

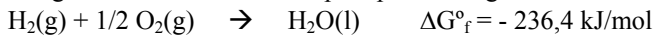
## TEMA 2: CINÉTICA Y EQUILIBRIO QUÍMICO.

### 2.1. CINÉTICA QUÍMICA. VELOCIDAD DE REACCIÓN.

Hasta ahora, el estudio de las reacciones químicas se ha limitado a considerar:

- Las relaciones cuantitativas que existen entre las sustancias reaccionantes.
- Los aspectos termodinámicos que permiten conocer el intercambio energético que acompañan a una transformación, y la espontaneidad o no de la misma.

No obstante, el que una reacción se produzca en unas condiciones determinadas, es decir, que ocurra espontáneamente, no quiere decir que se lleve a cabo con una velocidad suficiente y apreciable. Por ejemplo, una mezcla estequiométrica de hidrógeno y oxígeno reacciona muy lentamente. No obstante, transcurrido un largo periodo de tiempo (millones de años) prácticamente todo el oxígeno y el hidrógeno habrán reaccionado para producir agua:



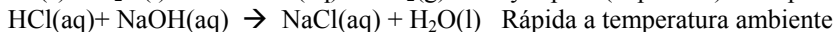
A temperatura ambiente, este proceso prácticamente no tiene lugar, pues a pesar de que está favorecido termodinámicamente,  $\Delta G^\circ < 0$ , no observamos cambio químico apreciable. Sin embargo, alrededor de unos 500 °C, la reacción se vuelve muy rápida y exotérmica. En condiciones ambientales, el proceso se puede acelerar utilizando un catalizador (polvo de platino), o una chispa que cause un aumento suficiente de la temperatura.

El cambio de energía libre,  $\Delta G$ , que acompaña a una transformación sólo indica si es termodinámicamente favorable, es decir, si puede ocurrir o no, pero no revela por medio de qué mecanismo o con qué rapidez se realiza. La *cinética química* estudia la velocidad de las reacciones químicas, los factores que influyen en ellas, y el mecanismo por el cual transcurren.

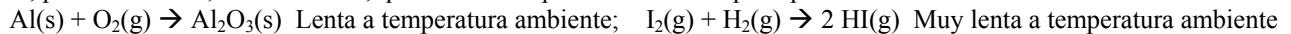
El estudio y control de las velocidades de reacción tiene mucha importancia práctica y económica. Unas veces nos interesa retardar ciertos procesos, como ocurre en la descomposición de los alimentos, o en la corrosión de los metales. Otras veces, en la mayoría de los casos, nos interesa aumentar la velocidad de ciertas reacciones, para que su explotación comercial sea más rentable. En general, una reacción será útil cuando transcurra a una velocidad razonable.

#### 2.1.1. Velocidad de reacción.

En nuestro entorno y en el laboratorio, estamos acostumbrados a observar reacciones químicas que transcurren con distinta rapidez. Unas son muy rápidas, a veces, explosivas:



Otras, por el contrario, son tan lentas, que el cambio químico es casi imperceptible:



Durante el transcurso de una reacción, los reactivos desaparecen, al mismo tiempo que se forman los productos. Para describir de forma cuantitativa cómo evoluciona un proceso, lenta o rápidamente, es necesario aclarar el concepto de velocidad de reacción.

La *velocidad de una reacción química* mide la variación con el tiempo de la concentración de reactivos y/o productos.

$$v = \frac{\Delta[\text{sustancia}]}{\Delta t}$$

Para los productos esta variación es positiva (aumenta su concentración con el tiempo), mientras que para los reactivos, que disminuyen con el tiempo, sería negativa. Se trabaja en valor absoluto, para lo cual cambiamos el signo de la velocidad de desaparición de reactivos.

$$v_{\text{reac}} = -\frac{\Delta[\text{reactivo}]}{\Delta t} \quad v_{\text{prod}} = \frac{\Delta[\text{producto}]}{\Delta t}$$

Unidades: Habitualmente, la unidad utilizada para expresar la velocidad de reacción es:  $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .

Si la reacción se produce en fase gaseosa, también podemos utilizar para expresar la velocidad de reacción, la variación de las presiones parciales de los reactivos y de los productos con respecto al tiempo. En este caso, la unidad utilizada es:  $\text{atm} \cdot \text{s}^{-1}$ .

Medida así, esta velocidad es diferente para cada sustancia de las que intervienen en la reacción. Por ejemplo, en la reacción  $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{NH}_3(\text{g})$  las concentraciones varían a diferentes velocidades. La estequiometría indica que por cada mol de nitrógeno que desaparece, se consumen 3 moles de hidrógeno, y se forman 2 moles de amoníaco. La velocidad de consumo del  $\text{N}_2$  es la mitad que la velocidad de formación del  $\text{NH}_3$ , y la tercera parte que la velocidad de consumo del  $\text{H}_2$ . Para establecer una única velocidad de reacción, dividimos por el número de moles que intervienen.

$$v = -\frac{\Delta[\text{N}_2]}{\Delta t} = -\frac{1}{3} \frac{\Delta[\text{H}_2]}{\Delta t} = \frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{NH}_3]}{\Delta t}$$

$$\text{En general, para una reacción } a \text{A} + b \text{B} \rightarrow c \text{C} + d \text{D} \quad v = -\frac{1}{a} \frac{\Delta[\text{A}]}{\Delta t} = -\frac{1}{b} \frac{\Delta[\text{B}]}{\Delta t} = \frac{1}{c} \frac{\Delta[\text{C}]}{\Delta t} = \frac{1}{d} \frac{\Delta[\text{D}]}{\Delta t}$$

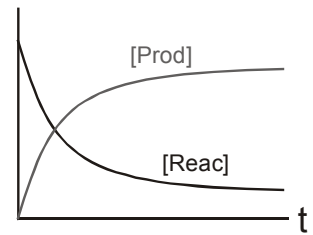
La velocidad de reacción, generalmente, no es uniforme; sino que varía con el tiempo. De hecho, conforme se van consumiendo los reactivos, su concentración es cada vez menor, y es más difícil que las moléculas de las sustancias se encuentren para reaccionar. Por tanto, la velocidad de reacción irá disminuyendo con el tiempo, hasta hacerse cero (se hayan agotado o no los reactivos). Se llegará entonces a un estado de equilibrio.

Teniendo en cuenta que varía con el tiempo, si queremos medir la velocidad de reacción en un instante determinado, debemos calcularla en un intervalo de tiempo infinitamente pequeño (un límite)

$$v = -\frac{1}{a} \cdot \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{1}{a} \cdot \frac{d[A]}{dt}$$

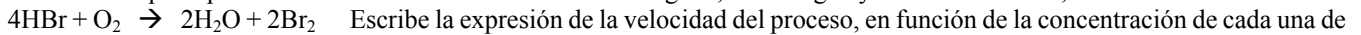
es decir, la derivada de la concentración respecto al tiempo. Recordamos que, gráficamente, la derivada representa la pendiente de la recta tangente a la función en cada punto (o sea, la inclinación de la gráfica).

Para medir la velocidad de reacción, utilizamos cualquier propiedad física o química observable relacionada con la concentración como, por ejemplo, el color, el volumen del sistema, la presión o el pH.



### EJERCICIOS (Apdo 2.1.1)

1.- La ecuación que representa la oxidación del bromuro de hidrógeno, dando agua y bromo molecular, es:



Escribe la expresión de la velocidad del proceso, en función de la concentración de cada una de las sustancias que intervienen en él. (Sol:  $v = -\frac{1}{4} \frac{\Delta[\text{HBr}]}{\Delta t} = -\frac{\Delta[\text{O}_2]}{\Delta t} = \frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{H}_2\text{O}]}{\Delta t} = \frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{Br}_2]}{\Delta t}$ )

2.- El estudio de la reacción:  $\text{NO} + \text{H}_2 \rightarrow 1/2 \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$

indica que la velocidad de desaparición del NO es  $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  en un momento determinado

a) ¿Cuál es la velocidad de formación del N<sub>2</sub>? (Sol:  $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )

b) ¿Cuál es la velocidad de consumo del H<sub>2</sub>? (Sol:  $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )

### 2.1.2 Factores que influyen en la velocidad de reacción.

La experiencia nos enseña que:

- La velocidad de reacción varía considerablemente de unos procesos a otros.
- La velocidad con la que transcurre un determinado proceso depende de las condiciones en las que se realice.

Cuestión: Justifica, razonadamente:

1. ¿Por qué al mezclar un ácido y una base reaccionan rápidamente, y por ejemplo el H<sub>2</sub>(g) y el N<sub>2</sub>(g) presentes en la atmósfera apenas reaccionan?
2. ¿Por qué un trozo de carbón arde lentamente en el aire, mientras que si lo fraccionamos arde rápidamente?
3. ¿Por qué unas virutas de hierro se oxidan lentamente en el aire, y más rápidamente en oxígeno?
4. ¿Por qué guardamos los alimentos a temperatura baja?
5. En el interior de nuestras células se producen reacciones químicas que, en el ambiente, son extraordinariamente lentas, aunque la temperatura sea la misma.

En la velocidad de una reacción química influyen estos factores, que estudiaremos en los apartados siguientes:

- Naturaleza y estado de los reactivos.
- Concentración de los reactivos.
- Temperatura.
- Presencia de catalizadores o inhibidores.

### 2.2 INFLUENCIA DE LA NATURALEZA Y ESTADO DE LOS REACTIVOS

La velocidad de reacción varía considerablemente de unas reacciones a otras. Como regla general, las reacciones entre iones en disolución son muy rápidas. Por ejemplo:



Sin embargo, las reacciones en las que intervienen compuestos covalentes poseen velocidades muy variadas. Por ejemplo:



- Las reacciones homogéneas en las que intervienen líquidos y gases, como las que hemos considerado, presentan en general una velocidad de reacción más elevada que las reacciones en las que intervienen sólidos.

- En las reacciones heterogéneas:  $\text{Zn}(\text{s}) + \text{HCl}(\text{aq}) \rightarrow \text{ZnCl}_2(\text{aq}) + \text{H}_2(\text{g})$  la velocidad de reacción aumenta cuando crece la superficie de contacto entre los reactivos, o se eleva el nivel de agitación. Un sólido pulverizado reaccionará con mayor facilidad, al tener una mayor superficie de contacto.

### 2.3 INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DE LOS REACTIVOS. ORDEN DE REACCIÓN

En las reacciones en las que intervienen sustancias gaseosas o sustancias en disolución, un aumento de la concentración de los reactivos provoca, por regla general, un aumento de la velocidad de reacción. Experimentalmente, se obtiene que para una reacción del tipo  $\text{A} + \text{b B} \rightarrow \text{c C} + \text{d D}$ , la velocidad de reacción es proporcional a las concentraciones de los reactivos, según la expresión:

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

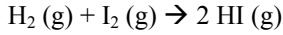
donde  $k$  es una constante de proporcionalidad, y  $\alpha$  y  $\beta$  sendos coeficientes numéricos. Esta expresión matemática, que relaciona la velocidad de reacción con las concentraciones de los reactivos que toman parte en ella, se llama *ecuación de velocidad* o *ley diferencial de velocidad*.

La constante de proporcionalidad  $k$ , que recibe el nombre de *constante de velocidad*, sólo depende de la naturaleza de los

reactivos y de la temperatura. En unas condiciones dadas, el valor de la constante de velocidad siempre es el mismo, e independiente de las concentraciones de los reactivos.

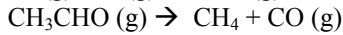
Los exponentes  $\alpha$  y  $\beta$  a los que se encuentran elevados las concentraciones, se llaman *orden parcial de reacción respecto al reactivo A*, y *orden parcial de reacción respecto al reactivo B*. La suma de los ordenes parciales,  $\alpha + \beta$ , se denomina *orden total de la reacción*. Los órdenes parciales  $\alpha$  y  $\beta$ , no tienen por qué coincidir necesariamente con los coeficientes estequiométricos de A y B, ni tampoco tienen por qué ser números enteros; pueden ser fraccionarios, e incluso cero. El valor de estos exponentes se calcula experimentalmente.

Ejemplos:



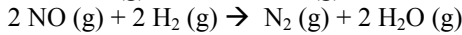
$$v = k \cdot [\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]$$

Orden 1 respecto a  $\text{H}_2$  e  $\text{I}_2$ . Orden total =  $1 + 1 = 2$



$$v = k \cdot [\text{CH}_3\text{CHO}]^{3/2}$$

Orden 3/2



$$v = k \cdot [\text{NO}]^2 \cdot [\text{H}_2]$$

Orden total:  $2 + 1 = 3$

Las unidades de k dependen del orden de reacción.

En las reacciones en las que intervienen gases, el aumento de la presión parcial de uno de ellos produce, igualmente, un aumento en la velocidad de reacción.

EJERCICIOS (Apdo 2.3):

1.- En una reacción del tipo  $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{productos}$ , la ecuación de velocidad del proceso es:  $v = k \cdot [\text{A}] \cdot [\text{B}]^2$ . Indica cuáles serán las unidades de la constante k, si la concentración se expresa en mol/l y el tiempo en s. (Sol:  $\text{mol}^{-2} \cdot \text{l}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )

2.- La determinación experimental de la ecuación de velocidad para la reacción:  $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C}$  muestra que la velocidad de reacción es de orden uno con respecto a la concentración de B y que a  $25^\circ\text{C}$  la constante de velocidad, k, vale 5 unidades. Si, en un instante dado, la velocidad de la reacción es de  $0,01 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  cuando la concentración de A es  $0,1 \text{ M}$  y la concentración de B es  $0,2 \text{ M}$ , ¿cuál es el orden de reacción con respecto a A? (Sol:  $\alpha = 2$ )

3.- La oxidación del ion  $\text{Fe}^{2+}$  por el oxígeno gaseoso, sigue la ley de velocidad:  $v = k \cdot [\text{Fe}^{2+}]^2 \cdot [\text{O}_2]$ . Indica:

a) El orden de reacción total. (Sol: orden total = 3)

b) Las unidades de la constante de velocidad. (Sol:  $\text{mol}^{-2} \cdot \text{l}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )

c) Si en un momento dado, duplicamos la concentración del ion  $\text{Fe}^{2+}$ , ¿cuánto aumentará la velocidad del proceso?

(Sol: se cuadruplica, suponiendo constante la concentración de  $\text{O}_2$ )

4.- ¿Qué puedes deducir de un proceso químico en el que el orden con respecto a uno de sus componentes es cero?

5.- La ecuación de la velocidad de un determinado proceso es:  $v = k \cdot [\text{A}] \cdot [\text{B}]^2$

a) Representa gráficamente la velocidad frente a la concentración de A, manteniendo constante la concentración de B.

b) Si la concentración de B fuera igual a 1, ¿qué información puedes obtener de la representación gráfica anterior?

c) Representa gráficamente la velocidad frente a la concentración de B, manteniendo constante la concentración de A.

