 2\ Ag(s) \rightarrow Cu(s) + 2\ Ag^+(aq)$$

Las semirreacciones que tienen lugar son:

reducción: $Cu^{2+}(aq) + 2\ e^- \rightarrow Cu(s)$ $\qquad E° = 0{,}34$ V

oxidación: $2\ [Ag(s) \rightarrow Ag^+(aq) + e^-]$ $\qquad E° = -0{,}80$ V

global: $Cu^{2+}(aq) + 2\ Ag(s) \rightarrow Cu(s) + 2\ Ag^+(aq)$ $\qquad E° = -0{,}46$ V

La no espontaneidad del proceso queda confirmada por el valor de $E° < 0$.

▪ Se trata de determinar si es espontánea la reacción:

$$3\ Cu^{2+}(aq) + 2\ Au(s) \rightarrow 3\ Cu(s) + 2\ Au^{3+}(aq)$$

Las semirreacciones y reacción global que tienen lugar son:

| | |
|---|---|
| reducción: $3\ [Cu^{2+}(aq) + 2\ e^- \rightarrow Cu\ (s)]$ | $E° = 0{,}34$ V |
| oxidación: $2\ [Au(s) \rightarrow Au^{3+}(aq) + 3\ e^-]$ | $E° = -1{,}50$ V |
| global: $3\ Cu^{2+}(aq) + 2\ Au(s) \rightarrow 3Cu\ (s) + 2\ Au^{3+}(aq)$ | $E° = -1{,}16$ V |

La espontaneidad del proceso queda confirmada por el valor de $E° > 0$.

▪ Se trata de determinar si es espontánea la reacción:

$$Cu^{2+}(aq) + Ni(s) \rightarrow Cu(s) + Ni^{2+}(aq)$$

Las semirreacciones y reacción global que tienen lugar son:

| | |
|---|---|
| reducción: $Cu^{2+}(aq) + 2\ e^- \rightarrow Cu(s)$ | $E° = 0{,}34$ V |
| oxidación: $Ni(s) \rightarrow Ni^{2+}(aq) + 2\ e^-$ | $E° = -(-0{,}25\ V)$ |
| global: $Cu^{2+}(aq) + Ni(s) \rightarrow Cu(s) + Ni^{2+}(aq)$ | $E° = 0{,}59$ V |

La espontaneidad del proceso queda confirmada por el valor de $E° > 0$.

En resumen, solo reaccionarán con $Cu^{2+}$ aquellos metales que tengan un potencial de reducción inferior a +0,34 V, en este caso, Al, Fe y Ni.

**1.8. Una muestra de 20 g de latón (aleación de zinc y cobre) se trata con ácido clorhídrico, desprendiéndose 2,8 L de hidrógeno gas medidos a 1 atm y 25 °C.**
**a) Formule y ajuste la reacción o reacciones que tienen lugar.**
**b) Calcule la composición de la aleación, expresándola como porcentaje en masa.**
**(Datos. $E°\ (Zn^{2+}|Zn) = -0{,}76$ V; $E°\ (Cu^{2+}|Cu) = +0{,}34$ V; $E°\ (H^+|H_2) = 0{,}00$ V).**

***(Canarias 2009) (Canarias 2012)***

a) Para que una reacción sea espontánea debe cumplirse que, a presión y temperatura ctes, $\Delta G° < 0$. La relación entre $\Delta G°$ y el potencial de la reacción, $E°$, viene dado por la expresión, $\Delta G° = -nFE°$, de donde se deduce que una reacción de oxidación-reducción será espontánea siempre que se cumpla que $E° > 0$.

▪ Se trata de determinar si es espontánea la reacción:

$$2\ H^+(aq) + Cu(s) \rightarrow H_2(g) + Cu^{2+}(aq)$$

Las semirreacciones y reacción global que tienen lugar son:

| | |
|---|---|
| reducción: $2\ H^+(aq) + 2\ e^- \rightarrow H_2(g)$ | $E° = 0{,}00$ V |
| oxidación: $Cu(s) \rightarrow Cu^{2+}(aq) + 2\ e^-$ | $E° = -0{,}34$ V |
| global: $2\ H^+(aq) + Cu(s) \rightarrow H_2(g) + Cu^{2+}(aq)$ | $E° = -0{,}34$ V |

Es una reacción en la que $E° < 0$, por lo que la reacción es no espontánea y no se produce el desprendimiento de $H_2(g)$.

▪ Se trata de determinar si es espontánea la reacción:

$$2\ H^+(aq) + Zn(s) \rightarrow H_2(g) + Zn^{2+}(aq)$$

Las semirreacciones y reacción global que tienen lugar son:

$$\text{reducción: } 2\ H^+(aq) + 2\ e^- \rightarrow H_2(s) \qquad E° = 0{,}00\ V$$

$$\text{oxidación: } Zn(s) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + 2\ e^- \qquad E° = -(-0{,}76\ V)$$

$$\text{global: } 2\ H^+(aq) + Zn(s) \rightarrow H_2(g) + Zn^{2+}(aq) \qquad E° = 0{,}76\ V$$

Es una reacción en la que $E° > 0$, por lo que la reacción es espontánea y se produce el desprendimiento de $H_2(g)$.

La ecuación química ajustada es:

$$Zn(s) + 2\ HCl(aq) \rightarrow ZnCl_2(aq) + H_2(g)$$

b) Considerando comportamiento ideal, la cantidad de $H_2$ obtenida con el Zn es:

$$n = \frac{1\ \text{atm} \cdot 2{,}8\ \text{L}}{(0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (25 + 273{,}15)\ \text{K}} = 0{,}11\ \text{mol}\ H_2$$

A partir de la cantidad de $H_2$ desprendido se obtiene el Zn presente en la muestra de latón, ya que como se ha visto en el apartado anterior la reacción del Cu con el ácido no produce desprendimiento de $H_2$:

$$0{,}11\ \text{mol}\ H_2 \cdot \frac{1\ \text{mol Zn}}{1\ \text{mol}\ H_2} \cdot \frac{65{,}4\ \text{g Zn}}{1\ \text{mol Zn}} = 7{,}2\ \text{g Zn}$$

La composición del latón es:

$$\frac{7{,}2\ \text{g Zn}}{20\ \text{g latón}} \cdot 100 = 36\ \%\ \text{Zn}$$

El 64 % restante corresponde al Cu.

**1.9. Dados los datos de potencial estándar de reducción de los siguientes sistemas:**
**$E°\ (I_2|I^-) = +0{,}53\ V$; $E°\ (Br_2|Br^-) = +1{,}07\ V$; $E°\ (Cl_2|Cl^-) = +1{,}36\ V$.**
**Indique razonadamente:**
**a) ¿Cuál es la especie química más oxidante entre otras las mencionadas anteriormente?**
**b) ¿Cuál es la forma reducida con mayor tendencia a oxidarse?**
**c) ¿Es espontánea la reacción entre el cloro molecular y el ion yoduro?**
**d) ¿Es espontánea la reacción entre el ion cloruro y el bromo molecular?**

***(Canarias 2009) (Canarias 2022) (Canarias 2023)***

a) La especie más oxidante es la que tiene mayor potencial de reducción, en este caso se trata del $Cl_2$ ($E°$= +1,36 V).

b) La forma reducida con mayor tendencia a oxidarse es la que tiene menor potencial de reducción, en este caso se trata del $I^-$ ($E° = +0{,}53$ V).

c) Para que una reacción sea espontánea debe cumplirse que, a presión y temperatura ctes, $\Delta G° < 0$. La relación entre $\Delta G°$ y el potencial de la reacción, $E°$, viene dado por la expresión, $\Delta G° = -nFE°$, de donde se deduce que una reacción de oxidación-reducción será espontánea siempre que se cumpla que $E° > 0$.

▪ Se trata de determinar si es espontánea la reacción:

$$Cl_2(g) + 2\ I^-(aq) \rightarrow 2\ Cl^-(aq) + I_2(s)$$

Las semirreacciones y reacción global que tienen lugar son:

$$\text{reducción: } Cl_2(g) + 2\ e^- \rightarrow 2\ Cl^-(aq) \qquad E° = 1{,}36\ V$$

$$\text{oxidación: } 2\ I^-(aq) \rightarrow I_2(s) + 2\ e^- \qquad E° = -0{,}53\ V$$

$$\text{global: } Cl_2(g) + 2\ I^-(aq) \rightarrow 2\ Cl^-(aq) + I_2(s) \qquad E° = 0{,}83\ V$$

La espontaneidad del proceso queda confirmada por el valor de $E° > 0$.

▪ Se trata de determinar si es espontánea la reacción:

$$Br_2(l) + 2\ Cl^-(aq) \rightarrow 2\ Br^-(aq) + Cl_2(g)$$

Las semirreacciones y reacción global que tienen lugar son:

| | |
|---|---|
| reducción: $Br_2(l) + 2\ e^- \rightarrow 2\ Br^-(aq)$ | $E° = 1{,}07$ V |
| oxidación: $2\ Cl^-(aq) \rightarrow Cl_2(g) + 2\ e^-$ | $E° = -1{,}36$ V |
| global: $Br_2(l) + 2\ Cl^-(aq) \rightarrow 2\ Br^-(aq) + Cl_2(g)$ | $E° = -0{,}29$ V |

La no espontaneidad del proceso queda confirmada por el valor de $E° < 0$.

**1.10. En el año 2006, algunos de los tubos de drenaje, de hierro, situados en la vía rápida del Salnés, se hundieron provocando diversos socavones, debido a que experimentaron un proceso de corrosión. Si los ingenieros que diseñaron esta vía hubieran consultado a un químico este, les podría haber recomendado la utilización de un "ánodo de sacrificio" conectando, mediante un hilo de cobre, los tubos de hierro a una barra de magnesio para evitar la corrosión. Suponiendo que entre ambos metales fluye una corriente eléctrica media de 0,20 A, determine:**
**a) La masa de Mg que se debe colocar si se quiere que el tubo de hierro no sufra corrosión catódica durante 10 años.**
**b) Las reacciones que ocurrirán en el ánodo y en el cátodo.**
**c) ¿Cuál es la razón por la que el magnesio evita la corrosión del hierro?**
**(Datos. $E°\ (Fe^{2+}|Fe) = -0{,}44$ V; $E°\ (Mg^{2+}|Mg) = -2{,}363$ V).**

***(Galicia 2009)***

a) La cantidad de corriente que pasa por el ánodo en 10 años es:

$$(0{,}20\ A) \cdot (10\ años) \cdot \frac{365\ días}{1\ año} \cdot \frac{86.400\ s}{1\ día} = 6{,}3 \cdot 10^7\ C$$

La semirreacción de oxidación del magnesio es:

$$Mg(s) \rightarrow Mg^{2+}(aq) + 2\ e^-$$

Relacionando la cantidad de corriente con la de magnesio:

$$6{,}3 \cdot 10^7\ C \cdot \frac{1\ mol\ e^-}{96.485\ C} \cdot \frac{1\ mol\ Mg}{2\ mol\ e^-} \cdot \frac{24{,}3\ g\ Mg}{1\ mol\ Mg} \cdot \frac{1\ kg\ Mg}{10^3\ g\ Mg} = 7{,}9\ kg\ Mg$$

b) Las semirreacciones que tienen lugar en los electrodos son:

ánodo (oxidación): $Mg(s) \rightarrow Mg^{2+}(aq) + 2\ e^-$

cátodo (reducción): $O_2(g) + 2\ H_2O(l) + 4\ e^- \rightarrow 4\ OH^-(aq)$

c) La corrosión se define como el deterioro de un material metálico a consecuencia de un ataque electroquímico por su entorno. Siempre que la corrosión esté originada por una reacción electroquímica, la velocidad a la que tiene lugar dependerá en alguna medida de la temperatura, de la salinidad del fluido en contacto con el metal y de las propiedades de los metales en cuestión. En el caso del hierro, la corrosión hace que este se transforme en "orín", óxido de hierro(III) hidratado ($2\ Fe_2O_3 \cdot x\ H_2O$).

El magnesio, cuyo potencial de reducción ($E° = -2{,}43$ V) es menor que el del hierro ($E° = -0{,}44$ V), es más reductor, por este motivo, se oxida más fácilmente en presencia de oxígeno, evitando de esta forma que el hierro se oxide y aparezcan los correspondientes óxidos de hierro. Este procedimiento para proteger al hierro de su corrosión se denomina "protección catódica".

El Mg se comporta como ánodo y el Fe como cátodo pasando así los electrones con facilidad desde el magnesio al hierro. La oxidación del magnesio mantiene reducido al hierro y, por tanto, protegido de la corrosión.

**1.11. Justifique si es o no posible que el Au(s) se oxide con el aire.**
**¿Qué debe cumplirse para que un metal se oxide con el aire?**
**(Datos. $E°\ (Au^{3+}|Au) = +1{,}50$ V; $E°\ (O_2|H_2O) = +1{,}23$ V).**

***(Canarias 2010)***

Para que una reacción sea espontánea debe cumplirse que, a presión y temperatura constantes, $\Delta G° < 0$. La relación entre $\Delta G°$ y el potencial de la reacción, $E°$, viene dado por la expresión, $\Delta G° = -nFE°$, de donde se deduce que una reacción de oxidación-reducción será espontánea siempre que se cumpla que $E° > 0$.

Se trata de determinar si es espontánea la reacción:

$$Au(s) + O_2(g) \rightarrow Au^{3+}(aq) + H_2O(l)$$

Las semirreacciones que tienen lugar son:

| | |
|---|---|
| reducción: $3\ [O_2(g) + 4\ H^+(aq) + 4\ e^- \rightarrow 2\ H_2O(l)]$ | $E° = 1{,}23$ V |
| oxidación: $2\ [Au(s) \rightarrow Au^{3+}(aq) + 3\ e^-]$ | $E° = -1{,}50$ V |
| global: $3\ O_2(g) + 4\ H^+(aq) + 2\ Au(s) \rightarrow 2\ Au^{3+}(aq) + 2\ H_2O(l)$ | $E° = -0{,}27$ V |

Es una reacción en la que $E° < 0$, por lo que la reacción es no espontánea. Por tanto, para que un metal sea oxidado por el aire ($O_2$) es necesario que su potencial de reducción sea menor que el que posee el par $O_2|H_2O$ ($E° = +1{,}23$ V).

**1.12. Conociendo los potenciales de reducción de los halógenos:**
**$E°\ (F_2|F^-) = +2{,}85$ V; $E°\ (Cl_2|Cl^-) = +1{,}36$ V; $E°\ (I_2|I^-) = +0{,}53$ V; $E°\ (Br_2|Br^-) = +1{,}07$ V).**
**Escriba las siguientes reacciones y determine cuáles serán espontáneas:**
**a) Oxidación del ion bromuro por yodo.**
**b) Reducción del cloro por ion bromuro.**
**c) Oxidación del ion yoduro por cloro.**
**d) Justifique cuál es la especie más oxidante y cuál es la más reductora.**

***(Canarias 2010)***

Para que una reacción sea espontánea debe cumplirse que, a presión y temperatura constantes, $\Delta G° < 0$. La relación entre $\Delta G°$ y el potencial de la reacción, $E°$, viene dado por la expresión, $\Delta G° = -nFE°$, de donde se deduce que una reacción de oxidación-reducción será espontánea siempre que se cumpla que $E° > 0$.

a) Se trata de determinar si es espontánea la reacción:

$$I_2(s) + 2\ Br^-(aq) \rightarrow 2\ I^-(aq) + Br_2(l)$$

Las semirreacciones que tienen lugar son:

| | |
|---|---|
| reducción: $I_2(s) + 2\ e^- \rightarrow 2\ I^-\ (aq)$ | $E° = 0{,}53$ V |
| oxidación: $2\ Br^-(aq) \rightarrow Br_2(l) + 2\ e^-$ | $E° = -1{,}07$ V |
| global: $I_2(s) + 2\ Br^-(aq) \rightarrow 2\ I^-(aq) + Br_2(l)$ | $E° = -0{,}54$ V |

La no espontaneidad del proceso queda confirmada por el valor de $E° < 0$.

b) Se trata de determinar si es espontánea la reacción:

$$Cl_2(g) + 2\ Br^-(aq) \rightarrow 2\ Cl^-(aq) + Br_2(l)$$

Las semirreacciones que tienen lugar son:

| | |
|---|---|
| reducción: $Cl_2(g) + 2\ e^- \rightarrow 2\ Cl^-(aq)$ | $E° = 1{,}36$ V |
| oxidación: $2\ Br^-(aq) \rightarrow Br_2(l) + 2\ e^-$ | $E° = -1{,}07$ V |
| global: $Cl_2(g) + 2\ Br^-(aq) \rightarrow 2\ Cl^-(aq) + Br_2(l)$ | $E° = 0{,}29$ V |

La espontaneidad del proceso queda confirmada por el valor de $E° > 0$.

c) Este apartado aparece resuelto en Canarias 2009.

d) De las especies propuestas, la más oxidante es la que tiene un mayor potencial de reducción, en este caso, se trata del $F_2$ ($E° = +2{,}85$ V); y la más reductora (con mayor tendencia a oxidarse) es la que tiene un menor potencial de reducción, en este caso, se trata del $I^-$ ($E° = +0{,}53$ V).

**1.13. El oro se puede extraer a partir de minerales que lo contengan, mediante un proceso de trituración y tratamiento con NaCN y aireación. De esta forma se obtiene una disolución que contiene el complejo $[Au(CN)_2]^-$ en equilibrio con $Au^+$.**

**$Au^+ + 2\ NaCN \rightleftharpoons [Au(CN)_2]^- + 2\ Na^+$**

**Como en la naturaleza, el oro está acompañado con plata, en la disolución anterior se forma también un complejo de plata de acuerdo con la reacción:**

**$Ag^+ + 2\ NaCN \rightleftharpoons [Ag(CN)_2]^- + 2\ Na^+$**

**a) ¿Qué concentración de NaCN se requiere para mantener el 99 % del oro disuelto en forma de complejo $[Au(CN)_2]^-$, teniendo en cuenta que la constante de equilibrio para la formación del complejo es $4{,}00 \cdot 10^{28}$?**

**b) 500 L de una disolución que es 0,010 M de $[Au(CN)_2]^-$ y 0,0030 M de $[Ag(CN)_2]^-$, se evapora hasta un tercio de su volumen original y se trata con 40 g de Zn produciéndose las siguientes reacciones:**

**$2\ [Au(CN)_2]^- + Zn \rightarrow [Zn(CN)_4]^{2-} + 2\ Au$**

**$2\ [Ag(CN)_2]^- + Zn \rightarrow [Zn(CN)_4]^{2-} + 2\ Ag$**

**Calcule las concentraciones de los complejos de oro y plata cuando se ha consumido la totalidad del Zn.**

**(Datos. $E°\ (Ag^+|Ag) = +0{,}7991$ V; $E°\ (Au^+|Au) = +1{,}68$ V; $E°\ (Zn^{2+}|Zn) = -0{,}7628$ V).**

***(Galicia 2010)***

a) El equilibrio a estudiar es:

$$Au^+(aq) + 2\ CN^-(aq) \rightleftharpoons [Au(CN)_2]^-\ (aq)$$

Llamando $a$ y $b$, respectivamente, a las concentraciones iniciales de $Au^+$ y $CN^-$, la tabla de concentraciones correspondiente al equilibrio es:

| | $Au^+$ | $CN^-$ | $[Au(CN)_2]^-$ |
|---|---|---|---|
| $c_{inicial}$ | $a$ | $b$ | — |
| $c_{transformado}$ | $x$ | $2x$ | — |
| $c_{formado}$ | — | — | $x$ |
| $c_{equilibrio}$ | $a - x$ | $b - 2x$ | $x$ |

Si se desea que el 99 % del oro disuelto esté en forma de complejo:

$$[Au(CN)_2]^- = x = 0{,}99\ a \qquad \rightarrow \qquad (a - x) = 0{,}01\ a$$

La expresión de la constante de equilibrio es:

$$K_f = \frac{[Au(CN)_2]^-}{[Au^+]\ [CN^-]^2}$$

Sustituyendo en la expresión de la constante se obtiene el valor de $b$:

$$4{,}00 \cdot 10^{28} = \frac{0{,}99\ a}{(a - x) \cdot (b - 2x)^2}$$

$$4{,}00 \cdot 10^{28} = \frac{0{,}99\ a}{(0{,}01\ a) \cdot (b - 2 \cdot 0{,}99\ a)^2} \quad \rightarrow \quad (b - 1{,}98\ a) = 4{,}98 \cdot 10^{-14} \approx 0 \quad \rightarrow \quad b = 1{,}98\ a$$

$$[CN^-] = [NaCN] = 1{,}98\ [Au^+]\ mol\ L^{-1}$$

b) Los moles iniciales de cada especie son:

$$500\ L\ disolución \cdot \frac{0{,}010\ mol\ [Au(CN)_2]^-}{L\ disolución} = 5{,}0\ mol\ [Au(CN)_2]^-$$

$$500\ \text{L disolución} \cdot \frac{0{,}0030\ \text{mol}\ [\text{Ag(CN)}_2]^-}{\text{L disolución}} = 1{,}5\ \text{mol}\ [\text{Ag(CN)}_2]^-$$

$$40\ \text{g Zn} \cdot \frac{1\ \text{mol Zn}}{65{,}4\ \text{g Zn}} = 0{,}61\ \text{mol Zn}$$

De acuerdo con los potenciales de reducción propuestos, el mayor valor lo tiene $\text{Au}^+|\text{Au}$ ($E° = +1{,}68$ V), lo que quiere decir que el ion $\text{Au}^+$ es la especie más oxidante, por lo que es la que más fácilmente se reduce, hasta que se consuma todo el Zn, mientras que el ion $\text{Ag}^+$ permanece inalterado.

