

«Equilibrio químico. Cinética química»

El equilibrio químico.

La constante de equilibrio químico.

La energía de Gibbs estándar y la constante de equilibrio.

Relación entre la constante de equilibrio, las presiones parciales y las concentraciones.

Interés histórico del Principio de Le Chatelier.

Dirección que sigue un sistema en equilibrio cuando es perturbado por cambio en la temperatura, la presión y la concentración de alguna especie química.

Equilibrio químico heterogéneo en las reacciones de precipitación.

Disolución y precipitación. Saturación y solubilidad

Equilibrio de solubilidad: producto de solubilidad K_{PS}

Relación entre K_{PS} y la solubilidad

Solubilidad y producto de solubilidad. Predecir si se produce un precipitado

Factores que afectan a la solubilidad

Solubilidad de precipitados

Cinética química.

Concepto de velocidad de reacción química.

Ley de velocidad de una reacción química.

Reacciones químicas de primer orden.

La constante de velocidad y la temperatura.

Teoría del estado de transición. Mecanismo de las reacciones químicas.

Principio de estados de equilibrio detallado.

Influencia de un catalizador.

Problemas de «Equilibrio químico. Cinética química»

El equilibrio químico

Una de las aplicaciones más importantes de la termodinámica es a las reacciones químicas en equilibrio. En las reacciones que transcurren en un sistema cerrado, a presión y temperatura constante, si la energía libre de Gibbs del proceso es cero, $\Delta G_{\text{sistema}} = 0$, el proceso es reversible y, se dice, que la reacción directa y la inversa se están realizando en condiciones de equilibrio químico.

En estas condiciones la transformación química, directa e inversa, se producen a la misma velocidad, de tal forma que la cantidad de sustancia de cada especie no varía con el tiempo y el proceso químico se dice que está en equilibrio químico. La termodinámica nos permite predecir en una reacción en equilibrio las presiones o las concentraciones de las mezclas.

Las reacciones químicas transcurren hacia un **equilibrio dinámico en la que los reactantes y los productos** están presentes, pero no tienen tendencia a sufrir cambios netos. A veces en la mezcla en equilibrio la concentración de los productos es mucho mayor que la concentración de los reactantes que no se han transformado, y a efectos prácticos decimos que la reacción está completa. Sin embargo, en muchos casos importantes la mezcla en equilibrio tiene unas concentraciones altas de reactantes y baja de productos. Vamos a analizar cómo la termodinámica se usa para predecir la composición de equilibrio bajo unas determinadas condiciones.

En los procesos industriales es muy importante obtener el máximo rendimiento (mayor cantidad de productos) por lo que hay que conocer si esto consigue aumentando o disminuyendo la temperatura o la presión. También podemos estar interesados en conocer el camino que la comida que ingerimos sigue en la serie complicada de reacciones bioquímicas que tienen lugar en el calentamiento del cuerpo, o para desarrollar la potencia muscular o en la energía del sistema nervioso.

La constante de equilibrio químico

Una de las aplicaciones más importantes de la termodinámica a las reacciones químicas es el concepto de equilibrio químico. Vamos a obtener la **relación entre el incremento de la energía libre de Gibbs estándar y la constante de equilibrio** para una reacción química. También, podremos predecir la dirección en la que una reacción química se producirá, si conocemos las concentraciones de los reactantes y productos.

La ecuación fundamental de la estequiometría:

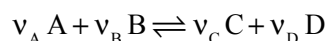
La ecuación fundamental de la estequiometría nos da la relación entre los reactantes y los productos de la reacción.

Considera la reacción $A \rightleftharpoons B$ (pentano \rightleftharpoons 2-metilbutano):

- Suponemos que una **cantidad de sustancia infinitesimal** de A ($d\xi$) se transforma en B, luego el cambio en el número de moles de A presentes es $dn_A = -d\xi$ y el cambio en el número de moles de B es $dn_B = +d\xi$.
- La magnitud ξ (xi) se llama la **extensión de la reacción**, y tiene las dimensiones de la magnitud cantidad de sustancia y su unidad es el mol.
- Cuando la extensión de la reacción cambia por una cantidad de sustancia finita $\Delta\xi$, la cantidad de sustancia de A presente disminuye desde $n_{A(0)}$ hasta n_A , siendo $n_A = n_{A(0)} - \Delta\xi$, y la cantidad de sustancia de B aumenta desde $n_{B(0)}$ hasta n_B , siendo $n_B = n_{B(0)} + \Delta\xi$.

Considera la reacción $v_A A + v_B B \rightleftharpoons v_C C + v_D D$:

- En la que los reactantes (A y B) y los productos (C y D) están multiplicados por sus coeficientes estequiométricos (v_A, v_B, v_C, v_D) y que son distintos de la unidad.
- La disminución infinitesimal en el número de moles del reactante A es el producto de su coeficiente estequiométrico por la extensión de la reacción: $dn_A = -v_A \cdot d\xi$, y el aumento infinitesimal en el número de moles del producto de la reacción C es el producto de su coeficiente estequiométrico por la extensión de la reacción: $dn_C = +v_C \cdot d\xi$.
- Cuando la extensión de la reacción cambia por una cantidad de sustancia finita $\Delta\xi$, la cantidad de sustancia de A presente disminuye desde $n_{A(0)}$ hasta n_A , siendo $n_A = n_{A(0)} - v_A \cdot \Delta\xi$, y la cantidad de sustancia de C aumenta desde $n_{C(0)}$ hasta n_C , siendo $n_C = n_{C(0)} + v_C \cdot \Delta\xi$.



$$\left\{ \begin{array}{l} dn_A(t) = -v_A \cdot d\xi(t) \\ dn_B(t) = -v_B \cdot d\xi(t) \\ dn_C(t) = +v_C \cdot d\xi(t) \\ dn_D(t) = +v_D \cdot d\xi(t) \end{array} \right\} d\xi(t) = -\frac{dn_A(t)}{v_A} = -\frac{dn_B(t)}{v_B} = +\frac{dn_C(t)}{v_C} = +\frac{dn_D(t)}{v_D}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta n_A = n_A(t) - n_{A_0} = -v_A \cdot \Delta\xi(t) \\ \Delta n_B = n_B(t) - n_{B_0} = -v_B \cdot \Delta\xi(t) \\ \Delta n_C = n_C(t) - n_{C_0} = +v_C \cdot \Delta\xi(t) \\ \Delta n_D = n_D(t) - n_{D_0} = +v_D \cdot \Delta\xi(t) \end{array} \right\} \Delta\xi(t) = \frac{-\Delta n_A}{v_A} = \frac{-\Delta n_B}{v_B} = \frac{\Delta n_C}{v_C} = \frac{\Delta n_D}{v_D}$$

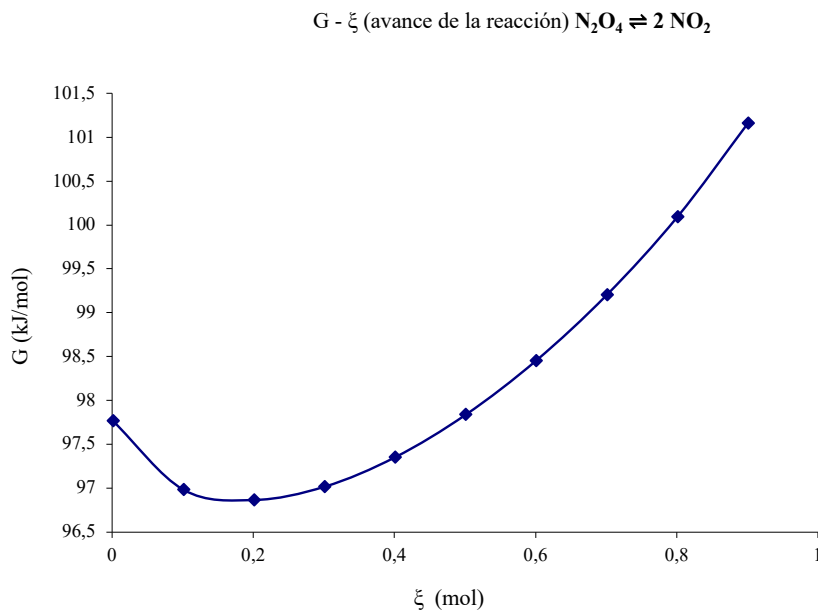
Los coeficientes estequiométricos (v_A, v_B, v_C, v_D) son adimensionales y la extensión de la reacción, ξ (xi), tiene unidad de mol. La extensión de la reacción varía desde 0 hasta un valor máximo impuesto por la estequiometría de la reacción. Por ejemplo, si los números de moles iniciales de A y B son iguales a los

coeficientes estequiométricos entonces varía desde 0 a 1 mol. Si ξ (x_i) varía desde 0 hasta 1 mol se denomina **grado de avance de la reacción**.

Cuando el **grado de avance de la reacción** es 1 mol, han reaccionado cantidades de sustancia numéricamente iguales a los coeficientes estequiométricos de la ecuación química, y se dice que ha tenido lugar **un mol de reacción**. Así, 1 mol de reacción es la transformación de 1 mol del sistema reactante ($v_A A + v_B B$) en 1 mol del sistema producto ($v_C C + v_D D$).