6.- Para un proceso entre gases del tipo:  $\text{A}(\text{g}) + \text{B}(\text{g}) \rightarrow \text{C}(\text{g})$ , la velocidad determinada experimentalmente viene dada por la ecuación  $v = k [\text{A}]^2 \cdot [\text{B}]$ . Si mantenemos constante la temperatura, indica cuánto aumentará la velocidad de la reacción, en un momento dado, si la presión del recipiente se hace dos veces mayor. (Solución: la velocidad aumenta 8 veces)

## 2.4 INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA. ENERGÍA DE ACTIVACIÓN.

La experiencia indica que al elevar la temperatura, la velocidad de cualquier reacción aumenta, tanto si se trata de una reacción exotérmica, como si la reacción es endotérmica. De manera aproximada, podemos aceptar que un aumento de  $10^\circ\text{C}$  en la temperatura, al menos duplica la velocidad de reacción.

En 1889, ARRHENIUS demuestra experimentalmente que la constante de proporcionalidad, k, crece de forma exponencial con la temperatura:

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

donde  $E_a$  es la energía de activación de la reacción, A es el llamado factor de frecuencia (frecuencia de las colisiones) y R la constante de los gases. Esta ecuación también se puede expresar en forma logarítmica:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R \cdot T}$$

Como vemos, a una temperatura determinada, cuanto mayor sea el valor de la energía de activación, menor será la constante de velocidad, y más lenta será la reacción.

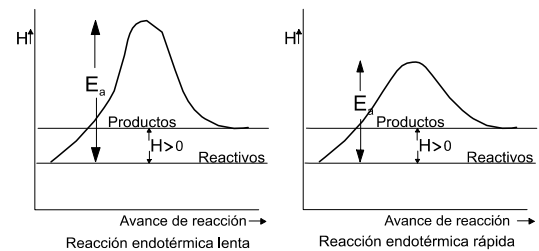
EJERCICIOS (Apdo 2.4):

1. Una reacción heterogénea del tipo  $\text{AB}_2 \rightarrow 2\text{B} + \text{A}$  tiene una constante de velocidad, k, de valor  $1,5 \cdot 10^{-3}$  a  $300 \text{ K}$ , mientras que su valor pasa a ser  $2,5 \cdot 10^{-3}$  cuando la temperatura es de  $450 \text{ K}$ . Calcula el valor de la energía de activación del proceso.

Dato  $R = 8,31 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$  (Solución:  $3820,5 \text{ J/mol}$ )

2. Si la energía de activación de una reacción es de  $18,96 \text{ KJ/mol}$ . ¿Qué efecto tendrá sobre la velocidad de reacción un incremento de la temperatura desde  $25^\circ\text{C}$  a  $75^\circ\text{C}$ , manteniendo las demás condiciones constantes? Dato:  $R = 8,31 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$

(Solución:  $K' = 2,89 \cdot K$  la velocidad aumentará casi 3 veces.)



## 2.5. ESTUDIO MOLECULAR: TEORÍA DE LAS COLISIONES Y TEORÍA DEL ESTADO DE TRANSICIÓN.

Una vez determinadas las variables que modifican la velocidad de reacción, el paso siguiente es construir un modelo que explique por qué un proceso transcurre a una velocidad determinada.

Las notables diferencias que encontramos en las velocidades con las que transcurren los distintos procesos químicos, debemos buscarlas en la estructura atómico-molecular de los compuestos que intervienen en cada uno de ellos (naturaleza de los reactivos).

### 2.5.1. Teoría de colisiones. (Gilbert N. Lewis, 1918)

Si en cualquier reacción se produce la ruptura de unos enlaces y la formación de otros nuevos, podemos suponer que para que una reacción tenga lugar, las moléculas, átomos o iones, deben *chocar* entre sí (sus nubes electrónicas se acercan). Como resultado de estos choques, se produce la ruptura de ciertos enlaces, y una nueva redistribución de los átomos, electrones y enlaces, que implica la formación de nuevas especies químicas.

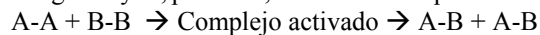
En un principio, parece lógico pensar que la velocidad de la reacción será proporcional al número de choques por unidad de tiempo. Sin embargo, para que un proceso químico se realice, no basta con que las partículas de las sustancias reaccionantes choquen entre sí, ya que en cualquier reacción existen miles de millones de choques por segundo, y si cada choque diera lugar a una reacción, todas las reacciones serían muy rápidas. Suponemos entonces que no todas las colisiones serán eficaces, y que sólo una fracción de ellas dará como resultado una reacción química.

Para que una colisión sea eficaz, las moléculas: - deben chocar con una orientación adecuada.  
- deben poseer energía suficiente.

De lo contrario, las moléculas, al chocar, rebotarán sin que se produzca la reacción.

### 2.5.2. Teoría del estado de transición o complejo activado (Henry Eyring, 1935)

Cuando las partículas chocan entre sí con la suficiente energía, pueden empezar a formar los nuevos enlaces. En ese momento, se crea una especie integrada por todas las moléculas que intervienen en la reacción, y en la cual unos enlaces se están rompiendo, mientras que otros se están formando. Este estado intermedio, llamado *complejo activado* o *estado de transición*, presenta una distribución de enlaces que tiene un elevado contenido energético y es, por tanto, menos estable que los reactivos y que los productos. Por ejemplo, para la reacción:



El *complejo activado* presenta una barrera de energía, una energía mínima necesaria para que se produzca la reacción, llamada *energía de activación*,  $E_a$ .

La energía de activación será, entonces, la diferencia entre la energía del complejo activado y la energía inicial de los reactivos. Hay que suministrar esa energía inicialmente para que se forme el complejo activado.

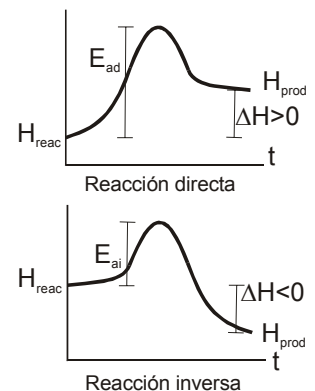
La formación del complejo activado no nos asegura que la reacción se lleve a cabo. Una vez que el complejo se ha establecido, existe también la probabilidad que se descomponga para dar de nuevo los reactivos.

La variación de entalpía que acompaña a una reacción, está relacionada con las energías de activación del proceso directo e inverso, por medio de la expresión:

$$\Delta H = E_{ad} - E_{ai}$$

Cuestión: Explicar cómo justifican estas teorías la influencia de:

- La naturaleza de los reactivos
- La concentración de los reactivos
- La temperatura.



### 2.5.3. Mecanismos de reacción. Molecularidad.

Cuando en la ecuación ajustada de un determinado proceso aparecen cuatro moléculas o más, como ocurre en la reacción que tiene lugar entre el monóxido de nitrógeno y el hidrógeno, para dar nitrógeno y agua:  $2 \text{NO}(\text{g}) + 2 \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{N}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$  para que la reacción se verifique, deben chocar eficaz y simultáneamente 2 moléculas de NO con 2 moléculas de  $\text{H}_2$ . La probabilidad de que esto suceda es prácticamente nula.

Podemos suponer que una reacción compleja de este tipo, pasa por una serie de etapas más sencillas o *reacciones elementales*, en cada una de las cuales el número de partículas que chocan es más reducido. El conjunto de estas etapas constituye el llamado *mecanismo de reacción*.

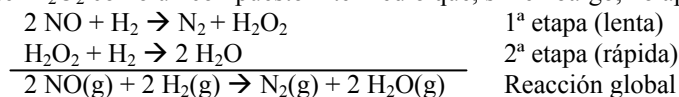
En una *reacción elemental*, los órdenes de reacción respecto a cada uno de los reactivos coinciden con los respectivos coeficientes estequiométricos, y el orden global de la reacción, denominado *molecularidad*, coincide con el número de partículas que toman parte como reactivos, y que deben chocar simultáneamente para que la reacción se lleve a cabo. El concepto de molecularidad es teórico, ya que sólo tiene sentido hablar de él en una reacción elemental postulada dentro de un mecanismo. Conocemos reacciones elementales:

- *Unimoleculares*, que implican la descomposición de una sola molécula para dar los productos de reacción.
- *Bimoleculares*, que llevan asociado el choque entre dos moléculas, antes de reaccionar
- *Trimoleculares*, estas últimas aunque posibles, son muy escasas, ya que los choques simultáneos de tres partículas son muy poco frecuentes.

Ejemplo: El mecanismo propuesto para la reacción entre el NO y el  $\text{H}_2$  parte de:

1º La ecuación de velocidad determinada experimentalmente:  $v = k [\text{NO}]^2 \cdot [\text{H}_2]$

2º La identificación del  $\text{H}_2\text{O}_2$  como un compuesto intermedio que, sin embargo, no aparece en la ecuación estequiométrica.



De acuerdo con el mecanismo, cada uno de los pasos intermedios requiere el choque de tres y dos moléculas respectivamente; la probabilidad de que esto ocurra es mucho mayor que la indicada por los coeficientes estequiométricos de la reacción global. La suma de las ecuaciones correspondientes a cada una de las etapas elementales tiene que coincidir con la ecuación estequiométrica de la reacción global.

Cada una de las etapas ocurre a una velocidad, tiene su propio complejo activado, y su correspondiente energía de activación. La velocidad de reacción vendrá determinada por la etapa más lenta del mecanismo, llamada *etapa determinante de la velocidad*. La etapa rápida ocurre a tal velocidad, que no afecta a la cinética de la reacción. En el mecanismo propuesto, durante la etapa determinante de la velocidad, tiene lugar el choque entre dos moléculas de NO y una de H<sub>2</sub>, lo que justifica la ley de velocidad obtenida experimentalmente.

El conocimiento del mecanismo de una reacción nos permite, mediante la selección apropiada de las condiciones bajo las que se lleva a cabo, que un proceso industrial sea rentable. La validez de un mecanismo no puede verificarse experimentalmente; a veces, un mecanismo debe modificarse cuando aparecen nuevos hechos experimentales que lo contradicen.

El conocimiento de estos mecanismos de reacción es muy limitado; de hecho, el complejo activado sólo se conoce para unas pocas reacciones, y el mecanismo exacto no es posible hallarlo en la mayoría de los casos, por ello es uno de los temas de investigación más atractivo de la química actual.

*Cuestión: La reacción del dióxido de nitrógeno y el monóxido de carbono para dar monóxido de nitrógeno y dióxido de carbono:  $NO_2(g) + CO(g) \rightarrow NO(g) + CO_2(g)$  posee la siguiente ley de velocidad:  $v = k \cdot [NO_2]^2$ . Si durante el transcurso de la reacción, se ha detectado la especie  $N_2O_4$ , intenta postular un mecanismo que explique estos resultados.*

*Cuestión: ¿Qué relación hay entre la ley de velocidad que corresponde a una etapa elemental y su ecuación estequiométrica? ¿Y en el caso de una reacción global que representa el proceso completo?*

## EJERCICIOS (Apdo 2.5)

1.- En la reacción entre el cloro gas y el monóxido de nitrógeno:  $2NO + Cl_2 \rightarrow 2NOCl$ ; si se duplica la concentración de los dos reactivos, se multiplica por ocho la velocidad del proceso, mientras que si se duplica sólo la concentración de cloro, la velocidad del proceso sólo se duplica. ¿Cuál es el orden de reacción con respecto a cada uno de estos componentes?

(Solución: orden de Cl<sub>2</sub> es 1; orden de NO es 2)

2.- En la tabla siguiente se dan las velocidades de una reacción cuyas sustancias reaccionantes son A y B:

Exp.	[A] mol·l <sup>-1</sup>	[B] mol·l <sup>-1</sup>	v (mol·l <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> )
1	0,2	0,5	0,035
2	0,4	0,5	0,14
3	0,6	0,25	0,315
4	0,6	0,5	0,315

a) Calcula el orden de reacción con respecto a A y con respecto a B

b) Indica el valor de la constante de velocidad

c) Escribe la ley diferencial de la velocidad del proceso

d) Calcula la velocidad de la reacción cuando la concentración de A vale 0,8M y la de B 0,2M.

(Sol: a) orden respecto a A es 2 y respecto a B es cero; b)  $k = 0,875 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ; c)  $v = k\cdot[A]^2$ ; d)  $v = 0,56 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ )

3.- Para una reacción del tipo:  $2AB + C_2 \rightarrow 2BC + A_2$  el mecanismo propuesto es:

1)  $AB + C_2 \rightarrow AC + BC$  paso lento

2)  $AC + AB \rightarrow BC + A_2$  paso rápido

Deduces la ecuación de velocidad del proceso global.

4.- El mecanismo propuesto para cierta reacción es el siguiente:

1)  $A_2 \rightarrow 2A$  paso lento

2)  $2A + B_2 \rightarrow A_2B + B$  paso rápido

3)  $A_2B + B \rightarrow 2AB$  paso rápido

paso rápido

a) Escribe la ecuación de la velocidad de reacción.

b) Escribe la ecuación global del proceso.

## 2.6. CATALIZADORES.

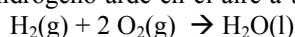
Con frecuencia, muchas de las reacciones que nos interesan son muy lentas. Una forma de aumentar la velocidad de una reacción es introducir en el proceso determinadas sustancias, llamadas *catalizadores*, distintas de los reactivos y productos, que en muchos casos se recuperan íntegramente después de la reacción.

Un catalizador es una sustancia que aumenta la velocidad de reacción, sin experimentar al final de la transformación variaciones en su estructura o en su concentración. Entendemos por *catálisis* la modificación de la velocidad de una reacción mediante el uso de catalizadores. Los catalizadores:

- Participan en el mecanismo de la reacción como reactivos, pero se regeneran como productos en alguna de las etapas de la reacción.

- Son específicos de cada reacción; de esta forma, un catalizador que es adecuado para un proceso determinado, puede ser absolutamente inútil en otro.

Uno de los primeros ejemplos de catálisis se debe a Döbereiner, quien demostró en 1823, que el hidrógeno arde en el aire a temperatura ordinaria en presencia de esponja de platino:

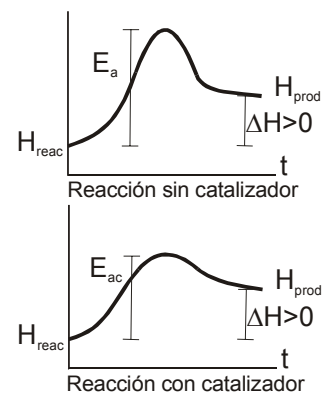


En 1835, Jöns J. Berzelius publicó la primera teoría general sobre la catálisis química. En la actualidad, el modelo vigente se basa en los trabajos desarrollados por Wilhelm Ostwald en 1894.

La catálisis se clasifica en función del estado de agregación de los reactivos y del catalizador. Así, distinguiremos entre:

1) *Catálisis homogénea*. En ella, los catalizadores y las sustancias reaccionantes presentan el mismo estado de agregación, generalmente líquido.