La cantidad de $\text{Au}^+$ que se reduce es:

$$0{,}61\ \text{mol Zn} \cdot \frac{2\ \text{mol}\ [\text{Au(CN)}_2]^-}{1\ \text{mol Zn}} = 1{,}2\ \text{mol}\ [\text{Au(CN)}_2]^-$$

La cantidad de este ion que queda en disolución es:

$$5{,}0\ \text{mol}\ [\text{Au(CN)}_2]^-\ \text{(inicial)} - 1{,}2\ \text{mol}\ [\text{Au(CN)}_2]^-\ \text{(reducido)} = 3{,}8\ \text{mol}\ [\text{Au(CN)}_2]^-\ \text{(disolución)}$$

Teniendo en cuenta que el volumen se reduce hasta la tercera parte, las concentraciones de los iones complejos de oro y plata en disolución se hacen el triple:

$$\frac{3{,}78\ \text{mol}\ [\text{Au(CN)}_2]^-}{(500/3)\ \text{L disolución}} = 0{,}023\ \text{mol L}^{-1}$$

$$\frac{1{,}5\ \text{mol}\ [\text{Ag(CN)}_2]^-}{(500/3)\ \text{L disolución}} = 9{,}0{\cdot}10^{-3}\ \text{mol L}^{-1}$$

**1.14. Dada la siguiente tabla de potenciales de reducción estándar, indique, justificando la respuesta:**
**a) La especie oxidante más fuerte.**
**b) La especie más reductora.**
**c) Un catión que pueda ser oxidante y reductor.**
**d) Un anión que pueda ser oxidante y reductor.**
**e) Una oxidación de un catión por un anión que sea espontánea.**
**f) Una reducción de un catión por un catión que sea espontánea.**

| Par redox | $E°$ (V) |
|---|---|
| $\text{Cl}_2\|\text{Cl}^-$ | +1,35 |
| $\text{ClO}_4^-\|\text{ClO}_3^-$ | +1,19 |
| $\text{ClO}_3^-\|\text{ClO}_2^-$ | +1,16 |
| $\text{Cu}^{2+}\|\text{Cu}$ | +0,35 |
| $\text{SO}_3^{2-}\|\text{S}^{2-}$ | +0,23 |
| $\text{SO}_4^{2-}\|\text{S}^{2-}$ | +0,15 |
| $\text{Sn}^{4+}\|\text{Sn}^{2+}$ | +0,15 |
| $\text{Sn}^{2+}\|\text{Sn}$ | −0,14 |

*(Canarias 2011)*

a) De las especies propuestas, la más oxidante es la que tiene el mayor potencial de reducción, en este caso, se trata del $\text{Cl}_2$ ($E° = +1{,}35$ V).

b) De las especies propuestas, la más reductora es la que tiene el menor potencial de reducción, en este caso, se trata del Sn ($E° = -0{,}14$ V).

c) De las especies propuestas, un catión que pueda comportarse como oxidante y reductor es $\text{Sn}^{2+}$ ya que puede experimentar las dos semirreacciones:

reducción: $\text{Sn}^{2+} + 2\ \text{e}^- \rightarrow \text{Sn}$

oxidación: $\text{Sn}^{4+} \rightarrow \text{Sn}^{2+} + 2\ \text{e}^-$

d) De las especies propuestas, un anión que pueda comportarse como oxidante y reductor es $\text{ClO}_3^-$ ya que puede experimentar las dos semirreacciones:

reducción: $\text{ClO}_3^- + 2\ \text{H}^+ + 2\ \text{e}^- \rightarrow \text{ClO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$

oxidación: $\text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ClO}_4^- + 2\ \text{H}^+ + 2\ \text{e}^-$

e) Para que una reacción sea espontánea debe cumplirse que a presión y temperatura ctes, $\Delta G° < 0$. La relación entre $\Delta G°$ y el potencial de la reacción, $E°$, viene dado por la expresión, $\Delta G° = -nFE°$, de donde se deduce que una reacción de oxidación-reducción será espontánea siempre que se cumpla que $E° > 0$.

Una oxidación de un catión por un anión que sea espontánea es:

$$ClO_4^- + Sn^{2+} \rightarrow ClO_3^- + Sn^{4+}$$

Las semirreacciones y la reacción global que tienen lugar son:

reducción: $ClO_4^- + 2\ H^+ + 2\ e^- \rightarrow ClO_3^- + H_2O$ $\quad E° = 1{,}19$ V

oxidación: $Sn^{2+} \rightarrow Sn^{4+} + 2\ e^-$ $\quad E° = -0{,}15$ V

global: $ClO_4^- + 2\ H^+ + Sn^{2+} \rightarrow ClO_3^- + H_2O + Sn^{4+}$ $\quad E° = 1{,}04$ V

Es una reacción en la que $E° > 0$, por lo que la reacción es espontánea.

f) Una reducción de un catión por un catión que sea espontánea es:

$$Cu^{2+} + Sn^{2+} \rightarrow Cu + Sn^{4+}$$

Las semirreacciones de la reacción global que tienen lugar son:

reducción: $Cu^{2+} + 2\ e^- \rightarrow Cu$ $\quad E° = 0{,}35$ V

oxidación: $Sn^{2+} \rightarrow Sn^{4+} + 2\ e^-$ $\quad E° = -0{,}15$ V

global: $Cu^{2+} + Sn^{2+} \rightarrow Cu + Sn^{4+}$ $\quad E° = 0{,}20$ V

La espontaneidad del proceso queda confirmada por el valor de $E° > 0$.

**1.15. El Museo Gallego del Juguete está situado en la planta baja del pazo de los antiguos juzgados, este museo fue creado en 1995 por el Ayuntamiento de Allariz gracias a la donación de la colección de Alberto Oro Claro, vecino de la villa, que durante años se dedicó a buscar, comprar y conservar más de 600 piezas. Desde entonces, muchas personas han seguido donando juguetes, llegando en la actualidad a contar con un fondo museístico de cerca de 1.500 piezas representativas de los juguetes del siglo XX.**

**a) Desde el museo nos piden calcular el porcentaje de metales que contiene un juguete de latón (aleación de cobre y zinc). Para ello hemos tomado una muestra de un juguete que no es restaurable y lo hemos tratado con ácido clorhídrico desprendiéndose en el proceso hidrógeno. Formule y ajuste la reacción o reacciones que tienen lugar en el proceso. Justifique la respuesta.**

**b) Calcule la variación de energía de Gibbs en el proceso anterior.**

**c) Conociendo que la muestra utilizada en el proceso anterior es de 15 g de latón, al tratarla con ácido clorhídrico se han desprendido 1,25 L de hidrógeno a 1,5 atm y 12 °C. Calcule la composición del latón de la muestra expresado en % en masa de cada elemento.**

**d) Para la preparación de la disolución de ácido clorhídrico usada en el proceso (35,0 % en masa y densidad relativa 1,18 g $mL^{-1}$), hemos de utilizar dos frascos que poseemos en el laboratorio. Un frasco que contiene una disolución de ácido clorhídrico con una riqueza del 40,0 % en masa y densidad 1,20 g $mL^{-1}$ y otro frasco contiene el producto comercial "agua fuerte" (HCl del 25,0 % en masa y densidad 1,09 g $mL^{-1}$). Calcule el volumen que debe tomarse de cada una de ellas para preparar 250 mL la disolución a utilizar. Suponga que los volúmenes son aditivos.**

**Datos. $E°\ (Zn^{2+}|Zn) = -0{,}76$ V; $E°\ (Cu^{2+}|Cu) = +0{,}34$ V; $E°\ (H^+|H_2) = 0{,}00$ V).**

***(Galicia 2022)***

a) Se trata de saber si són espontáneas las siguientes reacciones de oxidación-reducción:

$$2\ HCl(aq) + Zn(s) \rightarrow ZnCl_2(aq) + H_2(g)$$

$$2\ HCl(aq) + Cu(s) \rightarrow CuCl_2(aq) + H_2(g)$$

La relación existente entre la energía de Gibbs y el potencial de la reacción viene dada por la siguiente ecuación:

$$\Delta G° = -nFE°$$

Se producirá de forma espontánea aquella reacción en la que se cumpla que $\Delta G° < 0$, y, para ello, es necesario que $E° > 0$. Por este motivo, el sistema que tiene mayor potencial se comporta como oxidante (se reduce) y el de menor como reductor (se oxida):

▪ Para la primera reacción propuesta las semirreacciones correspondientes son:

| | |
|---|---|
| reducción: $2\ H^+(aq) + 2\ e^- \rightarrow H_2(g)$ | $E° = 0{,}00$ V |
| oxidación: $Zn(s) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + 2\ e^-)$ | $E° = +0{,}76$ V |
| global: $2\ H^+(aq) + Zn(s) \rightarrow H_2(g) + Zn^{2+}(aq)$ | $E° = 0{,}76$ V |

Como se observa, $E° > 0$ y $\Delta G° < 0$, por tanto, se trata de un proceso espontáneo.

▪ Para la segunda reacción propuesta las semirreacciones correspondientes son:

| | |
|---|---|
| reducción: $2\ H^+(aq) + 2\ e^- \rightarrow H_2(g)$ | $E° = 0{,}00$ V |
| oxidación: $Cu(s) \rightarrow Cu^{2+}(aq) + 2\ e^-$ | $E° = -0{,}34$ V |
| global: $2\ H^+(aq) + Cu(s) \rightarrow H_2(g) + Cu^{2+}(aq)$ | $E° = -0{,}34$ V |

Como se observa, $E° < 0$ y $\Delta G° > 0$, por tanto, se trata de un proceso no espontáneo.

b) El valor de la energía de Gibbs para las reacciones anteriores es:

$$\Delta G° = -(2) \cdot (96.485\ \text{C mol}^{-1}) \cdot (0{,}76\ \text{V}) \cdot \frac{1\ \text{kJ}}{10^3\ \text{J}} = -147\ \text{kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta G° = -(2) \cdot (96.485\ \text{C mol}^{-1}) \cdot (-0{,}34\text{V}) \cdot \frac{1\ \text{kJ}}{10^3\ \text{J}} = 65{,}6\ \text{kJ mol}^{-1}$$

c) Todo el $H_2(g)$ que se desprende se debe al Zn presente en la aleación. Considerando comportamiento ideal, la cantidad de gas obtenido es:

$$V = \frac{1{,}5\ \text{atm} \cdot 1{,}25\ \text{L}}{(0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (12 + 273{,}15)\ \text{K}} = 0{,}0801\ \text{mol } H_2$$

Relacionando $H_2$ con Zn se obtiene la cantidad de este que contiene el latón:

$$0{,}0801\ \text{mol } H_2 \cdot \frac{1\ \text{mol Zn}}{1\ \text{mol } H_2} \cdot \frac{65{,}4\ \text{g Zn}}{1\ \text{mol Zn}} = 5{,}24\ \text{g Zn}$$

Relacionando Zn con latón se obtiene la riqueza:

$$\frac{5{,}24\ \text{g Zn}}{15\ \text{g latón}} \cdot 100 = 35\ \%\ \text{Zn}$$

El resto, 65 %, corresponde al Cu.

d) La masa de HCl necesario para preparar la disolución requerida es:

$$250\ \text{mL HCl } 35{,}0\ \% \cdot \frac{1{,}18\ \text{g HCl } 35{,}0\ \%}{1\ \text{mL HCl } 35{,}0\ \%} \cdot \frac{35{,}0\ \text{g HCl}}{100\ \text{g HCl } 35{,}0\ \%} = 103\ \text{g HCl}$$

Considerando volúmenes aditivos, las cantidades de disoluciones del 40,0 % y 25,0 % que se deben mezclar para obtener la disolución del 35,0 % son:

$$x\ \text{mL HCl } 40{,}0\ \% \cdot \frac{1{,}20\ \text{g HCl } 40{,}0\ \%}{1\ \text{mL HCl } 40{,}0\ \%} \cdot \frac{40{,}0\ \text{g HCl}}{100\ \text{g HCl } 40{,}0\ \%} +$$

$$(250 - x)\ \text{mL HCl } 25{,}0\ \% \cdot \frac{1{,}09\ \text{g HCl } 25{,}0\ \%}{1\ \text{mL HCl } 25{,}0\ \%} \cdot \frac{25{,}0\ \text{g HCl}}{100\ \text{g HCl } 25{,}0\ \%} = 103\ \text{g HCl}$$

Se obtienen, $x = 168$ mL HCl 40,0 % y $(250 - x) = 82{,}0$ mL HCl 25,0 %

## 2. CELDAS ELECTROQUÍMICAS

**2.1. Se construye una celda introduciendo un alambre de plata en una disolución de nitrato de plata y un alambre de platino en una disolución que contiene iones $Fe^{2+}$ y $Fe^{3+}$.**
**a) ¿Cuál será la reacción cuando el proceso sea espontáneo?**
**b) ¿Qué semicelda constituirá el ánodo y cuál el cátodo? ¿Cuál será el signo de cada electrodo? ¿Dónde ocurrirá la oxidación? ¿Y dónde la reducción?**
**c) ¿Qué sentido llevará el flujo de electrones? ¿Y el de aniones?**
**d) ¿Cuál será el potencial de celda cuando todos los iones metálicos disueltos tengan concentración 1 M?**
**(Datos. $E°\ (Ag^+|Ag) = +0{,}80$ V; $E°\ (Fe^{3+}|Fe^{2+}) = +0{,}77$ V).**

*(Asturias 1994)*

a-b) Para que una reacción sea espontánea debe cumplirse que a presión y temperaturas ctes, $\Delta G° < 0$. La relación entre $\Delta G°$ y el potencial de la reacción, $E°$, viene dado por la expresión, $\Delta G° = -nFE°$, de donde se deduce que una reacción de oxidación-reducción será espontánea siempre que se cumpla que $E° > 0$.

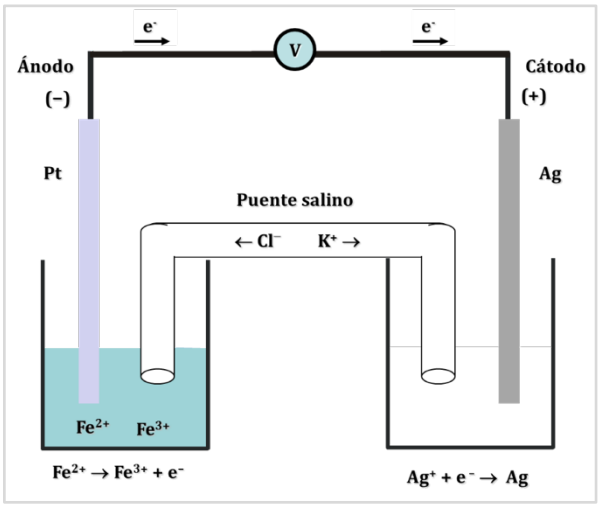
Por este motivo, el par (electrodo) que presenta mayor potencial, que se escribe a la derecha en la notación de la celda es el polo positivo ($Ag^+|Ag$) que se comporta como cátodo y oxidante (se reduce); y el de menor potencial, que se escribe a la izquierda, es el polo negativo ($Fe^{3+}|Fe^{2+}$) que se comporta como ánodo y reductor (se oxida). La imagen muestra el esquema de la celda.

Las semirreacciones en cada electrodo y la reacción global son:

cátodo (reducción): $Ag^+(aq) + e^- \rightarrow Ag(s)$

ánodo (oxidación): $Fe^{2+}(aq) \rightarrow Fe^{3+}(aq) + e^-$

global: $Ag^+(aq) + Fe^{2+}(aq) \rightarrow Ag(s) + Fe^{3+}(aq)$




$Ag^+$ es el oxidante, la especie que se reduce y $Fe^{2+}$ es el reductor, la especie que se oxida.

c) Los electrones de la celda se dirigen de forma espontánea hacia los potenciales crecientes, desde el ánodo ($Fe^{3+}|Fe^{2+}$) hacia el cátodo ($Ag^+|Ag$).

La disolución que forma el puente salino está formada por un electrólito fuerte, como KCl, que se encuentra totalmente disociado en iones. Los aniones $Cl^-$ se dirigen hacia el ánodo, mientras que los cationes $K^+$ van hacia el cátodo.

La notación de la celda es: $Pt|Fe^{3+}|Fe^{2+}||Ag^+|Ag$.

d) El potencial (fem) de la celda en condiciones estándar (25 °C, 1 atm y concentraciones iónicas 1 M) se calcula mediante la expresión:

$$E^o_{celda} = E^o_{cátodo} - E^o_{ánodo} = E^o_{oxidante} - E^o_{reductor}$$

En este caso:

$$E^o_{celda} = E^o_{Ag^+|Ag} - E^o_{Fe^{3+}|Fe^{2+}} = 0{,}80\ V - 0{,}77\ V = 0{,}030\ V$$

**2.2. Sabiendo que el potencial de reducción estándar, $E°$, del par $Ni^{2+}|Ni$ es –0,250 V y que el del par $Zn^{2+}|Zn$ es –0,763 V, indique, justificando la respuesta:**
**a) Cuál sería la reacción espontánea en una celda formada por ambos electrodos.**
**b) El sentido en el que circulan los electrones.**
**c) Cuál es el polo positivo.**
**d) La especie que se oxida y la que se reduce.**

*(Canarias 1995)*

a) Una celda voltaica o galvánica es aquella en la que tiene lugar una reacción espontánea, es decir, en ella se cumple que, a presión y temperatura constantes, $\Delta G° < 0$. Teniendo en cuenta que la relación entre $\Delta G°$ y el potencial de la celda, $E°$, viene dado por la expresión, $\Delta G° = -nFE°$, se deduce que para que una reacción de oxidación-reducción sea espontánea, es necesario que $E° > 0$.

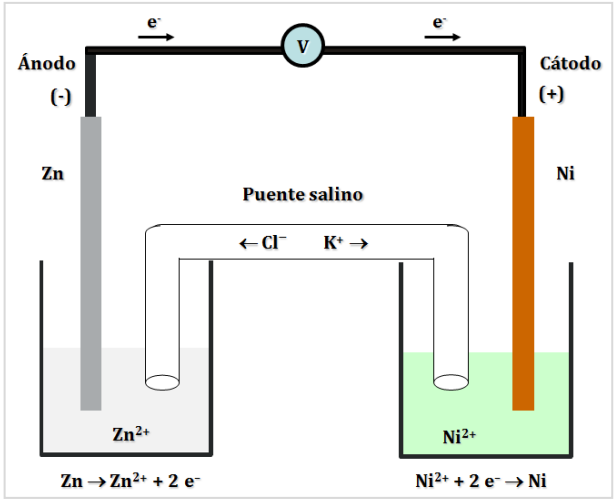
Por este motivo, el par (electrodo) que presenta mayor potencial, que se escribe a la derecha en la notación de la celda es el polo positivo ($Ni^{2+}|Ni$) que se comporta como cátodo y oxidante (se reduce); y el de menor potencial, que se escribe a la izquierda, es el polo negativo ($Zn^{2+}|Zn$) que se comporta como ánodo y reductor (se oxida). La imagen muestra el esquema de la celda.

b-c) Las semirreacciones en cada electrodo y la reacción global son:

cátodo (reducción): $Ni^{2+}(aq) + 2\ e^- \rightarrow Ni(s)$

ánodo (oxidación): $Zn(s) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + 2\ e^-$

global: $Ni^{2+}(aq) + Zn(s) \rightarrow Ni(s) + Zn^{2+}(aq)$




Los electrones de la celda se dirigen de forma espontánea hacia los potenciales crecientes, desde el polo negativo o ánodo ($Zn^{2+}|Zn$) hacia el polo positivo o cátodo ($Ni^{2+}|Ni$).

El potencial estándar de la celda se calcula mediante la siguiente expresión:

$$E^o_{celda} = E^o_{cátodo} - E^o_{ánodo} = E^o_{oxidante} - E^o_{reductor}$$

En este caso:

$$E^o_{celda} = E^o_{Ni^{2+}|Ni} - E^o_{Zn^{2+}|Zn} = -0{,}250\ V - (-0{,}763\ V) = 0{,}513\ V$$

d) El oxidante (especie que se reduce) es $Ni^{2+}$, y el reductor (especie que se oxida) es Zn.

**2.3. La pila inventada por John Frederic Daniell (1790-1845), profesor del King's College de Londres, se construye mediante un electrodo de zinc sumergido en una disolución de sulfato de zinc y otro electrodo de cobre sumergido en una disolución de sulfato de cobre(II). Los electrodos se unen mediante un hilo conductor y las disoluciones mediante un puente salino. Suponga que las concentraciones de las disoluciones son 0,08 M para la de sulfato de zinc y 0,1 M para la de sulfato de cobre(II). Indique:**
**a) Cuál es el elemento que hace de cátodo y cuál de ánodo.**
**b) Cuál es la reacción de oxidación y cuál la de reducción (semiceldas).**
**c) La notación correcta de la celda.**
**d) Cuál es la función específica del puente salino que conecta las disoluciones.**
**(Datos. Potenciales estándar: $E°$ ($Cu^{2+}|Cu$) = +0,34 V; $E°$ ($Zn^{2+}|Zn$) = –0,76 V).**

*(Galicia 2004) (Canarias 2005)*

a-b-c) Una celda voltaica o galvánica es aquella en la que tiene lugar una reacción espontánea, es decir, en ella se cumple que, a presión y temperatura constantes, $\Delta G° < 0$. Teniendo en cuenta que la relación entre $\Delta G°$ y el potencial de la celda, $E°$, viene dado por la expresión, $\Delta G° = -nFE°$, se deduce que para que una reacción de oxidación-reducción sea espontánea, es necesario que $E° > 0$.

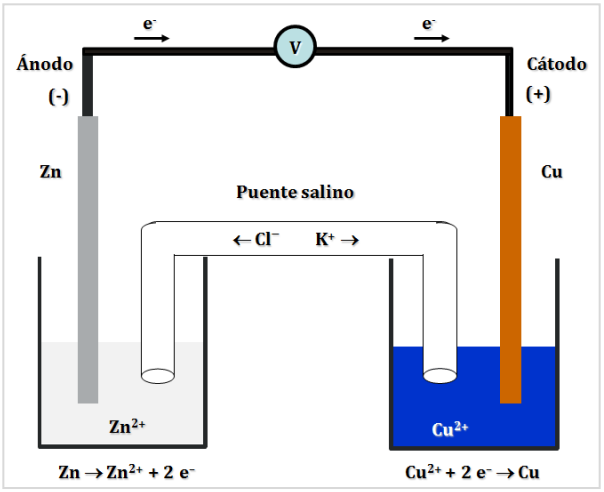
Por este motivo, el par (electrodo) que presenta mayor potencial, que se escribe a la derecha en la notación de la celda es el polo positivo ($Cu^{2+}|Cu$) que se comporta como cátodo y oxidante (se reduce); y el de menor potencial, que se escribe a la izquierda, es el polo negativo ($Zn^{2+}|Zn$) que se comporta como ánodo y reductor (se oxida). La imagen muestra el esquema de la celda.

Las semirreacciones en cada electrodo y la reacción global son:

cátodo (reducción): $Cu^{2+}(aq) + 2\ e^- \rightarrow Cu(s)$

ánodo (oxidación): $Zn(s) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + 2\ e^-$

global: $Cu^{2+}(aq) + Zn(s) \rightarrow Cu(s) + Zn^{2+}(aq)$




Los electrones de la celda se dirigen de forma espontánea hacia los potenciales crecientes, desde el polo negativo o ánodo ($Zn^{2+}|Zn$) hacia el polo positivo o cátodo ($Cu^{2+}|Cu$).

El potencial estándar de la celda se calcula mediante la siguiente expresión:

$$E^o_{celda} = E^o_{cátodo} - E^o_{ánodo} = E^o_{oxidante} - E^o_{reductor}$$

En este caso:

$$E^o_{celda} = E^o_{Cu^{2+}|Cu} - E^o_{Zn^{2+}|Zn} = 0{,}34\ V - (-0{,}76\ V) = 1{,}1\ V$$

El oxidante (especie que se reduce) es $Cu^{2+}$; y el reductor (especie que se oxida) es Zn.

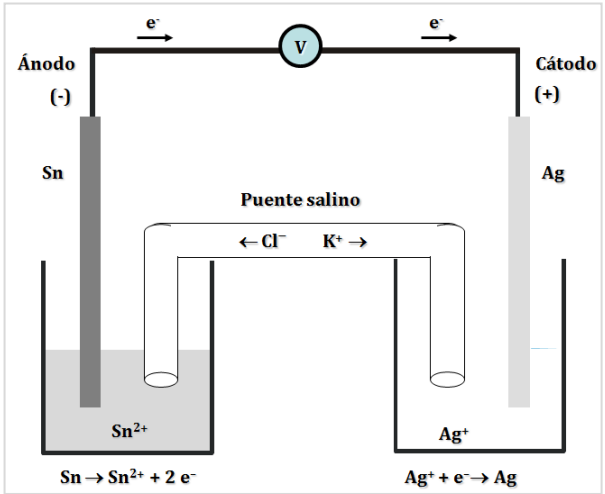
c) La notación de la celda es: $Zn|Zn^{2+}||Cu^{2+}|Cu$.

d) La función del puente salino es conectar ambas semiceldas de forma que se cierre el circuito y que circulen los electrones libremente dentro del mismo.