Estudio de la reacción $N_2O_4 \rightleftharpoons 2 NO_2$:

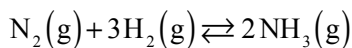
En la gráfica se representa la energía libre de Gibbs de la reacción $N_2O_4 \rightleftharpoons 2 NO_2$ a la temperatura de 25°C y presión de 1 bar.



Sea la reacción $v_A A(g) + v_B B(g) \rightleftharpoons v_C C(g) + v_D D(g)$: La función de Gibbs depende de la temperatura, de la presión y, al ser una variable extensiva, de la cantidad de sustancia n_A , n_B , n_C y n_D . Es decir $G = G(T, p, n_A, n_B, n_C, n_D)$, siendo Q_p el cociente de la reacción a presión constante:

$$\Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p} = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q_p = \Delta_r G^\circ + RT \ln \frac{\left(\frac{p_C}{p^\circ} \right)^{v_C} \left(\frac{p_D}{p^\circ} \right)^{v_D}}{\left(\frac{p_A}{p^\circ} \right)^{v_A} \left(\frac{p_B}{p^\circ} \right)^{v_B}}$$

$$Q_p = \frac{\left(\frac{p_C}{p^\circ} \right)^{v_C} \left(\frac{p_D}{p^\circ} \right)^{v_D}}{\left(\frac{p_A}{p^\circ} \right)^{v_A} \left(\frac{p_B}{p^\circ} \right)^{v_B}}$$



$$\Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p} = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q_p = \Delta_r G^\circ + RT \ln \frac{\left(\frac{p_{NH_3}}{p^\circ} \right)^2}{\left(\frac{p_{N_2}}{p^\circ} \right)^1 \left(\frac{p_{H_2}}{p^\circ} \right)^3}$$

$$Q_p = \frac{\left(\frac{p_{NH_3}}{p^\circ} \right)^2}{\left(\frac{p_{N_2}}{p^\circ} \right)^1 \left(\frac{p_{H_2}}{p^\circ} \right)^3}$$

Demostración:

$$G = G(T, p, n_A, n_B, n_C, n_D)$$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p, n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T, n_i} dp + \left(\frac{\partial G}{\partial n_A}\right)_{T, p, n_{j \neq A}} dn_A + \left(\frac{\partial G}{\partial n_B}\right)_{T, p, n_{j \neq B}} dn_B + \dots \left\{ d\xi(t) = -\frac{dn_A(t)}{\nu_A} = -\frac{dn_B(t)}{\nu_B} \right\}$$

A **presión y temperatura constante** la función de Gibbs G varía si lo hace la cantidad de sustancia, es decir, el número de moles de alguna especie

$$(dG)_{T, p} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_A}\right)(-v_A d\xi) + \left(\frac{\partial G}{\partial n_B}\right)(-v_B d\xi) + \left(\frac{\partial G}{\partial n_C}\right)(v_C d\xi) + \left(\frac{\partial G}{\partial n_D}\right)(v_D d\xi)$$

$$(dG)_{T, p} = d\xi \left[\left(\frac{\partial G}{\partial n_A}\right)(-v_A) + \left(\frac{\partial G}{\partial n_B}\right)(-v_B) + \left(\frac{\partial G}{\partial n_C}\right)(v_C) + \left(\frac{\partial G}{\partial n_D}\right)(v_D) \right]$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T, p} = \Delta_r G = \left[\left(\frac{\partial G}{\partial n_A}\right)(-v_A) + \left(\frac{\partial G}{\partial n_B}\right)(-v_B) + \left(\frac{\partial G}{\partial n_C}\right)(v_C) + \left(\frac{\partial G}{\partial n_D}\right)(v_D) \right]$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T, p} = \Delta_r G = (-v_A)\mu_A + (-v_B)\mu_B + v_C\mu_C + v_D\mu_D$$

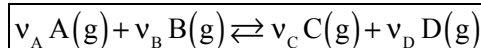
Variación de la función de Gibbs con la presión:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V \Rightarrow \Delta G = G_{p_f} - G_{p_i} = \int_i^f V dp \Rightarrow G_{(p_f)} - G_{(p_i)} = \int_i^f V dp = nRT \int_i^f \frac{dp}{p} = nRT \ln \frac{p_f}{p_i}$$

$$G_{(p)} = G^\circ + nRT \ln \frac{p}{p^\circ} \Rightarrow G_m = G_m^\circ + RT \ln \frac{p}{p^\circ} \Rightarrow \mu_m = \mu_m^\circ + RT \ln \frac{p}{p^\circ}$$

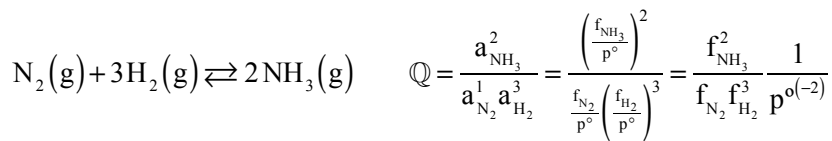
$$\Delta_r G = (-v_A) \left(\mu_A^\circ + RT \ln \frac{p_A}{p^\circ} \right) + (-v_B) \left(\mu_B^\circ + RT \ln \frac{p_B}{p^\circ} \right) + v_C \left(\mu_C^\circ + RT \ln \frac{p_C}{p^\circ} \right) + v_D \left(\mu_D^\circ + RT \ln \frac{p_D}{p^\circ} \right)$$

$$\Delta_r G = -v_A \mu_A^\circ - RT \ln \left(\frac{p_A}{p^\circ} \right)^{v_A} - v_B \mu_B^\circ - RT \ln \left(\frac{p_B}{p^\circ} \right)^{v_B} + v_C \mu_C^\circ + RT \ln \left(\frac{p_C}{p^\circ} \right)^{v_C} + v_D \mu_D^\circ + RT \ln \left(\frac{p_D}{p^\circ} \right)^{v_D}$$



$$\Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T, p} = (-v_A \mu_A^\circ - v_B \mu_B^\circ + v_C \mu_C^\circ + v_D \mu_D^\circ) + RT \ln \frac{\left(\frac{p_C}{p^\circ}\right)^{v_C} \left(\frac{p_D}{p^\circ}\right)^{v_D}}{\left(\frac{p_A}{p^\circ}\right)^{v_A} \left(\frac{p_B}{p^\circ}\right)^{v_B}} = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q_p$$

$$Q_p = \frac{\left(\frac{p_C}{p^\circ}\right)^{v_C} \left(\frac{p_D}{p^\circ}\right)^{v_D}}{\left(\frac{p_A}{p^\circ}\right)^{v_A} \left(\frac{p_B}{p^\circ}\right)^{v_B}} \quad \left\{ \frac{p_A}{p^\circ} = a_A = \frac{f_A}{p^\circ} \right\} \quad Q_p = \frac{(a_C)^{v_C} (a_D)^{v_D}}{(a_A)^{v_A} (a_B)^{v_B}}$$



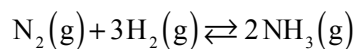
Relación entre la energía de Gibbs estándar y la constante de equilibrio

En la constante de equilibrio las presiones parciales están relacionadas a una presión estándar p° . La presión estándar $p^\circ = 1 \text{ bar}$. Si el sistema alcanza el mínimo de la curva, estamos en un punto en el que la pendiente es cero, luego

$$v_A \text{A}(\text{g}) + v_B \text{B}(\text{g}) \rightleftharpoons v_C \text{C}(\text{g}) + v_D \text{D}(\text{g}) \quad \Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q_p$$

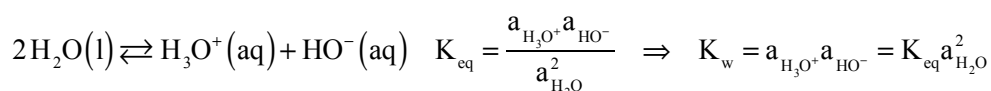
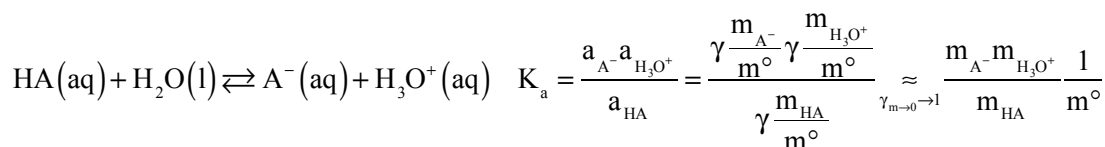
$$\Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p(\text{equilibrio})} = 0 \quad \xrightarrow[Q_p = K_{\text{eq}}]{\Delta_r G = 0} \quad \begin{cases} 0 = \Delta_r G^\circ + RT \ln K_{\text{eq}} \\ \Delta_r G^\circ = -RT \ln K_{p(\text{equilibrio})} \end{cases}$$

$$K_{p(\text{equilibrio})} = \frac{\left(\frac{p_{\text{C}(\text{eq})}}{p^\circ}\right)^{v_C} \left(\frac{p_{\text{D}(\text{eq})}}{p^\circ}\right)^{v_D}}{\left(\frac{p_{\text{A}(\text{eq})}}{p^\circ}\right)^{v_A} \left(\frac{p_{\text{B}(\text{eq})}}{p^\circ}\right)^{v_B}} = \frac{p_{\text{C}(\text{eq})}^{v_C} \cdot p_{\text{D}(\text{eq})}^{v_D}}{p_{\text{A}(\text{eq})}^{v_A} \cdot p_{\text{B}(\text{eq})}^{v_B}} \cdot \frac{1}{p^{\circ[(v_C+v_D)-(v_A+v_B)]}} = \frac{p_{\text{C}(\text{eq})}^{v_C} \cdot p_{\text{D}(\text{eq})}^{v_D}}{p_{\text{A}(\text{eq})}^{v_A} \cdot p_{\text{B}(\text{eq})}^{v_B}} \cdot \frac{1}{p^{\circ[\Delta v]}}$$