2) *Catálisis heterogénea*. En ella, los catalizadores tienen un estado físico distinto al de los reactivos. Con frecuencia en estos



casos, los catalizadores son sólidos, y se denominan catalizadores de contacto o de superficie.

Para una reacción general del tipo:  $A + B \rightarrow D + E$ ; podemos representar en un diagrama entálpico, las entalpías de los reactivos, de los productos, y la energía de activación. Si el catalizador aumenta la velocidad de reacción, es porque hace disminuir la energía de activación.

El catalizador no modifica la variación de entalpía que acompaña a la reacción, ni puede hacer que una reacción transcurra espontáneamente; se limita a acelerar la reacción espontánea en la que interviene.

El hecho de que la reacción transcurra por el mecanismo catalítico, no quiere decir que no se desarrolle también paralelamente por el ordinario, ya que siempre habrá choques eficaces entre los reactivos, además de los choques en los que intervenga el catalizador. El proceso catalizado y el no catalizado se dan conjuntamente. Por tanto, la velocidad de reacción será la suma de las velocidades de ambos procesos:

$V_{TOTAL} = V_{sin\ catalizador} + V_{con\ catalizador}$  Lo más probable es que la velocidad sin catalizador sea despreciable frente a la que obtenemos usando el catalizador.

El estudio de los catalizadores es un campo importante y apasionante para la investigación actual, especialmente desde el punto de vista industrial y económico; es raro un proceso industrial en el que no intervengan catalizadores. Por ello, se siguen buscando nuevos y mejores catalizadores, que nos abran otras posibilidades de obtención de productos, y que aumenten la rentabilidad de ciertos procesos industriales. Aunque se conocen y utilizan una gran cantidad de catalizadores, en muy pocos casos comprendemos completamente el mecanismo de reacción.

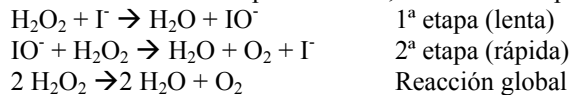
### 2.6.1 Catálisis homogénea.

El catalizador se puede combinar con un reactivo para producir un nuevo complejo activado que, más tarde, en una reacción posterior regenera de nuevo el catalizador.

Un ejemplo de catálisis homogénea es la descomposición del  $H_2O_2$  catalizada por  $I^-$  (ion yoduro):  $2 H_2O_2(aq) \rightarrow 2 H_2O(aq) + O_2(aq)$

la ley diferencial de velocidad para esta reacción viene dada por la expresión:  $v = k [H_2O_2] \cdot [I^-]$

De acuerdo con los datos experimentales, el mecanismo propuesto es el siguiente:



Como observamos, el catalizador se consume en la 1ª etapa y se regenera en la 2ª, y no aparece en la ecuación de la reacción global; si bien, aparece en la ecuación de velocidad  $v = k [H_2O_2] \cdot [I^-]$

La velocidad y el orden de reacción vienen impuestos por la etapa determinante de la velocidad, en este caso, la etapa 1ª.

Esta reacción transcurre por un mecanismo alternativo, en el que la energía necesaria para que se produzca una colisión eficaz, será distinta a la que se necesita cuando no hay catalizador. Generalmente, suponemos que un catalizador proporciona un camino más favorable para la reacción en el que disminuye la energía de activación. Facilita así que un mayor número de moléculas de los reactivos tenga la suficiente energía como para superar la barrera energética. La velocidad de la reacción será, por tanto, mayor.

### 2.6.2. Catálisis heterogénea.

Los catalizadores heterogéneos o catalizadores de contacto son, normalmente, sólidos que presentan una gran superficie de contacto, al estar finamente divididos, como el negro platino, o sólidos muy porosos, como el carbón activo.

La descomposición del agua oxigenada es catalizada por numerosos metales; incluso el vidrio y el polvo aceleran el proceso. Se trata de una catálisis heterogénea, en la que las moléculas de  $H_2O_2$  se adsorben sobre la superficie del catalizador sólido, debilitándose sus enlaces.

Los catalizadores de contacto proporcionan una superficie sobre la que se adsorben uno o más reactivos. En la forma adsorbida, alguno de los enlaces de los reactivos se puede tensar y debilitar tanto, que un choque menos energético es suficiente para causar la reacción. Un catalizador también puede facilitar la orientación de las moléculas que chocan, haciendo que la colisión sea más eficaz. La mayoría de los catalizadores de contacto son más eficaces al ser pulverizados, ya que presentan una mayor superficie de acción.

Los catalizadores de contacto, en muchas ocasiones dirigen la reacción hacia la obtención de unos productos determinados; en estos casos decimos que son específicos. Por ejemplo, al calentar alcohol etílico a 350°C sobre alúmina, obtenemos etileno y agua, pero si utilizamos como catalizador cobre o níquel, obtenemos etanal e hidrógeno:

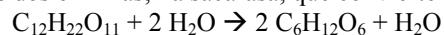


La hidrogenación de hidrocarburos insaturados es otro buen ejemplo de catálisis heterogénea. Metales como níquel, platino o paladio adsorben hidrógeno en forma atómica, que después se incorpora al hidrocarburo.

### 2.6.3. Catálisis enzimática.

*Cuestión: El azúcar arde en el aire a una temperatura superior a 500°C, según la ecuación:  $C_6H_{12}O_6 + 6 O_2 \rightarrow 6 CO_2 + 6 H_2O$  Sin embargo, sabemos que en el organismo este proceso se lleva a cabo a la temperatura corporal, (aprox. 37 °C) ¿Cómo es posible?*

Una clase de catalizadores muy importante son los enzimas; proteínas complejas que catalizan las reacciones biológicas. Por ejemplo, en la levadura de pan encontramos dos enzimas; la sacarasa, que convierte la sacarosa en glucosa:



y la zimasa, que transforma la glucosa en etanol y dióxido de carbono:  $C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2 C_2H_5OH + 2 CO_2$

Ya Berzelius en 1835, señalaba un ejemplo de lo que ahora conocemos como enzima; la diastasa de la malta, e indicaba que la hidrólisis del almidón se catalizaba por la diastasa con más eficacia que por el ácido sulfúrico.

Los biocatalizadores o enzimas son muy específicos. Existe una complementariedad espacial entre la forma de la molécula, llamada *sustrato*, sobre la que actúa el enzima, y su llamado *centro activo*.

Los enzimas llegan a aumentar la velocidad de las reacciones en las que intervienen en factores que oscilan entre  $10^8$  y  $10^{20}$  y permiten de esta forma, que se den reacciones químicas a bajas temperaturas.

#### 2.6.4. Inhibidores.

En algunas ocasiones utilizamos sustancias llamadas inhibidores, (mal denominados “*catalizadores negativos*”), que disminuyen la velocidad de reacción. Los inhibidores llegan incluso a detener la reacción por completo en procesos no deseables, como por ejemplo, la corrosión, la oxidación de los alimentos o la polimerización.

La acción de los inhibidores se lleva a cabo al bloquear el camino normal de reacción, cuando interaccionan con alguno de los reactivos presentes en todo el mecanismo del proceso. En el caso de una catálisis heterogénea, estas sustancias pueden ser adsorbidas por el catalizador, e impedir o disminuir su acción, al disminuir la superficie de contacto; entonces, decimos que se produce el llamado fenómeno de *envenenamiento*. Los venenos biológicos son, en la mayoría de los casos, potentes inhibidores que bloquean o impiden la acción de los biocatalizadores.

EJERCICIOS (Apdo 2.6):

1.-En un determinado proceso químico, que transcurre en su reacción directa a una velocidad  $v$ , se añade un catalizador, y se observa que la velocidad de esta reacción directa es ahora  $35v$ , ¿en cuánto se modificará la constante de velocidad de la reacción inversa?

2.- Razona la veracidad o falsedad de las siguientes proposiciones:

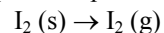
- Un catalizador consigue que la reacción directa concluya en un tiempo menor, pero no la inversa.
- Un catalizador disminuye la energía de activación del proceso directo y del inverso.
- Un catalizador modifica la entalpía de reacción del proceso directo y del inverso.
- Un catalizador origina un complejo activado de mayor energía.

## 2.7. EQUILIBRIO QUÍMICO

### 2.7.1 Concepto de equilibrio químico.

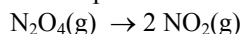
La mayoría de las transformaciones químicas, al igual que algunos cambios físicos, son *procesos reversibles*.

Cuando introducimos una cantidad de  $I_2(s)$  en un *recipiente abierto*, al cabo de un tiempo el recipiente queda vacío. Todo el yodo se sublima y escapa del recipiente, dando lugar a un *proceso irreversible*:

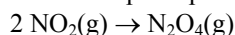


Cuando introducimos una cantidad de  $I_2(s)$  y cerramos el recipiente, el yodo se sublima, pero transcurrido un tiempo, aún queda en su interior cierta cantidad; menor que la inicial. Se establece un equilibrio dinámico entre las dos fases:  $I_2(s) \leftrightarrow I_2(g)$

Si en un tubo de ensayo vacío introducimos cierta cantidad de  $N_2O_4$  (gas incoloro), al cerrar el recipiente y elevar la temperatura hasta temperatura ambiente, percibimos que el gas encerrado adquiere con el tiempo coloraciones pardo-rojizas. Un análisis químico de la muestra revela que el  $N_2O_4$  se descompone en  $NO_2$ :

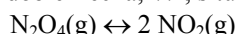


Si en cambio introducimos  $NO_2(g)$  (un gas que presenta coloraciones pardo-rojizas) y dejamos que alcance la temperatura ambiente, vemos que el color inicial con el tiempo va perdiendo intensidad. Un análisis químico indica que el  $NO_2$  se transforma en  $N_2O_4$ :



En ambos casos, observamos que, al cabo de un tiempo, la intensidad del color ya no varía. Para explicar este hecho, suponemos que en cada tubo ocurren ambas reacciones simultáneamente. Una reacción química de este tipo, donde a medida que se combinan los reactivos para dar los productos, éstos reaccionan entre sí para volver a dar los reactivos, recibe el nombre de *reacción reversible*.

Una reacción reversible se indica por medio de una doble flecha,  $\leftrightarrow$ , situada entre los dos miembros de la ecuación:



La reacción que transcurre hacia la derecha se llama *reacción directa*, y la que transcurre hacia la izquierda se denomina *reacción inversa*.

En el primer caso, un estudio de la variación de la concentración de  $N_2O_4$  y de  $NO_2$  con el tiempo de reacción muestra que cuando comienza la reacción, hay mayor cantidad de  $N_2O_4$  que de  $NO_2$ ; a medida que la reacción avanza la cantidad de  $N_2O_4$  disminuye, mientras que la de  $NO_2$  aumenta. Transcurrido cierto tiempo, las concentraciones, tanto de  $N_2O_4$  como de  $NO_2$ , permanecen constantes. ¿Quiere esto decir que las reacciones químicas que tienen lugar en el recipiente se han parado?

El estudio cinético de estos procesos nos indica que cada uno de ellos posee una velocidad propia, que varía con el tiempo. Al comienzo, la velocidad de la reacción directa (reacción de disociación del  $N_2O_4$ ) es mucho mayor que la de la reacción inversa (reacción de formación del  $N_2O_4$ ), debido a la diferencia de concentraciones entre el  $N_2O_4$  y el  $NO_2$ ; a medida que éste último se va formando, el  $N_2O_4$  va desapareciendo, con lo cual ambas velocidades se aproximan hasta hacerse iguales.

En ambos casos se llega a un estado final en el que las concentraciones de reactivos y productos se mantienen constantes. Aparentemente la reacción se ha detenido, pero lo que sucede en realidad es que los reactivos se transforman en productos, y los productos en reactivos a la misma velocidad, alcanzándose un *equilibrio dinámico de tipo químico*:  $N_2O_4(g) \leftrightarrow 2 NO_2(g)$

El *equilibrio químico*, por tanto, se puede definir como el estado que el sistema alcanza cuando las velocidades de la reacción directa e inversa son idénticas; a partir de ese momento, no percibimos cambios observables; es decir, las propiedades macroscópicas y la composición de la mezcla permanecen constantes.

El equilibrio químico es *dinámico*, puesto que aparentemente la reacción neta cesa, ya que las concentraciones de los reactivos y de los productos se mantienen constantes, esto no implica que la reacción se paralice en ambos sentidos; sino que, la velocidad con la que las moléculas de los reactivos se transforman en productos es igual a la velocidad con la que las moléculas de los productos se convierten de nuevo en reactivos.



Todas las reacciones químicas, bajo condiciones adecuadas, son reversibles. Sin embargo, en ciertas ocasiones, el equilibrio se encuentra muy desplazado en un sentido. En el caso de la formación del agua a partir de sus elementos, a 25°C y presión de una atmósfera:  $2 \text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$  el equilibrio está tan desplazado hacia la derecha, que la formación de agua es prácticamente total, y apenas se detecta la presencia de hidrógeno y oxígeno.

En otros casos, si alguno de los productos se desprende y abandona el sistema, se rompe el equilibrio, y la reacción se verifica sólo en un sentido, hasta que los reactivos se transforman totalmente; es el caso de la reacción de descomposición del clorato de potasio:



*Cuestión: ¿Cuáles de las siguientes afirmaciones son correctas y cuáles falsas?*

- Un sistema no sufre reacción química alguna cuando se encuentra en estado de equilibrio.
- Un sistema no evoluciona en ninguno de sus parámetros macroscópicos cuando se encuentra en equilibrio.
- Un sistema sólo alcanza el equilibrio en recipientes cerrados.

## 2.8. LEY DE ACCIÓN DE MASAS. CONSTANTE DE EQUILIBRIO

### 2.8.1 Ley de acción de masas (Guldberg y Waage, 1870)

Si en varios recipientes cerrados introducimos diferentes cantidades de  $\text{N}_2\text{O}_4$  y  $\text{NO}_2$  y, a una temperatura de 27°C, analizamos la composición del sistema una vez alcanzado el estado de equilibrio, obtenemos los siguientes resultados:

Un estudio de los datos manifiesta que:

- El estado de equilibrio es independiente de la situación desde la que se parte.
- Las concentraciones, una vez alcanzado el equilibrio, permanecen constantes con el tiempo.

- Las concentraciones en el equilibrio de los reactivos y de los productos no son siempre las mismas; dependen de sus concentraciones iniciales.

- La relación entre la concentración de  $\text{NO}_2$  en equilibrio elevada al cuadrado y la concentración de  $\text{N}_2\text{O}_4$  en equilibrio es en todos los casos la misma:  $[\text{NO}_2]_{\text{eq}}^2 / [\text{N}_2\text{O}_4]_{\text{eq}} = \text{cte}$

Esta experiencia coincide con los resultados obtenidos por los químicos noruegos Cato Guldberg y Peter Waage, quienes efectuaron en 1870 la primera descripción cuantitativa del equilibrio, conocida como *ley de acción de masas*:

“En toda reacción química en equilibrio, para una temperatura determinada, el producto de las concentraciones molares de los productos dividido entre el producto de las concentraciones molares de los reactivos, elevadas cada una de ellas a su respectivo coeficiente estequiométrico, tiene un valor constante”.