**2.4. Dados los potenciales estándar de los siguientes pares, $E°$ ($Sn^{2+}|Sn$) = –0,13 V y $E°$ ($Ag^+|Ag$) = +0,79 V. Indique cómo construir con ellos una celda, cuál será su nomenclatura, así como su potencial en condiciones estándar.**

*(Canarias 2004)*

Una celda voltaica o galvánica es aquella en la que tiene lugar una reacción espontánea, es decir, en ella se cumple que, a presión y temperatura constantes, $\Delta G° < 0$. Teniendo en cuenta que la relación entre $\Delta G°$ y el potencial de la celda, $E°$, viene dado por la expresión, $\Delta G° = -nFE°$, se deduce que para que una reacción de oxidación-reducción sea espontánea, es necesario que $E° > 0$.




Por este motivo, el par (electrodo) que presenta mayor potencial, que se escribe a la derecha en la notación de la celda es el polo positivo ($Ag^+|Ag$) que se comporta como cátodo y oxidante (se reduce); y el de menor potencial, que se escribe a la izquierda, es el polo negativo ($Sn^{2+}|Sn$) que se comporta como ánodo y reductor (se oxida). La imagen muestra el esquema de la celda.

Las semirreacciones en cada electrodo y la reacción global son:

cátodo (reducción): $2\ [Ag^+(aq) + e^- \rightarrow Ag(s)]$

ánodo (oxidación): $Sn(s) \rightarrow Sn^{2+}(aq) + 2\ e^-$

global: $2\ Ag^+(aq) + Sn(s) \rightarrow 2\ Ag(s) + Sn^{2+}(aq)$

Los electrones de la celda se dirigen de forma espontánea hacia los potenciales crecientes, desde el polo negativo o ánodo ($Sn^{2+}|Sn$) hacia el polo positivo o cátodo ($Ag^{+}|Ag$).

El potencial estándar de la celda se calcula mediante la siguiente expresión:

$$E^{o}_{celda} = E^{o}_{cátodo} - E^{o}_{ánodo} = E^{o}_{oxidante} - E^{o}_{reductor}$$

En este caso:

$$E^{o}_{celda} = E^{o}_{Ag^{+}|Ag} - E^{o}_{Sn^{2+}|Sn} = 0{,}79\ V - (-0{,}13\ V) = 0{,}92\ V$$

El oxidante (especie que se reduce) es $Ag^{+}$; y el reductor (especie que se oxida) es Sn.

La notación de la celda es, $Sn|Sn^{2+}||Ag^{+}|Ag$.

**2.5. Dados los potenciales estándar de los siguientes pares:**
**a) $E°\ (Zn^{2+}|Zn) = -0{,}76$ V y $E°\ (Cu^{2+}|Cu) = +0{,}34$ V.**
**b) $E°\ (Zn^{2+}|Zn) = -0{,}76$ V y $E°\ (Ag^{+}|Ag) = +0{,}80$ V.**
**c) $E°\ (Zn^{2+}|Zn) = -0{,}76$ V y $E°\ (Li^{+}|Li) = -3{,}05$ V.**
**Indique, en cada caso, las reacciones que tienen lugar en el ánodo y en el cátodo, así como la fuerza electromotriz de las celdas galvánicas.**

*(Canarias 2006)*

Una celda voltaica o galvánica es aquella en la que tiene lugar una reacción espontánea, es decir, en ella se cumple que, a presión y temperatura constantes, $\Delta G° < 0$. Teniendo en cuenta que la relación entre $\Delta G°$ y el potencial de la celda, $E°$, viene dado por la expresión, $\Delta G° = -nFE°$, se deduce que para que una reacción de oxidación-reducción sea espontánea, es necesario que $E° > 0$.

Por este motivo, el par (electrodo) que presenta mayor potencial, que se escribe a la derecha en la notación de la celda, se comporta como cátodo y oxidante (se reduce); y el de menor potencial, que se escribe a la izquierda, como ánodo y reductor (se oxida).

El potencial estándar o fuerza electromotriz de la celda se calcula mediante la siguiente expresión:

$$E^{o}_{celda} = E^{o}_{cátodo} - E^{o}_{ánodo} = E^{o}_{oxidante} - E^{o}_{reductor}$$

a) En la reacción entre $Cu^{2+}$y Zn las semirreacciones en cada electrodo y la reacción global son:

cátodo (reducción): $Cu^{2+}(aq) + 2\ e^{-} \rightarrow Cu(s)$

ánodo (oxidación): $Zn(s) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + 2\ e^{-}$

global: $Cu^{2+}(aq) + Zn(s) \rightarrow Cu(s) + Zn^{2+}(aq)$

El potencial estándar o fuerza electromotriz de la celda es:

$$E^{o}_{celda} = E^{o}_{Cu^{2+}|Cu} - E^{o}_{Zn^{2+}|Zn} = 0{,}34\ V - (-0{,}76\ V) = 1{,}1\ V$$

b) En la reacción entre $Ag^{+}$ y Zn las semirreacciones en cada electrodo y la reacción global son:

cátodo (reducción): $2\ [Ag^{+}(aq) + e^{-} \rightarrow Ag(s)]$

ánodo (oxidación): $Zn(s) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + 2\ e^{-}$

global: $2\ Ag^{+}(aq) + Zn(s) \rightarrow 2\ Ag(s) + Zn^{2+}(aq)$

El potencial normal o fuerza electromotriz de la celda es:

$$E^{o}_{celda} = E^{o}_{Ag^{+}|Ag} - E^{o}_{Zn^{2+}|Zn} = 0{,}80\ V - (-0{,}76\ V) = 1{,}6\ V$$

c) En la reacción entre $Zn^{2+}$ y Li las semirreacciones en cada electrodo y la reacción global son:

cátodo (reducción): $Zn^{2+}(aq) + 2\ e^{-} \rightarrow Zn(s)$

ánodo (oxidación): $2\ [Li(s) \rightarrow Li^{+}(aq) + e^{-}]$

global: $Zn^{2+}(aq) + 2\ Li(s) \rightarrow Zn(s) + 2\ Li^{+}(aq)$

El potencial estándar o fuerza electromotriz de la celda es:

$$E^o_{celda} = E^o_{Zn^{2+}/Zn} - E^o_{Li^+/Li} = -0{,}76\ V - (-3{,}05\ V) = 2{,}3\ V$$

**2.6. Si se añade cobre en polvo sobre una disolución acuosa de nitrato de plata 1 M se observa un ligero depósito de color gris y una progresiva intensificación del color azul.**
**a) ¿Qué reacción se produce?**
**b) Calcule la variación de la energía de Gibbs y explique si el proceso es espontáneo.**
**c) Explique cómo construiría una celda cobre-plata si dispone de: hilo de plata, hilo de cobre, disolución 1 M de sulfato de cobre(II) y disolución 1 M de nitrato de plata. La explicación debe incluir: la reacción que se produce, el sentido en que circulan los electrones, el ánodo, el cátodo y la fuerza electromotriz o potencial de la celda.**
**(Datos. $E°\ (Cu^{2+}|Cu) = +0{,}34$ V; $E°\ (Ag^+|Ag) = +0{,}80$ V).**

*(Galicia 2006)*

Una celda voltaica o galvánica es aquella en la que tiene lugar una reacción espontánea, es decir, en ella se cumple que, a presión y temperatura constantes, $\Delta G° < 0$. Teniendo en cuenta que la relación entre $\Delta G°$ y el potencial de la celda, $E°$, viene dado por la expresión, $\Delta G° = -nFE°$, se deduce que para que una reacción de oxidación-reducción sea espontánea, es necesario que $E° > 0$.

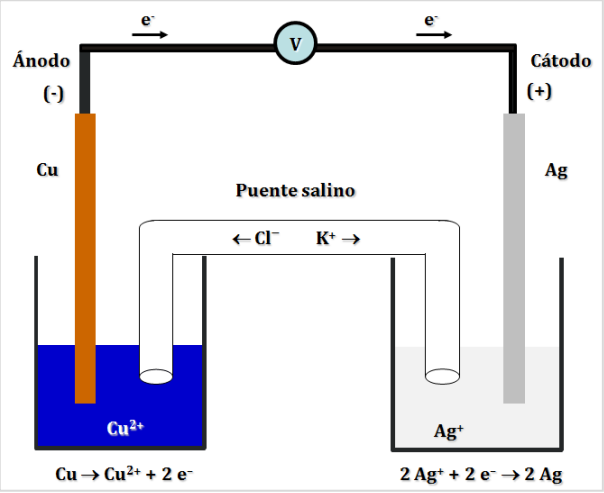
a-c) Si se añade Cu(s) sobre $Ag^+(aq)$ las semirreacciones y reacción global que tienen lugar son:

reducción: $2\ [Ag^+(aq) + e^- \rightarrow Ag(s)]$ $\quad E° = 0{,}80$ V

oxidación: $Cu(s) \rightarrow Cu^{2+}(aq) + 2\ e^-$ $\quad E° = -0{,}34$ V

global: $2\ Ag^+(aq) + Cu(s) \rightarrow 2\ Ag(s) + Cu^{2+}(aq)$ $\quad E° = 0{,}46$ V

Para construir la celda, el par (electrodo) que presenta mayor potencial ($Ag^+/Ag$), que se escribe a la derecha en la notación de la celda, se comporta como cátodo y oxidante (se reduce); y el de menor potencial ($Cu^{2+}/Cu$), que se escribe a la izquierda, como ánodo y reductor (se oxida). La imagen muestra un esquema de esta celda en la que:




$Ag^+$ es el oxidante, la especie que se reduce

Cu es el reductor, la especie que se oxida.

La notación de la celda es: $Cu|Cu^{2+}||Ag^+|Ag$

Los electrones de la celda se dirigen de forma espontánea hacia los potenciales crecientes, desde el polo negativo o ánodo ($Cu^{2+}|Cu$) hacia el polo positivo o cátodo ($Ag^+|Ag$).

b) El valor de la energía de Gibbs del proceso es:

$$\Delta G° = -2 \cdot (96.485\ C\ mol^{-1}) \cdot (0{,}46\ V) \cdot \frac{1\ kJ}{10^3\ J} = -89\ kJ\ mol^{-1}$$

La espontaneidad del proceso queda confirmada por el valor de $\Delta G° < 0$.

**2.7. Dadas las siguientes celdas cuyas notaciones son, respectivamente:**

**$Ni(s)|Ni^{2+}(aq)||Ag^{+}(aq)|Ag(s)$**

**$Zn(s)|Zn^{2+}(aq)||Cu^{2+}(aq)|Cu(s)$**

**a) Dibuje un esquema de cada una de las celdas indicando, en cada caso, la composición de la disolución que actúa como puente salino.**

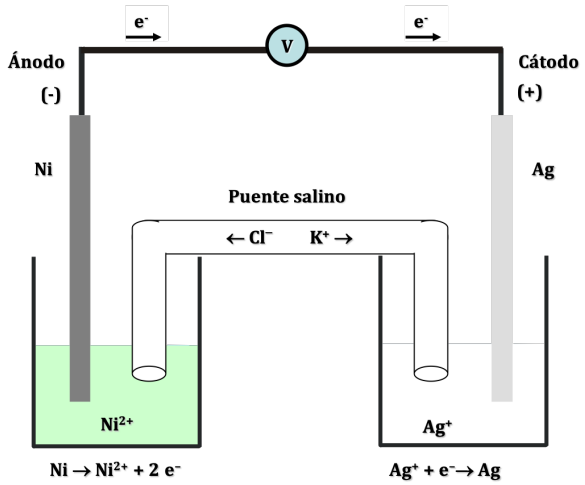
**b) Indique, en cada caso, las reacciones que tienen lugar en el ánodo y en el cátodo.**

**c) Calcule la fem, $E^{o}_{celda}$, de las celdas voltaicas indicadas.**

**(Datos. $E°$ (V): $(Zn^{2+}|Zn) = -0{,}76$; $(Cu^{2+}|Cu) = +0{,}34$; $(Ni^{2+}|Ni) = -0{,}25$; $(Ag^{+}|Ag) = +0{,}80$).**

***(Canarias 2007)***

Una celda voltaica o galvánica es aquella en la que tiene lugar una reacción espontánea, es decir, en ella se cumple que, a presión y temperatura constantes, $\Delta G° < 0$. Teniendo en cuenta que la relación entre $\Delta G°$ y el potencial de la celda, $E°$, viene dado por la expresión, $\Delta G° = -nFE°$, se deduce que para que una reacción de oxidación-reducción sea espontánea, es necesario que $E° > 0$.




▪ Para la celda $Ni(s)|Ni^{2+}(aq)||Ag^{+}(aq)|Ag(s)$

a) Como $E°\ (Ag^{+}|Ag) > E°\ (Ni^{2+}|Ni)$, la sustancia que tiene mayor potencial de reducción, $Ag^{+}$, se comporta como agente oxidante y se reduce a Ag, mientras que el Ni es el agente reductor que se oxida a $Ni^{2+}$. La imagen muestra un esquema de esta celda.

La disolución del puente salino está formada por un electrólito fuerte, como KCl, que se encuentra totalmente ionizado. Los $Cl^{-}$ se dirigen hacia el ánodo, mientras que los $K^{+}$ van hacia el cátodo.

Los electrones de la celda se dirigen de forma espontánea hacia los potenciales crecientes, desde el polo negativo o ánodo $(Ni^{2+}|Ni)$ hacia el polo positivo o cátodo $(Ag^{+}|Ag)$.

b) Las semirreacciones en cada electrodo y reacción global son:

cátodo (reducción): $2\ [Ag^{+}(aq) + e^{-} \rightarrow Ag(s)]$

ánodo (oxidación): $Ni(s) \rightarrow Ni^{2+}(aq) + 2\ e^{-}$

global: $2\ Ag^{+}(aq) + Ni(s) \rightarrow 2\ Ag(s) + Ni^{2+}(aq)$

c) El potencial estándar o fuerza electromotriz de la celda se calcula mediante la siguiente expresión:

$$E^{o}_{celda} = E^{o}_{cátodo} - E^{o}_{ánodo} = E^{o}_{oxidante} - E^{o}_{reductor}$$

En este caso:

$$E^{o}_{celda} = E^{o}_{Ag^{+}|Ag} - E^{o}_{Ni^{2+}|Ni} = 0{,}80\ V - (-0{,}25\ V) = 1{,}1\ V$$

▪ La celda $Zn(s)|Zn^{2+}(aq)||Cu^{2+}(aq)|Cu(s)$ está resuelta en Galicia 2004.

**2.8. Los potenciales estándar de reducción en condiciones estándar de los pares $Cu^{2+}|Cu$, $Pb^{2+}|Pb$ y $Zn^{2+}|Zn$ son, respectivamente, +0,34 V, –0,13 V y –0,76 V.**
**a) Explique, escribiendo las reacciones correspondientes, qué metal/es producen desprendimiento de hidrógeno al ser tratados con un ácido.**
**b) Haga un esquema y escriba las reacciones de ánodo y cátodo de la celda formada por electrodos de Zn y Pb, así como el potencial de la celda.**

*(Canarias 2009) (Canarias 2011)*

a) Para que una reacción sea espontánea debe cumplirse que, a presión y temperatura ctes, $\Delta G° < 0$. La relación entre $\Delta G°$ y el potencial de la reacción, $E°$, viene dado por la expresión, $\Delta G° = -nFE°$, de donde se deduce que una reacción de oxidación-reducción será espontánea siempre que se cumpla que $E° > 0$.

▪ Se trata de determinar si es espontánea la reacción:

$$2\ H^+(aq) + Cu(s) \rightarrow H_2(g) + Cu^{2+}(aq)$$

Las semirreacciones y reacción global que tienen lugar son:

| | |
|---|---|
| reducción: $2\ H^+(aq) + 2\ e^- \rightarrow H_2(g)$ | $E° = 0{,}00$ V |
| oxidación: $Cu(s) \rightarrow Cu^{2+}(aq) + 2\ e^-$ | $E° = -0{,}34$ V |
| global: $2\ H^+(aq) + Cu(s) \rightarrow H_2(g) + Cu^{2+}(aq)$ | $E° = -0{,}34$ V |

Es una reacción en la que $E° < 0$, por tanto, la reacción es no espontánea y no se produce el desprendimiento de $H_2(g)$.

▪ Se trata de determinar si es espontánea la reacción:

$$2\ H^+(aq) + Zn(s) \rightarrow H_2(g) + Zn^{2+}(aq)$$

Las semirreacciones y reacción global que tienen lugar son:

| | |
|---|---|
| reducción: $2\ H^+(aq) + 2\ e^- \rightarrow H_2(s)$ | $E° = 0{,}00$ V |
| oxidación: $Zn(s) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + 2\ e^-$ | $E° = -(-0{,}76\ V)$ |
| global: $2\ H^+(aq) + Zn(s) \rightarrow H_2(g) + Zn^{2+}(aq)$ | $E° = 0{,}76$ V |

Es una reacción en la que $E° > 0$, por tanto, la reacción es espontánea y se produce el desprendimiento de $H_2(g)$.

La ecuación química ajustada es:

$$Zn(s) + 2\ HCl(aq) \rightarrow ZnCl_2(aq) + H_2(g)$$

El plomo que al igual que el zinc tiene $E° < 0$, por tanto, sí que es capaz de producir $H_2$ a partir de los ácidos de acuerdo con con la siguiente ecuación química ajustada:

$$Pb(s) + 2\ HCl(aq) \rightarrow PbCl_2(aq) + H_2(g)$$

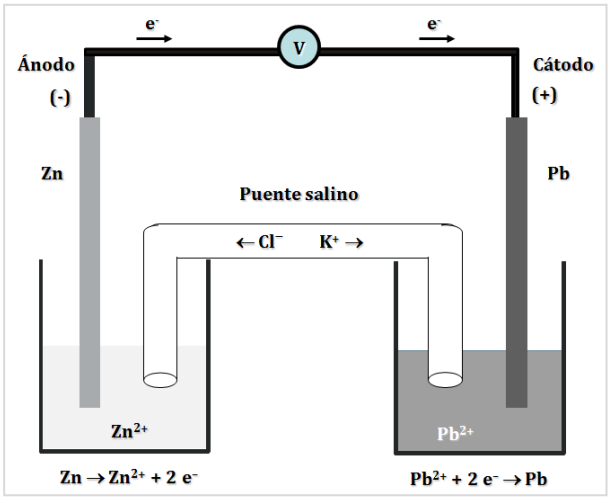
b) Una celda voltaica o galvánica es aquella en la que tiene lugar una reacción espontánea, es decir, en ella se cumple que, a presión y temperatura constantes, $\Delta G° < 0$. Teniendo en cuenta que la relación entre $\Delta G°$ y el potencial de la celda, $E°$, viene dado por la expresión, $\Delta G° = -nFE°$, se deduce que para que una reacción de oxidación-reducción sea espontánea, es necesario que $E° > 0$.

Por este motivo, el par (electrodo) que presenta mayor potencial, que se escribe a la derecha en la notación de la celda es el polo positivo ($Pb^{2+}|Pb$) que se comporta como cátodo y oxidante (se reduce); y el de menor potencial, que se escribe a la izquierda, es el polo negativo ($Zn^{2+}|Zn$) que se comporta como ánodo y reductor (se oxida).

Las semirreacciones que tienen lugar en cada electrodo y la reacción global son:

$$Pb^{2+}(aq) + 2\ e^- \rightarrow Pb(s) \quad \text{(reducción)}$$
$$Zn(s) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + 2\ e^- \quad \text{(oxidación)}$$
$$Pb^{2+}(aq) + Zn(s) \rightarrow Pb(s) + Zn^{2+}(aq)$$

$Pb^{2+}$ es el oxidante, la especie que se reduce, Zn es el reductor, la especie que se oxida. La imagen muestra un esquema de la celda.




Los electrones de la celda se dirigen de forma espontánea hacia los potenciales crecientes, desde el polo negativo o ánodo ($Zn^{2+}|Zn$) hacia el polo positivo o cátodo ($Pb^{2+}|Pb$).

La notación de la celda es: $Zn|Zn^{2+}||Pb^{2+}|Pb$.

El potencial estándar o fuerza electromotriz de la celda se calcula mediante la siguiente expresión:

$$E^o_{celda} = E^o_{cátodo} - E^o_{ánodo} = E^o_{oxidante} - E^o_{reductor}$$

En este caso:

$$E^o_{celda} = E^o_{Pb^{2+}|Pb} - E^o_{Zn^{2+}|Zn} =$$

$$= -0{,}13\ V - (-0{,}76\ V) = 0{,}63\ V$$

**2.9. Se construye una celda voltaica usando disoluciones de $NaHSO_4$, $H_2SO_3$ y $MnSO_4$ con electrodos adecuados, donde las semirreacciones más relevantes vienen dadas por:**

$HSO_4^-(aq) + 3\ H^+(aq) + 2\ e^- \rightarrow H_2SO_3(aq) + H_2O(l)$ $\quad E° = +0{,}17\ V$

$Mn^{2+}(aq) + 2\ e^- \rightarrow Mn(s)$ $\quad E° = -1{,}18\ V$

**a) Dibuje un esquema de la celda, que sea operativa, donde:**

**a1) Se identifique el contenido de cada semicelda.**

**a2) Se sugiera una sustancia para usarla como electrodo en la semicelda $HSO_4^-(aq)|H_2SO_3(aq)$.**

**a3) Se indique cuál es el ánodo y cuál es el cátodo.**

**a4) Se muestre la dirección de flujo de los electrones en el circuito externo.**

**a5) Se muestre la dirección de movimiento de los cationes en el puente salino.**

**b) Escriba la reacción global en la celda y calcule el potencial de la misma en condiciones estándar.**

**c) Calcule el potencial de la pila si las disoluciones de las dos semiceldas se preparan a pH = 1,00.**

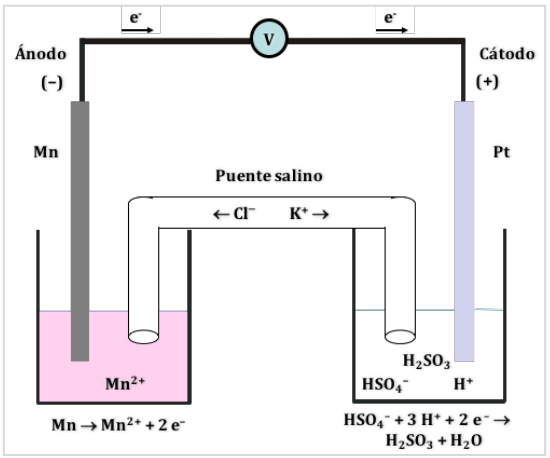
**d) Prediga el efecto cualitativo que se produciría en el potencial de la celda si se añade $Ba(NO_3)_2$ en las dos semiceldas, justificando la respuesta.**

**(Datos. ($K_s$ ($BaSO_3$) = $8{,}3\cdot10^{-7}$; ($K_s$ ($BaSO_4$) = $1{,}2\cdot10^{-10}$).**

***(País Vasco 2013)***

a-b) Para que una reacción sea espontánea debe cumplirse que, a presión y temperatura ctes, $\Delta G° < 0$. La relación entre $\Delta G°$ y el potencial de la reacción, $E°$, viene dado por la expresión, $\Delta G° = -nFE°$, de donde se deduce que una reacción de oxidación-reducción será espontánea siempre que se cumpla que $E° > 0$.

Por este motivo, el par (electrodo) que presenta mayor potencial, que se escribe a la derecha en la notación de la celda es el polo positivo ($HSO_4^-|H_2SO_3$) que se comporta como cátodo y oxidante (se reduce); y el de menor potencial, que se escribe a la izquierda, es el polo negativo ($Mn^{2+}|Mn$) que se comporta como ánodo y reductor (se oxida). La imagen muestra un esquema de esta celda:




$HSO_4^-$ es el oxidante, la especie que se reduce y Mn es el reductor, la especie que se oxida.