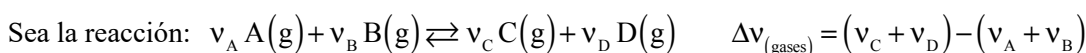


$$\Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} = 0 = \Delta_r G^\circ + RT \ln K_{p(\text{eq})} \quad \begin{cases} \Delta_r G^\circ = -RT \ln K_{p(\text{eq})} \\ K_{p(\text{eq})} = \frac{\left(\frac{p_{\text{NH}_3}}{p^\circ}\right)_{\text{eq}}^2}{\left(\frac{p_{\text{N}_2}}{p^\circ}\right)_{\text{eq}}^1 \left(\frac{p_{\text{H}_2}}{p^\circ}\right)_{\text{eq}}^3} = \frac{\left(p_{\text{NH}_3}\right)_{\text{eq}}^2}{\left(p_{\text{N}_2}\right)_{\text{eq}}^1 \left(p_{\text{H}_2}\right)_{\text{eq}}^3} \frac{1}{\left(p^\circ\right)^{-2}} \end{cases}$$

La constante de equilibrio no tiene unidades ya que la relación entre las presiones parciales (en bar) y la presión estándar ($p^\circ = 1 \text{ bar}$) hace que sea adimensional.



5.1.3 Relación entre la constante de equilibrio, las presiones parciales y las concentraciones



$$\text{Concentración: } C = \frac{n_{\text{solutos}}}{V_{\text{disolución}}} \Rightarrow C_A = [A] = \frac{n_A}{V_{\text{total}}} \left(\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} \right)$$

$$\text{Fracción molar: } \chi_A = \frac{n_A}{n_{\text{total}}} = \frac{n_A}{n_A + n_B + n_C + n_D}$$

$$\text{Presión parcial: } p_A = \frac{n_A RT}{V} = \frac{n_A}{n_{\text{total}}} \cdot \frac{n_{\text{total}} RT}{V} = \frac{n_A}{n_{\text{total}}} \cdot \frac{(n_A + n_B + n_C + n_D) RT}{V} = \chi_A P_{\text{total}}$$

$$\text{Presión total: } P_{\text{total}} = \frac{(n_A + n_B + n_C + n_D) RT}{V} = \frac{n_A RT}{V} + \frac{n_B RT}{V} + \frac{n_C RT}{V} + \frac{n_D RT}{V} = p_A + p_B + p_C + p_D$$

Unidades a utilizar:

1. En el Sistema Internacional: la presión en Pascal (Pa), el volumen en m³, la temperatura en kelvin (K) y la constante R de los gases es $R = 8,314 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 / (\text{mol} \cdot \text{K}) = 8,314 \text{ J} / (\text{mol} \cdot \text{K})$.
2. Si utilizamos la presión en bar, $1 \cdot \text{bar} = 10^5 \text{ Pa} = 1.000 \text{ hPa}$, el volumen en litros siendo la relación, $1 \text{ L} = 10^{-3} \text{ m}^3$, la temperatura en kelvin (K) y la constante $R = 0,083144 \text{ bar} \cdot \text{L} / (\text{mol} \cdot \text{K})$. Si utilizamos la presión en atmósferas, $1 \cdot \text{atm} = 101.325 \text{ Pa} = 1,01325 \text{ bar}$, el volumen en litros, la temperatura en kelvin y la constante $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} / (\text{mol} \cdot \text{K})$.

$$p_A = \chi_A P_t = \frac{n_A}{n_t} P_t = \frac{n_A}{n_t} \frac{n_t RT}{V} = \frac{n_A RT}{V} = \frac{n_A}{V} RT = c_A RT = [A] RT$$

$$v_A A(g) + v_B B(g) \rightleftharpoons v_C C(g) + v_D D(g) \quad \left\{ \begin{array}{l} p_A = \chi_A P_t \\ p_A = c_A RT = [A] RT \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} p^\circ = 1 \text{ bar} \\ c^\circ = 1 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \end{array} \right.$$

Para expresar la constante de equilibrio en función de las concentraciones las relacionamos con la concentración estándar ($c^\circ = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$). De tal forma que si multiplicamos y dividimos cada concentración, c , por la concentración estándar, c° , obtenemos que **K_p y K_c no tienen unidades**. La elección de p° y c° determina las unidades de R que hemos de utilizar en la ecuación. Si la *presión estándar* $p^\circ = 1 \text{ bar}$ y la *concentración estándar* $c^\circ = 1 \text{ mol L}^{-1}$, las presiones las hemos de utilizar en bar, las concentraciones en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, la temperatura en kelvin K y la constante de los gases $R = 0,08314 \text{ bar} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

$$K_p = \frac{\left(\frac{p_{C(\text{eq})}}{p^\circ} \right)^{v_C} \left(\frac{p_{D(\text{eq})}}{p^\circ} \right)^{v_D}}{\left(\frac{p_{A(\text{eq})}}{p^\circ} \right)^{v_A} \left(\frac{p_{B(\text{eq})}}{p^\circ} \right)^{v_B}} = \frac{p_{C(\text{eq})}^{v_C} \cdot p_{D(\text{eq})}^{v_D}}{p_{A(\text{eq})}^{v_A} \cdot p_{B(\text{eq})}^{v_B}} \cdot \frac{1}{p^{\circ(\Delta v)}}$$

$$K_c = \frac{\left(\frac{c_{C(\text{eq})}}{c^\circ} \right)^{v_C} \left(\frac{c_{D(\text{eq})}}{c^\circ} \right)^{v_D}}{\left(\frac{c_{A(\text{eq})}}{c^\circ} \right)^{v_A} \left(\frac{c_{B(\text{eq})}}{c^\circ} \right)^{v_B}} = \frac{c_{C(\text{eq})}^{v_C} \cdot c_{D(\text{eq})}^{v_D}}{c_{A(\text{eq})}^{v_A} \cdot c_{B(\text{eq})}^{v_B}} \cdot \frac{1}{c^{\circ(\Delta v)}}$$

$$K_x = \frac{(\chi_C)^{v_C} (\chi_D)^{v_D}}{(\chi_A)^{v_A} (\chi_B)^{v_B}}$$

Relación entre K_p , K_c y K_x :

$$K_p = \frac{p_{C(\text{eq})}^{v_C} \cdot p_{D(\text{eq})}^{v_D}}{p_{A(\text{eq})}^{v_A} \cdot p_{B(\text{eq})}^{v_B}} \cdot \frac{1}{p^{o(\Delta v)}} = \frac{c_{C(\text{eq})}^{v_C} \cdot c_{D(\text{eq})}^{v_D} c^{o(\Delta v)} (RT)^{\Delta v}}{c_{A(\text{eq})}^{v_A} \cdot c_{B(\text{eq})}^{v_B} c^{o(\Delta v)} p^{o(\Delta v)}} = \frac{c_{C(\text{eq})}^{v_C} \cdot c_{D(\text{eq})}^{v_D}}{c_{A(\text{eq})}^{v_A} \cdot c_{B(\text{eq})}^{v_B}} \frac{1}{c^{o(\Delta v)}} \left(\frac{c^\circ RT}{p^\circ} \right)^{\Delta v} = K_c \left(\frac{c^\circ RT}{p^\circ} \right)^{\Delta v}$$

$$K_p = \frac{p_{C(\text{eq})}^{v_C} \cdot p_{D(\text{eq})}^{v_D}}{p_{A(\text{eq})}^{v_A} \cdot p_{B(\text{eq})}^{v_B}} \cdot \frac{1}{p^{o(\Delta v)}} = \frac{(\chi_C)^{v_C} (\chi_D)^{v_D}}{(\chi_A)^{v_A} (\chi_B)^{v_B}} \cdot \frac{P_t^{\Delta v}}{p^{o(\Delta v)}} = K_x \left(\frac{P_t}{p^\circ} \right)^{\Delta v}$$

$$K_p = K_c \left(\frac{c^\circ RT}{p^\circ} \right)^{\Delta v} = K_x \left(\frac{P_t}{p^\circ} \right)^{\Delta v}$$

Ejemplo:

Sea la reacción en equilibrio siguiente: $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3(\text{g})$. Escribe las expresiones de las constantes de equilibrio K_p y K_c , y la relación entre ellas.