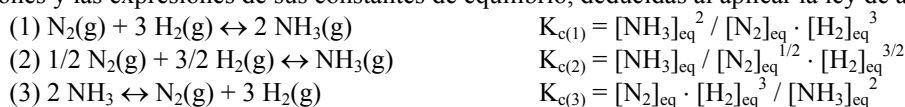
Así, para una reacción genérica del tipo:  $a \text{A} + b \text{B} \leftrightarrow c \text{C} + d \text{D}$

la ley de acción de masas se expresa matemáticamente en la forma: 
$$K_c = \frac{[\text{C}]_{\text{eq}}^c \cdot [\text{D}]_{\text{eq}}^d}{[\text{A}]_{\text{eq}}^a \cdot [\text{B}]_{\text{eq}}^b}$$

donde los exponentes de las concentraciones a, b, c y d son los coeficientes estequiométricos de la reacción; y  $K_c$  es una constante, denominada *constante de equilibrio*, que tiene un valor característico para cada temperatura.

Por convenio, las constantes de equilibrio siempre se escriben con las concentraciones de los productos en el numerador, y las de los reactivos en el denominador. La ley de acción de masas seguiría siendo válida si fuese al contrario; lo único que cambiaría es el valor numérico de la constante.

Para definir la constante de equilibrio, necesitamos conocer la forma en que se representa la reacción, ya que si se cambian los coeficientes estequiométricos de la ecuación, se modifica el valor de la constante. Los siguientes ejemplos nos muestran algunas reacciones y las expresiones de sus constantes de equilibrio, deducidas al aplicar la ley de acción de masas:



En las ecuaciones (1) y (2), que representan la formación del amoníaco a partir de sus elementos, los coeficientes estequiométricos cambian; y la constante de equilibrio de la ecuación (1) es igual a la de (2) elevada al cuadrado:  $K_{c(1)} = (K_{c(2)})^2$

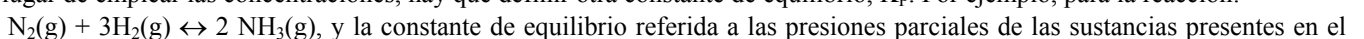
Mientras que las ecuaciones (1) y (3) que representan la formación del amoníaco y su disociación podemos relacionar ambas constantes por medio de la expresión:

$$K_{c(1)} = \frac{1}{K_{c(3)}}$$

### 2.8.2. Constante de equilibrio en función de las presiones parciales ( $K_p$ )

Cuando trabajamos con sustancias gaseosas en equilibrio, medir la concentración, a veces puede ser dificultoso; resulta más fácil medir la presión parcial de cada gas. En este caso, **¿cómo expresaremos la constante de equilibrio?**

Si describimos la composición de una mezcla gaseosa en equilibrio químico mediante las presiones parciales de los componentes, en lugar de emplear las concentraciones, hay que definir otra constante de equilibrio,  $K_p$ . Por ejemplo, para la reacción:





equilibrio, viene dada por la siguiente expresión:

$$K_P = \left( \frac{(P_{NH_3})^2}{(P_{N_2}) \cdot (P_{H_2})} \right)_{eq}$$

En general, para una reacción  $a A(g) + b B(g) \leftrightarrow c C(g) + d D(g)$

$$K_P = \frac{[P_C]_{eq}^c \cdot [P_D]_{eq}^d}{[P_A]_{eq}^a \cdot [P_B]_{eq}^b}$$

Igual que en el caso de  $K_C$ ,  $K_P$  sólo depende de la temperatura.

*Cuestión: En una transformación química en la que las sustancias que intervienen se comportan como gases ideales, ¿qué relación hay entre  $K_P$  y  $K_C$ ?*

### 2.8.3. Constante de equilibrio en función de las fracciones molares ( $K_X$ )

También es posible expresar la constante de equilibrio en función de las fracciones molares de cada componente, esta nueva constante es la constante  $K_X$ . Para una reacción general del tipo:

$$a A(g) + b B(g) \leftrightarrow c C(g) + d D(g)$$

la constante de equilibrio referida a las fracciones molares de las sustancias presentes en el equilibrio, viene dada por la expresión:

$$K_X = \frac{[X_C]_{eq}^c \cdot [X_D]_{eq}^d}{[X_A]_{eq}^a \cdot [X_B]_{eq}^b}$$

### 2.8.4. Dependencias de la constante de equilibrio con la temperatura. Ley de Van't Hoff.

La constante de equilibrio de una determinada reacción química es función únicamente de la temperatura. Si a la temperatura  $T_1$  su valor es  $K_1$  y a  $T_2$  su valor es  $K_2$ , están relacionados por la expresión:

$$\ln \frac{K_1}{K_2} = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \cdot \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad \text{Ley de Van't Hoff. Otra expresión sería} \quad \log \frac{K_1}{K_2} = -\frac{\Delta H^\circ}{2,303 \cdot R} \cdot \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

También existe otra expresión que indica la representación de  $K_P$  con la temperatura, para equilibrios entre gases ideales.

$$K_P = e^{-\frac{\Delta G_r^\circ}{R \cdot T}} \rightarrow \Delta G_r^\circ = -R \cdot T \cdot \ln K_P$$

Esta proviene de la siguiente ecuación termodinámica aplicada a un equilibrio químico  $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$

Donde  $Q$  es el cociente de las presiones y teniendo en cuenta que en el equilibrio  $\Delta G = 0$  obtenemos la expresión arriba mencionada.

### 2.8.5. Predicción del sentido de una reacción. Cociente de reacción ( $Q$ ).

La constante de equilibrio  $K$  nos da información sobre el sentido preferente en que se dará una reacción.

$K \gg 1$  Si  $K$  tiene un valor muy grande (de varios órdenes de magnitud), significa que la concentración de productos en el equilibrio es mucho mayor que la de los reactivos. Se dará preferentemente la reacción directa.

$K \ll 1$  Si  $K$  tiene un valor muy pequeño, ocurrirá lo contrario. Los reactivos apenas se consumen y la concentración de productos es pequeña. Se dará preferentemente la reacción inversa.

Si  $K$  tiene un valor cercano a 1 (en orden de magnitud), debemos tener en cuenta las concentraciones iniciales de reactivos y productos para predecir el sentido de la reacción. Se define para ello el cociente de reacción  $Q$

$$Q = \frac{[C]_0^c \cdot [D]_0^d}{[A]_0^a \cdot [B]_0^b} \quad (\text{Recordemos que son concentraciones iniciales, distintas a las del equilibrio})$$

Así, si:

$Q = K_C$  - Las concentraciones iniciales tienen que coincidir necesariamente con las concentraciones en el equilibrio. La reacción está en equilibrio.

$Q < K_C$  - Las concentraciones de los reactivos exceden a los valores correspondientes al equilibrio, y la reacción consumirá reactivos y formará productos hasta alcanzar el estado de equilibrio. El sistema avanzará desde la izquierda hacia la derecha.

$Q > K_C$  - Las concentraciones iniciales de los productos exceden a los valores correspondientes al equilibrio, la reacción tenderá a alcanzar el equilibrio, consumiendo productos y formando reactivos. El sistema avanzará de derecha a izquierda.

*Cuestión: Dadas las reacciones:*  $H_2O(g) \leftrightarrow H_2(g) + \frac{1}{2} O_2(g)$  a 25 °C  $K_C = [H_2] \cdot [O_2]^{1/2} / [H_2O] = 8,97 \cdot 10^{-41}$   
 $\frac{1}{2} H_2(g) + \frac{1}{2} Cl_2(g) \leftrightarrow HCl(g)$  a 25 °C  $K_C = [HCl] / [H_2]^{1/2} \cdot [Cl_2]^{1/2} = 4,90 \cdot 10^{16}$ .  
 ¿Cuál será el sentido preferente de cada reacción?

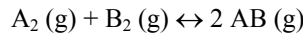
*Cuestión: En un recipiente cerrado de 0,5L de capacidad a 400°C, introducimos 0,2 moles de HI(g) con 0,3 moles de H<sub>2</sub>(g) y 0,4 moles de I<sub>2</sub>(g). Si la constante de equilibrio para el proceso: I<sub>2</sub>(g) + H<sub>2</sub>(g) ↔ 2HI(g) vale 57,5 a esa temperatura, a) ¿en qué sentido avanzará la reacción? b) La concentración de HI cuando se alcance el equilibrio, ¿será mayor o menor que la concentración inicial?*

### 2.8.6 Deducción teórica de la constante de equilibrio. Método cinético

Podemos deducir la expresión de la constante de equilibrio teóricamente, basándonos en principios termodinámicos, y también

mediante la aplicación de las leyes de la velocidad a las reacciones directa e inversa.

En una reacción general del tipo:



considerando que los procesos son elementales, las ecuaciones de las velocidades directa e inversa son:

$$v_d = k_d [A_2] \cdot [B_2] \quad \text{y} \quad v_i = k_i [AB]^2$$

para que se cumpla la condición de equilibrio estas dos velocidades han de ser iguales. Por tanto:

$$k_d [A_2]_{eq} \cdot [B_2]_{eq} = k_i [AB]_{eq}^2$$

si agrupamos términos:

$$k_d / k_i = [AB]_{eq}^2 / [A_2]_{eq} \cdot [B_2]_{eq} = \text{cte} = K_C$$

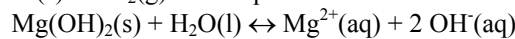
Observamos que, a una temperatura determinada, la constante  $K_C$  depende únicamente de las concentraciones de las especies químicas presentes en el equilibrio.

Esta forma de deducir la constante de equilibrio de un proceso químico reversible sólo sería válida para un mecanismo elemental. No obstante, esta expresión se puede generalizar ya que coincide con la constante de equilibrio hallada mediante el análisis de datos experimentales. Una deducción rigurosa de la constante de equilibrio debe partir de las leyes de la termodinámica.

### 2.8.7. Equilibrios homogéneos y heterogéneos.

En los equilibrios estudiados hasta el momento, hemos encontrado que todos los reactivos y productos se hallan en una misma fase. Por ejemplo, en la reacción:  $H_2(g) + I_2(g) \leftrightarrow 2 HI(g)$  tanto el  $H_2$  como el  $I_2$  y el  $HI$  se encuentran en estado gaseosos. Estos equilibrios, en los que todas las sustancias se encuentran en la misma fase, se llaman *equilibrios homogéneos*.

Sin embargo, existen equilibrios químicos en los que participan sustancias en distintas fases; es el caso de la descomposición del carbonato de calcio:  $CaCO_3(s) \leftrightarrow CaO(s) + CO_2(g)$  o el equilibrio formado entre un sólido iónico y su disolución saturada.



Estos equilibrios se llaman *equilibrios heterogéneos*.

- ¿Cómo vamos a expresar la constante de equilibrio para reacciones de este tipo?

La concentración de un sólido puro o de un líquido puro a una temperatura dada no cambia durante la reacción química, ni por la adición o la sustracción de una mayor cantidad de sólido o de líquido. Por ello, estas concentraciones se pueden incluir en las constantes de equilibrio. Así, en la descomposición del carbonato de calcio:  $CaCO_3(s) \leftrightarrow CaO(s) + CO_2(g)$

la constante de equilibrio será:  $K_C' = [CaO]_{s,eq} \cdot [CO_2]_{eq} / [CaCO_3]_{s,eq}$

como tanto  $[CaO]$  como  $[CaCO_3]$  son constantes, podemos incluir ambas en la propia constante  $K_C'$ :

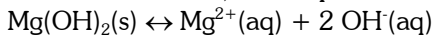
$$K_C' \cdot [CaCO_3]_s / [CaO]_s = K_C$$

y simplificar la expresión:  $K_C = [CO_2]_{eq}$  donde  $K_C$  es la nueva constante de equilibrio.

Si expresamos la constante en función de las presiones parciales de los gases en el equilibrio, al depender ésta sólo de una sustancia gaseosa, se cumple que:  $K_p = P_{CO_2}$

podemos decir entonces que a una temperatura dada, sólo existe una presión a la que el  $CO_2$  puede estar en equilibrio con el  $CaCO_3(s)$  y el  $CaO(s)$ . Esta expresión nos proporciona una forma muy sencilla de conocer  $K_p$ , ya que únicamente necesitamos medir, a una temperatura determinada, la presión del  $CO_2$  en equilibrio con el  $CaCO_3$  y el  $CaO$

De la misma forma, en el equilibrio entre el hidróxido de magnesio y sus iones en disolución,



la constante de equilibrio será:  $K_C' = [Mg^{2+}] \cdot [OH^-]^2 / [Mg(OH)_2]_s$

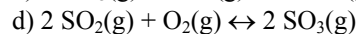
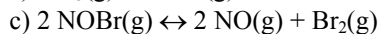
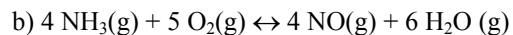
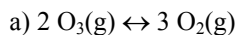
como  $[Mg(OH)_2]_s$  no varía, podemos incluir dicha concentración en la propia constante  $K_C'$ :  $K_C' \cdot [Mg(OH)_2]_s = K_C$

y simplificar la expresión:  $K_C = [Mg^{2+}] \cdot [OH^-]^2$  donde  $K_C$  es la nueva constante de equilibrio

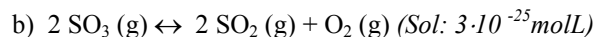
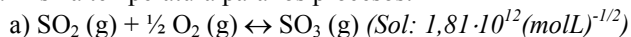
Como observamos, en las constantes de los equilibrios heterogéneos sólo aparecen aquellas sustancias cuyas concentraciones cambian durante la reacción (gases y sustancias en disolución), aunque sean necesarias otras especies para que se establezca el equilibrio.

### EJERCICIOS (Apdo 2.8)

1.- Escribe las constantes de equilibrio de las siguientes reacciones:



2.- Si a una temperatura de 25°C, la constante de equilibrio para el proceso:  $2 SO_2(g) + O_2(g) \leftrightarrow 2 SO_3(g)$  es  $K_C = 3,3 \cdot 10^{24}$ , halla  $K_C$  a la misma temperatura para los procesos:



3.- Escribe la ecuación de la reacción química cuya constante de equilibrio, en función de las concentraciones, se expresa de la siguiente forma: a)  $K_C = [NO]_{eq} \cdot [SO_3]_{eq} / [SO_2]_{eq} \cdot [NO_2]_{eq}$  b)  $K_C = [HI]_{eq} / [I_2]_{eq}^{1/2} \cdot [H_2]_{eq}^{1/2}$  c)  $K_C = [CH_3OH]_{eq} / [CO]_{eq} \cdot [H_2]_{eq}^2$

4.- Cuando reacciona hidrógeno gaseoso con yodo gaseoso en un recipiente cerrado, y calentamos a una determinada temperatura, se establece el siguiente equilibrio:  $I_2(g) + H_2(g) \leftrightarrow 2 HI(g)$  una vez analizado éste, sabemos que hay 0,3 moles de yoduro de hidrógeno presentes, en equilibrio con 0,8 moles de hidrógeno y 0,8 moles de yodo. Calcula la constante de equilibrio  $K_C$ , a esa temperatura, si el volumen de recipiente de de 0,5 litros.