Los electrones de la celda se dirigen de forma espontánea hacia los potenciales crecientes, por tanto, desde el ánodo de Mn ($Mn^{2+}|Mn$) hacia el cátodo de Pt ($HSO_4^-|H_2SO_3$).

La disolución que forma el puente salino es un electrólito fuerte, KCl, que se encuentra totalmente disociado en iones. Los cationes $K^+$ van hacia el cátodo, y que los aniones $Cl^-$ se dirigen hacia el ánodo.

Las semirreacciones en cada semicelda y la reacción global son:

cátodo (reducción): $HSO_4^-(aq) + 3\ H^+(aq) + 2\ e^- \rightarrow H_2SO_3(aq) + H_2O(l)$

ánodo (oxidación): $Mn^{2+}(aq) \rightarrow Mn(s) + 2\ e^-$

global: $HSO_4^-(aq) + 3\ H^+(aq) + Mn^{2+}(aq) \rightarrow H_2SO_3(aq) + H_2O(l) + Mn(s)$

El potencial de la celda en condiciones estándar (25 °C, 1 atm y concentraciones iónicas 1 M) se calcula mediante la expresión:

$$E^o_{celda} = E^o_{cátodo} - E^o_{ánodo} = E^o_{oxidante} - E^o_{reductor}$$

En este caso:

$$E^o_{celda} = E^o_{HSO_4^-\,|\,H_2SO_3} - E^o_{Mn^{2+}\,|\,Mn} = 0{,}17\ V - (-1{,}18\ V) = 1{,}35\ V$$

c) La ecuación de Nernst (1889) permite calcular el potencial de una celda en condiciones diferentes de las estándar:

$$E = E° - \frac{0{,}0592}{n}\log Q$$

La expresión de $Q$ es:

$$Q = \frac{[H_2SO_3][Mn^{2+}]}{[HSO_4^-]\,[H^+]^3}$$

Si el pH = 1,00, de acuerdo con el concepto de pH:

$$[H^+] = 10^{-pH} = 1{,}00{\cdot}10^{-1}\ M.$$

Como $[H_2SO_3] = [HSO_4^-] = [Mn^{2+}]$, el valor del potencial de la celda en estas condiciones es:

$$E = (1{,}35\ V) - \frac{0{,}0592}{2}\cdot\log\frac{1}{(1{,}00{\cdot}10^{-1})^3} = 1{,}26\ V$$

d) Si se añade $Ba(NO_3)_2$ a ambas semiceldas, esta sustancia que en disolución acuosa se encuentra disociada de acuerdo con la ecuación:

$$Ba(NO_3)_2(aq) \rightarrow Ba^{2+}(aq) + 2\ NO_3^-(aq)$$

La presencia del ion $Ba^{2+}$ hace que en el cátodo se produzca la precipitación de $BaSO_3$ y $BaSO_4$ de acuerdo con las siguientes ecuaciones:

$$Ba^{2+}(aq) + SO_3^{2-}(aq) \rightarrow BaSO_3(s)$$

$$Ba^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq) \rightarrow BaSO_4(s)$$

El $BaSO_4(s)$ se forma más fácilmente, por tener un valor de $K_s$ menor, esto motiva que el valor de $[SO_4^{2-}]$ disminuya y, por tanto, también lo haga el valor de $E$.

La adición de $Ba(NO_3)_2$ a la otra semicelda no produce ningún efecto.

e) El aumento del tamaño del ánodo de Mn no produce ningún efecto en el potencial mientras no cambie el valor de $[Mn^{2+}]$ en esa semicelda.

**2.10. A un estudiante se le entregó una semicelda estándar formada por un electrodo de Cu sumergida en una disolución de iones $Cu^{2+}$. A otro, se le entrego una semicelda que contiene un metal desconocido M sumergido en una disolución de $M(NO_3)_2$ 1,00 M. Cuando se conectó el Cu como ánodo a 25 °C, se encontró que la fem de la pila era, $E° = 0{,}689$ V. ¿Cuál es el potencial de reducción del par desconocido $M^{2+}|M$?**
**(Datos. $E°$: $(Cu^{2+}|Cu) = +0{,}34$ V).**

*(Canarias 2022)*

Una celda voltaica o galvánica es aquella en la que tiene lugar una reacción espontánea, es decir, en ella se cumple que, a presión y temperatura constantes, $\Delta G° < 0$. Teniendo en cuenta que la relación entre $\Delta G°$ y el potencial de la celda, $E°$, viene dado por la expresión, $\Delta G° = -nFE°$, se deduce que para que una reacción de oxidación-reducción sea espontánea, es necesario que $E° > 0$.

El par (electrodo) que se escribe a la derecha en la notación de la celda es el polo positivo ($M^{2+}|M$) que se comporta como cátodo es el que presenta mayor potencial, se comporta como oxidante (se reduce); y el que se escribe a la izquierda, es el polo negativo ($Cu^{2+}|Cu$) que se comporta como ánodo presenta menor potencial, se comporta como reductor (se oxida). La imagen muestra el esquema de la celda.

Las semirreacciones en cada electrodo y la reacción global son:

cátodo (reducción): $M^{2+}(aq) + e^- \rightarrow M(s)$

ánodo (oxidación): $Cu(s) \rightarrow Cu^{2+}(aq) + 2\ e^-$

reacción global: $M^{2+}(aq) + Cu(s) \rightarrow M(s) + Cu^{2+}(aq)$

$M^{2+}$ es el oxidante, la especie que se reduce y Cu es el reductor, la especie que se oxida.

El potencial (fem) de la celda en condiciones estándar (25 °C, 1 atm y concentraciones iónicas 1 M) se calcula mediante la expresión:

$$E^o_{celda} = E^o_{cátodo} - E^o_{ánodo} = E^o_{oxidante} - E^o_{reductor}$$

En este caso:

$$E^o_{celda} = E^o_{M^{2+}|M} - E^o_{Cu^{2+}|Cu}$$

Sustituyendo los valores dados:

$$E^o_{M^{2+}|M} = 0{,}689\ V + 0{,}340\ V = 1{,}03\ V$$

**2.11. En una pila voltaica tiene lugar la siguiente reacción:**

$$10\ Br^-(aq) + 2\ MnO_4^-(aq) + 16\ H^+(aq) \rightarrow 2\ Mn^{2+}(aq) + 5\ Br_2(l) + 8\ H_2O(l)$$

**Escriba las semirreacciones que tienen lugar en cada electrodo y calcule el potencial estándar, $E°$, de la pila.**
**(Datos. Potenciales estándar: $E°\ (Br_2|Br^-) = +1{,}07$ V; $E°\ (MnO_4^-|Mn^{2+}) = +1{,}51$ V).**

*(Canarias 2023)*

Una celda voltaica o galvánica es aquella en la que tiene lugar una reacción espontánea, es decir, en ella se cumple que, a presión y temperatura constantes, $\Delta G° < 0$. Teniendo en cuenta que la relación entre $\Delta G°$ y el potencial de la celda, $E°$, viene dado por la expresión, $\Delta G° = -nFE°$, se deduce que para que una reacción de oxidación-reducción sea espontánea, es necesario que $E° > 0$.

Por este motivo, el par (electrodo) que presenta mayor potencial, que se escribe a la derecha en la notación de la celda es el polo positivo ($Cu^{2+}|Cu$) que se comporta como cátodo y oxidante (se reduce); y el de menor potencial, que se escribe a la izquierda, es el polo negativo ($Zn^{2+}|Zn$) que se comporta como ánodo y reductor (se oxida).

Dada la reacción global, las semirreacciones que tienen lugar en cada electrodo son:

cátodo (reducción): $MnO_4^- + 8\ H + 5\ e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4\ H_2O$

ánodo (oxidación): $2\ Br^- \rightarrow Br_2 + 2\ e^-$

El potencial estándar de la celda se calcula mediante la siguiente expresión:

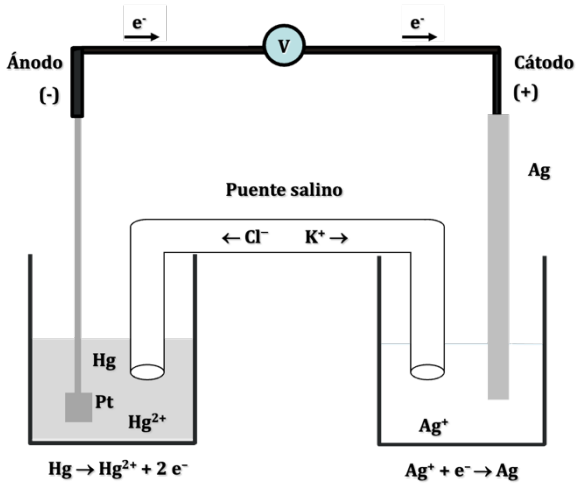
$$E^o_{celda} = E^o_{cátodo} - E^o_{ánodo} = E^o_{oxidante} - E^o_{reductor}$$

En este caso:

$$E^o_{celda} = E^o_{MnO_4^-\,|\,Mn^{2+}} - E^o_{Br_2\,|\,Br^-} = 1{,}51\ V - (1{,}07\ V) = 0{,}440\ V$$

**2.12. El potencial estándar, $E°$, de la pila $Ag(s)|Ag^+(aq)||Hg^{2+}(aq)|Hg(l)|Pt$ es igual a 0,0546 V. Determine:**
**a) Las reacciones que tienen lugar en cada electrodo y la reacción global.**
**b) Sabiendo que el potencial estándar de reducción de la plata es +0,7790 V, calcule el potencial estándar del mercurio.**
**c) La variación de la energía de Gibbs.**

*(Canarias 2023)*




Una celda voltaica o galvánica es aquella en la que tiene lugar una reacción espontánea, es decir, en ella se cumple que, a presión y temperatura constantes, $\Delta G° < 0$. Teniendo en cuenta que la relación entre $\Delta G°$ y el potencial de la celda, $E°$, viene dado por la expresión, $\Delta G° = -nFE°$, se deduce que para que una reacción de oxidación-reducción sea espontánea, es necesario que $E° > 0$.

a) Por este motivo, en la celda:

$$Ag(s)|Ag^+(aq)||Hg^{2+}(aq)|Hg(l)|Pt$$

el par (electrodo) que se escribe a la derecha en la notación de la celda es el polo positivo ($Ag^+|Ag$) que se comporta como cátodo es el que presenta mayor potencial, se comporta como oxidante (se reduce); y el que se escribe a la izquierda, es el polo negativo ($Hg^{2+}(aq)|Hg(l)|Pt$) que se comporta como ánodo presenta menor potencial, se comporta como reductor (se oxida). La imagen muestra el esquema de la celda.

Las semirreacciones en cada electrodo y la reacción global son:

cátodo (reducción): $2\ [Ag^+(aq) + e^- \rightarrow Ag(s)]$

ánodo (oxidación): $Hg(l) \rightarrow Hg^{2+}(aq) + 2\ e^-$

reacción global: $2\ Ag^+(aq) + Hg(l) \rightarrow 2\ Ag(s) + Hg^{2+}(aq)$

$Ag^+$ es el oxidante, la especie que se reduce y Hg es el reductor, la especie que se oxida.

b) El potencial (fem) de la celda en condiciones estándar (25 °C, 1 atm y concentraciones iónicas 1 M) se calcula mediante la expresión:

$$E^o_{celda} = E^o_{cátodo} - E^o_{ánodo} = E^o_{oxidante} - E^o_{reductor}$$

En este caso:

$$E^o_{celda} = E^o_{Ag^+\,|\,Ag} - E^o_{Hg^{2+}\,|\,Hg}$$

Sustituyendo los valores dados:

$$E^o_{Hg^{2+}\,|\,Hg} = 0{,}7790\ V - 0{,}0546\ V = 0{,}724\ V$$

c) El valor de la energía de Gibbs del proceso a 298 K es:

$$\Delta G^\circ = -2 \cdot (96.485\ \text{C mol}^{-1}) \cdot (0{,}0546\ \text{V}) \cdot \frac{1\ \text{kJ}}{10^3\ \text{J}} = -10{,}5\ \text{kJ mol}^{-1}$$

La espontaneidad del proceso queda confirmada por el valor de $\Delta G^\circ < 0$.

## 3. ELECTRÓLISIS. LEYES DE FARADAY

**3.1. Se somete a electrólisis $ZnCl_2$ fundido haciendo pasar una corriente de 3,00 A durante cierto tiempo, hasta que se depositan 24,5 g de Zn metálico.**
**a) Indique las reacciones que tienen lugar en el cátodo y en el ánodo.**
**b) Calcule el tiempo necesario para realizar el proceso.**
**c) Determine el volumen de gas liberado durante la electrólisis, medido en condiciones normales.**

***(Canarias 1995)***

a) El cloruro de zinc fundido se encuentra ionizado de acuerdo con la ecuación:

$$ZnCl_2(l) \rightarrow Zn^{2+}(l) + 2\ Cl^-(l)$$

Las semirreacciones que tienen lugar en los electrodos son:

cátodo (reducción): $Zn^{2+}(l) + 2\ e^- \rightarrow Zn(l)$

ánodo (oxidación): $2\ Cl^-(l) \rightarrow Cl_2(g) + 2\ e^-$

b) Relacionando moles de Zn y de electrones:

$$24{,}5\ g\ Zn \cdot \frac{1\ mol\ Zn}{65{,}4\ g\ Zn} \cdot \frac{2\ mol\ e^-}{1\ mol\ Zn} \cdot \frac{96.485\ C}{1\ mol\ e^-} = 7{,}50{\cdot}10^4\ C$$

El tiempo necesario para esa cantidad de corriente con una intensidad de 3,00 A es:

$$t = \frac{7{,}50{\cdot}10^4\ C}{3{,}00\ A} \cdot \frac{1\ h}{3.600\ s} = 6{,}94\ h$$

c) Relacionando moles de Zn y de $Cl_2$:

$$24{,}5\ g\ Zn \cdot \frac{1\ mol\ Zn}{65{,}4\ g\ Zn} \cdot \frac{1\ mol\ Cl_2}{1\ mol\ Zn} = 0{,}388\ mol\ Cl_2$$

Considerando comportamiento ideal, el volumen ocupado por el gas que se desprende es:

$$V = \frac{(0{,}388\ mol\ Cl_2) \cdot (0{,}08206\ atm\ L\ mol^{-1}\ K^{-1}) \cdot 273{,}15\ K}{1\ atm} = 8{,}69\ L\ Cl_2$$

**3.2. ¿Cuántas horas son necesarias para producir 30,0 g de oro metálico, haciendo pasar una corriente eléctrica continua de 4,00 A a través de una disolución de un compuesto iónico de oro(III)?**

***(Galicia 2000)***

La semirreacción correspondiente a la reducción del oro en el cátodo es:

$$Au^{3+}(aq) + 3\ e^- \rightarrow Au(s)$$

Relacionando moles de Au y de electrones:

$$30{,}0\ g\ Au \cdot \frac{1\ mol\ Au}{197{,}0\ g\ Au} \cdot \frac{3\ mol\ e^-}{1\ mol\ Au} \cdot \frac{96.485\ C}{1\ mol\ e^-} = 4{,}41{\cdot}10^4\ C$$

El tiempo necesario para esa cantidad de corriente con una intensidad de 4,00 A es:

$$t = \frac{4{,}41{\cdot}10^4\ C}{4{,}00\ A} \cdot \frac{1\ h}{3.600\ s} = 3{,}06\ h$$

**3.3. Una corriente de 10,0 A está circulando durante 120 min sobre cloruro de sodio fundido. Calcule el volumen de cloro, medido a 720 mmHg y 300 K, que se desprende en el ánodo.**

*(Canarias 2004)*

El cloruro de sodio fundido se encuentra ionizado de acuerdo con la ecuación:

$$NaCl(l) \rightarrow Na^+(l) + Cl^-(l)$$

Las semirreacciones que tienen lugar en los electrodos son:

cátodo (reducción): $Na^+(l) + e^- \rightarrow Na(l)$

ánodo (oxidación): $2\ Cl^-(l) \rightarrow Cl_2(g) + 2\ e^-$

La cantidad de corriente que circula por el sistema es:

$$10{,}0\ A \cdot 120\ min \cdot \frac{60\ s}{1\ min} \cdot \frac{1\ mol\ e^-}{96.485\ C} = 0{,}746\ mol\ e^-$$

Relacionando moles de electrones y de $Cl_2$:

$$0{,}746\ mol\ e^- \cdot \frac{1\ mol\ Cl_2}{2\ mol\ e^-} = 0{,}373\ mol\ Cl_2$$

Considerando comportamiento ideal, el volumen ocupado por el gas es:

$$V = \frac{(0{,}373\ mol\ Cl_2) \cdot (0{,}08206\ atm\ L\ mol^{-1}\ K^{-1}) \cdot 300\ K}{720\ mmHg} \cdot \frac{760\ mmHg}{1\ atm} = 9{,}69\ L\ Cl_2$$

**3.4. En San Cibrao (Lugo) se obtiene el aluminio en 512 cubas electrolíticas puestas en serie, la intensidad es $1{,}45 \cdot 10^5$ A y el voltaje es 4,2 V por cuba electrolítica. El rendimiento es del 86 %.**
**a) ¿Cuánto aluminio se produce al día en cada cuba?**
**b) ¿Cuánta energía se consume por día solamente en el proceso químico de la electrólisis?**

*(Galicia 2004)*

a) Si las cubas están montadas en serie, la cantidad de corriente que circula por todas ellas es la misma y se cumple que:

$$\Sigma V_i = \Sigma(I\ R_i)$$

La semirreacción para el aluminio que se obtiene en los cátodos de estas cubas es:

$$Al^{3+}(l) + 3\ e^- \rightarrow Al(l) \qquad \text{(reducción)}$$

La cantidad de corriente que circula por una cuba diariamente es:

$$1{,}45 \cdot 10^5\ A \cdot 24{,}0\ h \cdot \frac{3.600\ s}{1\ h} \cdot \frac{1\ mol\ e^-}{96.485\ C} = 1{,}30 \cdot 10^5\ mol\ e^-$$

Relacionando moles de electrones y de Al teniendo en cuenta un rendimiento del 86 %:

$$1{,}30 \cdot 10^5\ mol\ e^- \cdot \frac{1\ mol\ Al}{3\ mol\ e^-} \cdot \frac{27{,}0\ g\ Al}{1\ mol\ Al} \cdot \frac{1\ t\ Al}{10^6\ g\ Al} \cdot \frac{86\ t\ Al\ (real)}{100\ t\ Al\ (teórico)} = 1{,}01\ t\ Al$$

b) La potencia diaria consumida en las cubas es:

$$P = \Sigma(I\ V) = 512\ cubas \cdot \frac{1{,}45 \cdot 10^5\ A}{cuba} \cdot 4{,}2\ V = 3{,}1 \cdot 10^8\ W$$

La energía diaria consumida en las cubas es:

$$3{,}1 \cdot 10^8\ W\ día \cdot \frac{86.400\ s}{1\ día} = 2{,}7 \cdot 10^{13}\ J$$

Expresando el valor en kWh:

$$2{,}7 \cdot 10^{13}\ J \cdot \frac{1\ kWh}{3{,}6 \cdot 10^6\ J} = 7{,}5 \cdot 10^6\ kWh$$

**3.5. Se quiere hacer un recubrimiento de una superficie con cromo (cromado) y, para ello, se dispone de una disolución ácida que contiene $CrO_3$.**
**a) Escriba la semirreacción de reducción de $CrO_3$ a Cr(s) en medio ácido.**
**b) ¿Cuántos gramos de cromo se depositarían al pasar una carga de $1{,}0\cdot10^4$ C?**
**c) ¿Cuánto tiempo tardará en depositarse un gramo de cromo utilizando una corriente de 6,0 A?**

*(Canarias 2005)*

a) La semirreacción de reducción es:

$$CrO_3 + 6\,H^+ + 6\,e^- \rightarrow Cr + 3\,H_2O$$

b) Relacionando moles de electrones y de Cr:

$$1{,}0\cdot10^4\ \text{C} \cdot \frac{1\ \text{mol e}^-}{96.485\ \text{C}} \cdot \frac{1\ \text{mol Cr}}{6\ \text{mol e}^-} \frac{52{,}0\ \text{g Cr}}{1\ \text{mol Cr}} = 0{,}90\ \text{g Cr}$$

c) Relacionando Cr y cantidad de corriente:

$$1{,}0\ \text{g Cr} \cdot \frac{1\ \text{mol Cr}}{52{,}0\ \text{g Cr}} \cdot \frac{6\ \text{mol e}^-}{1\ \text{mol Cr}} \cdot \frac{96.485\ \text{C}}{1\ \text{mol e}^-} = 1{,}1\cdot10^4\ \text{C}$$

El tiempo necesario con una corriente de 6,0 A es:

$$t = \frac{1{,}1\cdot10^4\ \text{C}}{6{,}0\ \text{A}} \cdot \frac{1\ \text{min}}{60\ \text{s}} = 31\ \text{min}$$

**3.6. Se montan en serie tres cubas electrolíticas. La primera contiene una disolución de $AgNO_3$; la segunda, una disolución de $CuSO_4$; y la tercera, una disolución de $AuCl_3$. Al cabo de un cierto tiempo de circular una corriente continua, se han depositado 5,40 g de Ag en el cátodo de la primera cuba electrolítica.**
**a) Calcule el número de átomos de Cu depositados en el cátodo de la segunda cuba electrolítica.**
**b) Calcule la masa de Au depositada en el cátodo de la tercera cuba.**
**c) Dibuje un esquema del montaje.**
**d) En la nutrición parenteral, que se administra en algunos enfermos por vía intravenosa, se necesita suministrar oligoelementos del tipo del ion $Cu^{2+}$. Sabiendo que el pH de la sangre es de 7,4; y siendo conscientes de que hay que evitar la precipitación del $Cu^{2+}$ en forma de $Cu(OH)_2$ en la sangre, ¿cuál debe ser la concentración máxima de $Cu^{2+}$ libre en la sangre?**
**(Dato. $K_s = 2{,}2\cdot10^{-20}$).**

*(Galicia 2007)*

a) Las ecuaciones químicas correspondientes a las reacciones que se producen en los cátodos de las cubas son:

$$Ag^+(aq) + e^- \rightarrow Ag(s)$$

$$Cu^{2+}(aq) + 2\,e^- \rightarrow Cu(s)$$

$$Au^{3+}(aq) + 3\,e^- \rightarrow Au(s)$$

De acuerdo con las leyes de Faraday (1833-34), como las tres cubas se encuentran conectadas en serie pasa la misma cantidad de corriente por ellas y, por lo tanto, a partir de la masa de plata depositada en la primera cuba se puede calcular lo que se deposita en las siguientes.