$$K_p = \frac{\left(\frac{p_{\text{NH}_3}}{p^\circ} \right)_{\text{eq}}^2}{\left(\frac{p_{\text{N}_2}}{p^\circ} \right)_{\text{eq}}^1 \left(\frac{p_{\text{H}_2}}{p^\circ} \right)_{\text{eq}}^3} = \frac{p_{\text{NH}_3}^2}{p_{\text{N}_2} \cdot p_{\text{H}_2}^3} \frac{1}{(p^\circ)^{-2}} \quad K_c = \frac{\left(\frac{c_{\text{NH}_3}}{c^\circ} \right)_{\text{eq}}^2}{\left(\frac{c_{\text{N}_2}}{c^\circ} \right)_{\text{eq}}^1 \left(\frac{c_{\text{H}_2}}{c^\circ} \right)_{\text{eq}}^3} = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3} \frac{1}{(c^\circ)^{-2}}$$

$$K_p = \frac{p_{\text{NH}_3}^2}{p_{\text{N}_2} \cdot p_{\text{H}_2}^3} \frac{1}{(p^\circ)^{-2}} = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3} \frac{(RT)^{-2}}{(p^\circ)^{-2}} = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3} \frac{1}{(c^\circ)^{-2}} \frac{(RT)^{-2}}{(p^\circ)^{-2}} = K_c \left(\frac{c^\circ RT}{p^\circ} \right)^{-2}$$

Interés histórico del Principio de Le Chatelier

El principio de Le Chatelier especifica los factores que afectan al equilibrio químico y de qué forma. Enunciado del **Principio de Le Chatelier**:

«Cuando un sistema químico está en equilibrio y se somete a una perturbación, tales como alterar la temperatura o la presión total del sistema o la composición de alguno de los componentes, el sistema siempre se opone a la perturbación minimizando sus efectos».

Sin embargo, algunas predicciones basadas en el Principio de Le Chatelier pueden entrar en conflicto con los hechos experimentales. Por ejemplo, si el número de moles de los productos no es igual al número de moles de los reactantes, y se añade más reactante a presión y temperatura constante puede aumentar aún más la concentración del reactante en lugar de disminuir. Por ello, es recomendable que para determinar la dirección en la que un sistema químico se desplaza cuando es perturbado es recomendable el uso de la ley de equilibrio (K_p y K_c), el cociente de reacción (Q_c) y la ecuación de van't Hoff ([Derek Cheung, vol. 86 no. 4 april 2009, Journal of Chemical Education](#)).

Dirección que sigue un sistema en equilibrio cuando es perturbado por cambio en la temperatura, la presión y la concentración de alguna especie química**Efecto del cambio en la temperatura en el equilibrio químico:**

Si se altera la temperatura de un sistema químico, en equilibrio, el sistema se opone desplazando el equilibrio químico en el sentido en que se produzca el efecto contrario de la alteración. Por ejemplo, si aumentamos la temperatura el sistema químico en equilibrio, éste se desplaza para bajarla. Esto lo hace el sistema desplazándose en el sentido de la reacción endotérmica.

Ya hemos dicho que, un cambio de la temperatura de un sistema químico en equilibrio, afecta al propio equilibrio, porque lo desplaza en un sentido. Pero además se altera el propio valor de la constante de equilibrio.

Ecuación de Gibbs-Helmholtz:
$$\frac{\Delta_r G_2^0}{T_2} - \frac{\Delta_r G_1^0}{T_1} = \Delta_r H^0 \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right]$$

Relación entre la energía libre en condiciones estándar $\Delta_r G^0$ y la K_p :
$$\Delta_r G^0 = -RT \ln K_p$$

$$\frac{\Delta_r G_2^0}{T_2} - \frac{\Delta_r G_1^0}{T_1} = \Delta_r H^0 \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right] \Rightarrow \frac{-RT_2 \ln K_{p2}}{T_2} - \frac{-RT_1 \ln K_{p1}}{T_1} = \Delta_r H^0 \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right]$$

Ley de van't Hoff:
$$\ln \left(\frac{K_{p2}}{K_{p1}} \right) = -\frac{\Delta_r H^0}{R} \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right]$$

1. Si se aumenta la temperatura, $T_2 > T_1$, siendo la reacción exotérmica, $\Delta_r H^0 < 0$, entonces el logaritmo neperiano es negativo, $\ln (K_{p2}/K_{p1}) < 0$, por lo que disminuye el valor de la constante de equilibrio, $K_{p2} < K_{p1}$. El equilibrio se desplaza hacia los reactantes.
2. Si se disminuye la temperatura, $T_2 < T_1$, siendo la reacción exotérmica, $\Delta_r H^0 < 0$, entonces el logaritmo neperiano es positivo, $\ln (K_{p2}/K_{p1}) > 0$, por lo que aumenta el valor de la constante de equilibrio, $K_{p2} > K_{p1}$. El equilibrio se desplaza hacia los productos.
3. Si se aumenta la temperatura, $T_2 > T_1$, siendo la reacción endotérmica, $\Delta_r H^0 > 0$, entonces el logaritmo neperiano es positivo, $\ln (K_{p2}/K_{p1}) > 0$, por lo que aumenta el valor de la constante de equilibrio, $K_{p2} > K_{p1}$. El equilibrio se desplaza hacia los productos.
4. Si se disminuye la temperatura, $T_2 < T_1$, siendo la reacción endotérmica, $\Delta_r H^0 > 0$, entonces el logaritmo neperiano es negativo, $\ln (K_{p2}/K_{p1}) < 0$, por lo que disminuye el valor de la constante de equilibrio, $K_{p2} < K_{p1}$. El equilibrio se desplaza hacia los reactantes.

Efecto del cambio en la presión sobre el equilibrio químico:

La presión no afecta al valor de la constante de equilibrio, pero sí puede afectar al propio equilibrio químico.

Según el Principio de Le Chatelier si aumenta la presión total del sistema en equilibrio éste responde oponiéndose y, por tanto, tiende a disminuirla, por lo que el equilibrio químico se desplaza hacia donde disminuya el número de moles gaseosos y así disminuir la presión. Por otra parte, si disminuye la presión total del sistema en equilibrio éste responde oponiéndose y, por tanto, tiende a aumentarla, por lo que el equilibrio químico se desplaza hacia donde aumente el número de moles gaseosos y así aumenta la presión. De tal forma que, al cabo de un tiempo el equilibrio nuevo se alcanza cuando se alcance el valor de la constante de equilibrio que corresponda a la temperatura especificada.



$$K_p = \frac{\left(\frac{p_C}{p^\circ}\right)^{v_C} \left(\frac{p_D}{p^\circ}\right)^{v_D}}{\left(\frac{p_A}{p^\circ}\right)^{v_A} \left(\frac{p_B}{p^\circ}\right)^{v_B}} = \frac{(\chi_C)^{v_C} (\chi_D)^{v_D}}{(\chi_A)^{v_A} (\chi_B)^{v_B}} \left(\frac{P_t}{p^\circ}\right)^{\Delta v_{(\text{gases})}} = K_x \left(\frac{P_t}{p^\circ}\right)^{\Delta v_{(\text{gases})}}$$

1. Si $\Delta v_{(\text{gases})} > 0$ y aumenta la P_{total} entonces K_x disminuirá, por lo que el equilibrio se desplaza hacia los reactantes. Ejemplo: $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2(\text{g})$ $\Delta v_{(\text{gases})} = 1$.
2. Si $\Delta v_{(\text{gases})} > 0$ y disminuye la P_{total} entonces K_x aumentará, por lo que el equilibrio se desplaza hacia los productos. Ejemplo: $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2(\text{g})$ $\Delta v_{(\text{gases})} = 1$.
3. Si $\Delta v_{(\text{gases})} < 0$ y aumenta la P_{total} entonces K_x aumentará, por lo que el equilibrio se desplaza hacia los productos. Ejemplo: $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3(\text{g})$ $\Delta v_{(\text{gases})} = -2$.
4. Si $\Delta v_{(\text{gases})} < 0$ y disminuye la P_{total} entonces K_x disminuirá, por lo que el equilibrio se desplaza hacia los reactantes. Ejemplo: $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3(\text{g})$ $\Delta v_{(\text{gases})} = -2$.
5. Si $\Delta v_{\text{gases}} = 0$ entonces siempre se cumple que la $K_p = K_x$ por lo que el equilibrio no se altera aunque cambie la presión. Ejemplo: $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ $\Delta v_{(\text{gases})} = 0$.

Ejemplo:

1) Sea la reacción en equilibrio: $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2(\text{g})$. Se encuentra en equilibrio en una jeringa. Si el volumen disminuye, a temperatura constante, moviendo el émbolo, la concentración de NO_2 será mayor o menor que la concentración original cuando el equilibrio se alcance de nuevo.

$$K_C = \frac{\left(\frac{c_{\text{NO}_2}}{c^\circ}\right)_{\text{eq}}^2}{\left(\frac{c_{\text{N}_2\text{O}_4}}{c^\circ}\right)_{\text{eq}}} = \frac{[\text{NO}_2]_{\text{eq}}^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]_{\text{eq}}} \cdot \frac{1}{c^\circ} = \frac{\left(\frac{n_{\text{NO}_2}}{V}\right)^2}{\frac{n_{\text{N}_2\text{O}_4}}{V}} \cdot \frac{1}{c^\circ} = \frac{n_{\text{NO}_2}^2}{n_{\text{N}_2\text{O}_4} \cdot V} \cdot \frac{1}{c^\circ} \Rightarrow Q_C = \frac{[\text{NO}_2]_{\text{eq}}^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]_{\text{eq}}} \cdot \frac{1}{c^\circ} = \frac{n_{\text{NO}_2}^{\prime 2}}{n_{\text{N}_2\text{O}_4} \cdot V'} \cdot \frac{1}{c^\circ}$$

Cuando el volumen disminuye, $V' < V$, a temperatura constante, Q_C es mayor que K_C por lo que el equilibrio se desplaza hacia la izquierda y aumenta el número de moléculas de N_2O_4 . Ahora bien, como el volumen ha disminuido la concentración de N_2O_4 en el nuevo equilibrio aumentará y para que permanezca constante K_C la concentración de NO_2 en el nuevo equilibrio debe ser mayor que en la mezcla en equilibrio inicial.