5.- El proceso de formación del tetraóxido de dinitrógeno, a partir de dióxido de nitrógeno, va dado por el siguiente equilibrio:

$2NO_2 \leftrightarrow N_2O_4$  para una determinada temperatura, sabemos que en un volumen de 3 litros hay 1,2 moles de  $NO_2$  en equilibrio con 0,70 moles de  $N_2O_4$ . Calcula la constante de equilibrio  $K_C$  a esa temperatura. (Sol:  $K_C = 0,141$ )

6.- Se sabe que la constante  $K_C$  para el equilibrio:  $N_2O_4(g) \leftrightarrow 2 NO_2(g)$  vale  $4,7 \cdot 10^{-3}$  a una temperatura de 400°C. Si se mezclan a dicha temperatura 0,1 moles de  $N_2O_4(g)$  con 0,05 moles de  $NO_2$  en un recipiente de 1 litro de capacidad, ¿en qué sentido

evolucionará el proceso?

## 2.9. CÁLCULO DE LAS CONCENTRACIONES EN EL EQUILIBRIO. GRADO DE DISOCIACIÓN ( $\alpha$ ).

La constante de equilibrio de una reacción se utiliza para calcular cuantitativamente, a partir de cualquier composición inicial, las concentraciones de los reactivos y productos que estarán presentes en el equilibrio. También es posible, a partir de las concentraciones en el equilibrio, calcular la constante de equilibrio. Veremos el procedimiento con un ejemplo:

La constante de equilibrio, de la reacción de descomposición del fosfogeno  $\text{COCl}_2$ :  $\text{COCl}_2(\text{g}) \leftrightarrow \text{CO}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$  vale  $K_c = 0,012$  a  $350^\circ\text{C}$ . Si en un recipiente cerrado de 500 ml en el que se ha hecho el vacío, inyectamos 3,00 g de  $\text{COCl}_2$  y elevamos la temperatura hasta  $350^\circ\text{C}$ , ¿cuál será la concentración de las especies presentes en el equilibrio?

La constante de equilibrio nos permite además determinar, conocida la concentración inicial de una sustancia, el llamado “grado de disociación,  $\alpha$ ”, que representa la fracción de moles de reactivo que está disociada (que ha reaccionado) respecto al número de moles (concentración) inicial. A, viene dado por la expresión:

$$\alpha = \frac{[\text{A}]_{\text{disociado}}}{[\text{A}]_{\text{inicial}}}$$

(Importante: El valor de  $\alpha$  se da en tanto por uno. Para expresarlo en % habrá que multiplicarlo por 100.)

### EJERCICIOS (Apdo 2.9)

1.-A  $400^\circ\text{C}$ , la constante  $K_p$  para el equilibrio  $\text{I}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \leftrightarrow 2\text{HI}(\text{g})$  vale 59,4. Un matraz de 2,5 litros de capacidad, a  $25^\circ\text{C}$  y 1 atm, se llena de HI y se calienta hasta alcanzar la temperatura de  $400^\circ\text{C}$ . Calcula la composición de la mezcla en equilibrio.

(Sol: 0,0041 moles de  $\text{I}_2$ ; 0,0041 moles de  $\text{H}_2$ ; 0,0318 moles de HI)

2.-Si a  $35^\circ\text{C}$ , la constante  $K_p$  para la disociación del  $\text{N}_2\text{O}_4$  en  $\text{NO}_2$  es 0,32, calcula la presión a la cual el tetraóxido de dinitrógeno está disociado en un 25%. (Sol:  $p = 1,2 \text{ atm}$ )

3.-Un matraz de un litro contiene 6,28 milimoles de tetróxido de dinitrógeno. Al calentar a  $25^\circ\text{C}$ , la presión es de 0,2118 atm. Calcula  $K_c$ ,  $K_p$  y el grado de disociación,  $\alpha$ , para la descomposición del  $\text{N}_2\text{O}_4$  gaseoso en  $\text{NO}_2$  gaseoso a esa temperatura.

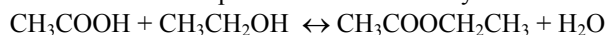
(Sol:  $K_c = 5,73 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ ;  $K_p = 0,14 \text{ atm}$ ;  $\alpha = 38\%$ )

4.-En un matraz de un litro de capacidad se introducen 0,387 moles de nitrógeno y 0,642 moles de hidrógeno, se calienta a 800 K y se establece el equilibrio:  $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \leftrightarrow 2\text{NH}_3(\text{g})$  encontrándose que se han formado 0,06 moles de amoníaco. Calcula:

a) La composición de la mezcla gaseosa en el equilibrio. b) El valor de  $K_c$  a la citada temperatura.

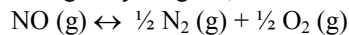
(Sol: a) 0,06 moles  $\text{NH}_3$ ; 0,357 moles  $\text{N}_2$ ; 0,552 moles  $\text{H}_2$ ; b)  $K_c = 0,06 \text{ (mol/l)}^{-2}$ )

5.-La reacción de formación del acetato de etilo a partir de ácido acético y de alcohol etílico es:



Inicialmente, y a una temperatura dada, se mezclan 2 moles de ácido y 3,5 moles de alcohol, todo ello en un volumen de 0,5 litros, y se obtienen un mol de éster y un mol de agua. Calcula la constante de equilibrio,  $K_c$ , a esa temperatura. (Sol:  $K_c = 0,4$ )

6.-El monóxido de nitrógeno se disocia en nitrógeno y oxígeno, todos en estado gaseoso, alcanzándose el equilibrio:



Si la constante de equilibrio  $K_c$  a  $2250^\circ\text{C}$  vale 28,6, indica el grado de disociación del monóxido de nitrógeno cuando se introducen 0,5 moles del mismo en un recipiente cerrado y se calienta hasta la mencionada temperatura. (Sol:  $\alpha = 98\%$ )

7.-El equilibrio de formación del trióxido de azufre, a partir de dióxido de azufre y oxígeno es:  $\text{SO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \leftrightarrow \text{SO}_3$  a una temperatura dada, reaccionan un mol de  $\text{SO}_2$  y un mol de  $\text{O}_2$ , dentro de un recipiente de 0,5 litros, y se forman 0,4 moles de  $\text{SO}_3$ . Calcula la constante de equilibrio  $K_c$  a dicha temperatura. (Sol:  $1,054 \text{ (mol/l)}^{-1/2}$ )

8.-A una determinada temperatura, se introducen en un matraz de 3,5 litros, 0,9 moles de ácido acético y 1,2 moles de alcohol etílico. Sabiendo que la constante  $K_c$  vale 2, indica las concentraciones de cada especie en el equilibrio.

(Sol:  $[\text{ácido}]_{\text{eq}} = 0,0857 \text{ mol/L}$ ;  $[\text{alcohol}]_{\text{eq}} = [\text{éster}]_{\text{eq}} = [\text{agua}]_{\text{eq}} = 0,171 \text{ mol/L}$ )

9.-En un recipiente de 2 litros se introducen 0,60 moles de  $\text{SO}_2(\text{g})$  y 0,50 moles de  $\text{NO}_2(\text{g})$ . A una temperatura dada, se alcanza el equilibrio:  $\text{SO}_2(\text{g}) + \text{NO}_2(\text{g}) \leftrightarrow \text{SO}_3(\text{g}) + \text{NO}(\text{g})$

Un análisis de la muestra en equilibrio evidencia la presencia de 0,34 moles de  $\text{SO}_3$ . Calcula el valor de  $K_c$ . (Sol:  $K_c = 2,78$ )

10.-Al pasar vapor de agua sobre hierro al rojo se da la reacción:  $3\text{Fe}(\text{s}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \leftrightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) + 4\text{H}_2(\text{g})$

A  $200^\circ\text{C}$ , en el equilibrio, la presión de vapor del agua es de 4,6 mmHg y la del hidrógeno es de 95,9 mmHg.

a) Indica cuánto valdrá la presión parcial del hidrógeno cuando la presión parcial del agua valga 9,3 mmHg.

b) Calcula la presión parcial del agua y la del hidrógeno cuando la presión total sea de 760 mmHg.

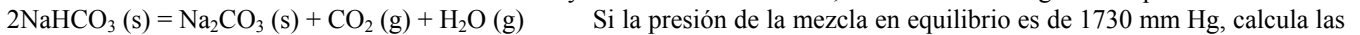
(Sol: a)  $p(\text{H}_2)_{\text{eq}} = 0,254 \text{ atm}$ ; b)  $p(\text{H}_2)_{\text{eq}} = 0,954 \text{ atm}$ ,  $p(\text{H}_2\text{O})_{\text{eq}} = 0,046 \text{ atm}$ )

11.-Cuando se pasa una corriente de  $\text{CO}_2$  por carbón al rojo, se produce la reacción:  $\text{C}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) = 2\text{CO}(\text{g})$ . A una determinada temperatura, y a presión de 15 atm, se observa que la mezcla de los gases contiene un 22% de moles de  $\text{CO}_2$ . Calcula:

a) La constante de equilibrio  $K_p$ . b) La presión parcial de cada gas en el equilibrio a una presión total de 35 atm.

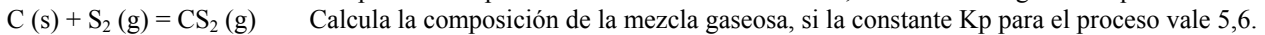
(Sol: a)  $K_p = 41,48 \text{ atm}$  b)  $p(\text{CO})_{\text{eq}} = 22,6 \text{ atm}$ ,  $p(\text{CO}_2)_{\text{eq}} = 12,4 \text{ atm}$ )

12.-En un matraz se introduce carbonato ácido de sodio y se calienta hasta  $130^\circ\text{C}$ , alcanzándose el siguiente equilibrio:



Si la presión de la mezcla en equilibrio es de 1730 mm Hg, calcula las constantes  $K_p$  y  $K_c$ . (Sol:  $K_c = 1,186 \cdot 10^{-3} \text{ (mol/L)}^2$ ;  $K_p = 1,295 \text{ atm}^2$ )

13.-Cuando el azufre en forma de vapor se hace pasar a través de carbón a  $1000^\circ\text{C}$ , se obtiene el siguiente equilibrio:



Calcula la composición de la mezcla gaseosa, si la constante  $K_p$  para el proceso vale 5,6.

(Sol: 15,15%  $\text{S}_2$ , 84,85%  $\text{CS}_2$ )

## 2.10. MODIFICACIÓN DE LA SITUACIÓN DE EQUILIBRIO. PRINCIPIO DE LE CHATELIER.

Un aspecto de vital importancia que presentan las reacciones en el equilibrio es que, a menudo, se pueden desplazar para producir más o menos producto, al ser perturbadas mediante un cambio en sus condiciones, o en las de su entorno.

Las concentraciones, tanto de reactivos como de productos, permanecen constantes una vez alcanzado el equilibrio, pero sus valores dependen de las condiciones bajo las cuales se haya establecido dicho equilibrio. Si modificamos estas condiciones, el sistema se situará en un nuevo estado de equilibrio, pero **¿en qué sentido evolucionará?**

El equilibrio de un sistema químico se modifica si cambiamos la concentración de las sustancias que intervienen en la reacción, la presión (o el volumen) y la temperatura. El efecto que produce cualquiera de estos factores sobre el equilibrio pueden predecirse, de forma cualitativa, mediante el *Principio de Le Chatelier*, propuesto en 1888, y que se enuncia de la siguiente forma:

“Cuando en un sistema en equilibrio se altera algún factor externo, se produce una modificación de las variables que lo determinan, y el equilibrio evoluciona de forma que tiende a contrarrestar dicha variación, es decir, se produce un desplazamiento del equilibrio para restablecer las condiciones iniciales”.

### 2.10.1. Adición o modificación de un reactivo o producto.

Si en una reacción en equilibrio, añadimos más cantidad de alguna de las sustancias que intervienen, ya sea reactivo o producto, sabemos que la  $K_c$  no se verá modificada, pero las concentraciones que tendremos ya no serán las del equilibrio. El cociente de reacción  $Q \neq K_c$ . Por lo tanto, la reacción se desplazará hacia la derecha o la izquierda, según el valor de  $Q$ :

- Si aumentamos la concentración de un reactivo,  $Q < K_c$ . La reacción se desplaza hacia la derecha, consumiendo el reactivo que hemos introducido y originando más productos.

- Si aumentamos la concentración de un reactivo,  $Q > K_c$ . La reacción se desplaza hacia la izquierda, consumiendo el producto que hemos introducido.

En ambos casos, observamos que se cumple el principio de Le Chatelier. Al modificar la concentración de una de las sustancias, la reacción se desplaza de modo que se opone a dicha modificación.

### 2.10.2. Variación de la presión.

Los cambios de presión no afectan, usualmente, a líquidos y sólidos, ya que son incompresibles; sólo afectan a aquellos equilibrios en los que se ven implicadas sustancias gaseosas. Una variación de la presión no modifica el valor de la constante de equilibrio, pero sí puede modificar las concentraciones de los compuestos que intervienen en él. Puede aumentarse la presión comprimiendo el recipiente, o introduciendo un gas inerte, que no intervenga en la reacción.

Según el principio de Le Chatelier, una modificación en las condiciones externas hace que la reacción se desplace en el sentido en que se opone a dicha variación. Así.

- Al aumentar la presión, el sistema reacciona intentando disminuirla. Y esto ocurre si el número de moles de sustancias gaseosas disminuye. La reacción se desplaza en el sentido en que disminuye el número de moles de gas.

- Al disminuir la presión, el sistema reacciona intentando aumentarla. Y esto ocurre si el número de moles de sustancias gaseosas aumenta. La reacción se desplaza en el sentido en que aumenta el número de moles de gas.

### 2.10.3. Variación de la temperatura.

Una modificación en la temperatura sí modifica la constante de equilibrio. Hemos visto que  $K$  estaba relacionada con la temperatura absoluta mediante la ecuación de Van't Hoff.

$$\ln \frac{K_1}{K_2} = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \cdot \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

De este modo, según el valor de  $\Delta H^\circ$ ,  $K$  aumentará o disminuirá. Sabemos que si la reacción directa es endotérmica, la inversa será exotérmica, y viceversa. Aplicaremos el principio de Le Chatelier:

- Al aumentar la temperatura, la reacción se desplaza de forma que tiende a disminuirla. Esto se consigue absorbiendo parte del calor que le estamos suministrando. La reacción se desplaza en el sentido en que es endotérmica.