La cantidad de corriente que pasa por las tres cubas en serie es:

$$5{,}40\ \text{g Ag} \cdot \frac{1\ \text{mol Ag}}{107{,}9\ \text{g Ag}} \cdot \frac{1\ \text{mol e}^-}{1\ \text{mol Ag}} = 0{,}0500\ \text{mol e}^-$$

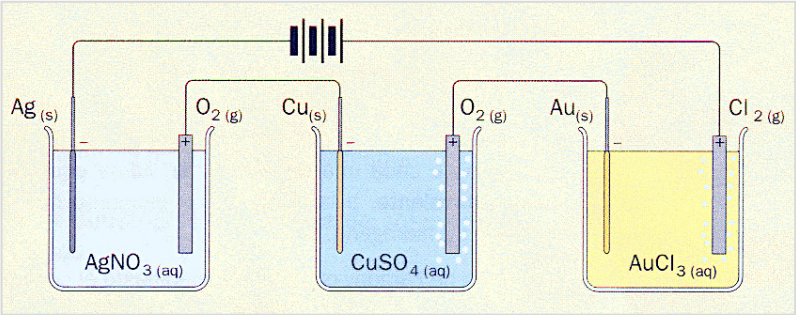
El número de átomo de Cu depositados en la segunda cuba que contiene $Cu^{2+}$:

$$0{,}0500\ \text{mol e}^- \cdot \frac{1\ \text{mol Cu}}{2\ \text{mol e}^-} \cdot \frac{6{,}022\cdot10^{23}\ \text{átomo Cu}}{1\ \text{mol Cu}} = 1{,}51\cdot10^{22}\ \text{átomos Cu}$$

b) La masa de Au depositado en la tercera cuba que contiene $Au^{3+}$ es:

$$0{,}0500\ \text{mol}\ e^- \cdot \frac{1\ \text{mol Au}}{3\ \text{mol}\ e^-} \cdot \frac{197{,}0\ \text{g Au}}{1\ \text{mol Au}} = 3{,}29\ \text{g Au}$$

c) La siguiente imagen muestra un esquema del montaje efectuado con las tres cubas en serie:




d) La ecuación química correspondiente a la disolución del $Cu(OH)_2(s)$ es:

$$Cu(OH)_2(s) \leftrightarrows Cu^{2+}(aq) + 2\ OH^-(aq)$$

La expresión del producto de solubilidad es:

$$K_s = [Cu^{2+}]\ [OH^-]^2$$

Teniendo en cuenta que el pH de la sangre es 7,4 el valor del pOH es:

$$pOH = 14 - pH = 14 - 7{,}4 = 6{,}6$$

El valor de $[OH^-]$ en la sangre es:

$$[OH^-] = 10^{-pOH} = 10^{-6{,}6}\ \text{mol L}^{-1}$$

Sustituyendo en la expresión de $K_s$ se obtiene que $[Cu^{2+}]$ máxima en la sangre para ese valor del pH es:

$$[Cu^{2+}] = \frac{2{,}2 \cdot 10^{-20}}{(10^{-6{,}6})^2} = 3{,}5 \cdot 10^{-7}\ \text{mol L}^{-1}$$

(El apartado d) también se pregunta en un problema propuesto en Galicia 2017).

**3.7. Se hace pasar una corriente de 0,452 A durante 1,50 h a través de una celda de electrólisis que contiene $CaCl_2$ fundido.**
**a) Escriba las reacciones que tiene lugar en el ánodo y en el cátodo.**
**b) ¿Qué cantidad de calcio se deposita?**

***(Canarias 2007)***

a) El cloruro de calcio fundido se encuentra ionizado de acuerdo con la ecuación:

$$CaCl_2(l) \rightarrow Ca^{2+}(l) + 2\ Cl^-(l)$$

Las semirreacciones que tienen lugar en los electrodos son:

cátodo (reducción): $Ca^{2+}(l) + 2\ e^- \rightarrow Ca(l)$

ánodo (oxidación): $2\ Cl^-(l) \rightarrow Cl_2(g) + 2\ e^-$

b) La cantidad de corriente que circula por la celda es:

$$0{,}452\ \text{A} \cdot 1{,}50\ \text{h} \cdot \frac{3.600\ \text{s}}{1\ \text{h}} = 2{,}44 \cdot 10^3\ \text{C}$$

Relacionando la cantidad de corriente con la sustancia depositada:

$$2{,}44 \cdot 10^3\ \text{C} \cdot \frac{1\ \text{mol}\ e^-}{96.485\ \text{C}} \cdot \frac{1\ \text{mol Ca}}{2\ \text{mol}\ e^-} \cdot \frac{40{,}1\ \text{g Ca}}{1\ \text{mol Ca}} = 0{,}507\ \text{g Ca}$$

**3.8. En la vida diaria son muy diversos los procesos que implican un flujo de electrones, desde el fenómeno de un relámpago hasta las pilas que hacen funcionar radios, relojes o marcapasos. También un flujo de cargas hace posible el funcionamiento del sistema nervioso en los animales. La electroquímica es la rama de la química que estudia la interacción entre la electricidad y la materia.**
**En base a sus conocimientos de electroquímica y por aplicación de la ecuación de Nernst y leyes de Faraday, conteste a las siguientes cuestiones:**
**a) Si se tienen concentraciones equimoleculares de $Fe^{2+}(aq)$ y $Fe^{3+}(aq)$, ¿cuál debe ser la concentración de $Ag^{+}(aq)$ para que el potencial de la celda galvánica formada por $Ag^{+}(aq)\,|\,Ag(s)$ y $Fe^{2+}(aq)\,|\,Fe^{3+}(aq)$, sea igual a cero?**
**b) Determine la constante de equilibrio a 25 °C para la reacción del apartado anterior.**
**c) Se hace pasar una corriente de 400 mA durante 20,0 minutos, a través de una disolución que contiene nitrato de plata y nitrato de hierro(II) en concentraciones 1,00 M de cada sal. ¿Qué metal y en qué cantidad se deposita en el cátodo? Razone la respuesta. ¿Qué reacción tiene lugar en el ánodo?**
**(Datos. Potenciales de electrodo (V), $E^{o}$: $(Ag^{+}|Ag) = +0{,}80$; $(Fe^{3+}|Fe^{2+}) = +0{,}77$; $(Fe^{2+}|Fe) = -0{,}44$).**

***(Asturias 2008)***

---

a) Una celda voltaica o galvánica es aquella en la que tiene lugar una reacción espontánea, es decir, en ella se cumple que, a presión y temperatura constantes, $\Delta G° < 0$. Teniendo en cuenta que la relación entre $\Delta G°$ y el potencial de la celda, $E°$, viene dado por la expresión, $\Delta G° = -nFE°$, se deduce que para que una reacción de oxidación-reducción sea espontánea, es necesario que $E° > 0$.

Por este motivo, el par (electrodo) que presenta mayor potencial, que se escribe a la derecha en la notación de la celda es el polo positivo ($Ag^{+}|Ag$) que se comporta como cátodo y oxidante (se reduce); y el de menor potencial, que se escribe a la izquierda, es el polo negativo ($Fe^{3+}|Fe^{2+}$) que se comporta como ánodo y reductor (se oxida).

Las semirreacciones que tienen lugar son:

| | |
|---|---|
| cátodo: $Ag^{+}(aq) + e^{-} \rightarrow Ag(s)$ | $E° = 0{,}80$ V |
| ánodo: $Fe^{2+}(aq) \rightarrow Fe^{3+}(aq) + e^{-}$ | $E° = -0{,}77$ V |
| global: $Ag^{+}(aq) + Fe^{2+}(aq) \rightarrow Ag(s) + Fe^{3+}(aq)$ | $E° = 0{,}030$ V |

El potencial estándar o fuerza electromotriz de la celda se calcula mediante la siguiente expresión:

$$E^{o}_{\text{celda}} = E^{o}_{\text{cátodo}} - E^{o}_{\text{ánodo}} = E^{o}_{\text{oxidante}} - E^{o}_{\text{reductor}}$$

Al tratarse de disoluciones que no están en estado estándar es preciso aplicar la ecuación de Nernst (1889):

$$E = E^{o} - \frac{0{,}0592}{n}\log\frac{[\text{red}]}{[\text{oxd}]}$$

El potencial del electrodo que actúa como cátodo es:

$$E_{\text{cátodo}} = E^{o}_{Ag^{+}\,|\,Ag} - \frac{0{,}0592}{1}\log\frac{1}{[Ag^{+}]}$$

El potencial del electrodo que actúa como ánodo es:

$$E_{\text{ánodo}} = E^{o}_{Fe^{3+}\,|\,Fe^{2+}} - \frac{0{,}0592}{1}\log\frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}$$

Como $E_{\text{celda}} = 0$ y $[Fe^{2+}] = [Fe^{3+}]$, de las expresiones anteriores se obtiene:

$$(0{,}80 - 0{,}0592)\text{ V} - \log\frac{1}{[Ag^{+}]} = 0{,}77\text{ V} \quad \rightarrow \quad [Ag^{+}] = 0{,}31\text{ mol L}^{-1}$$

b) En el equilibrio se cumple que $E = 0$, por lo que teniendo en cuenta las diferentes expresiones de $\Delta G°$ se obtiene:

$$\left.\begin{array}{r}\Delta G° = -nFE° \\ \Delta G° = -RT\ln K\end{array}\right\} \quad \rightarrow \quad \ln K = \frac{nFE°}{RT}$$

El valor de la constante $K$ es:

$$\ln K = \frac{1 \cdot (96.485\ \text{C mol}^{-1}) \cdot (0{,}030\ \text{V})}{(8{,}31\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (25 + 273{,}15)\ \text{K}} = 1{,}2 \quad \rightarrow \quad K = 3{,}2$$

c) El ion $Fe^{2+}$, con menor potencial de reducción ($E° = -0{,}44$ V), se reduce más fácilmente que el ion $Ag^+$ que posee mayor potencial ($E° = 0{,}80$ V), por lo que es este el metal que se deposita en la cuba. La semirreacción de reducción del $Fe^{2+}$ es:

cátodo: $Fe^{2+}(aq) + 2\ e^- \rightarrow Fe(s)$

Los aniones nitrato de las dos cubas no se oxidan, lo hacen los iones $OH^-$ procedentes del agua que son más fáciles de oxidar:

ánodo: $4\ OH^-(aq) \rightarrow O_2(g) + 2\ H_2O(l) + 4\ e^-$

La cantidad de corriente que pasa por el ánodo en 20,0 min es:

$$400\ \text{mA} \cdot \frac{1\ \text{A}}{10^3\ \text{mA}} \cdot 20{,}0\ \text{min} \cdot \frac{60\ \text{s}}{1\ \text{min}} = 480\ \text{C}$$

A partir de la cantidad de corriente que pasa por la cuba se obtiene la cantidad de hierro depositado:

$$480\ \text{C} \cdot \frac{1\ \text{mol e}^-}{96.485\ \text{C}} \cdot \frac{1\ \text{mol Fe}}{2\ \text{mol e}^-} \cdot \frac{55{,}8\ \text{g Fe}}{1\ \text{mol Fe}} = 0{,}139\ \text{g Fe}$$

**3.9. Se montan en serie dos cubas electrolíticas que contienen disoluciones de $AgNO_3$ y de $CuSO_4$, respectivamente. Calcule los gramos de plata que se depositarán en la primera si en la segunda se depositan 6,0 g de Cu.**

***(Canarias 2009)***

Las disoluciones acuosas contienen $CuSO_4$ y $AgNO_3$ disociados en iones según las siguientes ecuaciones:

$$CuSO_4(aq) \rightarrow Cu^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq)$$

$$AgNO_3(aq) \rightarrow Ag^+(aq) + NO_3^-(aq)$$

Las ecuaciones químicas correspondientes a las reacciones que se producen en los cátodos de las cubas son:

$$Cu^{2+}(aq) + 2\ e^- \rightarrow Cu(s)$$

$$Ag^+(aq) + e^- \rightarrow Ag(s)$$

De acuerdo con las leyes de Faraday (1833-34), como las dos cubas se encuentran conectadas en serie pasa la misma cantidad de corriente por ellas y, por tanto, a partir de la masa de cobre depositado en la segunda cuba se puede calcular la masa de plata que se deposita en la primera:

$$6{,}0\ \text{g Cu} \cdot \frac{1\ \text{mol Cu}}{63{,}5\ \text{g Cu}} \cdot \frac{2\ \text{mol e}^-}{1\ \text{mol Cu}} \cdot \frac{1\ \text{mol Ag}}{1\ \text{mol e}^-} \cdot \frac{107{,}9\ \text{g Ag}}{1\ \text{mol Ag}} = 20\ \text{g Ag}$$

Los aniones nitrato y sulfato de las dos cubas no se oxidan, lo hacen los iones $OH^-$ procedentes del agua que son más fáciles de oxidar.

**3.10. El zinc metálico puede reaccionar con los iones hidrógeno oxidándose a zinc(II).**
**a) ¿Qué volumen de hidrógeno, medido a 700 mmHg y 77 °C se desprenderá si se disuelven completamente 0,50 mol de zinc?**
**b) Si se realiza la electrólisis de una disolución de zinc(II) aplicando una intensidad de 1,5 A durante 2,0 h y se depositan 3,66 g de metal, calcule la masa atómica del zinc.**

*(Canarias 2010)*

a) La ecuación química correspondiente a la reacción entre $H^+$ y Zn es:

$$Zn(s) + 2\ H^+(aq) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + H_2(g)$$

Relacionando Zn y $H_2$:

$$0{,}50\ \text{mol Zn} \cdot \frac{1\ \text{mol}\ H_2}{1\ \text{mol Zn}} = 0{,}50\ \text{mol}\ H_2$$

Considerando comportamiento ideal, el volumen ocupado por el gas es:

$$V = \frac{(0{,}50\ \text{mol}\ H_2) \cdot (0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}) \cdot (77 + 273{,}15)\ \text{K}}{700\ \text{mmHg}} \cdot \frac{760\ \text{mmHg}}{1\ \text{atm}} = 16\ \text{L}\ H_2$$

b) En el cátodo de la celda se produce la reducción del $Zn^{2+}$:

$$Zn^{2+}(aq) + 2\ e^- \rightarrow Zn(s)$$

La cantidad de corriente que pasa por la cuba es:

$$1{,}5\ \text{A} \cdot 2{,}0\ \text{h} \cdot \frac{3.600\ \text{s}}{1\ \text{h}} = 1{,}1 \cdot 10^4\ \text{C}$$

Relacionando la masa que se deposita en el cátodo con la cantidad de corriente que circula por la cuba se obtiene la masa molar del Zn:

$$\frac{3{,}66\ \text{g Zn}}{1{,}1 \cdot 10^4\ \text{C}} \cdot \frac{96.485\ \text{C}}{1\ \text{mol}\ e^-} \cdot \frac{2\ \text{mol}\ e^-}{1\ \text{mol Zn}} = 65{,}2\ \text{g mol}^{-1}$$

**3.11. Calcule cuántos moles de cloro gas se producen en la electrólisis de una disolución acuosa concentrada de cloruro de sodio si se utiliza una corriente de 2,0 A durante 8,0 h.**

*(Canarias 2013)*

El NaCl en disolución acuosa se encuentra ionizado de acuerdo con la ecuación:

$$NaCl(aq) \rightarrow Cl^-(aq) + Na^+(aq)$$

En el ánodo se produce la oxidación de los iones $Cl^-$:

$$2\ Cl^-(aq) \rightarrow Cl_2(g) + 2\ e^-$$

La cantidad de corriente que pasa por la cuba es:

$$2{,}0\ \text{A} \cdot 8{,}0\ \text{h} \cdot \frac{3.600\ \text{s}}{1\ \text{h}} = 5{,}8 \cdot 10^4\ \text{C}$$

Relacionando la cantidad de corriente con la de $Cl_2$:

$$5{,}8 \cdot 10^4\ \text{C} \cdot \frac{1\ \text{mol}\ e^-}{96.485\ \text{C}} \cdot \frac{1\ \text{mol}\ Cl_2}{2\ \text{mol}\ e^-} = 0{,}30\ \text{mol}\ Cl_2$$

**3.12. Se puede afirmar que toda la costa gallega se hallaba salpicada de naranjales. En ocasiones estas plantaciones y sus tratos debieron alcanzar dimensiones considerables, tanta como para que los párrocos exigiesen judicialmente la satisfacción del diezmo en la ría de Vigo.**
**Uno de los principales méritos nutritivos de esta fruta y, por tanto, del zumo de naranja, es el elevado contenido en vitamina C, soluble en agua, que apenas se acumula en el organismo, lo que implica que debe ser ingerida diariamente, de modo que la Cantidad Diaria Recomendada (CDR) de vitamina C es de 60 mg. Para determinar el contenido de vitamina C de un zumo de naranja se realiza una valoración por yodometría. La vitamina C (ácido ascórbico) tratada con una disolución de yodo da lugar al ácido deshidroascórbico.**
**a) Se valora el exceso de yodo por retroceso con una disolución de tiosulfato de sodio. La reacción que se produce en la yodometría es entre ion tiosulfato y yodo para dar ion tetrationato e ion yoduro:**

$$S_2O_3^{2-} + I_2 \rightarrow S_4O_6^{2-} + I^-$$

**Ajuste la reacción e indique la semirreacción de oxidación y la de reducción.**
**b) La valoración yodimétrica implica el uso de una solución patrón de triyoduro al ser el yodo insoluble, por lo que se añade un exceso de yoduro de potasio a la disolución, con lo que se forma el ion triyoduro que es fácilmente soluble. Calcule las cantidades de yoduro y yodato de potasio para conseguir 100 mL de una disolución 0,0500 M de triyoduro conociendo las siguientes reacciones:**

$$KIO_3 + KI + HCl \rightarrow KCl + I_2 + H_2O$$

$$I_2 + I^- \rightarrow I_3^-$$

**Ajuste reacción por el método ion-electrón.**
**c) Calcule la cantidad de yodo que se deposita en la cuba cuando se realiza una electrólisis de yoduro de potasio durante 20 min con una corriente de intensidad 1,5 A.**
**d) Calcule $\Delta G$ para la formación de yodo sabiendo que $E°\ (I_2|I^-) = 0{,}535$ V y $E°\ (H_2O|H_2) = -0{,}420$ V.**

***(Galicia 2018)***

a) El ajuste de la ecuación correspondiente a la reacción entre el tiosulfato de sodio y el yodo es:

$$S_2O_3^{2-} + I_2 \rightarrow S_4O_6^{2-} + I^-$$

Las semirreacciones que tienen lugar son:

reducción: $I_2 + 2\ e^- \rightarrow 2\ I^-$

oxidación: $2\ S_2O_3^{2-} \rightarrow S_4O_6^{2-} + 2\ e^-$

La ecuación iónica final se obtiene sumando ambas semirreacciones:

$$2\ S_2O_3^{2-} + I_2 \rightarrow S_4O_6^{2-} + 2\ I^-$$

Añadiendo los iones que faltan ($6\ Cl^-$ y $6\ K^+$) se obtiene la ecuación molecular final:

$$2\ Na_2S_2O_3(aq) + I_2(s) \rightarrow Na_2S_4O_6(aq) + 2\ NaI(aq)$$

b) Las semirreacciones que tienen lugar en la reacción entre el yodato y el yoduro son:

reducción: $IO_3^- + 6\ H^+ + 5\ e^- \rightarrow ½\ I_2 + 3\ H_2O$

oxidación: $5\ (I^- \rightarrow ½\ I_2 + e^-)$

La ecuación iónica final se obtiene sumando ambas semirreacciones:

$$IO_3^- + 6\ H^+ + 5\ I^- \rightarrow 3\ I_2 + 3\ H_2O$$

Añadiendo los iones que faltan ($6\ Cl^-$ y $6\ K^+$) se obtiene la ecuación molecular final:

$$KIO_3 + 5\ KI + 6\ HCl \rightarrow 3\ I_2 + 3\ H_2O + 6\ KCl$$

Para calcular las cantidades yodato de potasio y el yoduro de potasio necesarias para formar ion triyoduro se escribe la ecuación química global sumando la ecuación entre estas sustancias para producir yodo y la correspondiente entre yodo y el yoduro de potasio para formar ion triyoduro:

$$KIO_3 + 5\ KI + 6\ HCl \rightarrow 3\ I_2 + 3\ H_2O + 6\ KCl$$

$$3\ I_2 + 3\ KI \rightarrow 3\ I_3^- + 3\ K^+$$

La ecuación resultante de ambas es:

$$KIO_3 + 8\ KI + 6\ HCl \rightarrow 3\ I_3^- + 3\ K^+ + 3\ H_2O + 6\ KCl$$

La cantidad de triyoduro que se necesita es:

$$100\ mL\ I_3^-\ 0{,}0500\ M \cdot \frac{0{,}0500\ mmol\ I_3^-}{1\ mL\ I_3^-\ 0{,}0500\ M} = 5{,}00\ mmol\ I_3^-$$

Relacionando triyoduro con yodato y yoduro de potasio:

$$5{,}00\ mmol\ I_3^- \cdot \frac{1\ mmol\ KIO_3}{3\ mmol\ I_3^-} \cdot \frac{214{,}1\ mg\ KIO_3}{1\ mol\ KIO_3} \cdot \frac{1\ g\ KIO_3}{10^3\ mg\ KIO_3} = 0{,}357\ g\ KIO_3$$

$$5{,}00\ mmol\ I_3^- \cdot \frac{8\ mmol\ KI}{3\ mmol\ I_3^-} \cdot \frac{166{,}1\ mg\ KI}{1\ mmol\ KI} \cdot \frac{1\ g\ KI}{10^3\ mg\ KI} = 2{,}21\ g\ KI$$

c) El KI en disolución acuosa se encuentra ionizado de acuerdo con la ecuación:

$$KI(aq) \rightarrow I^-(aq) + K^+(aq)$$

También se tiene la ionización del agua:

$$H_2O(l) \leftrightarrows H^+(aq) + OH^-(aq)$$

De acuerdo con los potenciales suministrados, las semirreacciones que tienen lugar en los electrodos son:

cátodo (reducción): $2\ H_2O(l) + 2\ e^- \rightarrow H_2(g) + 2\ OH^-(aq)$ $\quad E° = -0{,}420\ V$

ánodo (oxidación): $2\ I^-(aq) \rightarrow I_2(g) + 2\ e^-$ $\quad E° = 0{,}535\ V$

El potencial de la reacción se calcula con la expresión:

$$E^o = E^o_{cátodo} - E^o_{ánodo} = E^o_{oxidante} - E^o_{reductor} = -0{,}420\ V - 0{,}535\ V = -0{,}955\ V$$

Relacionando la cantidad de corriente que pasa por la cuba con la de $I_2$ depositado:

$$1{,}5\ A \cdot 20\ min \cdot \frac{60\ s}{1\ min} \cdot \frac{1\ C}{1\ A\ s} \cdot \frac{1\ mol\ e^-}{96.485\ C} \cdot \frac{1\ mol\ I_2}{2\ mol\ e^-} \cdot \frac{253{,}8\ g\ I_2}{1\ mol\ I_2} = 2{,}4\ g\ I_2$$

d) La relación entre la energía de Gibbs, $\Delta G°$, y el potencial de la reacción, $E°$, viene dado por la expresión:

$$\Delta G° = -nFE°$$

El valor de $\Delta G°$ es:

$$\Delta G° = -2 \cdot (96.485\ C\ mol^{-1}) \cdot (-0{,}955\ V) \cdot \frac{1\ kJ}{10^3\ J} = 94{,}1\ kJ\ mol^{-1}$$

(El apartado b) ha sido propuesto en Valencia 2011 con un volumen de disolución diferente).