Efecto del cambio en la concentración sobre el equilibrio químico:

La variación de la concentración de una de las especies no afecta al valor de la constante de equilibrio, pero sí puede afectar al propio equilibrio químico.



$$K_p = \frac{\left(\frac{p_C}{p^\circ}\right)^{v_C} \left(\frac{p_D}{p^\circ}\right)^{v_D}}{\left(\frac{p_A}{p^\circ}\right)^{v_A} \left(\frac{p_B}{p^\circ}\right)^{v_B}} = \frac{p_{C(\text{eq})}^{v_C} \cdot p_{D(\text{eq})}^{v_D}}{p_{A(\text{eq})}^{v_A} \cdot p_{B(\text{eq})}^{v_B}} \cdot \frac{1}{p^{\circ(\Delta v)}} = \frac{c_{C(\text{eq})}^{v_C} \cdot c_{D(\text{eq})}^{v_D} (RT)^{\Delta v}}{c_{A(\text{eq})}^{v_A} \cdot c_{B(\text{eq})}^{v_B} p^{\circ(\Delta v)}} = \frac{[C]^{v_C} [D]^{v_D}}{[A]^{v_A} [B]^{v_B}} \frac{1}{c^{\circ(\Delta v)}} \left(\frac{c^\circ RT}{p^\circ}\right)^{\Delta v}$$

$$K_p = K_c \left(\frac{c^\circ RT}{p^\circ} \right)^{\Delta v}$$

$$K_c = \frac{[C]^{v_c} [D]^{v_d}}{[A]^{v_A} [B]^{v_B}} \frac{1}{c^{o(\Delta v)}} = \frac{\left(\frac{n_c}{V}\right)^{v_c} \left(\frac{n_d}{V}\right)^{v_d}}{\left(\frac{n_A}{V}\right)^{v_A} \left(\frac{n_B}{V}\right)^{v_B}} \frac{1}{c^{o(\Delta v)}} = \frac{n_c^{v_c} \cdot n_d^{v_d}}{n_A^{v_A} \cdot n_B^{v_B}} \cdot \frac{1}{V^{\Delta v}} \frac{1}{c^{o(\Delta v)}}$$

Ejemplos:

1) Sea la reacción en equilibrio: $\text{CO(g)} + 2 \text{H}_2\text{(g)} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH(g)}$. Se encuentra dentro de un reactor equipado con un pistón móvil y le añadimos gas argón. Analice hacia donde se desplazará para restablecer el equilibrio manteniendo la presión y temperatura constantes.

$$K_c = \frac{[\text{CH}_3\text{OH}]}{[\text{CO}]^1 [\text{H}_2]^2} \frac{1}{c^{o(-2)}} = \frac{\frac{n_{\text{CH}_3\text{OH}}}{V}}{\frac{n_{\text{CO}}}{V} \left(\frac{n_{\text{H}_2}}{V}\right)^2} \frac{1}{c^{o(-2)}} = \frac{n_{\text{CH}_3\text{OH}}}{n_{\text{CO}} \cdot n_{\text{H}_2}^2} \cdot V^2 \frac{1}{c^{o(-2)}} \Rightarrow Q_c = \frac{n'_{\text{CH}_3\text{OH}}}{n'_{\text{CO}} \cdot n_{\text{H}_2}'^2} \cdot V'^2 \frac{1}{c^{o(-2)}}$$

Al añadir argón gas, siendo constantes la presión y la temperatura, el resultado es que aumenta el volumen $V' > V$, y $Q_c > K_c$ por lo que el sistema se desplaza hacia los reactantes, aumenta el número de moles de CO y de H_2 , hasta restablecer el equilibrio.

2) Sea la reacción en equilibrio: $\text{N}_2\text{O}_4\text{(g)} \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2\text{(g)}$. Se encuentra dentro de un reactor equipado con un pistón móvil y se disminuye el volumen a temperatura constante. Analice hacia donde se desplazará el nuevo equilibrio.

$$K_c = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} \cdot \frac{1}{c^{o(1)}} = \frac{\left(\frac{n_{\text{NO}_2}}{V}\right)^2}{\frac{n_{\text{N}_2\text{O}_4}}{V}} \cdot \frac{1}{c^{o(1)}} = \frac{n_{\text{NO}_2}^2}{n_{\text{N}_2\text{O}_4} \cdot V} \cdot \frac{1}{c^{o(1)}} \Rightarrow Q_c = \frac{n_{\text{NO}_2}'^2}{n_{\text{N}_2\text{O}_4}' \cdot V'} \cdot \frac{1}{c^{o(1)}}$$

Si se disminuye el volumen $V' < V$, a temperatura constante, $Q_c > K_c$ por lo que el sistema se desplaza para disminuir el número de moles de NO_2 y aumentar el de N_2O_4 hasta restablecer el equilibrio.

3) Sea la reacción en equilibrio: $\text{CS}_2\text{(g)} + 4 \text{H}_2\text{(g)} \rightleftharpoons \text{CH}_4\text{(g)} + 2 \text{H}_2\text{S(g)}$. Se encuentra dentro de un reactor equipado con un pistón móvil. Si le añadimos una pequeña cantidad de $\text{CS}_2\text{(g)}$ a la mezcla en equilibrio a presión y temperatura constante, analice lo que le ocurrirá al número de moléculas de CH_4 cuando se restablezca de nuevo el equilibrio. Siendo $\Delta v_{\text{gases}} = (1+2) - (1+4) = -2$

$$K_c = \frac{[\text{CH}_4]^1 [\text{H}_2\text{S}]^2}{[\text{CS}_2]^1 [\text{H}_2]^4} \cdot \frac{1}{c^{o(-2)}} = \frac{\frac{n_{\text{CH}_4}}{V} \left(\frac{n_{\text{H}_2\text{S}}}{V}\right)^2}{\frac{n_{\text{CS}_2}}{V} \left(\frac{n_{\text{H}_2}}{V}\right)^4} \cdot \frac{1}{c^{o(-2)}} = \frac{n_{\text{CH}_4} \cdot n_{\text{H}_2\text{S}}^2}{n_{\text{CS}_2} \cdot n_{\text{H}_2}^4} \cdot \frac{V^2}{c^{o(-2)}} \Rightarrow Q_c = \frac{n'_{\text{CH}_4} \cdot n_{\text{H}_2\text{S}}'^2}{n'_{\text{CS}_2} \cdot n_{\text{H}_2}'^4} \cdot \frac{V'^2}{c^{o(-2)}}$$

Al añadir CS_2 aumenta el número de moles de CS_2 y al ser el proceso a p y T constantes debe aumentar el volumen, por lo que la dirección para restablecer de nuevo el equilibrio dependerá de la relación $\frac{V'^2}{n'_{\text{CS}_2}}$ en

el nuevo cociente de la reacción Q_c . Si $\frac{V'^2}{n'_{\text{CS}_2}} > \frac{V^2}{n_{\text{CS}_2}}$, entonces $Q_c > K_c$ y el sistema se desplaza hacia los

reactantes. Por otra parte, si $\frac{V'^2}{n'_{\text{CS}_2}} < \frac{V^2}{n_{\text{CS}_2}}$, entonces $Q_c < K_c$ y el sistema se desplaza hacia los productos.

Equilibrio químico heterogéneo en las reacciones de precipitación

El título «**reacciones de precipitación**» hace referencia al *fenómeno de precipitación que consiste en la aparición de una fase sólida en el seno de una disolución líquida*.

Disolución y precipitación. Saturación y solubilidad

En primer lugar, vamos a analizar los hechos que ocurren, a un nivel molecular, cuando una sustancia se disuelve en un disolvente o solvente.

Cuando una sustancia sólida se añade a un disolvente líquido ocurren una serie de fenómenos en la interfaz (interfase), o superficie de contacto entre el sólido y el líquido. Por ejemplo si disolvemos azúcar en agua o una sal se observa que:

1. Si el sólido es un cristal de azúcar de caña, entonces se produce una competición entre la formación de enlaces de hidrógeno por las propias moléculas de azúcar de caña y la formación de enlaces de hidrógeno por las moléculas de azúcar y las moléculas de agua.
2. Si una molécula de azúcar de caña forma enlaces de hidrógeno con las moléculas de agua, se aleja de las moléculas de azúcar de caña vecinas y, rodeada de moléculas de agua, se mueve al azar por el interior de la disolución.
3. Si el sólido es iónico, entonces los átomos de oxígeno de las moléculas de agua, que tienen una carga parcial negativa, rodean a los cationes y los separan de la red cristalina.
4. Por otro lado, las moléculas de agua también interactúan con los aniones en la interfase. Las moléculas de agua, pueden interactuar con los aniones por enlaces de hidrógeno o por la atracción entre la carga negativa del anión y la carga parcial positiva de los átomos de hidrógeno de las moléculas de agua.
5. Cuando la interacción prosigue, las moléculas de azúcar de caña o los iones del compuesto iónico se alejan de la superficie del sólido y en el momento oportuno comprobamos que se ha disuelto.