- Al disminuir la temperatura, la reacción se desplaza de forma que tiende a aumentarla. Esto se consigue desprendiendo energía (en forma de  $E_c$  de las moléculas, principalmente, lo que aumenta la  $T$ ). La reacción se desplaza en el sentido en que es exotérmica.

### 2.10.4. Presencia de catalizadores

Sabemos que los catalizadores aumentan la velocidad de la reacción, al disminuir la energía de activación. Pero esa modificación la ejercen por igual en la reacción directa y en la reacción inversa, por lo que el equilibrio no se desplazará en ningún sentido. Eso sí, a partir de las concentraciones iniciales se alcanzará más rápidamente el estado de equilibrio.

## EJERCICIOS (Ado 2.10)

1.- A 360°C se determina la composición de una mezcla gaseosa que se encuentra en equilibrio en el interior de un matraz de dos litros de capacidad, encontrándose 0,10 moles de  $H_2$ , 0,12 moles de  $I_2$  y 0,08 moles de  $HI$ . Calcula:

a) La constante de equilibrio  $K_c$ . b) La cantidad de hidrógeno que se ha de introducir en el matraz para duplicar el número de moles de  $HI$ , manteniendo constante la temperatura. (Sol:  $K_c = 0,53$ ;  $n(H_2) = 0,54$  moles hemos de añadir)

2.- A un recipiente que contiene únicamente  $H_2S$  (g) se añade una cantidad de  $NH_4HS$  (s), estableciéndose el equilibrio:

$NH_4HS$  (s) =  $H_2S$  (g) +  $NH_3$  (g) A 250°C, un análisis del mismo revela que la composición de la mezcla gaseosa en equilibrio es de  $1,65 \cdot 10^{-2}$  moles de  $H_2S$  (g) y  $1,10 \cdot 10^{-2}$  moles de  $NH_3$  (g), en un volumen de 1 litro. Si ahora se añaden  $1,35 \cdot 10^{-2}$  moles más de  $H_2S$  (g), ¿cuál será la composición de la mezcla de gases cuando se alcance nuevamente el equilibrio? Considera que es un equilibrio heterogéneo, y que sólo se han de tener en cuenta las especies en estado gaseoso. (Sol:  $[H_2S]_{eq} = 0,026$  mol/L;  $[NH_3]_{eq} = 0,007$  mol/L)

3.-a) Si en un cilindro en el que se ha establecido el siguiente equilibrio:  $N_2(g) + 3 H_2(g) \leftrightarrow 2 NH_3(g)$  aumentamos la presión

empujando un émbolo móvil, manteniendo la temperatura constante, ¿qué ocurrirá? ¿qué le sucederá al equilibrio?

b) Si en un cilindro en el que se ha establecido el equilibrio:  $I_2(g) + H_2(g) \leftrightarrow 2 HI(g)$  aumentamos la presión empujando un émbolo móvil, manteniendo la temperatura constante, ¿qué ocurrirá? ¿qué le sucederá al equilibrio?

c) Si en un cilindro herméticamente cerrado en el que se ha establecido el equilibrio:  $N_2(g) + 3 H_2(g) \leftrightarrow 2 NH_3(g)$  se inyecta un gas inerte, manteniendo la temperatura constante, ¿qué ocurrirá? ¿qué le sucederá al equilibrio?

4.- En la reacción de formación de amoníaco:  $1/2 N_2(g) + 3/2 H_2(g) \leftrightarrow NH_3(g)$   $\Delta H^\circ = -11,04 \text{ Kcal/mol}$ ; si aumentamos la temperatura, observamos que la concentración de  $NH_3$  disminuye, ¿cuál es la razón?

5.- Considera una mezcla de  $NO_2(g)$  y  $N_2O_4(g)$  en equilibrio a  $400^\circ C$ :  $N_2O_4(g) \leftrightarrow 2 NO_2(g)$ . El  $N_2O_4(g)$  es incoloro, mientras que el  $NO_2(g)$  es pardo rojizo. Cuando la mezcla en equilibrio se calienta desde temperatura ambiente hasta los  $400^\circ C$ , se oscurece en color, palideciéndose nuevamente, cuando se vuelve a enfriar. ¿Es endotérmica o exotérmica la reacción anterior? ¿Qué cambio de color ocurrirá al aumentar la presión sobre una mezcla en equilibrio de  $N_2O_4(g)$  y  $NO_2(g)$ ?

## EJERCICIOS DE CINÉTICA Y EQUILIBRIO (SELECTIVIDAD)

### CUESTIONES

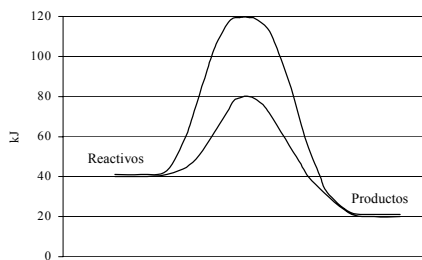
1.- Para el siguiente equilibrio:  $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$   $\Delta H > 0$  Indique, razonadamente, el sentido en que se desplaza el equilibrio cuando:

a) Se agrega cloro gaseoso a la mezcla en equilibrio. b) Se aumenta la temperatura. c) Se aumenta la presión del sistema.

2.- Dado el equilibrio:  $H_2O(g) + C(s) \rightleftharpoons CO(g) + H_2(g)$   $\Delta H > 0$  Señale, razonadamente, cuál de las siguientes medidas produce un aumento de la concentración de monóxido de carbono:

a) Elevar la temperatura. b) Retirar vapor de agua de la mezcla en el equilibrio. c) Introducir  $H_2$  en la mezcla en equilibrio.

3.- La figura muestra dos caminos posibles para una cierta reacción. Uno de ellos corresponde a la reacción en presencia de un catalizador:

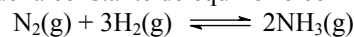


a) ¿Cuál es el valor de la energía de activación de la reacción catalizada?

b) ¿Cuál es el valor de la entalpía de la reacción?

c) ¿Qué efecto producirá un aumento de la temperatura en la velocidad de la reacción?

4.- La siguiente tabla presenta la variación de la constante de equilibrio con la temperatura para la síntesis del amoníaco según la reacción:

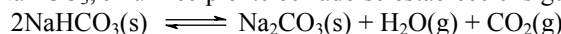


Temperatura( $^\circ C$ )	25	200	300	400	500
$K_C$	$6 \cdot 10^5$	0'65	0'011	$6'2 \cdot 10^{-4}$	$7'4 \cdot 10^{-5}$

Indique, razonadamente, si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas:

a) La reacción directa es endotérmica. b) Un aumento de la presión sobre el sistema en equilibrio favorece la obtención de amoníaco.

5.- Al calentar bicarbonato de sodio,  $NaHCO_3$ , en un recipiente cerrado se establece el siguiente equilibrio:



Indique razonadamente, cómo se afectaría la posición del equilibrio si permaneciendo constante la temperatura:

a) Se retira  $CO_2$  del sistema. b) Se adiciona  $H_2O$  al sistema. c) Se retira parte de  $NaHCO_3$  del sistema.

6.- En la reacción:  $Br_2(g) \rightleftharpoons 2Br(g)$  la constante de equilibrio  $K_C$ , a  $1200^\circ C$ , vale  $1'04 \cdot 10^{-3}$

a) Si la concentración inicial de bromo molecular es 1 M, calcule la concentración de bromo atómico en el equilibrio.

b) ¿Cuál es el grado de disociación del  $Br_2$ ?

7.- Para la reacción:  $2NO(g) \rightleftharpoons N_2(g) + O_2(g)$   $\Delta H^\circ = -182 \text{ kJ}$ ; Indique razonadamente si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas:

a) La constante de equilibrio aumenta al adicionar  $NO$ . b) Una disminución de temperatura favorece la obtención de  $N_2$  y  $O_2$ .

8.- El nitrógeno y el hidrógeno reaccionan según la siguiente ecuación química:  $N_2(g) + 3 H_2(g) \rightleftharpoons 2 NH_3(g)$   $\Delta H < 0$   
Indique, razonadamente, qué ocurrirá cuando una vez alcanzado el equilibrio:

a) Se añade  $N_2$  b) Se disminuye la temperatura c) Se aumenta el volumen del reactor, manteniendo constante la temperatura.

9.- Sea el sistema en equilibrio  $CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$ ; Indique, razonadamente, si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas:

a) La presión total del reactor será igual a la presión parcial del  $CO_2$ . b)  $K_p$  es igual a la presión parcial del  $CO_2$ . c)  $K_p$  y  $K_c$  son iguales.

10.- En un matraz vacío se introducen igual número de moles de  $H_2$  y  $N_2$  que reaccionan según la ecuación:

$N_2(g) + 3 H_2(g) \rightleftharpoons 2 NH_3(g)$ ; Justifique si, una vez alcanzado el equilibrio, las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas:

a) Hay doble número de moles de amoníaco de los que había inicialmente de  $N_2$ .

b) La presión parcial de nitrógeno será mayor que la presión parcial de hidrógeno.

- c) La presión total será igual a la presión de amoníaco elevada al cuadrado.
- 11.- Dado el equilibrio:  $2 \text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{SO}_3(\text{g}) \Delta H < 0$
- a) Explique cómo aumentaría el número de moles de  $\text{SO}_3$ , sin adicionar ni eliminar ninguna de las sustancias presentes en el equilibrio. b) Escriba la expresión de  $K_p$ . c) Razone cómo afectaría al equilibrio la presencia de un catalizador.
- 12.- a) Dibuje el diagrama entálpico de la reacción:  $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CH}_3$  sabiendo que la reacción directa es exotérmica y muy lenta, a presión atmosférica y temperatura ambiente.
- b) ¿Cómo se modifica el diagrama entálpico de la reacción anterior por efecto de un catalizador positivo?
- c) Justifique si la reacción inversa sería endotérmica o exotérmica.
- 13.- Dados los equilibrios: (Justifique las respuestas)
- $$3 \text{F}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{ClF}_3(\text{g}) \quad \text{H}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{HCl}(\text{g}) \quad 2 \text{NOCl}(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$$
- a) Indique cuál de ellos no se afectará por un cambio de volumen, a temperatura constante.
- b) ¿Cómo afectará a cada equilibrio un incremento en el número de moles de cloro?
- c) ¿Cómo influirá en los equilibrios un aumento de presión en los mismos?
- 14.- Para el siguiente sistema en equilibrio:  $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{HI}(\text{g}) \Delta H < 0$
- a) Indique razonadamente cómo afectará al equilibrio un aumento de la temperatura.
- b) Establezca la relación existente entre  $K_c$  y  $K_p$  para este equilibrio.
- c) Si para la reacción directa el valor de  $K_c$  es  $0,016$  a  $800 \text{ K}$ , ¿cuál será el valor de  $K_c$  para la reacción inversa, a la misma temperatura?
- 15.- Para el siguiente sistema en equilibrio:  $\text{SnO}_2(\text{s}) + 2 \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{Sn}(\text{s})$  el valor de la constante  $K_p$  a  $900 \text{ K}$  es  $1,5$  y a  $1100 \text{ K}$  es  $10$ . Razone si para conseguir una mayor producción de estaño deberá:
- a) Aumentar la temperatura. b) Aumentar la presión. c) Adicionar un catalizador.
- 16.- Considérese el siguiente sistema en equilibrio:  $\text{SO}_3(\text{g}) \rightleftharpoons \text{SO}_2(\text{g}) + 1/2 \text{O}_2(\text{g}) \Delta H > 0$
- Justifique la veracidad o falsedad de las siguientes afirmaciones:
- a) Al aumentar la concentración de oxígeno, el equilibrio no se desplaza porque no puede variar la constante de equilibrio.
- b) Al aumentar la presión total el equilibrio se desplaza hacia la izquierda.
- c) Al aumentar la temperatura el equilibrio no se modifica.
- 17.- Considérese el siguiente sistema en equilibrio:  $2\text{NO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \Delta H^\circ = -182 \text{ KJ}$ ; Justifique la veracidad o falsedad de las siguientes afirmaciones: a) La constante de equilibrio,  $K_c$ , aumenta al añadir  $\text{NO}$ . b)  $K_c$  aumenta con la temperatura.
- c) Una disminución de temperatura favorece la formación de  $\text{N}_2(\text{g})$  y  $\text{O}_2(\text{g})$ .
- 18.- Dado el siguiente sistema en equilibrio:  $\text{SO}_2(\text{g}) + 1/2 \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{SO}_3(\text{g}) \Delta H = -197,6 \text{ KJ}$
- a) Explique tres formas de favorecer la formación de  $\text{SO}_3(\text{g})$ .
- b) Deduzca la relación entre las constantes  $K_c$  y  $K_p$ , para esta reacción.
- 19.- La reacción:  $\text{A} + 2\text{B} \rightarrow 2\text{C} + \text{D}$  es de primer orden con respecto a cada uno de los reactivos. (Selectividad 2006)
- a) Escriba la ecuación de velocidad. b) Indique el orden total de reacción. c) Indique las unidades de la constante de velocidad.
- 20.- Considere el siguiente sistema en equilibrio:  $\text{SO}_3(\text{g}) \rightleftharpoons \text{SO}_2(\text{g}) + 1/2 \text{O}_2(\text{g}) \Delta H > 0$
- Justifique la veracidad o falsedad de las siguientes afirmaciones: (Selectividad 2006)
- a) Al aumentar la concentración de oxígeno el equilibrio no se desplaza, porque no puede variar la constante de equilibrio.
- b) Un aumento de la presión total provoca el desplazamiento del equilibrio hacia la izquierda.
- c) Al aumentar la temperatura el equilibrio no se modifica.
- 21.- Considérese el siguiente sistema en equilibrio:  $\text{MX}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{MX}_3(\text{g}) + \text{X}_2(\text{g})$
- A  $200^\circ\text{C}$  la constante de equilibrio  $K_c$  vale  $0,022$ . En un momento dado las concentraciones de las sustancias presentes son:  $[\text{MX}_5] = 0,04 \text{ M}$ ,  $[\text{MX}_3] = 0,40 \text{ M}$  y  $[\text{X}_2] = 0,20 \text{ M}$ . (Selectividad 2006)
- a) Razone si, en esas condiciones, el sistema está en equilibrio. En el caso en que no estuviera en equilibrio ¿cómo evolucionaría para alcanzarlo? b) Discuta cómo afectaría un cambio de presión al sistema en equilibrio.
- 22.- Para el sistema:  $\text{SnO}_2(\text{s}) + 2\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{Sn}(\text{s})$ , el valor de la constante  $K_p$  es  $1,5$  a  $900 \text{ K}$  y  $10$  a  $1100 \text{ K}$ . Razone si para conseguir una mayor producción de estaño deberá: (Selectividad 2006)
- a) Aumentar la temperatura. b) Aumentar la presión. c) Añadir un catalizador.
- 23.- Dado el equilibrio:  $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3(\text{g}) \Delta H^\circ = -92,22 \text{ kJ}$
- Justifique la influencia sobre el mismo de: (Selectividad 2007)
- a) Un aumento de la presión total. b) Una disminución de la concentración de  $\text{N}_2$ . c) Una disminución de la temperatura.
- 24.- Razone si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas: (Selectividad 2007)
- a) Las reacciones espontáneas transcurren a gran velocidad. b) La entropía disminuye en las reacciones exotérmicas.
- c) La energía libre de Gibbs es independiente del camino por el que transcurre la reacción.
- 25.- En un recipiente cerrado se establece el equilibrio:  $2 \text{C}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{CO}(\text{g}) \Delta H^\circ = -221 \text{ kJ}$
- Razone cómo varía la concentración de oxígeno: (Selectividad 2007)
- a) Al añadir  $\text{C}(\text{s})$ . b) Al aumentar el volumen del recipiente. c) Al elevar la temperatura.
- 26.- Considérese el siguiente sistema en equilibrio:  $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{C}(\text{s}) \rightleftharpoons 2 \text{CO}(\text{g})$  (Selectividad 2007)
- a) Escriba las expresiones de las constantes  $K_c$  y  $K_p$ . b) Establezca la relación entre ambas constantes de equilibrio.
- 27.- A una hipotética reacción química,  $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C}$ , le corresponde la siguiente ecuación de velocidad:  $v = k \cdot [\text{A}] \cdot [\text{B}]$ .
- Indique: (Selectividad 2008)
- a) El orden de la reacción respecto de A. b) El orden total de la reacción. c) Las unidades de la constante de la velocidad.