**3.13. Uno de los proyectos energéticos más importantes de las Islas Baleares para este año 2022 es la puesta en funcionamiento de la planta de fabricación de hidrógeno verde de Lloseta. El hidrógeno verde se produce por electrólisis de agua utilizando energías renovables como pueden ser las placas solares fotovoltaicas.**
**a) ¿Qué reacciones se tienen lugar en el ánodo y en el cátodo en la electrólisis del agua? ¿Será espontánea la reacción global de electrólisis del agua? Razone las respuestas.**
**b) Si por este proceso electrolítico se obtiene, en un determinado intervalo de tiempo, 60.000 L de oxígeno en unas determinadas condiciones de presión y temperatura. ¿Qué volumen de hidrógeno se obtendrá en las mismas condiciones?**
**c) El hidrógeno se puede obtener como un producto de la siguiente reacción redox:**

$$Al + NaOH + H_2O \rightarrow NaAlO_2 + H_2$$

**Iguale por método del ion-electrón esta reacción indicando las semirreacciones que tienen lugar en el ánodo y en el cátodo.**

***(Baleares 2022)***

a) El agua se encuentra parcialmente ionizada de acuerdo con la ecuación:

$$H_2O(l) \leftrightarrows H^+(aq) + OH^-(aq)$$

Como se trata de una electrólisis y si se hubieran proporcionado los datos correspondientes a los potenciales de reducción estándar, las semirreacciones que tienen lugar en los electrodos son:

cátodo (reducción): $2\,[2\,H^+(aq) + 2\,e^- \rightarrow H_2(g)]$ $\quad E° = 0$ V

ánodo (oxidación): $4\,OH^-(aq) \rightarrow O_2(g) + 2\,H_2O(l) + 4\,e^-$ $\quad E° = -0{,}40$ V

global: $2\,H_2O(l) \rightarrow 2\,H_2(g) + O_2(g)$ $\quad E° = -0{,}40$ V

Una celda electrolítica es aquella en la que tiene lugar una reacción no espontánea gracias al aporte de energía, es decir, en ella se cumple que, a presión y temperatura constantes, $\Delta G° > 0$. Teniendo en cuenta que la relación entre $\Delta G°$ y el potencial de la celda, $E°$, viene dado por la expresión, $\Delta G° = -nFE°$, se deduce que para que una reacción de oxidación-reducción sea no espontánea, es necesario que $E° < 0$.

b) De acuerdo con la estequiometría de la reacción, la cantidad de $H_2$ que se obtiene es el doble que la de $O_2$, por tanto, si se han recogido 60.000 L de $O_2$, el volumen de $H_2$ es de 120.000 L en las mismas condiciones.

c) La ecuación iónica correspondiente a la reacción propuesta es:

$$Al + H_2O + Na^+\,OH^- \rightarrow Na^+\,AlO_2^- + H_2$$

Las semirreaciones que tienen lugar son:

cátodo (reducción): $3\,(2\,H_2O + 2\,e^- \rightarrow H_2 + 2\,OH^-)$

ánodo (oxidación): $2\,(Al + 4\,OH^- \rightarrow AlO_2^- + 2\,H_2O + 2\,e^-)$

La ecuación global es:

$$2\,Al + 2\,OH^- + 2\,H_2O \rightarrow 3\,H_2 + 2\,AlO_2^-$$

Añadiendo los iones que faltan ($2\,Na^+$) se obtiene la ecuación molecular final:

$$2\,Al + 2\,NaOH + 2\,H_2O \rightarrow 3\,H_2 + 2\,NaAlO_2$$

**3.14. En una cuba electrolítica se introduce 1 L de sulfato cúprico (tetraoxosulfato VI de cobre II) y se hace pasar una corriente de 2,00 A durante 10,0 horas, al cabo de las cuales se deposita completamente todo el cobre. Calcule la concentración molar de la disolución inicial.**

*(Canarias 2022)*

De acuerdo con las normas propuestas para nomenclatura por IUPAC en 2005, el nombre sulfato cúprico propuesto no es recomendable y en el sistemático faltan paréntesis en los estados de oxidación, sería más sencillo escribir sulfato de cobre(II). Esta sustancia en disolución acuosa se encuentra ionizada de acuerdo con la ecuación:

$$CuSO_4(aq) \rightarrow SO_4^{2-}(aq) + Cu^{2+}(aq)$$

La semirreacción que tiene lugar en el cátodo es:

$$Cu^{2+}(aq) + 2\ e^- \rightarrow Cu(s)$$

Relacionando la cantidad de corriente que pasa por la cuba con la de Cu depositado:

$$2{,}00\ A \cdot 10{,}0\ h \cdot \frac{3.600\ s}{1\ h} \cdot \frac{1\ C}{1\ A\ s} \cdot \frac{1\ mol\ e^-}{96.485\ C} \cdot \frac{1\ mol\ Cu}{2\ mol\ e^-} \cdot \frac{63{,}5\ g\ Cu}{1\ mol\ Cu} = 23{,}7\ g\ Cu$$

Relacionando Cu con $CuSO_4$ se obtiene la cantidad de este que contenía la disolución original:

$$23{,}7\ g\ Cu \cdot \frac{1\ mol\ Cu}{63{,}5\ g\ Cu} \cdot \frac{1\ mol\ CuSO_4}{1\ mol\ Cu} = 0{,}373\ mol\ CuSO_4$$

La concentración molar de la disolución original es:

$$\frac{0{,}373\ mol\ CuSO_4}{1\ L\ disolución} = 0{,}373\ mol\ L^{-1}$$

**3.15. La química rusa Julia Lermontova, primera mujer en obtener un doctorado, conoce en Heidelberg a Dmitri Mendeleev, que le facilita trabajar con el misógino Robert Bunsen en la separación de los elementos del grupo del platino, entre ellos el rutenio.**
**Al realizar la electrolisis de una disolución acuosa de un cloruro de rutenio, mediante el paso de 2,5 A durante 9,0 min, se depositaron 0,71 g de rutenio metálico en el cátodo.**
**a) Dibuje el esquema de la célula electrolítica utilizada en la electrolisis con electrodos inertes de platino indicando el ánodo y el cátodo con su signo, así como el flujo de electrones durante la electrolisis.**
**b) Determine el número de oxidación del rutenio en el cloruro de rutenio de la disolución y escriba la reacción que tiene lugar en el cátodo.**

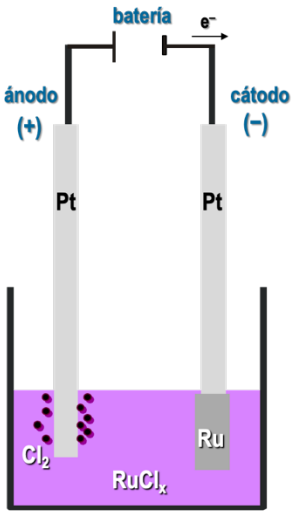


***(Galicia 2023)***

El $RuCl_x$ en disolución acuosa se encuentra disociado de acuerdo con la ecuación:

$$RuCl_x(aq) \rightarrow Ru^{x+}(aq) + x\ Cl^-(aq)$$

a) La imagen muestra un esquema del montaje efectuado para obtener el Ru metálico.




Las semirreacciones que tienen lugar en los electrodos son:

▪ El cátodo es el electrodo en el que tiene lugar la reacción de reducción:

$$Ru^{n+}(aq) + x\ e^- \rightarrow Ru(s)$$

▪ El ánodo es el electrodo en el que tiene lugar la reacción de oxidación y, consultando los valores de los potenciales de reducción:

$$2\ Cl^-(aq) \rightarrow Cl_2(g) + 2\ e^- \qquad E° = +1{,}36\ V$$

$$2\ H_2O(l) \rightarrow O_2(g) + 4\ H^+(aq) + 4\ e^- \qquad E° = +1{,}23\ V$$

Como ambos valores son similares es de esperar que en el ánodo se obtenga una mezcla de $Cl_2$ y $O_2$. En la práctica, predomina $Cl_2$ debido a la alta sobretensión del $O_2$ comparada con la del $Cl_2$.

b) Para determinar el número de oxidación del rutenio en la sal utilizada se relacionan las cantidades de corriente y Ru depositado en el cátodo.

La cantidad de corriente que circula por la cuba es:

$$Q = (2{,}5\ A) \cdot (9{,}0\ min) \cdot \frac{60\ s}{1\ min} \cdot \frac{1\ mol\ e^-}{96.485\ C} = 0{,}014\ mol\ e^-$$

$$0{,}014\ mol\ e^- \cdot \frac{1\ mol\ Ru}{x\ mol\ e^-} \cdot \frac{101{,}1\ g\ Ru}{1\ mol\ Ru} = 0{,}71\ g\ Ru \qquad \rightarrow \qquad x = +2$$

# VIII. QUÍMICA NUCLEAR

## 1. EMISIONES RADIACTIVAS

**1.1. La serie de desintegración radiactiva del $^{235}_{92}$U termina en el isótopo $^{207}_{82}$Pb. ¿Cuántas partículas alfa (α) y beta (β) se emitirán?**
**(Datos. Partícula α = $^{4}_{2}$He, partícula β = $^{0}_{-1}$e)**

*(Galicia 1999)*

En la serie radiactiva $^{235}_{92}\text{U} \rightarrow {}^{207}_{82}\text{Pb}$ se produce la siguiente disminución de los números másico y atómico del uranio:

- número másico → (235 – 207) = 28 unidades
- número atómico → (92 – 82) = 10 unidades

De acuerdo con la ley de los desplazamientos radiactivos propuesta por Soddy y Fajans (1913):

1) Un núcleo al emitir una partícula alfa ($^{4}_{2}$He) se convierte en otro diferente con 4 unidades menos de número másico y 2 unidades menos de número atómico.

2) Un núcleo al emitir una partícula beta ($^{0}_{-1}$e) se convierte en otro diferente con el mismo número másico y 1 unidad más de número atómico.

De acuerdo con estas reglas, se observa que el número másico solo desciende al emitirse partículas alfa, por lo que al descender el número másico en 28 unidades, el número de partículas alfa emitidas es:

$$28 \text{ unidades de } A \cdot \frac{1 \text{ partícula } \alpha}{4 \text{ unidades de } A} = 7 \text{ partículas } \alpha$$

Al emitirse 7 partículas alfa el número atómico desciende en 14 unidades pero como en el proceso global solo puede descender 10 unidades, el número de partículas beta emitidas es:

$$(14 - 10) \text{ unidades de } Z \cdot \frac{1 \text{ partícula } \beta}{1 \text{ unidad de } Z} = 4 \text{ partículas } \beta$$

La reacción nuclear completa es:

$$^{235}_{92}\text{U} \rightarrow {}^{207}_{82}\text{Pb} + 7\ {}^{4}_{2}\text{He} + 4\ {}^{0}_{-1}\text{e}$$

## 2. VELOCIDAD DE DESINTEGRACIÓN

**2.1. Se ha obtenido una muestra de un recipiente de madera en un yacimiento arqueológico del sureste asiático, y se ha determinado que el contenido en C-14 de dicha madera es el 69,57 % del que existe en la madera de los árboles actuales. También se ha obtenido una muestra de carbón vegetal en el mismo yacimiento, contenida en el recipiente anterior y cuya concentración en carbono es del 82,5 % en masa. En dicho carbón vegetal, el contenido en C-14 es de solo el 68,90 % del correspondiente a los árboles actuales.**
**La pólvora negra es un antiguo producto pirotécnico en el que el oxígeno es aportado por una sustancia oxidante, sin intervención del oxígeno del aire. Ello permite que su combustión se pueda producir en espacios confinados y que aporte efectos de luz y sonido y altas presiones. Existen numerosos indicios que hacen suponer que la pólvora negra era conocida desde hace varios milenios. Por tanto, se estima que el carbón vegetal encontrado en el recipiente se almacenaba para proceder a la fabricación de la pólvora negra a partir de la mezcla con otros materiales encontrados en el mismo yacimiento: azufre nativo con 95 % de riqueza en masa, y nitrato de potasio natural 85 % de riqueza en masa.**
**Se pide responder a las siguientes preguntas:**
**a) ¿Cuánto tiempo pasó desde la producción del carbón vegetal hasta su introducción en el recipiente de madera?**
**b) Si el carbón vegetal encontrado se hubiera utilizado para fabricar pólvora negra con mezcla con los otros materiales del yacimiento, ajuste la reacción química de la combustión de la pólvora negra, considerando que el azufre se transforma en sulfato de potasio, que el carbono se transforma en carbonato de potasio y dióxido de carbono.**
**c) En base a la ecuación ajustada, determine los porcentajes (en masa) de cada componente de la mezcla (carbón vegetal, azufre y nitrato de potasio) para obtener una pólvora negra de la máxima eficiencia.**
**d) Explique cuáles son las principales aproximaciones, suposiciones y simplificaciones que ha considerado para obtener las respuestas a), b) y c).**
**(Dato. Tiempo de semidesintegración del isótopo C-14 = 5.730 años).**

***(País Vasco 2015)***

a) La ecuación que permite calcular la cantidad de isótopo que queda al cabo de un cierto tiempo es:

$$\ln\frac{A}{A_0} = -\lambda t$$

La relación existente entre la constante radiactiva y la vida media viene dado por la expresión:

$$\lambda = \frac{\ln 2}{t_{½}}$$

El valor de la constante radiactiva es:

$$\lambda = \frac{0{,}693}{5.730 \text{ años}} = 1{,}21\cdot10^{-4} \text{ año}^{-1}$$

▪ La edad del recipiente de madera es:

$$t = -\frac{\ln\frac{69{,}67}{100}}{1{,}21\cdot10^{-4} \text{ año}^{-1}} = 2.999 \text{ años}$$

▪ La edad del carbón vegetal es:

$$t = -\frac{\ln\frac{68{,}90}{100}}{1{,}21\cdot10^{-4} \text{ año}^{-1}} = 3.079 \text{ años}$$

El tiempo transcurrido desde la producción del carbón hasta su introducción en el recipiente de madera es:

$$\Delta t = (3.079 - 2.999) \text{ años} = 80 \text{ años}$$

b-d) Considerando que la reacción de explosión de la pólvora negra es una reacción de oxidación-reducción en la que el nitrato de potasio, $KNO_3$, es la especie oxidante, es necesario suponer que el producto de reducción del mismo es el dinitrógeno, $N_2$.

Aplicando el método de ajuste de ecuaciones químicas de los coeficientes numéricos, la ecuación química ajustada correspondiente a la explosión de la pólvora negra puede tener infinidad de posibilidades:

$$(6x - 2)\ C + (3 - 4x)\ S + 2\ KNO_3 \rightarrow 2x\ CO_2 + (4x - 2)\ K_2CO_3 + (3 - 4x)\ K_2SO_4 + N_2$$

donde $x$ varía entre 0,50 (no se forma $K_2CO_3$) y 0,75 (no se consume S y da un coeficiente negativo para ($K_2CO_3$).

Algunas de ellas son:

$(x = 0{,}50)$ $\quad C(s) + S(s) + 2\ KNO_3(s) \rightarrow CO_2(g) + K_2SO_4(s) + N_2(g)$

$(x = 0{,}55)$ $\quad 13\ C(s) + 8\ S(s) + 20\ KNO_3(s) \rightarrow 11\ CO_2(g) + 2\ K_2CO_3(s) + 8\ K_2SO_4(s) + 10\ N_2(g)$

$(x = 0{,}60)$ $\quad 8\ C(s) + 3\ S(s) + 10\ KNO_3(s) \rightarrow 6\ CO_2(g) + 2\ K_2CO_3(s) + 3\ K_2SO_4(s) + 5\ N_2(g)$

$(x = 0{,}65)$ $\quad 19\ C(s) + 4\ S(s) + 20\ KNO_3(s) \rightarrow 13\ CO_2(g) + 6\ K_2CO_3(s) + 4\ K_2SO_4(s) + 10\ N_2(g)$

$(x = 0{,}70)$ $\quad 11\ C(s) + S(s) + 10\ KNO_3(s) \rightarrow 7\ CO_2(g) + 4\ K_2CO_3(s) + K_2SO_4(s) + 5\ N_2(g)$

Sin embargo, la que suele aparecer en la bibliografía es:

$$8\ C(s) + 3\ S(s) + 10\ KNO_3(s) \rightarrow 6\ CO_2(g) + 2\ K_2CO_3(s) + 3\ K_2SO_4(s) + 5\ N_2(g)$$

c) En base a esta última ecuación química, la composición en masa de la pólvora negra es:

$$\left.\begin{aligned} 8\ \text{mol C} \cdot \frac{12{,}0\ \text{g C}}{1\ \text{mol C}} &= 96{,}0\ \text{g C} \\ 3\ \text{mol S} \cdot \frac{32{,}1\ \text{g S}}{1\ \text{mol S}} &= 96{,}3\ \text{g S} \\ 10\ \text{mol KNO}_3 \cdot \frac{101{,}1\ \text{g KNO}_3}{1\ \text{mol KNO}_3} &= 1.011\ \text{g KNO}_3 \end{aligned}\right\} \rightarrow 1{,}20{\cdot}10^3\ \text{g pólvora}$$

Los porcentajes de las tres sustancias en la pólvora son:

$$\frac{96{,}0\ \text{g C}}{1{,}20{\cdot}10^3\ \text{g pólvora}} \cdot 100 = 8{,}00\ \%\ \text{C}$$

$$\frac{96{,}3\ \text{g S}}{1{,}20{\cdot}10^3\ \text{g pólvora}} \cdot 100 = 8{,}00\ \%\ \text{S}$$

$$\frac{1.011\ \text{g KNO}_3}{1{,}20{\cdot}10^3\ \text{g pólvora}} \cdot 100 = 84{,}2\ \%\ \text{KNO}_3$$

# IX. QUÍMICA ORGÁNICA

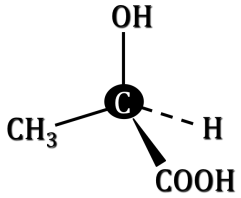
## 1. GRUPOS FUNCIONALES, NOMENCLATURA Y FORMULACIÓN

**1.1. La lactosa, uno de los principales componentes de la leche, se degrada en contacto con el aire en ácido láctico, cuya fórmula semidesarrollada es $CH_3CHOHCOOH$.**
**La concentración de ácido láctico es un criterio de frescura y de calidad. Esta concentración debe ser lo menor posible, lo contrario indica que se tiene una leche en malas condiciones.**
**La acidez media de la leche fresca está normalmente entre 1,6-1,8 g de ácido láctico por litro y corresponde a un pH entre 6,7 y 6,8. Si la concentración en ácido láctico es superior a 5,0 g $L^{-1}$ la leche está cuajada.**
**a) Identifique las funciones químicas presentes en la molécula de ácido láctico.**
**b) ¿Presenta la molécula algún carbono asimétrico o centro quiral? Si fuese cierto, represéntelo.**
**c) La reacción entre el ácido láctico y la disolución de hidróxido de sodio puede ser considerada como total. Escríbala.**
**d) Para determinar la acidez de la leche se toman 20,0 mL y se valoran con una disolución de hidróxido de sodio 0,10 M, alcanzando el punto de equivalencia al añadir 8,5 mL. Determine la concentración molar de ácido láctico, la masa de ácido láctico presente por cada litro y explique si la leche está cuajada.**

***(Galicia 2005)***

a) Las funciones químicas son existentes son, –COOH (ácido) y –OH (alcohol).

b) El C2 es un carbono quiral o asimétrico:




c) La ecuación química correspondiente a la reacción de neutralización es:

$$CH_3CHOHCOOH(aq) + NaOH(aq) \rightarrow CH_3CHOHCOONa(aq) + H_2O(l)$$

d) Relacionando la disolución de NaOH con ácido láctico:

$$\frac{8{,}5\ \text{mL NaOH 0,10 M}}{20{,}0\ \text{mL leche}} \cdot \frac{0{,}10\ \text{mmol NaOH}}{1\ \text{mL NaOH 0,10 M}} \cdot \frac{1\ \text{mmol } CH_3CHOHCOOH}{1\ \text{mmol NaOH}} = 0{,}043\ \text{mol } L^{-1}$$

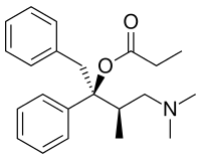
La masa de ácido láctico contenida en un litro de leche es:

$$\frac{0{,}043\ \text{mol } CH_3CHOHCOOH}{\text{L leche}} \cdot \frac{90\ \text{g } CH_3CHOHCOOH}{1\ \text{mol } CH_3CHOHCOOH} = 3{,}9\ \text{g } L^{-1}$$

Como se observa, la concentración de ácido láctico en la leche es:

- superior a 1,6-1,8 g $L^{-1}$, lo que quiere decir que la leche no es fresca,
- inferior a 5 g $L^{-1}$, por lo que la leche no está cuajada.

**1.2. El alcohol de Darvón se emplea en la industria farmacéutica en la elaboración del analgésico llamado Darvón. Su estructura es la siguiente:**
**a) Indique cuáles son los grupos funcionales presentes en dicho compuesto.**
**b) Nombre dicho compuesto.**
**c) ¿Tiene carbonos quirales? En caso afirmativo señálelos con un (*).**

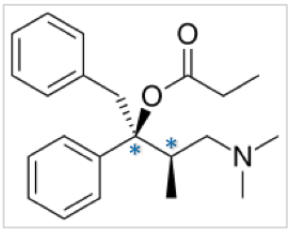


*(Canarias 2006)*

a) Los grupos funcionales existentes en la sustancia son, –OH (hidroxi) y –N (amino).

b) El nombre del compuesto es 4-dimetilamino-1,2-difenil-3-metil-2-butanol.

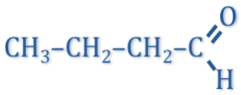
c) C2 y C3 (marcados con un asterisco) son carbonos quirales o asimétricos:



**1.3. Proponga una posible estructura para los siguientes compuestos:**
**a) $C_4H_8O$ (aldehído)**
**b) $C_5H_8O$ (aldehído)**
**c) $C_6H_{10}O$ (cetona cíclica)**

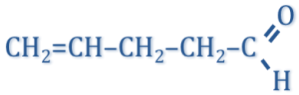
*(Canarias 2010)*

a) La estructura de un aldehído de fórmula molecular $C_4H_8O$ podría ser:



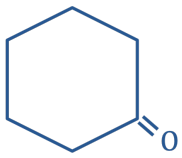
Butanal

b) La estructura de un aldehído de fórmula molecular $C_5H_8O$ podría ser:



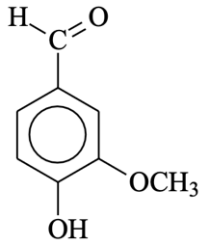
4-pentenal

c) La estructura de una cetona cíclica de fórmula molecular $C_6H_{10}O$ podría ser:



Ciclohexanona

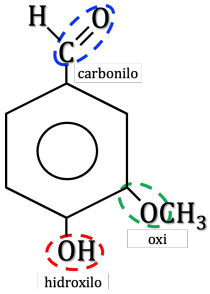
**1.4. La vainillina es un sólido blanco cristalino caracterizado por un fuerte olor a vainilla que se puede extraer de algunas plantas y que es muy empleado en la industria de la alimentación. Su estructura es:**




**Nombre dicho compuesto e indique los grupos funciones presentes en el mismo.**

***(Canarias 2022)***

El nombre IUPAC de la vainillina es 4-hidroxi-3-metoxi-benzaldehído y los grupos funcionales presentes en la misma se indican en la imagen.