Saturación y solubilidad:

Si añadimos 20 g de azúcar de caña a 100 mL de agua, a la temperatura ambiente, comprobamos que los 20 g se disuelven. Sin embargo, cuando añadimos 300 g se disuelve algo más pero no totalmente.

Si pudiéramos seguir una molécula de azúcar en una disolución saturada, veríamos que en un instante estaría en una capa superficial del cristal de azúcar. Posteriormente, se encontraría en la disolución y al cabo de un tiempo se encontraría en el interior de varias capas de moléculas que están depositadas sobre ella.

Definición de disolución saturada:

«Una disolución saturada es aquella en la que el soluto disuelto y el soluto sin disolver están en equilibrio dinámico».

Una disolución saturada es otro ejemplo de un equilibrio dinámico, es decir, en el que el proceso directo y el inverso transcurren a la misma velocidad. En este caso, **el soluto se disuelve a la misma velocidad que retorna al sólido**. Una disolución saturada es una disolución en la que la disolución de un soluto y su precipitación están en equilibrio dinámico: $\text{AgCl(s)} \rightleftharpoons \text{AgCl(aq)}$.

Definición de solubilidad:

«La solubilidad de una sustancia es su concentración en la disolución saturada».

La **solubilidad** depende del disolvente, de la temperatura y -para gases- de la presión. Algunas sustancias, son solubles en agua, otras son poco solubles y otras son insolubles.

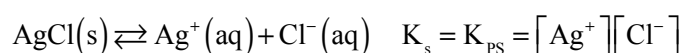
Tipos de compuestos solubles	Tipos de compuestos insolubles
compuestos de elementos del grupo 1	carbonatos, fosfatos, oxalatos y cromatos, excepto los elementos del grupo 1 y amonio
compuestos de amonio	sulfuros, excepto los elementos de grupos 1, 2 y amonio
cloruros, bromuros y yoduros, excepto los de iones plata, plomo(II) y mercurio(I)	hidróxidos y óxidos, excepto los elementos de grupos 1 y 2
nitratos, cloratos, percloratos, acetatos	
sulfatos, excepto los de iones estroncio(II), bario, plomo(II)	

Equilibrio de solubilidad: producto de solubilidad

Supongamos que tenemos una disolución saturada de una sal en agua. La sal en la fase sólida está en **equilibrio dinámico** con sus iones en la fase líquida, que constituye la disolución. **Las disoluciones saturadas se alteran con los cambios en sus condiciones ya que están en equilibrio dinámico.** Por ejemplo, uno de los cambios más significativos es la modificación del pH de la disolución por la adición de un ácido o de una base. Otro cambio, es la modificación de la concentración de alguno de los iones, que se denomina “el efecto de un ion común”.

Para estudiar el equilibrio de solubilidad de una sal, lo vamos a hacer con sales muy poco solubles, ya que las disoluciones de estas sales son muy diluidas, por tanto no tendremos en cuenta las interacciones entre los iones de la disolución, aunque ésta se encuentre saturada.

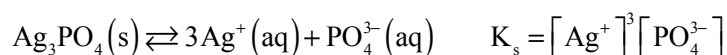
Si tenemos un pequeño volumen de una disolución de iones plata $\text{Ag}^+(\text{aq})$ (procedentes de una disolución de la sal AgNO_3), y lo añadimos a una disolución que contiene iones cloruro $\text{Cl}^-(\text{aq})$ (que procedan de una disolución de la sal NaCl), se observa que al mezclarlas aparece una fase sólida y se produce inmediatamente un precipitado. El precipitado formado, que es de la sal cloruro de plata, establece rápidamente un equilibrio dinámico heterogéneo con sus iones en la disolución. El AgCl es un ejemplo de sal muy poco soluble en agua. El equilibrio lo podemos escribir especificando la reacción de equilibrio, la constante de equilibrio y la constante de solubilidad:



Como la concentración molar relativa de un sólido puro es 1, es la condición para el equilibrio puede expresarse en términos de constante de solubilidad. La constante K_s frecuentemente se llama constante de producto de solubilidad K_{ps} .

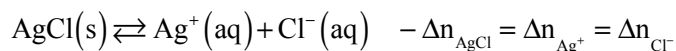
Las concentraciones molares que aparecen en la expresión de la constante de solubilidad son las de los iones en el equilibrio en la disolución saturada. Estas concentraciones son las relativas a la concentración molar estándar ($c^\circ = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$).

La expresión para la constante de solubilidad es la de la sal fosfato de plata, Ag_3PO_4 :



Relación entre K_s y la solubilidad

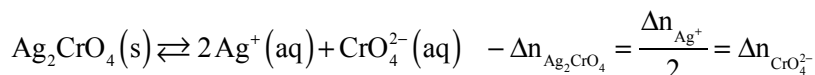
Las constantes de solubilidad se pueden obtener directamente a partir de la solubilidad molar, s , de un compuesto. La solubilidad molar de un compuesto es la concentración molar del compuesto en la disolución saturada. Por ejemplo, la solubilidad molar del compuesto cloruro de plata en agua a la temperatura de 25°C es de $s = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$. Luego la constante de solubilidad se obtiene a partir del equilibrio



$$s = 1,3 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{L}} = [\text{AgCl}(\text{aq})] = [\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-]$$

$$K_s = K_{\text{ps}} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = s^2 = (1,3 \cdot 10^{-5})^2 = 1,69 \cdot 10^{-10}$$

Para la sal cromato de plata, Ag_2CrO_4 , la solubilidad es $s = 6,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$. Siendo el equilibrio de solubilidad



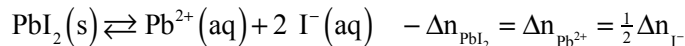
$$s = 6,5 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{L}} = [\text{Ag}_2\text{CrO}_4(\text{aq})] = \frac{[\text{Ag}^+]}{2} = [\text{CrO}_4^{2-}] \quad \begin{cases} [\text{Ag}^+] = 2s \\ [\text{CrO}_4^{2-}] = s \end{cases}$$

$$K_s = [\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}] = (2s)^2 s = 4s^3 = 4 \times (6,5 \cdot 10^{-5})^3 = 1,1 \cdot 10^{-12}$$

Solubilidad y producto de solubilidad. Predicción si se produce un precipitado

Una de las aplicaciones de las constantes de solubilidad es el cálculo de la solubilidad molar de la sal. Este cálculo, no es el inverso de la determinación de K_s porque experimentalmente podemos determinar la constante de solubilidad desde otras medidas distintas de la solubilidad.

Por ejemplo, la constante de solubilidad del PbI_2 a 25°C tiene un valor de $1,4 \cdot 10^{-8}$, calcula la solubilidad del ion plomo(II) y la masa de la sal que puede disolverse en 0,5 L de agua a 25°C .

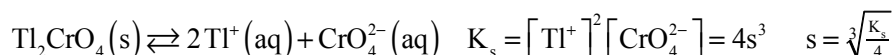
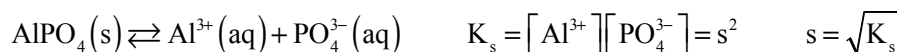


$$s = [\text{PbI}_2(\text{aq})] = [\text{Pb}^{2+}(\text{aq})] = \frac{1}{2} [\text{I}^-(\text{aq})]$$

$$K_s = [\text{Pb}^{2+}][\text{I}^-]^2 = s(2s)^2 = 4s^3 \Rightarrow s = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}} = \sqrt[3]{\frac{1,4 \cdot 10^{-8}}{4}} = 1,52 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$s = 1,52 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times 461 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 0,70 \frac{\text{g}}{\text{L}} \Rightarrow m_{\text{PbI}_2} = s \times V = 0,70 \frac{\text{g}}{\text{L}} \times 0,50 \text{ L} = 0,35 \text{ g}$$

Ejemplos de la relación entre la solubilidad (s) y la constante de solubilidad (K_s):

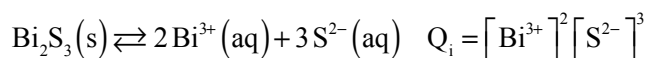


Para comparar, la solubilidad de dos precipitados, no es válido contrastar los valores de los respectivos productos de solubilidad o constantes de solubilidad, que dependen de la fórmula estequiométrica del precipitado, sino que es preciso conocer los valores de la solubilidad (s), obtenidos a partir de K_s .

La predicción si se va a producir un precipitado:

La expresión de la constante de solubilidad nos sirve para predecir si se producirá un precipitado al mezclar dos disoluciones de iones determinados. O bien, si un precipitado se disolverá al ponerlo en contacto con

una disolución determinada. Por ejemplo, la sal sulfuro de bismuto(III) tiene el siguiente equilibrio en la disolución saturada



La expresión $Q_i = [\text{Bi}^{3+}]^2 [\text{S}^{2-}]^3$, es el producto de las concentraciones de los iones elevados a sus coeficientes estequiométricos y se llama **cociente de solubilidad**.