28.-Al calentar cloruro de amonio en un recipiente cerrado se establece el siguiente equilibrio:  $\text{NH}_4\text{Cl(s)} \rightleftharpoons \text{HCl(g)} + \text{NH}_3\text{(g)}$

Justifique cómo afectará a la posición del equilibrio: **(Selectividad 2008)**

**a)** Una disminución de la presión total. **b)** La extracción de amoniaco del recipiente. **c)** La adición de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  sólido.

29.- Escriba las expresiones de las constantes  $K_c$  y  $K_p$  y establezca la relación entre ambas para los siguientes equilibrios:

**(Selectividad 2008)** **a)**  $\text{CO(g)} + \text{Cl}_2\text{(g)} \rightleftharpoons \text{COCl}_2\text{(g)}$  **b)**  $2 \text{Hg(s)} \rightleftharpoons 2 \text{Hg(l)} + \text{O}_2\text{(g)}$

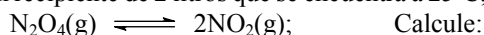
30.-Dado el equilibrio:  $4 \text{HCl(g)} + \text{O}_2\text{(g)} \rightleftharpoons 2 \text{H}_2\text{O(g)} + 2 \text{Cl}_2\text{(g)}$   $\Delta H^\circ = -115 \text{ kJ}$

Razone el efecto que tendrá sobre éste cada uno de los siguientes cambios: **(Selectividad 2008)**

**a)** Aumentar la temperatura. **b)** Aumentar la presión total. **c)** Añadir un catalizador.

## PROBLEMAS

1.- En un recipiente de 2 litros que se encuentra a 25°C, se introducen 0'5 gramos de  $\text{N}_2\text{O}_4$  en estado gaseoso y se produce la reacción:



**a)** La presión parcial ejercida por el  $\text{N}_2\text{O}_4$  en el equilibrio. **b)** El grado de disociación del mismo. Datos:  $K_p = 0'114$

2.- Se introduce una mezcla de 0'5 moles de  $\text{H}_2$  y 0'5 moles de  $\text{I}_2$  en un recipiente de 1 litro y se calienta a la temperatura de 430°C. Calcule: **a)** Las concentraciones de  $\text{H}_2$ ,  $\text{I}_2$  y  $\text{HI}$  en el equilibrio, sabiendo que, a esa temperatura, la constante de equilibrio  $K_c$  es 54'3 para la reacción:  $\text{H}_2\text{(g)} + \text{I}_2\text{(g)} \rightleftharpoons 2\text{HI(g)}$ . **b)** El valor de la constante  $K_p$  a la misma temperatura.

3.-A 200°C y 2 atmósferas el  $\text{PCl}_5$  se encuentra disociado en un 50%, según el siguiente equilibrio:  $\text{PCl}_5\text{(g)} \rightleftharpoons \text{PCl}_3\text{(g)} + \text{Cl}_2\text{(g)}$

Calcule: **a)** La presión parcial de cada gas en el equilibrio. **b)** Las constantes  $K_c$  y  $K_p$  a esa temperatura.

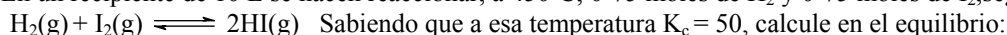
4.-En un recipiente de 10 litros se introducen 2 moles de compuesto A y 1 mol del compuesto B. Se calienta a 300°C y se establece el siguiente equilibrio:  $\text{A(g)} + 3\text{B(g)} \rightleftharpoons 2\text{C(g)}$ ; Sabiendo que cuando se alcanza el equilibrio el número de moles de B es igual al de C. Calcule:

**a)** Las concentraciones de cada componente en el equilibrio. **b)** El valor de las constantes de equilibrio  $K_c$  y  $K_p$  a esa temperatura.

5.-En un recipiente de 1L, a 2000 K, se introducen  $6'1 \cdot 10^{-3}$  moles de  $\text{CO}_2$  y una cierta cantidad de  $\text{H}_2$ , produciéndose la reacción:  $\text{H}_2\text{(g)} + \text{CO}_2\text{(g)} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O(g)} + \text{CO(g)}$ ; Si cuando se alcanza el equilibrio, la presión total es de 6 atm, calcule:

**a)** Los moles iniciales de  $\text{H}_2$ . **b)** Los moles en el equilibrio de todas las especies químicas presentes. Datos:  $K_c = 4'4$

6.-En un recipiente de 10 L se hacen reaccionar, a 450°C, 0'75 moles de  $\text{H}_2$  y 0'75 moles de  $\text{I}_2$ , según la ecuación:



Sabiendo que a esa temperatura  $K_c = 50$ , calcule en el equilibrio:

**a)** El número de moles de  $\text{H}_2$ ,  $\text{I}_2$  y de  $\text{HI}$ . **b)** La presión total en el recipiente y el valor de  $K_p$ .

7.-En un recipiente de 1 L y a una temperatura de 800°C, se alcanza el siguiente equilibrio:  $\text{CH}_4\text{(g)} + \text{H}_2\text{O(g)} \rightleftharpoons \text{CO(g)} + 3\text{H}_2\text{(g)}$

Calcule: **a)** Los datos que faltan en la tabla. **b)** La constante de equilibrio  $K_p$

	$\text{CH}_4$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{CO}$	$\text{H}_2$
Moles iniciales	2'00	0'50	0	0'73
Variación en el nº de moles al alcanzar el equilibrio	-0'40	-0'40	0'40	1'2
Nº de moles en el equilibrio	1'6	0'1	0'40	1'93

8.-Al calentar  $\text{PCl}_5\text{(g)}$  a 250°C, en un reactor de 1 litro de capacidad, se descompone según:  $\text{PCl}_5\text{(g)} \rightleftharpoons \text{PCl}_3\text{(g)} + \text{Cl}_2\text{(g)}$   
Si una vez alcanzado el equilibrio, el grado de disociación es 0'8 y la presión total es 1 atm, calcule:

**a)** El número de moles de  $\text{PCl}_5$  iniciales. **b)** La constante  $K_p$  a esa temperatura.

9.-Una muestra de 6'53 g de  $\text{NH}_4\text{HS}$  se introduce en un recipiente de 4 L de capacidad, en el que previamente se ha hecho el vacío, y se descompone a 27°C según la ecuación:  $\text{NH}_4\text{HS(s)} \rightleftharpoons \text{NH}_3\text{(g)} + \text{H}_2\text{S(g)}$ ; una vez establecido el equilibrio la presión total en el interior del recipiente es 0'75 atm. Calcule:

**a)** Las constantes de equilibrio  $K_c$  y  $K_p$ . **b)** El porcentaje de hidrógenosulfuro de amonio que se ha descompuesto.

10.- A 25°C el valor de la constante  $K_p$  es 0'114 para la reacción en equilibrio:  $\text{N}_2\text{O}_4\text{(g)} \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2\text{(g)}$ ; en un recipiente de un litro de capacidad se introducen 0'05 moles de  $\text{N}_2\text{O}_4$  a 25°C. Calcule, una vez alcanzado el equilibrio:

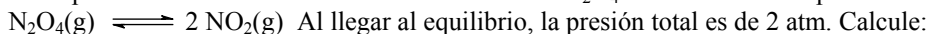
**a)** El grado de disociación del  $\text{N}_2\text{O}_4$ . **b)** Las presiones parciales de  $\text{N}_2\text{O}_4$  y de  $\text{NO}_2$

11.- Para la reacción:  $\text{CO}_2\text{(g)} + \text{C(s)} \rightleftharpoons 2 \text{CO(g)}$   $K_p = 10$ , a la temperatura de 815°C. Calcule, en el equilibrio:

**a)** Las presiones parciales de  $\text{CO}_2$  y  $\text{CO}$  a esa temperatura, cuando la presión total en el reactor es de 2 atm.

**b)** El número de moles de  $\text{CO}_2$  y de  $\text{CO}$ , si el volumen del reactor es de 3 litros.

12.- En un recipiente de 5 litros se introducen 0'28 moles de  $\text{N}_2\text{O}_4$  a 50°C. A esa temperatura el  $\text{N}_2\text{O}_4$  se disocia según:



Al llegar al equilibrio, la presión total es de 2 atm. Calcule:

**a)** El grado de disociación del  $\text{N}_2\text{O}_4$  a esa temperatura. **b)** El valor de  $K_p$  a 50°C.

13.-En un recipiente de 5 litros se introducen 1'84 moles de nitrógeno y 1'02 moles de oxígeno. Se calienta el recipiente hasta 2000°C estableciéndose el equilibrio:  $\text{N}_2\text{(g)} + \text{O}_2\text{(g)} \rightleftharpoons 2 \text{NO(g)}$ ; En estas condiciones reacciona el 3% del nitrógeno existente. Calcule:

**a)** El valor de  $K_c$  a dicha temperatura. **b)** La presión total en el recipiente, una vez alcanzado el equilibrio.

14.- El cloruro de amonio se descompone según la reacción:  $\text{NH}_4\text{Cl(s)} \rightleftharpoons \text{NH}_3\text{(g)} + \text{HCl(g)}$

En un recipiente de 5 litros, en el que previamente se ha hecho el vacío, se introducen 2'5 g de cloruro de amonio y se calientan a 300°C hasta que se alcanza el equilibrio. El valor de  $K_p$  a dicha temperatura es  $1'2 \cdot 10^{-3}$ . Calcule:

**a)** La presión total de la mezcla en equilibrio. **b)** La masa de cloruro de amonio sólido que queda en el recipiente.

15.- Para la reacción en equilibrio:  $\text{SnO}_2\text{(s)} + 2 \text{H}_2\text{(g)} \rightleftharpoons \text{Sn(s)} + 2 \text{H}_2\text{O(g)}$  a 750°C, la presión total del sistema es 32'0 mm de Hg y la presión parcial del agua 23'7 mm de Hg. Calcule:



a) El valor de la constante  $K_p$  para dicha reacción, a  $750^\circ\text{C}$ . b) El número de moles de vapor de agua y de hidrógeno presentes en el equilibrio, sabiendo que el volumen del reactor es de dos litros.

16.- En un recipiente de 4 litros, a una cierta temperatura, se introducen las cantidades de  $\text{HCl}$ ,  $\text{O}_2$  y  $\text{Cl}_2$  indicadas en la tabla, estableciéndose el siguiente equilibrio:  $4 \text{HCl}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + 2 \text{Cl}_2(\text{g})$  Calcule:

	HCl	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	Cl <sub>2</sub>
Moles iniciales	0,16	0,08	0	0,02
Moles en equilibrio	0,06	<b>0,055</b>	<b>0,05</b>	<b>0,07</b>

a) Los datos necesarios para completar la tabla. b) El valor de  $K_c$  a esa temperatura.

17.- En un matraz de 2 litros se introducen 12 g de  $\text{PCl}_5$  y se calienta hasta  $300^\circ\text{C}$ . Al establecerse el siguiente equilibrio de disociación:  $\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Cl}_2(\text{g}) + \text{PCl}_3(\text{g})$  la presión total de la mezcla es de  $2,12 \text{ atm}$ , a esa temperatura. Calcule:

a) El grado de disociación del  $\text{PCl}_5$  en las condiciones señaladas. b) El valor de  $K_p$  a  $300^\circ\text{C}$ .

18.- En un recipiente de 10 litros a  $800 \text{ K}$ , se introducen 1 mol de  $\text{CO}(\text{g})$  y 1 mol de  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ . Cuando se alcanza el equilibrio representado por la ecuación:  $\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$  el recipiente contiene  $0,655$  moles de  $\text{CO}_2$  y  $0,655$  moles de  $\text{H}_2$ . Calcule:

a) Las concentraciones de los cuatro gases en el equilibrio. b) El valor de las constantes  $K_c$  y  $K_p$  para dicha reacción a  $800 \text{ K}$ .

19.- El yoduro de amonio sólido se descompone en amoniaco y yoduro de hidrógeno, gases, según la ecuación:

$\text{NH}_4\text{I}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{g}) + \text{HI}(\text{g})$ ; a  $673 \text{ K}$  la constante de equilibrio  $K_p$  es  $0,215$ . En un matraz de 5 litros se introducen 15 g de  $\text{NH}_4\text{I}$  sólido y se calienta a esa temperatura hasta que se alcanza el equilibrio. Calcule:

a) La presión total dentro del matraz, en el equilibrio. b) La masa de  $\text{NH}_4\text{I}$  que queda sin descomponer una vez alcanzado el equilibrio.

20.- Cuando se calienta el pentacloruro de fósforo se disocia según:  $\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$ ; a  $250^\circ\text{C}$ , la constante  $K_p$  es igual a  $1,79$ . Un recipiente de  $1,00 \text{ dm}^3$ , que contiene inicialmente  $0,01$  mol de  $\text{PCl}_5$  se calienta hasta  $250^\circ\text{C}$ . Una vez alcanzado el equilibrio, calcule:

a) El grado de disociación del  $\text{PCl}_5$  en las condiciones señaladas.

b) Las concentraciones de todas las especies químicas presentes en el equilibrio.

21.- A  $298 \text{ K}$  se establece el equilibrio siguiente:  $\text{NH}_4\text{HS}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{S}(\text{g})$

Sabiendo que la capacidad del recipiente es 100 litros y que a esa temperatura  $K_p = 0,108$ , calcule:

a) La presión total ejercida por la mezcla gaseosa, una vez alcanzado el equilibrio.

b) La cantidad de sólido que quedará sin reaccionar si la cantidad inicial de hidrogenosulfuro de amonio es 102 g.