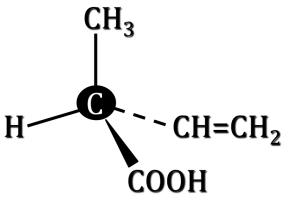
## 2. ISOMERÍA

**2.1. Para el compuesto orgánico 3-buten-2-ol:**
**a) Escriba su fórmula semidesarrollada.**
**b) ¿Tiene algún carbono quiral? En caso afirmativo, indique cuál es.**
**c) Escriba la fórmula semidesarrollada de un isómero de cadena del mismo.**

*(Canarias 2005)*

a) La fórmula semidesarrollada del 3-buten-2-ol es $CH_3CHOHCH{=}CH_2$.

b) El C2 es un carbono quiral o asimétrico:




c) Un isómero de cadena del 3-buten-2-ol es:

$CH_2OHCH_2CH{=}CH_2$ 3-buten-1-ol

**2.2. Escriba la fórmula de los siguientes compuestos:**
**a) 4-penten-1-ol, 2-pentanona, 3-pentanona y 2-metilbutanol.**
**b) Indique qué tipo de isomería presentan entre sí: 4-penten-1-ol y 2-pentanona; 2-pentanona y 3-pentanona; 3-pentanona y 2-metilbutanol.**

*(Canarias 2005)*

a) Las fórmulas de los compuestos propuestos son:

4-penten-1-ol $CH_2OHCH_2CH_2CH{=}CH_2$
2-pentanona $CH_3COCH_2CH_2CH_3$
3-pentanona $CH_3CH_2COCH_2CH_3$
2-metilbutanol $CH_2OHCH(CH_3)CH_2CH_3$

b) La isomería existente entre las parejas propuestas de compuestos es:

- Isómeros de función: $CH_2OHCH_2CH_2CH{=}CH_2$ y $CH_3COCH_2CH_2CH_3$
- Isómeros de posición: $CH_3COCH_2CH_2CH_3$ y $CH_3CH_2COCH_2CH_3$
- No existe isomería: $CH_3CH_2COCH_2CH_3$ y $CH_2OHCH(CH_3)CH_2CH_3$

**2.3. Responda a las siguientes cuestiones:**
**a) Indique un ejemplo de reacción de adición.**
**b) Formule y nombre dos isómeros de la pentan-2-ona (2-pentanona).**
**c) Indique si el 2-bromobutano presenta isomería geométrica o no. ¿Tendrá carbono quiral?**
**d) Indique qué tipo de isomería presenta el 2,3-diclorobut-2-eno (2,3-dicloro-2-buteno).**

*(Canarias 2007)*

a) Ejemplo típico de reacción de adición es la halogenación de hidrocarburos insaturados:

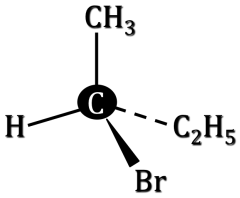
$$CH_2{=}CH_2 + Cl_2 \rightarrow CH_2ClCH_2Cl$$

b) La fórmula semidesarrollada de la 2-pentanona es $CH_3COCH_2CH_2CH_3$, y dos posibles isómeros de ella son:

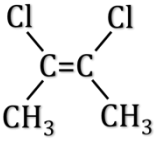
- isómero de posición: $CH_3CH_2COCH_2CH_3$ 3-pentanona
- isómero de función: $CH_3CH_2CH_2CH_2CHO$ pentanal

c) Para que una sustancia presente isomería geométrica debe tener un doble enlace y el mismo átomo o radical unido a cada uno de los carbonos de dicho doble enlace. El 2-bromobutano, $CH_3CHBrCH_2CH_2$, no posee ningún doble enlace, por lo que no presenta isomería geométrica.

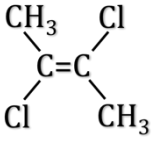
El 2-bromobutano sí que tiene un carbono quiral o carbono asimétrico, C2, que se encuentra unido a cuatro sustituyentes diferentes:




d) El 2,3-dicloro-2-buteno es un compuesto que presenta isomería geométrica ya que tiene un doble enlace y el mismo átomo o radical unido a cada uno de los carbonos de dicho doble enlace:




cis-2,3-dicloro-2-buteno




trans-2,3-dicloro-2-buteno

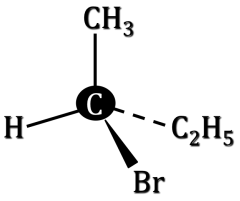
**2.4. Responda a las siguientes cuestiones:**
**a) Escriba un ejemplo de reacción de adición.**
**b) Indique si el 2-bromobutano presenta isomería óptica o geométrica. Dibuje los correspondientes isómeros.**
**c) Escriba las fórmulas de todos los posibles isómeros de fórmula molecular $C_4H_8$. Indique el nombre IUPAC de cada una de ellas.**

*(Canarias 2008)*

a) Ejemplos de reacciones de adición pueden ser:

- hidrogenación: $CH_2{=}CHCH_3 + H_2 \rightarrow CH_3CH_2CH_3$
- halogenación: $CH_2{=}CHCH_3 + Cl_2 \rightarrow CH_2ClCHClCH_3$
- hidratación: $CH_2{=}CHCH_3 + H_2O \rightarrow CH_3CHOHCH_3$

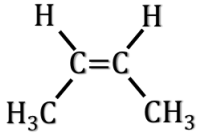
b) El 2-bromobutano en su estructura presenta un carbono quiral o asimétrico (C2) lo que hace que este compuesto presente isomería óptica. Sin embargo, como no presenta ningún doble enlace ni los carbonos unidos por este tienen uno de los sustituyentes iguales, este compuesto no presente isomería geométrica.



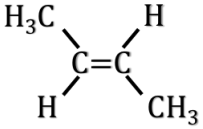

c) De acuerdo con la fórmula general de los hidrocarburos etilénicos, $C_nH_{2n+2}$, un compuesto con formula molecular $C_4H_8$ presenta una única insaturación (doble enlace) y los diferentes isómeros que presenta son:

$CH_2{=}CHCH_2CH_3$
1-buteno

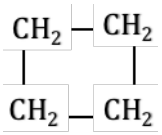
$CH_2{=}C(CH_3)CH_3$
metilpropeno (isobuteno)



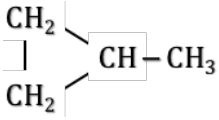

cis-2-buteno




trans-2-buteno




ciclobutano

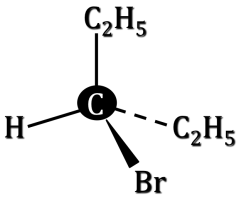



metilciclopropano

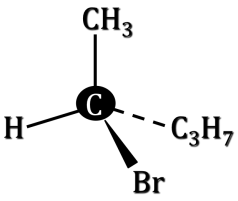
**2.5. Responda de forma razonada a las siguientes cuestiones:**
**a) De los compuestos, 3-bromopentano y 2-bromopentano ¿Cuál de ellos presentará isomería óptica?**
**b) ¿Qué tipo de isomería presentará el 2,3-diclorobut-2-eno (2,3-dicloro-2-buteno)?**
**c) Escriba la fórmula semidesarrollada y nombre los posibles isómeros del compuesto de fórmula molecular $C_4H_8$.**
**d) El metacrilato de metilo o plexiglás (2-metilpro-2-enoato de metilo) es un polímero sintético de interés industrial. Escriba su fórmula desarrollada, indique a qué grupo funcional pertenece y señale si presenta isomería geométrica.**

***(Canarias 2009)***

a) Presenta isomería óptica el compuesto que tenga un carbono asimétrico:

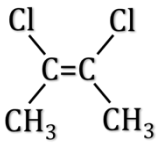



3-bromopentano

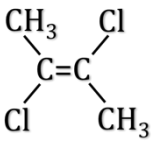



2-bromopentano (isomería óptica)

b) El 2,3-diclorobut-2-eno presenta isomería geométrica, ya que posee un doble enlace entre carbonos que tienen uno de los sustituyentes iguales, y sus configuraciones son:




cis-2,3-dicloro-2-buteno




trans-2,3-dicloro-2-buteno

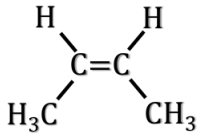
c) De acuerdo con la fórmula general de los hidrocarburos etilénicos, $C_nH_{2n+2}$, un compuesto con fórmula molecular $C_4H_8$ presenta un único doble enlace y los diferentes isómeros que presenta son:

$CH_2{=}CHCH_2CH_3$

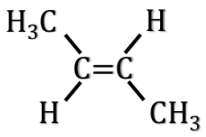
1-buteno

$CH_2{=}C(CH_3)CH_3$

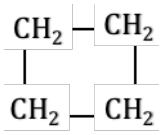
metilpropeno (isobuteno)



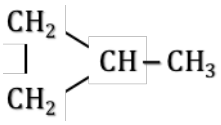

cis-2-buteno




trans-2-buteno

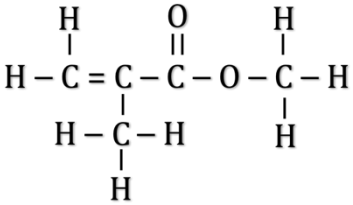



ciclobutano




metilciclopropano

d) El 2-metil-2-propenoato de metilo es un éster insaturado y su fórmula desarrollada es:



No presenta isomería geométrica ya que, aunque tiene un doble enlace entre carbonos, estos no tienen unido a ellos el mismo radical.

**2.6. Un compuesto químico tiene fórmula empírica igual a $C_3H_6O_2$:**
**a) Escriba las fórmulas semidesarrolladas de todos los isómeros estructurales de dicho compuesto.**
**b) Escriba los nombres de cada uno de los isómeros.**
**c) Indique si alguno de los isómeros presenta actividad óptica y justifique por qué.**
**d) En uno de los isómeros que presenten actividad óptica, si los hay, indique la hibridación de los átomos de C y O de la molécula.**

*(Galicia 2009)*

a-b) Los isómeros del $C_3H_6O_2$ son:

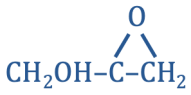
$CH_3CH_2COOH$
ácido propanoico

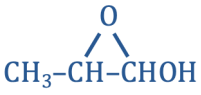
$CH_3CHOHCHO$
2-hidroxipropanal

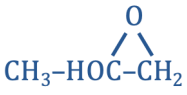
$CH_2OHCH_2CHO$
3-hidroxipropanal

$CH_3COCH_2OH$
hidroxiacetona

$CH_3COOCH_3$
acetato de metilo

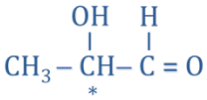

3-hidroxi-1,2-epoxi-propano

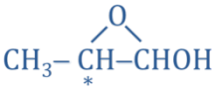

1-hidroxi-1,2-epoxi-propano

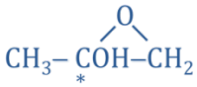

2-hidroxi-1,2-epoxi-propano


1,3-dioxolano

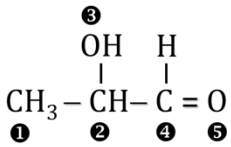
c) Presentan actividad óptica los isómeros que tengan un carbono asimétrico (quiral):


2-hidroxipropanal


1-hidroxi-1,2-epoxipropano


2-hidroxi-1,2-epoxipropano

d) La hibridación que presentan los átomos de carbono y de oxígeno del 2-hidroxipropanal es:

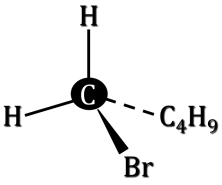


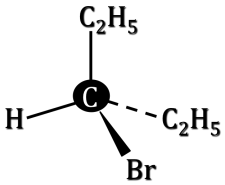
- C1, C2 y O3 presentan hibridación $sp^3$, ya que todos sus enlaces son sencillos
- C4 y O5 presentan hibridación $sp^2$, ya que tienen un enlace doble.

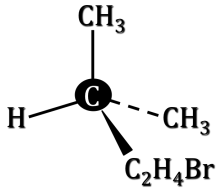
**2.7. Indique todos los posibles isómeros estructurales que corresponden a la fórmula molecular $C_5H_{11}Br$. ¿Cuál/es de ellos presentan isomería óptica?**

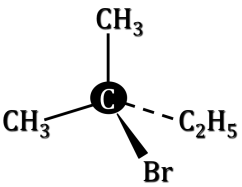
*(Canarias 2010)*

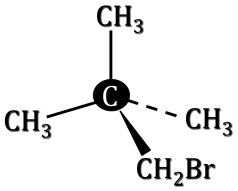
Los compuestos, no cíclicos, que se corresponden con la fórmula molecular $C_5H_{11}Br$ son derivados halogenados de un alcano y los posibles isómeros son de posición:


1-bromopentano

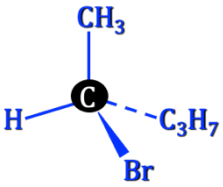

3-bromopentano

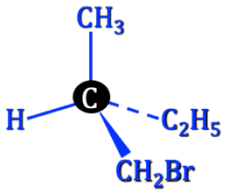

1-bromo-3-metil-butano

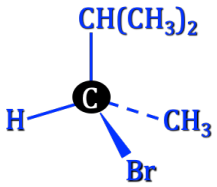

2-bromo-2-metil-butano


1-bromo-2,2-di-metilpropano

Presentarán isomería óptica aquellos que tengan un carbono asimétrico:


2-bromopentano

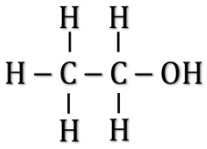

1-bromo-2-metilbutano


2-bromo-3-metilbutano

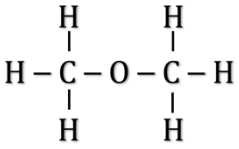
**2.8. Indique dos posibles estructuras para la fórmula $C_2H_6O$ y nómbrelas. ¿Cuál de ellas presentará un punto de ebullición más elevado?**

*(Canarias 2011)*

Los compuestos que se corresponden con la fórmula molecular $C_2H_6O$ son derivados oxigenados de un alcano y los posibles isómeros son un alcohol y un éter:



Etanol o
alcohol etílico



Metoximetano o
dimetiléter

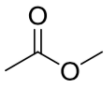
El punto de ebullición de una sustancia depende del tipo de fuerzas intermoleculares existentes en la misma, es decir de la intensidad con que se atraigan sus moléculas. Este será más elevado en las sustancias que presenten enlaces intermoleculares de hidrógeno, más bajo en las que presenten enlaces dipolo-dipolo, y más pequeño aún, en las que presenten fuerzas de dispersión de London.

▪ El enlace dipolo-dipolo se da entre moléculas polares que no puedan formar enlaces de hidrógeno. De dos las sustancias propuestas, este enlace existe en el metoximetano.

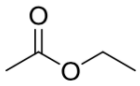
▪ El enlace de hidrógeno se forma cuando un átomo de hidrógeno que se encuentra unido a un átomo muy electronegativo (en este caso O) se ve atraído a la vez por un par de electrones solitario perteneciente a un átomo muy electronegativo y pequeño (N, O o F) de una molécula cercana. De las dos sustancias propuestas, este tipo de enlace es posible en el etanol.

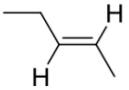
La mayor temperatura de ebullición de ambos le corresponde al etanol.

**2.9. Asocie las siguientes parejas de estructuras con los términos que se indican:**

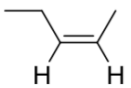


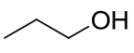
I



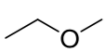


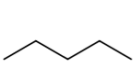
II

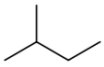




III





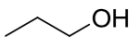


IV

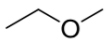
**a) Isómeros de función**
**b) Ésteres**
**c) Isómeros geométricos**
**d) Isómeros de cadena**

*(País Vasco 2012)*

a) Los isómeros de función corresponden a la pareja de compuestos del bloque III que contienen ambos el grupo funcional oxi (–O–):

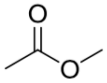


1-propanol (alcohol)

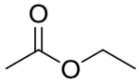


metoxietano (éter)

b) Los ésteres corresponden a la pareja de compuestos del bloque I que contienen ambos el grupo funcional acilo (–COO–):

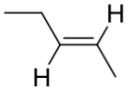


acetato de metilo

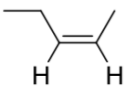


acetato de etilo

c) Los isómeros geométricos corresponden a la pareja de compuestos del bloque II que tienen un enlace doble entre átomos de carbono y dos sustituyentes idénticos unidos a ellos:

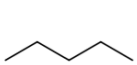


trans-2-penteno

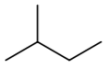


cis-2-penteno

d) Los isómeros de cadena corresponden a la pareja de compuestos del bloque IV:



pentano

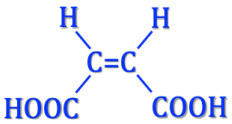


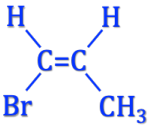
metilbutano

**2.10. Indique cuáles de los compuestos que se indican a continuación presentan isomería geométrica (cis-trans):**
**a) $COOHCH{=}CHCOOH$**
**b) $CH_2{=}CHCOOH$**
**c) $CHBr{=}CHCH_3$**
**d) $CH_2{=}CHC(CH_2)_3CH_3$**
**e) $CH_2{=}C(CH_3)COOH$**

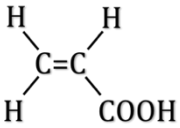
***(Canarias 2013)***

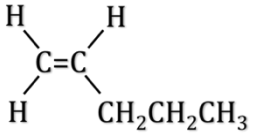
Para que una sustancia presente isomería geométrica debe tener un doble enlace y el mismo átomo o radical unido a cada uno de los carbonos de dicho doble enlace. De acuerdo con esto, los compuestos a) y c) presentan isomería geométrica:

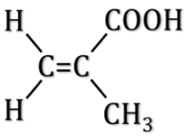




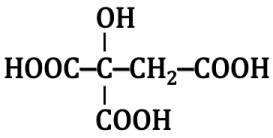
Los compuestos b), d) y e) no presentan isomería geométrica.



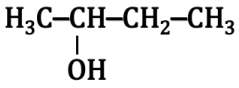




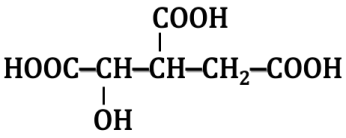
**2.11. Indique cuál de las siguientes moléculas presenta carbono quiral (señálelo con *):**



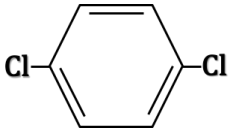
**a)**



**b)**



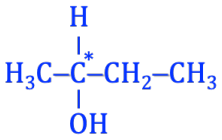
**c)**

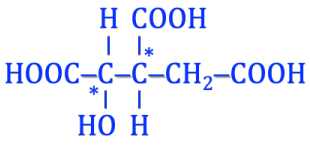


**d)**

***(Canarias 2013)***

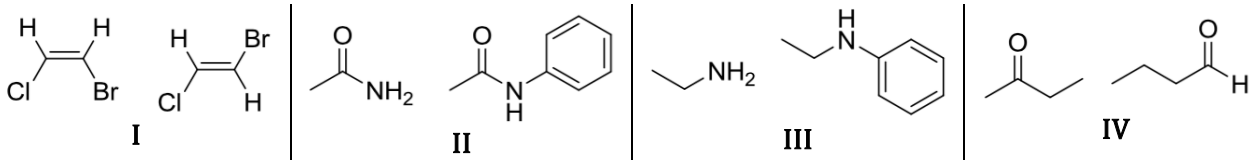
Un carbono quiral es aquel que tiene cuatro sustituyentes diferentes y, en las moléculas propuestas se encuentra presente en b) y c):





Las moléculas a) y d) no presentan carbonos quirales.

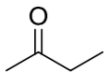
**2.12. Asocie las siguientes parejas de estructuras con los términos que se indican:**



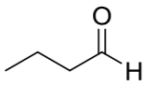

**a) Isómeros de función**
**b) Aminas**
**c) Isómeros geométricos**
**d) Amidas**

***(País Vasco 2013)***

a) Los isómeros de función corresponden a la pareja de compuestos del bloque IV que contienen ambos el grupo funcional carbonilo (C=O):

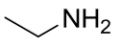


butanona (cetona)

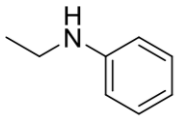


butanal (aldehído)

b) Las aminas corresponden a la pareja de compuestos del bloque III que contienen ambos el grupo funcional amino ($-NH_2$):

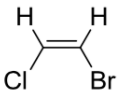


etilamina

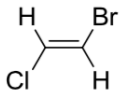


etilfenilamina

c) Los isómeros geométricos corresponden a la pareja de compuestos del bloque I que tienen un enlace doble entre átomos de carbono y dos sustituyentes idénticos unidos a ellos:

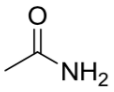


cis-2-bromo-3-clorobuteno

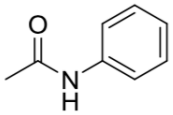


trans-2-bromo-3-clorobuteno

d) Las amidas corresponden a la pareja de compuestos del bloque II que contienen ambos el grupo funcional amida ($-CO-NH_2$):

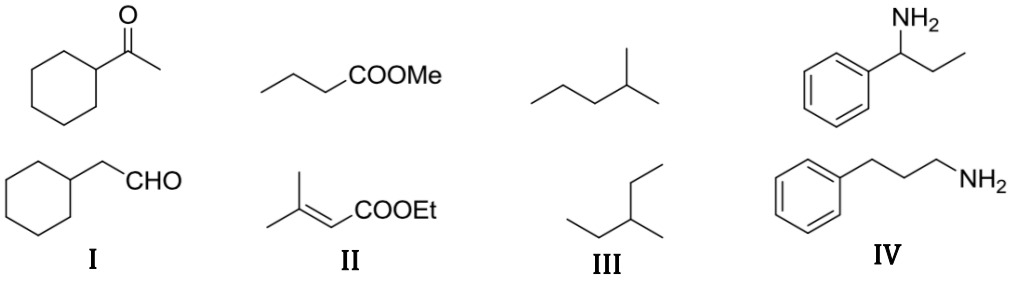


etanamida



N-feniletanamida

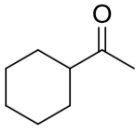
**2.13. Asocie las siguientes parejas de estructuras con los términos que se indican:**



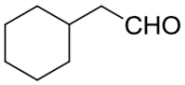

**a) Isómeros de función**
**b) Ésteres**
**c) Isómeros posición**
**d) Isómeros de cadena**

***(País Vasco 2014)***

a) Los isómeros de función corresponden a la pareja de compuestos del bloque I que contienen ambos el grupo funcional carbonilo (C=O):




ciclohexilmetilcetona (cetona)

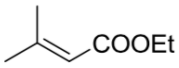



ciclohexanoacetaldehído (aldehído)

b) Los ésteres corresponden a la pareja de compuestos del bloque II que contienen ambos el grupo funcional acilo (–COO–):

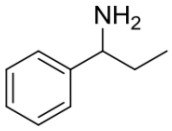



butanoato de metilo

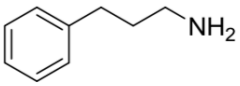



3-metil-2-butenoato de etilo

c) Los isómeros de posición corresponden a la pareja de compuestos del bloque IV que son dos aminas aromáticas que cambian la posición del grupo amino:

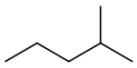



3-fenilpropanamina

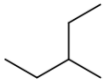



1-fenilpropilamina

d) Los isómeros de cadena corresponden a la pareja de compuestos del bloque III:



2-metilpentano



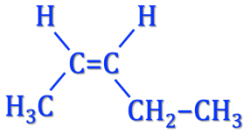
2-etilbutano

**2.14. Escriba las fórmulas estructurales de todos los isómeros que corresponden a la fórmula molecular $C_5H_{10}$. Nómbrelos e indique si alguno de ellos presenta un carbono quiral (o asimétrico).**

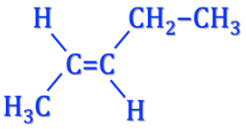
***(Canarias 2020)***

De acuerdo con la fórmula general de los hidrocarburos etilénicos, $C_nH_{2n+2}$, un compuesto con formula molecular $C_5H_{10}$ presenta una única insaturación (doble enlace) y los diferentes isómeros que presenta son:

| | |
|---|---|
| $CH_2=CHCH_2CH_3$ | penten-1-eno |
| $CH_2=C(CH_3)CH_2CH_3$ | 2-metil-1-buteno |
| $CH_2=CHCH(CH_3)CH_3$ | 3-metil-1-buteno |
| $CH_3C(CH_3)=CHCH_3$ | 2-metil-2-buteno |