Por tanto, teniendo en cuenta la dilución producida en la mezcla de dos disoluciones para saber si se produce o no precipitado, podemos tener tres casos:

- Si $Q_i < K_s$ la disolución resultante no ha llegado a la saturación y no habrá precipitado.
- Si $Q_i = K_s$ la disolución resultante está saturada y no hay precipitado.
- Si $Q_i > K_s$ la disolución resultante está sobresaturada y ocurre la precipitación.

Factores que afectan a la solubilidad

La solubilidad de una sal, en una disolución, es un fenómeno de equilibrio dinámico entre la sal en la fase sólida y los iones en la disolución. Por tanto, la solubilidad de una sal se verá afectada por los factores que afecten al propio equilibrio de solubilidad. Los factores que afectan a la solubilidad son:

1. La **temperatura**
2. La **concentración de algún ion común** a los iones de la sal
3. El **pH** de la disolución.

Efecto de la temperatura: En el análisis del efecto de la temperatura sobre la solubilidad debemos distinguir entre la **velocidad** a la cual una sustancia se disuelve y la **concentración** que finalmente alcanza. Así, hay muchas sustancias que se disuelven más rápidamente a temperaturas altas y, sus disoluciones saturadas, pueden tener una concentración menor a temperatura superior.

Por ejemplo, todos los *gases son menos solubles cuando se aumenta la temperatura*. Por el contrario, *muchos sólidos iónicos y moleculares son más solubles en agua a temperatura alta que a baja*.

La solubilidad del NaCl en agua se incrementa en un 10% (de 35,7g a 39,8g en 100 g de agua) si la temperatura varía de 0°C a 100°C. Sin embargo, en el mismo rango de temperatura la solubilidad del AgNO₃ se incrementa en un 700% (de 122g a 951g en 100 g de agua). Unos pocos sólidos son menos solubles a altas temperaturas que a bajas. La solubilidad del sulfato de litio, por ejemplo, decrece en un 10% desde 0°C a 100°C (de 25,3g a 23,1g en 100 g de agua). Algunos compuestos tienen un comportamiento mixto, la solubilidad del sulfato de sodio se incrementa hasta 32°C y decrece posteriormente.

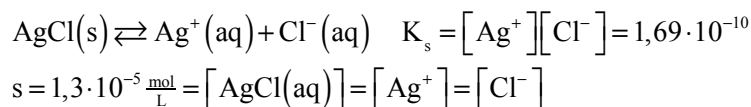
Aplicando el principio de Le Chatelier, cuando una disolución saturada se enfría o se calienta, el equilibrio dinámico tiende a minimizar el cambio en la temperatura. Si al disolver una sustancia, el proceso es endotérmico, un aumento de temperatura favorece la disolución. Por el contrario, si el proceso de disolución es exotérmico, se aumenta la solubilidad si bajamos la temperatura.

Como el proceso de disolución, normalmente, transcurre a presión constante, el calor que se pone de manifiesto es igual al cambio de entalpía, llamado entalpía de disolución $\Delta H_{\text{disolución}}$. La entalpía de disolución, se puede medir en un calorímetro, midiendo el aumento o bajada de la temperatura.

El proceso de disolución de gases es exotérmico, por lo que son menos solubles al aumentar la temperatura o en el disolvente a alta temperatura. Algunos sólidos se disuelven exotérmicamente, como **MgCl₂**, **MgBr₂**,

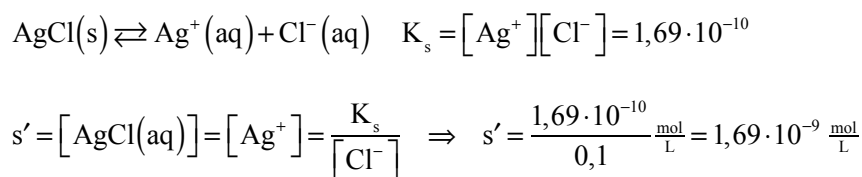
MgI₂ por lo que se favorece la disolución a temperaturas bajas. Sin embargo otros se disuelven endotérmicamente KNO₃, KCl, AgCl, NaCl, CaF₂, AgI por lo que se favorece la disolución a temperaturas altas.

Efecto del ion común: Cuando una sal soluble, tiene un ion en común, con otra sal muy poco soluble y que también está presente en la disolución, se comprueba que la solubilidad de la sal muy poco soluble se reduce. Para analizar este fenómeno, consideremos el equilibrio dinámico de la sal cloruro de plata en agua a 25°C:



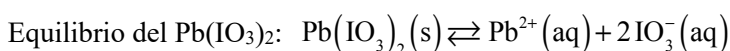
Si añadimos cloruro de sodio a una disolución saturada de cloruro de plata incrementa la concentración de iones cloruro Cl⁻. El sistema en equilibrio, responde de acuerdo al principio de Le Chatelier y, el añadir iones cloruro se altera el equilibrio químico hacia la formación del cloruro de plata sólido AgCl, y se reduce la concentración de iones plata Ag⁺. Por tanto, la solubilidad de la sal cloruro de plata en una disolución a la que se añade iones cloruro o que ya los tenga es menor que en agua pura.

Se puede hacer una **predicción cuantitativa** del efecto ion común considerando que la constante de solubilidad permanece invariable cuando se añaden los iones adicionales. Supongamos que intentamos disolver cloruro de plata en una disolución de cloruro de sodio en agua de concentración 0,10 mol/L. En esta disolución la concentración de iones cloruro es igual a la de la sal cloruro de sodio o sea 0,10 mol/L. El cloruro de plata se disolverá hasta que la concentración de iones plata sea la siguiente:



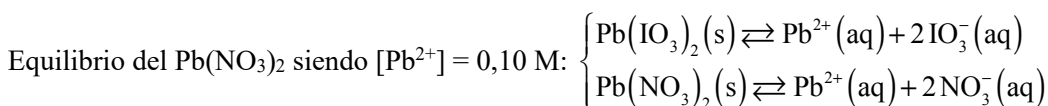
Por lo que la solubilidad de la sal cloruro de plata en una disolución de iones cloruro 0,1 M será menor que en agua pura.

Ejemplo de problema de aplicación del efecto de ion común: La solubilidad de la sal yodato de plomo(II), en una disolución saturada en agua pura, es 4,0 · 10⁻⁵ mol/L. Determina la nueva solubilidad, de la sal yodato de plomo(II), en una disolución de nitrato de plomo(II) de concentración 0,10 M.



$$s = [\text{Pb}(\text{IO}_3)_2(\text{aq})] = [\text{Pb}^{2+}] = \frac{1}{2}[\text{IO}_3^-] = 4,0 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$K_s = [\text{Pb}^{2+}][\text{IO}_3^-]^2 = s(2s)^2 = 2,56 \cdot 10^{-13}$$



$$s' = [\text{Pb}(\text{NO}_3)_2(\text{aq})] = \frac{1}{2}[\text{IO}_3^-] \Rightarrow K_s = [\text{Pb}^{2+}][\text{IO}_3^-]^2 = 2,56 \cdot 10^{-13} = (0,10 + s')(2s')^2$$

$$K_s = 2,56 \cdot 10^{-13} = (0,10 + s')(2s')^2 \underset{s' \ll 0,1}{\approx} (0,10)(2s')^2 \Rightarrow s' = \sqrt{\frac{2,56 \cdot 10^{-13}}{0,4}} = 8,0 \cdot 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

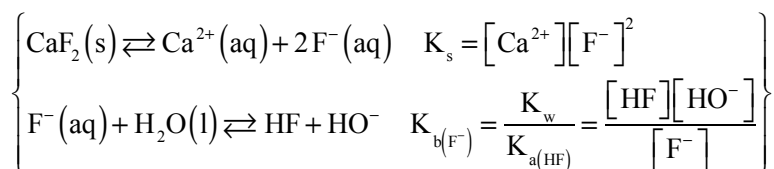
Efecto del pH: La solubilidad de ciertos compuestos muy poco solubles se altera variando el pH de la disolución. Por ejemplo, consideremos el compuesto hidróxido de níquel(II) en agua:



El equilibrio de solubilidad del $\text{Ni}(\text{OH})_2$, contiene iones hidróxido en la disolución, por lo que la adición de iones hidróxido a la disolución, disminuirá la solubilidad del hidróxido de níquel(II). Es decir, el aumento del pH disminuye la solubilidad del hidróxido.

Por otra parte, la adición de iones oxonio (H_3O^+) hará disminuir la concentración de iones hidróxido. Y, aplicando el principio de Le Chatelier, habrá un desplazamiento en el equilibrio hacia los productos, por lo que aumentará la solubilidad del hidróxido. Es decir, la bajada del pH aumenta la solubilidad del hidróxido.