22.- El  $\text{NO}_2$  y el  $\text{SO}_2$  reaccionan según la ecuación:  $\text{NO}_2(\text{g}) + \text{SO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NO}(\text{g}) + \text{SO}_3(\text{g})$

Una vez alcanzado el equilibrio, la composición de la mezcla contenida en un recipiente de 1 litro de capacidad es:  $0,6$  moles de  $\text{SO}_3$ ,  $0,4$  moles de  $\text{NO}$ ,  $0,1$  moles de  $\text{NO}_2$  y  $0,8$  moles de  $\text{SO}_2$ . Calcule:

a) El valor de  $K_p$  en esas condiciones de equilibrio.

b) La cantidad en moles de  $\text{NO}$  que habría que añadir al recipiente, en las mismas condiciones para que la cantidad de  $\text{NO}_2$  fuera  $0,3$  moles.

23.- El etano, en presencia de un catalizador, se transforma en eteno e hidrógeno, estableciéndose el siguiente equilibrio:

$\text{C}_2\text{H}_6(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$ ; a  $900 \text{ K}$ , la constante de equilibrio  $K_p$  es  $5,1 \cdot 10^{-2}$ . A la presión total de  $1 \text{ atm}$ , calcule:

a) El grado de disociación del etano. b) La presión parcial del hidrógeno.

24.- A  $1000 \text{ K}$  se establece el siguiente equilibrio:  $\text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{I}(\text{g})$

Sabiendo que cuando la concentración inicial de  $\text{I}_2$  es  $0,02 \text{ M}$ , su grado de disociación es  $2,14 \%$ . Calcule:

a) El valor de  $K_c$  a esa temperatura. b) El grado de disociación del  $\text{I}_2$ , cuando su concentración inicial es  $5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ .

25.- En un recipiente de 10 litros de capacidad se introducen 2 moles del compuesto A y 1 mol del compuesto B. Se calienta a  $300^\circ\text{C}$  y se establece el siguiente equilibrio: (**Selectividad 2006**)  $\text{A}(\text{g}) + 3\text{B}(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{C}(\text{g})$

Cuando se alcanza el equilibrio, el número de moles de B es igual al de C. Calcule:

a) El número de moles de cada componente de la mezcla. b) El valor de las constantes  $K_c$  y  $K_p$  a esa temperatura.

26.- A  $670 \text{ K}$ , un recipiente de un litro contiene una mezcla gaseosa en equilibrio de  $0,003$  moles de hidrógeno,  $0,003$  moles de yodo y  $0,024$  moles de yoduro de hidrógeno, según:  $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HI}(\text{g})$ . En estas condiciones, calcule: (**Selectividad 2006**)

a) El valor de  $K_c$  y  $K_p$

b) La presión total en el recipiente y las presiones parciales de los gases de la mezcla.

27.- Al calentar pentacloruro de fósforo a  $250^\circ\text{C}$ , en un reactor de 1 litro de capacidad, se descompone según: (**Selectividad 2006**)  $\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$

Si una vez alcanzado el equilibrio, el grado de disociación es  $0,8$  y la presión total de una atmósfera, calcule:

a) El número de moles de  $\text{PCl}_5$  iniciales.

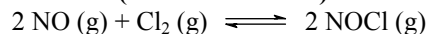
b) La constante  $K_p$  a esa temperatura.

28.- Se establece el siguiente equilibrio: (**Selectividad 2006**)  $\text{C}(\text{s}) + \text{CO}(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{CO}_2(\text{g})$

A  $600^\circ\text{C}$  y  $2 \text{ atm}$ ósferas, la fase gaseosa contiene 5 moles de dióxido de carbono por cada 100 moles de monóxido de carbono, calcule:

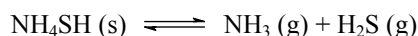
a) Las fracciones molares y las presiones parciales de los gases en el equilibrio. b) Los valores de  $K_c$  y  $K_p$  a esa temperatura.

29.- El cloruro de nitrosilo se forma según la reacción: (**selectividad 2007**)



El valor de  $K_c$  es  $4,6 \cdot 10^4$  a  $298 \text{ K}$ . Cuando se alcanza el equilibrio a esa temperatura, en un matraz de  $1,5$  litros hay  $4,125$  moles de  $\text{NOCl}$  y  $0,1125$  moles de  $\text{Cl}_2$ . Calcule: a) La presión parcial de  $\text{NO}$  en el equilibrio. b) La presión total del sistema en el equilibrio.

30.- El hidrogenosulfuro de amonio,  $\text{NH}_4\text{SH}$  se descompone a temperatura ambiente según: (**selectividad 2007**)



El valor de  $K_p$  es  $0,108$ , a  $25^\circ\text{C}$ . En un recipiente, en el que se ha hecho el vacío, se introduce una muestra de  $\text{NH}_4\text{SH}$  a esa temperatura, calcule: **a)** La presión total en el equilibrio. **b)** El valor de  $K_c$  a esa temperatura.

**31.-** En un recipiente vacío se introduce cierta cantidad de  $\text{NaHCO}_3$  y a  $120^\circ\text{C}$  se establece el siguiente equilibrio: **(Selectividad 2007)**  

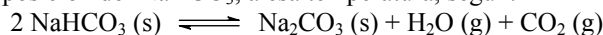
$$2 \text{NaHCO}_3 \text{ (s)} \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{CO}_3 \text{ (s)} + \text{H}_2\text{O (g)} + \text{CO}_2 \text{ (g)}$$

Si la presión en el equilibrio es  $1720 \text{ mm de Hg}$ , calcule:

**a)** Las presiones parciales de  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  en el equilibrio. **b)** Los valores de las constantes  $K_c$  y  $K_p$  a esa temperatura.

**32.-** En un matraz, en el que se ha practicado previamente el vacío, se introduce cierta cantidad de  $\text{NaHCO}_3$  y se calienta a  $100^\circ\text{C}$ . Sabiendo que la presión en el equilibrio es  $0,962 \text{ atm}$ , calcule: **(Selectividad 2007)**

**a)** La constante  $K_p$  para la descomposición del  $\text{NaHCO}_3$ , a esa temperatura, según:



**b)** La cantidad de  $\text{NaHCO}_3$  descompuesto si el matraz tiene una capacidad de  $2 \text{ litros}$ .

**33.-** Para el proceso Haber:  $\text{N}_2 \text{ (g)} + 3 \text{H}_2 \text{ (g)} \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3 \text{ (g)}$ , el valor de  $K_p$  es  $1,45 \cdot 10^{-5}$ , a  $500^\circ\text{C}$ . En una mezcla en equilibrio de los tres gases, a esa temperatura, la presión parcial de  $\text{H}_2$  es  $0,928 \text{ atm}$  y la de  $\text{N}_2$  es  $0,432 \text{ atm}$ . Calcule: **(Selectividad 2008)**

**a)** La presión total en el equilibrio. **b)** El valor de la constante  $K_c$

**34.-** En un recipiente de  $200 \text{ mL}$  de capacidad, en el que previamente se ha hecho el vacío, se introducen  $0,40 \text{ g}$  de  $\text{N}_2\text{O}_4$ . Se cierra el recipiente, se calienta a  $45^\circ\text{C}$  y se establece el siguiente equilibrio:  $\text{N}_2\text{O}_4 \text{ (g)} \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2 \text{ (g)}$

Sabiendo que a esa temperatura el  $\text{N}_2\text{O}_4$  se ha disociado en un  $41,6 \%$ , calcule: **(Selectividad 2008)**

**a)** El valor de la constante  $K_c$  **b)** El valor de la constante  $K_p$

**35.-** El óxido de mercurio (II) contenido en un recipiente cerrado se descompone a  $380^\circ\text{C}$  según:  $2\text{HgO(s)} \rightleftharpoons 2\text{Hg(g)} + \text{O}_2\text{(g)}$   
 Sabiendo que a esa temperatura el valor de  $K_p$  es  $0,186$ , calcule: **(Selectividad 2008)**

**a)** Las presiones parciales de  $\text{O}_2$  y de  $\text{Hg}$  en el equilibrio. **b)** La presión total en el equilibrio y el valor de  $K_c$  a esa temperatura.

**36.-** En un matraz de  $7,5 \text{ litros}$ , en el que se ha practicado previamente el vacío, se introducen  $0,50 \text{ moles}$  de  $\text{H}_2$  y  $0,50 \text{ moles}$  de  $\text{I}_2$  y se calienta a  $448^\circ\text{C}$ , estableciéndose el siguiente equilibrio:  $\text{H}_2 \text{ (g)} + \text{I}_2 \text{ (g)} \rightleftharpoons 2 \text{HI (g)}$

Sabiendo que el valor de  $K_c$  es  $50$ , calcule: **(Selectividad 2008)**

**a)** La constante  $K_p$  a esa temperatura. **b)** La presión total y el número de moles de cada sustancia presente en el equilibrio.

**37.-** Dado el equilibrio:  $2 \text{HI(g)} \rightleftharpoons \text{H}_2 \text{ (g)} + \text{I}_2 \text{ (g)}$  **(Selectividad 2008)**

Si la concentración inicial de  $\text{HI}$  es  $0,1 \text{ M}$  y cuando se alcanza el equilibrio, a  $520^\circ\text{C}$ , la concentración de  $\text{H}_2$  es  $0,01 \text{ M}$ , calcule:

**a)** La concentración de  $\text{I}_2$  y de  $\text{HI}$  en el equilibrio. **b)** El valor de las constantes  $K_c$  y  $K_p$  a esa temperatura.

### SOLUCIONES CUESTIONES

3) a) $E(\text{activación}) = 40 \text{ KJ}$ b) $\Delta H_r = - 20\text{kJ}$ c) Hacia la formación de reactivos	6) a) $[\text{Br}]_{\text{eq}} = 0,032 \text{ M}$ b) $\alpha = 0,016$
--	---

### SOLUCIONES PROBLEMAS

1) a) $p(\text{N}_2\text{O}_4)_{\text{eq}} = 0,033 \text{ atm}$ b) $\alpha = 0,5$	2) a) $[\text{H}_2]_{\text{eq}} = [\text{I}_2]_{\text{eq}} = 0,08 \text{ M}$ ; $[\text{HI}]_{\text{eq}} = 0,84 \text{ M}$ ; b) $K_p = 54,3$
3) a) $p(\text{PCl}_5)_{\text{eq}} = p(\text{PCl}_3)_{\text{eq}} = p(\text{Cl}_2)_{\text{eq}} = 0,6 \text{ atm}$ b) $K_p = 0,6 \text{ atm}$ ; $K_c = 0,017 \text{ mol/L}$	4) a) $[\text{A}]_{\text{eq}} = 0,18\text{M}$ ; $[\text{B}]_{\text{eq}} = [\text{C}]_{\text{eq}} = 0,04 \text{ M}$ b) $K_p = 0,063 \text{ atm}^{-2}$ ; $K_c = 138,8 \text{ (mol/L)}^{-2}$
5) a) $n(\text{H}_2)_{\text{iniciales}} = 0,0305 \text{ moles}$ b) $n(\text{H}_2)_{\text{eq}} = 0,025 \text{ moles}$ ; $n(\text{CO}_2)_{\text{eq}} = 3,7 \cdot 10^{-4} \text{ moles}$ ; $n(\text{CO})_{\text{eq}} = n(\text{H}_2\text{O})_{\text{eq}} = 5,73 \cdot 10^{-3} \text{ moles}$	6) a) $n(\text{H}_2)_{\text{eq}} = n(\text{I}_2)_{\text{eq}} = 0,17 \text{ moles}$ ; $n(\text{HI})_{\text{eq}} = 1,16 \text{ moles}$ b) $K_p = 50$ ; $p = 8,9 \text{ atm}$
7) a) solución en el cuadro del problema b) $K_p = 139347 \text{ atm}^2$	8) a) $n(\text{PCl}_5) = 0,013 \text{ moles}$ b) $K_p = 1,784 \text{ atm}$
9) a) $K_p = 0,14 \text{ atm}^2$ ; $K_c = 2,32 \cdot 10^{-4} \text{ (mol/L)}^2$ b) $47,64\%$	10) a) $\alpha = 14,16\%$ b) $p(\text{N}_2\text{O}_4)_{\text{eq}} = 1,05 \text{ atm}$ ; $p(\text{NO}_2)_{\text{eq}} = 0,35 \text{ atm}$
11) a) $p(\text{CO})_{\text{eq}} = 0,585 \text{ atm}$ ; $p(\text{CO}_2)_{\text{eq}} = 1,415 \text{ atm}$ b) a) $n(\text{CO})_{\text{eq}} = 0,019 \text{ moles}$ ; $n(\text{CO}_2)_{\text{eq}} = 0,047 \text{ moles}$	12) a) $\alpha = 34,8 \%$ b) $K_p = 1,1 \text{ atm}$
13) a) $K_c = 5,78 \cdot 10^{-3}$ b) $p_{\text{eq}} = 106,6 \text{ atm}$	14) a) $p_{\text{eq}} = 0,014 \text{ atm}$ b) $m(\text{NH}_4\text{Cl})_{\text{sobranante}} = 2,46 \text{ g}$
15) a) $K_p = 8,15$ b) $n(\text{H}_2)_{\text{eq}} = 2,6 \cdot 10^{-4} \text{ moles}$ ; $n(\text{H}_2\text{O})_{\text{eq}} = 7,4 \cdot 10^{-4} \text{ moles}$	16) a) Solución en el cuadro del problema b) $K_c = 68,74 \text{ (L/mol)}$
17) a) $\alpha = 55 \%$ b) $K_p = 0,93 \text{ atm}$	18) a) $n(\text{CO})_{\text{eq}} = n(\text{H}_2\text{O})_{\text{eq}} = 0,345 \text{ moles}$ ; $n(\text{H}_2)_{\text{eq}} = n(\text{CO}_2)_{\text{eq}} = 0,655 \text{ moles}$ b) $K_c = 3,6$ ; $K_p = 3,6$
19) a) $p_{\text{eq}} = 1,57 \text{ atm}$ b) $m(\text{NH}_4\text{I})_{\text{sobranante}} = 8,41 \text{ g}$	20) a) $\alpha = 82,9 \%$ b) $n(\text{PCl}_5)_{\text{eq}} = 1,71 \cdot 10^{-3} \text{ moles}$ $n(\text{PCl}_3)_{\text{eq}} = n(\text{Cl}_2)_{\text{eq}} = 8,29 \cdot 10^{-3} \text{ moles}$

21) a) $p_{\text{eq}} = 3,3 \cdot 10^{-3} \text{ atm}$ b) $m(\text{NH}_4\text{HS})_{\text{sobranante}} = 101,31 \text{ g}$	22) a) $K_p = 3$ b) $n(\text{NO})_{\text{añadidos}} = 2,05 \text{ moles}$
23) a) $\alpha = 5,22 \%$ b) $p(\text{H}_2)_{\text{eq}} = 0,05 \text{ atm}$	24) a) $K_c = 3,75 \cdot 10^{-5} \text{ (mol/L)}$ b) $\alpha = 12,8 \%$