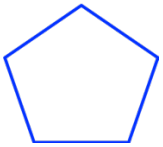



cis-2-penteno

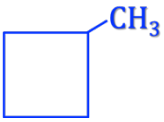



trans-2-penteno

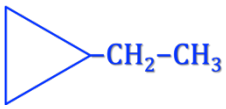
Los siguientes cicloalcanos también se ajustan a la fórmula molecular propuesta:



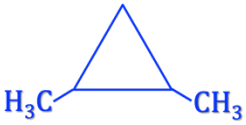
ciclopentano




metilciclobutano




etilciclopropano




dimetilciclopropano

## 3. REACCIONES DE LOS COMPUESTOS ORGÁNICOS

**3.1. Complete las siguientes reacciones orgánicas e indique razonadamente cuál de ellas es una reacción de eliminación:**
**a) $CH_3CH{=}CH_2(g) + H_2(g) \rightarrow$**
**b) $CH_3CH_2CH_2OH$(en medio ácido y calor) $\rightarrow$**
**c) $CH_3C{\equiv}CH(g) + Br_2(g) \rightarrow$**
**d) $CH_3CH_3(g) + Cl_2(g) \rightarrow$**

*(Canarias 2004)*

a) Se trata de una reacción de adición:

$$CH_3CH{=}CH_2(g) + H_2(g) \rightarrow CH_3CH_2CH_3(g)$$

b) Se trata de una reacción de eliminación:

$$CH_3CH_2CH_2OH(\text{medio ácido y calor}) \rightarrow CH_3CH{=}CH_2(g) + H_2O(g)$$

c) Se trata de una reacción de adición:

$$CH_3C{\equiv}CH(g) + Br_2(g) \rightarrow CH_3CBr{=}CHBr(g)$$

d) Se trata de una reacción de sustitución:

$$CH_3CH_3(g) + Cl_2(g) \rightarrow CH_2ClCH_2Cl(g) + H_2(g)$$

**3.2. El acetato de etilo (etanoato de etilo) es un componente de uno de los pegamentos de uso corriente, que se obtiene a nivel industrial por reacción del ácido acético (ácido etanoico) con etanol para dar el mismo y agua. Se pide:**
**a) Escriba la reacción del proceso.**
**b) Diga a qué tipo de reacción (adición, eliminación, sustitución, condensación, combustión) pertenece este proceso.**
**c) ¿A qué grupo funcional pertenece el acetato de etilo?**
**d) Formule y nombre un isómero de función y otro de cadena del acetato de etilo.**

*(Canarias 2006)*

a-b) La ecuación química correspondiente a la reacción de esterificación que es una reacción de condensación es:

$$CH_3COOH(l) + CH_3CH_2OH(l) \rightarrow CH_3COOCH_2CH_3(l) + H_2O(l)$$

c-d) El acetato de etilo es un éster, y dos isómeros posibles del mismo son:

- de función: $CH_3CH_2CH_2COOH$ ácido butanoico
- de cadena: $CH_3CH_2COOCH_3$ propanoato de metilo

**3.3. Los alcoholes cuando se calientan a unos 180 °C en presencia de ácido sulfúrico, se deshidratan formando un alqueno, sin embargo, si el calentamiento es moderado (140 °C) se forma un éter:**

$$CH_3CH_2OH \xrightarrow{180\ ^\circ C} CH_2{=}CH_2 + H_2O$$

$$2\ CH_3CH_2OH \xrightarrow{140\ ^\circ C} CH_3CH_2{-}O{-}CH_2CH_3 + H_2O$$

**Indique a qué tipo de reacciones, desde el punto de vista estructural, pertenece cada una de ellas. ¿Qué papel desempeña el ácido sulfúrico en ellas?**

*(Canarias 2007) (Canarias 2008)*

- En la primera reacción que tiene lugar a temperatura un poco mayor, se produce la eliminación del grupo OH de uno de los átomos de carbono y de un átomo de H del otro átomo de carbono que dan como resultado la formación de una molécula de $H_2O$. Por tanto, se trata de una reacción de eliminación.

- En la segunda reacción que tiene lugar a menor temperatura, se produce la unión de dos moléculas de etanol con pérdida de una molécula de $H_2O$. Por tanto, se trata de una reacción de condensación.

En ambos casos, el ácido sulfúrico se comporta como agente deshidratante y como catalizador que favorece la eliminación de agua.

**3.4. Complete las siguientes reacciones, indicando que tipo de reacciones se trata:**
**a)** $CH_3CH_2CH_2Br + KOH \rightarrow$
**b)** $CH_3CH_2COOH + CH_3OH \rightarrow$
**c)** $CH_3CH{=}CH_2 + H_2O \rightarrow$
**d)** $\rightarrow CH_3CH{=}CH_2 + HCl$

*(Canarias 2009)*

a) La reacción propuesta presenta dos posibilidades:

▪ KOH en medio acuoso es de sustitución:

$$CH_3CH_2CH_2Br + KOH \rightarrow CH_3CH_2CH_2OH + KBr$$

▪ KOH en medio alcohólico es de eliminación:

$$CH_3CH_2CH_2Br + KOH \rightarrow CH_3CH{=}CH_2 + H_2O + KBr$$

b) La reacción propuesta es de eliminación:

$$CH_3CH_2COOH + CH_3OH \rightarrow CH_3CH_2COOCH_3 + H_2O$$

c) La reacción propuesta es de adición:

$$CH_3CH{=}CH_2 + H_2O \rightarrow CH_3CH_2CH_2OH$$

d) La reacción propuesta es de eliminación:

$$CH_3CHClCH_3 \rightarrow CH_3CH{=}CH_2 + HCl$$

**3.5. El ácido málico es un compuesto orgánico que se encuentra en algunas frutas y verduras con sabor ácido como los membrillos, las uvas, manzanas y, las cerezas no maduras, etc. Este compuesto químico está constituido por los siguientes elementos químicos: carbono, hidrógeno y oxígeno. La combustión completa de una masa $m = 1{,}340$ g de ácido málico produce una masa $m_1 = 1{,}760$ g de dióxido de carbono, y una masa $m_2 = 0{,}540$ g de agua.**
**a) Determine los porcentajes de carbono, hidrógeno y oxígeno contenidos en el ácido málico. Deduzca su fórmula empírica sabiendo que su masa molar es $M = 134$ g mol$^{-1}$.**
**b) La valoración con sosa de una disolución de ácido málico, permite deducir que contiene dos grupos funcionales ácidos. Por otra parte, la oxidación de ácido málico conduce a la formación de un compuesto el cual produce un precipitado amarillo al reaccionar con la 2,4-dinitrofenilhidracina, lo que permite confirmar que el ácido málico tiene un grupo alcohol. Escriba la fórmula semidesarrollada del ácido málico.**

*(Galicia 2009)*

a) A partir de las cantidades dadas y de la masa molar del ácido málico (AcM) se calcula el número de moles de átomos de cada elemento.

En la combustión todo el carbono del compuesto se transforma en $CO_2$:

$$\frac{1{,}760\text{ g }CO_2}{1{,}340\text{ g AcM}}\cdot\frac{1\text{ mol }CO_2}{44{,}0\text{ g }CO_2}\cdot\frac{1\text{ mol C}}{1\text{ mol }CO_2}\cdot\frac{134\text{ g AcM}}{1\text{ mol AcM}} = 4\frac{\text{mol C}}{\text{mol AcM}}$$

y todo el hidrógeno del compuesto se transforma en $H_2O$:

$$\frac{0{,}540\text{ g }H_2O}{1{,}340\text{ g AcM}}\cdot\frac{1\text{ mol }H_2O}{18{,}0\text{ g }H_2O}\cdot\frac{2\text{ mol H}}{1\text{ mol }H_2O}\cdot\frac{134\text{ g AcM}}{1\text{ mol Amox}} = 6\frac{\text{mol H}}{\text{mol AcM}}$$

La masa de los elementos analizados por mol de AcM es:

$$4\text{ mol C}\cdot\frac{12{,}0\text{ g C}}{1\text{ mol C}} + 6\text{ mol H}\cdot\frac{1{,}0\text{ g H}}{1\text{ mol H}} = 54\text{ g}$$

El oxígeno contenido en el AcM se calcula por diferencia:

$$\frac{134\text{ g AcM} - 54\text{ g resto}}{1\text{ mol AcM}} = \frac{80\text{ g O}}{\text{mol AcM}} \cdot \frac{1\text{ mol O}}{16{,}0\text{ g O}} = 5\,\frac{\text{mol O}}{\text{mol AcM}}$$

La fórmula molecular y la empírica del ácido málico es $C_4H_6O_5$.

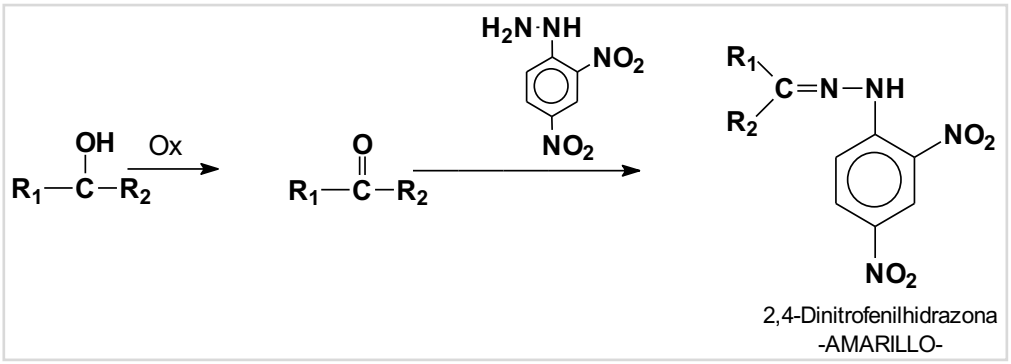
La composición centesimal del ácido málico es:

$$\frac{4\text{ mol C}}{1\text{ mol AcM}} \cdot \frac{12{,}0\text{ g C}}{1\text{ mol C}} \cdot \frac{1\text{ mol AcM}}{134\text{ g AcM}} \cdot 100 = 35{,}8\ \%\ \text{C}$$

$$\frac{6\text{ mol H}}{1\text{ mol AcM}} \cdot \frac{1{,}0\text{ g H}}{1\text{ mol H}} \frac{1\text{ mol AcM}}{134\text{ g AcM}} \cdot 100 = 4{,}5\ \%\ \text{H}$$

$$\frac{5\text{ mol O}}{1\text{ mol AcM}} \cdot \frac{16{,}0\text{ g O}}{1\text{ mol O}} \cdot \frac{1\text{ mol AcM}}{134\text{ g AcM}} \cdot 100 = 59{,}7\ \%\ \text{O}$$

El compuesto formado después de la oxidación del ácido málico reacciona con 2,4-dinitrofenilhidrazina, lo que es característico de los compuestos químicos carbonílicos, poseedores del grupo funcional $R_1{-}CO{-}R_2$. Dicha reacción es la que se muestra a continuación.




Puesto que el enunciado del problema dice que el ácido málico tiene dos grupos carboxilo estos, deben encontrarse en los extremos de la cadena hidrocarbonada y si, además, como se ha probado en el párrafo anterior, el ácido málico tiene un grupo funcional alcohol, este debe ser un alcohol secundario. Por tanto, cabe concluir que la fórmula semidesarrollada del ácido málico es la siguiente:

$COOHCHOHCH_2COOH$ ácido 2-hidroxi-butanodioico o málico

**3.6. Complete las siguientes reacciones, indicando asimismo a qué tipo de reacción pertenece:**

**a)** $CH_3CH_2CH_3 + Cl_2 \xrightarrow{\text{luz}}$ $+ HCl$

**b)** $CH_3CHOHCH_3 + \text{calor} \xrightarrow{H_2SO_4}$ $+ H_2O$

**c)** $CH_3CH_2CH{=}CH_2 + Br_2 \rightarrow$

**d)** $C_6H_5COOH + CH_3CH_2OH \rightarrow$ $+ H_2O$

**e)** $CH_3C(CH_3){=}CH_2 + HCl \rightarrow$

*(Canarias 2010)*

a) La reacción propuesta es de sustitución:

$$CH_3CH_2CH_3 + Cl_2 \xrightarrow{\text{luz}} CH_3CH_2CH_2Cl + HCl$$

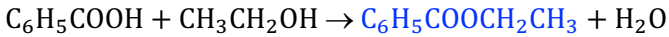
b) La reacción propuesta es de eliminación:

$$CH_3CHOHCH_3 + \text{calor} \xrightarrow{H_2SO_4} CH_3CH{=}CH_2 + H_2O$$

c) La reacción propuesta es de adición:

$$CH_3CH_2CH{=}CH_2 + Br_2 \rightarrow CH_3CH_2CHBrCH_2Br$$

d) La reacción propuesta es de eliminación:



$$C_6H_5COOH + CH_3CH_2OH \rightarrow C_6H_5COOCH_2CH_3 + H_2O$$

e) La reacción propuesta es de adición:



$$CH_3C(CH_3)=CH_2 + HCl \rightarrow CH_3CCl(CH_3)CH_3$$

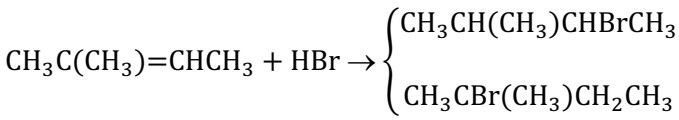
**3.7. Cuando se hace reaccionar el 2-metilbut-2-eno (2-metil-2-buteno) con el HBr se obtiene un compuesto que presenta un carbono quiral. Se pide:**
**a) Indique la fórmula de dicho compuesto y nómbrelo.**
**b) En el compuesto obtenido indique qué especies se formarán si el enlace carbono-bromo sufre:**
**b1) Una ruptura homolítica.**
**b2) Una ruptura heterolítica.**

***(Canarias 2012)***

a) Los hidrocarburos insaturados dan reacciones de adición. En este caso se trata de la adición de un reactivo asimétrico que se rige por la regla de Markovnikov (1870) que dice que:

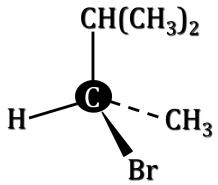
> "en la adición de un reactivo asimétrico (HX, HOH, $HOSO_3H$) a un hidrocarburo insaturado asimétrico, el fragmento más positivo (H) se une al carbono más hidrogenado".

La ecuación química de la reacción de adición muestra los dos compuestos posibles a obtener:



$$CH_3C(CH_3)=CHCH_3 + HBr \rightarrow \begin{cases} CH_3CH(CH_3)CHBrCH_3 \\ CH_3CBr(CH_3)CH_2CH_3 \end{cases}$$

Como el compuesto obtenido debe tener un carbono quiral (asimétrico) se trata del:




$CH_3CH(CH_3)CHBrCH_3$
2-bromo-3-metilbutano

b1) Una rotura homolítica o radicalaria es aquella en la que cada átomo que forma el enlace se queda su electrón y se forman radicales libres. Las especies que se forman a partir del 2-bromo-3-metilbutano son:



$Br\bullet$ $\bullet C(CH_3)_2CH_2CH_3$

b2) Una rotura heterolítica o iónica es aquella en la que átomo más electronegativo que forma el enlace se queda con el par de electrones y se forman iones. Las especies que se forman a partir del 2-bromo-3-metilbutano son:



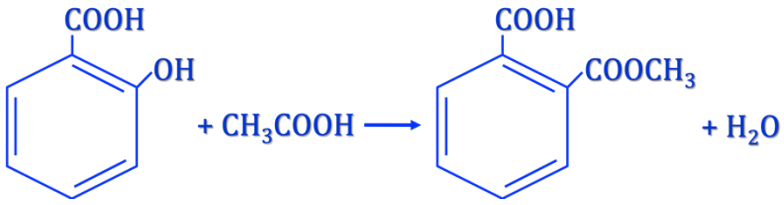
$Br^-$ $^+C(CH_3)_2CH_2CH_3$

**3.8. Responda de forma razonada a las siguientes cuestiones:**
**a) El ácido salicílico es el ácido o-hidroxibenzoico (ácido 2-hidroxibenzoico), ¿qué dos grupos funcionales están presentes?**
**Escriba la reacción y la fórmula del éster obtenido cuando el grupo hidroxilo del ácido salicílico reacciona con el ácido acético.**
**b) Las cremas protectoras contra las quemaduras del sol contienen cierta cantidad de ácido p-aminobencenocarboxílico (ácido 4-aminobenzoico) llamado también "parabeno", indique su fórmula.**
**c) Indique cuál de los siguientes compuestos: fenol, propanona (acetona), ácido propanoico y propanol, podría ser un compuesto orgánico de fórmula $C_3H_6O$.**

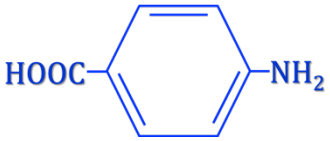
***(Canarias 2020)***

a) Los grupos funcionales presentes en el ácido salicílico son el grupo hidroxilo (R−OH) y el grupo carboxilo (R−COOH).

La ecuación química correspondiente a la reacción de esterificación entre el ácido salicílico y el ácido acético es:




b) La fórmula estructural del ácido 4-aminobenzoico o parabeno es:




c) Las fórmulas moleculares de los compuestos propuestos son:

fenol: $C_6H_5OH \rightarrow C_6H_6O$ propanona: $CH_3-CO-CH_3 \rightarrow C_3H_6O$

ácido propanoico: $CH_3-CH_2-COOH \rightarrow C_3H_6O_2$ propanol: $CH_3-CH_2-CH_2OH \rightarrow C_3H_8O$

la única de las sustancias anteriores que tiene por fórmula molecular $C_3H_6O$ es la propanona o acetona.

**3.9. Indique, nombrándolos, cuáles serían los productos de las siguientes reacciones:**
**a) 2-Metil-2-buteno + HCl →**
**b) Propeno + $H_2O$ (en medio ácido) →**
**c) 2-Butanol (Butan-2-ol) + $H_2SO_4$ (calor) →**
**d) 2-Bromobutano + KOH (dis. etanólica) →**

***(Canarias 2020)***

a) Se trata de una reacción de adición:

$$CH_3C(CH_3)=CHCH_3 + HCl \rightarrow CH_3CCl(CH_3)CH_2CH_3$$

2-clorobutano

b) Se trata de una reacción de adición:

$$CH_3CH=CH_2 + H_2O \rightarrow CH_3CH_2CH_2OH$$

1-propanol

c) Se trata de una reacción de eliminación:

$$CH_3CHOHCH_2CH_3 + H_2SO_4 \text{ (calor)} \rightarrow CH_3CH=CHCH_3 + H_2O$$

2-buteno

d) Se trata de una reacción de eliminación:

$$CH_3CHBrCH_2CH_3 + KOH\ (dis.\ etanólica) \rightarrow \underset{2\text{-buteno}}{CH_3CH{=}CHCH_3} + H_2O + KBr$$

**3.10. Realice un esquema del producto principal que se forma cuando se hace reaccionar el ácido clorhídrico con cada uno de los siguientes compuestos:**
**1) 3-metil-2-penteno 2) 2-metil-1-buteno 3) *cis*-2-buteno 4) etenilbenceno**
**De los productos que se obtienen, ¿alguno presenta isomería óptica?**

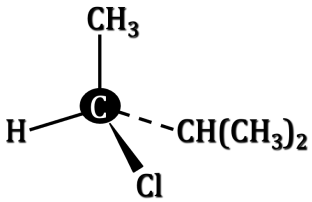
***(Canarias 2022)***

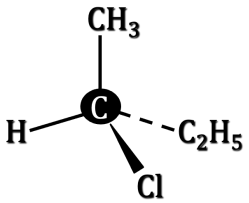
Los productos de reacción del HCl con las sustancias propuestas son:

HCl + compuesto
- 1) → $CH_3CH_2CCl(CH_3)CH_2CH_3$ (3-cloro-3-metilpentano)
- 2) → $CH_3CHClCH(CH_3)CH_3$ (2-cloro-3-metilbutano)
- 3) → $CH_3CH_2CHClCH_3$ (2-clorobutano)
- 4) → $C_6H_5CHClCH_3$ (2-cloroetilbenceno)

Un compuesto orgánico presenta un isómero ópticamente activo si tiene un carbono asimétrico (quiral).

De las moléculas obtenidas, esta condición la cumplen 2-cloro-3-metilbutano (2) y 2-clorobutano (3), ya que tiene un carbono con los cuatro sustituyentes diferentes.




**3.11. Cuando se hace reaccionar el 3,4-dimetilhex-3-eno con agua en presencia de ácido sulfúrico como catalizador se obtiene un compuesto que presenta dos carbonos quirales. Escriba la reacción indicando de qué tipo se trata y formule el compuesto obtenido.**

***(Canarias 2023)***

La ecuación química correspondiente a la reacción de hidratación catalítica del 3,4-dimetilhex-3-eno, reacción de adición es:

$$CH_3CH_2C(CH_3){=}C(CH_3)CH_2CH_3 + H_2O \rightarrow \underset{3,4\text{-dimetilhexan-3-ol}}{CH_3CH_2COH(CH_3)CH(CH_3)CH_2CH_3}$$

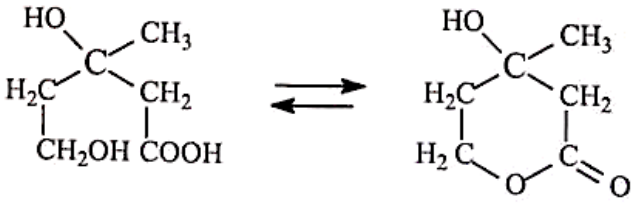
**3.12. El hept-4-enal está presente en la leche de vaca. Indique qué compuesto se forma cuando se hace reaccionar con hidrógeno utilizando Ni como catalizador. Escriba la reacción indicando de qué tipo se trata y formule el compuesto obtenido.**

***(Canarias 2023)***

La ecuación química correspondiente a la reacción de hidrogenación catalítica del hept-4-enal, reacción de adición es:

$$CH_3CH_2CH_2CH{=}CHCH_2CHO + 2\ H_2 \rightarrow \underset{Heptanol}{CH_3CH_2CH_2CH_3CH_2CH_2CH_2OH}$$

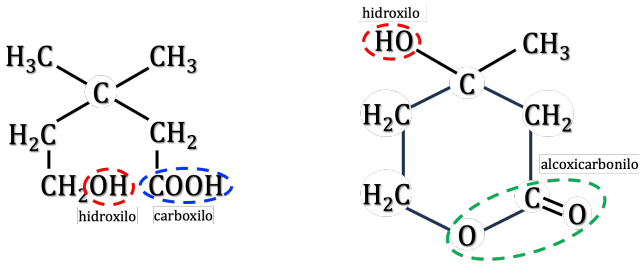
**3.13. El ácido mevalonico (ácido 3,5-dihidroxi-3-metilpentanoico) está implicado en la formación de colesterol en el cuerpo humano. Se presenta como un aceite que se produce como una mezcla de dos moléculas intercambiables como se muestra en la siguiente reacción:**




**Indique los grupos funcionales presentes en ambas moléculas y qué tipo de reacción es la directa (→).**

***(Canarias 2023)***

Los grupos funcionales que aparacen en cada una de las moléculas son:




La reacción directa es de condensación.