Ejemplo de problema de aplicación del efecto del pH: Consideremos una disolución saturada de fluoruro de calcio ($\text{p}K_s = 9,77$) en agua a $\text{pH} = 6$. Al ser el ion fluoruro la base conjugada del ácido fluorhídrico ($\text{p}K_a = 3,25$) tiene capacidad de aceptar protones, y en la disolución acuosa se encuentra en forma ácida (HF) y básica (F^-). Por lo que la sal fluoruro de calcio aumenta la solubilidad en medio ácido o cuando disminuye el pH de la disolución. Analizando los equilibrios, de solubilidad y de acidez, se obtiene cuantitativamente que el aumento de la concentración del ion oxonio aumenta la solubilidad de la sal:



$$s = [\text{CaF}_2(\text{aq})] = [\text{Ca}^{2+}] = \frac{1}{2}([\text{F}^{-}] + [\text{HF}])$$

$$s = \frac{1}{2} \left([\text{F}^{-}] + \frac{K_w}{K_a} \frac{[\text{F}^{-}]}{[\text{HO}^{-}]} \right) = \frac{1}{2} [\text{F}^{-}] \left(1 + \frac{K_w}{K_a} \frac{1}{[\text{HO}^{-}]} \right) = \frac{1}{2} [\text{F}^{-}] \left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a} \right)$$

$$K_s = [\text{Ca}^{2+}][\text{F}^{-}]^2 = s \cdot \frac{4s^2}{\left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a}\right)^2} = \frac{4s^3}{\left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a}\right)^2} \Rightarrow s = \sqrt[3]{\frac{1}{4} K_s \left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a}\right)^2}$$

Solubilidad de precipitados

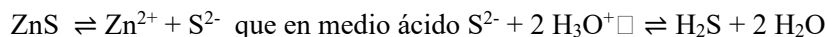
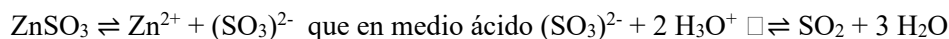
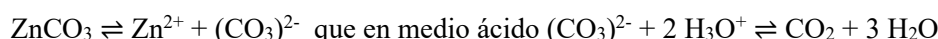
Después de que un precipitado de una sal muy poco soluble esté formado, puede ser necesario disolverlo para que los aniones se identifiquen en otra reacción.

Por ejemplo, si una sal de plata precipita, puede ser necesario disolverla después para realizar un electroplatao como plata metálica.

Se puede conseguir la solubilidad de los precipitados por lo siguiente: a) alterando el pH; b) añadiendo un agente oxidante; c) añadiendo un agente para la formación de complejos; d) alterando la temperatura; e) el efecto del disolvente; f) la presencia de un electrolito inerte.

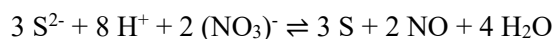
El efecto del pH: La solubilidad de ciertas sales muy poco solubles se puede controlar variando el pH de la disolución. Por ejemplo, cuando el anión del precipitado es una base débil, un aumento de la concentración de iones oxonio, en la disolución, provoca un aumento de la solubilidad. Así, los precipitados de

carbonatos, sulfuros y sulfitos se pueden disolver al añadir un ácido ya que los aniones reaccionan para formar un gas.



El efecto de un agente oxidante: Cuando el efecto de un ácido no modifica el equilibrio de solubilidad de la sal muy poco soluble, podemos quitar un ion de la disolución cambiando su estado de oxidación y transformándolo en un ion diferente.

Por ejemplo, los sulfuros son sales muy insolubles y se disuelven por la adición de un agente oxidante que oxide al ion sulfuro a azufre. El sulfuro de cobre, al contrario de lo que le ocurre al sulfuro de cinc, no se disuelve cuando se le añade ácido clorhídrico, sin embargo, cuando se le añade ácido nítrico se disuelve porque el ion nitrato oxida al ion sulfuro:



El efecto de la formación de complejos: La formación de iones complejos también puede arrancar un ion de su participación en el equilibrio de solubilidad y favorece la solubilidad de un precipitado.

Por ejemplo, cuando el amoníaco acuoso se añade a una solución saturada de cloruro de plata se forma el ion complejo diamimplata(I):

Equilibrio de solubilidad de la sal $\text{AgCl} \rightleftharpoons \text{Cl}^- + \text{Ag}^+$. Al añadir el amoníaco acuoso se produce el siguiente equilibrio $\text{Ag}^+ + 2 \text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$

El efecto de la temperatura: La temperatura afecta a la constante de solubilidad (K_s) y por tanto a la solubilidad. Si el proceso de disolución es endotérmico un aumento de temperatura de la disolución aumenta la solubilidad.

El efecto del disolvente: La adición de un disolvente, que altere la constante dieléctrica del medio, varía el valor de la constante de solubilidad y, en consecuencia, la solubilidad. En general, cuanto mayor es la constante dieléctrica relativa del medio mayor es la constante de solubilidad.

El efecto del electrolito inerte: La presencia en la disolución de iones, distintos de los del equilibrio del precipitado, actúan sobre la actividad de los iones del precipitado y, por tanto, aumentan la constante de solubilidad lo que hace que aumente la solubilidad. Este fenómeno se llama efecto salino.

Cinética química

Hasta hoy en día hay muchos modelos teóricos diferentes de cómo transcurren las reacciones químicas. En las reacciones químicas **las concentraciones de los reactivos y de los productos dependen del tiempo** y esta relación se describe por una ecuación conocida como **ley de velocidad**. Una ley de velocidad sirve para definir una **constante de velocidad**, que es uno de los parámetros más importantes para describir la dinámica de las reacciones químicas. Las leyes de velocidad se determinan desde los datos experimentales. Las constantes de velocidad dependen de la temperatura.

Concepto de velocidad de reacción química

La ecuación fundamental de la estequiometría nos da la relación entre los reactantes y los productos de la reacción.

Considera la reacción $A \rightleftharpoons B$ (pentano \rightleftharpoons 2-metilbutano):

- Suponemos que una **cantidad de sustancia infinitesimal** de A ($d\xi$) se transforma en B, luego el cambio en el número de moles de A presentes es $dn_A = -d\xi$ y el cambio en el número de moles de B es $dn_B = +d\xi$.
- La magnitud ξ (x_i) se llama la **extensión de la reacción**, y tiene las dimensiones de la magnitud cantidad de sustancia y su unidad es el mol.
- Cuando la extensión de la reacción cambia por una cantidad de sustancia finita $\Delta\xi$, la cantidad de sustancia de A presente disminuye desde $n_{A(0)}$ hasta n_A , siendo $n_A = n_{A(0)} - \Delta\xi$, y la cantidad de sustancia de B aumenta desde $n_{B(0)}$ hasta n_B , siendo $n_B = n_{B(0)} + \Delta\xi$.

Considera la reacción $\nu_A A + \nu_B B \rightleftharpoons \nu_C C + \nu_D D$:

- En la que los reactantes (A y B) y los productos (C y D) están multiplicados por sus coeficientes estequiométricos ($\nu_A, \nu_B, \nu_C, \nu_D$) y que son distintos de la unidad.
- La disminución infinitesimal en el número de moles del reactante A es el producto de su coeficiente estequiométrico por la extensión de la reacción: $dn_A = -\nu_A \cdot d\xi$, y el aumento infinitesimal en el número de moles del producto de la reacción C es el producto de su coeficiente estequiométrico por la extensión de la reacción: $dn_C = +\nu_C \cdot d\xi$.
- Cuando la extensión de la reacción cambia por una cantidad de sustancia finita $\Delta\xi$, la cantidad de sustancia de A presente disminuye desde $n_{A(0)}$ hasta n_A , siendo $n_A = n_{A(0)} - \nu_A \cdot \Delta\xi$, y la cantidad de sustancia de C aumenta desde $n_{C(0)}$ hasta n_C , siendo $n_C = n_{C(0)} + \nu_C \cdot \Delta\xi$.

$$\nu_A A + \nu_B B \rightleftharpoons \nu_C C + \nu_D D \quad \left\{ \begin{array}{l} dn_A(t) = -\nu_A \cdot d\xi(t) \\ dn_B(t) = -\nu_B \cdot d\xi(t) \\ dn_C(t) = +\nu_C \cdot d\xi(t) \\ dn_D(t) = +\nu_D \cdot d\xi(t) \end{array} \right. \quad \boxed{d\xi(t) = -\frac{dn_A(t)}{\nu_A} = -\frac{dn_B(t)}{\nu_B} = +\frac{dn_C(t)}{\nu_C} = +\frac{dn_D(t)}{\nu_D}}$$

$$\nu_A A + \nu_B B \rightleftharpoons \nu_C C + \nu_D D \quad \left\{ \begin{array}{l} \Delta n_A = n_A(t) - n_{A_0} = -\nu_A \cdot \Delta\xi(t) \\ \Delta n_B = n_B(t) - n_{B_0} = -\nu_B \cdot \Delta\xi(t) \\ \Delta n_C = n_C(t) - n_{C_0} = +\nu_C \cdot \Delta\xi(t) \\ \Delta n_D = n_D(t) - n_{D_0} = +\nu_D \cdot \Delta\xi(t) \end{array} \right. \quad \boxed{\Delta\xi(t) = \frac{-\Delta n_A}{\nu_A} = \frac{-\Delta n_B}{\nu_B} = \frac{\Delta n_C}{\nu_C} = \frac{\Delta n_D}{\nu_D}}$$

ξ (x_i), tiene unidad de mol. La extensión de la reacción varía desde 0 hasta un valor máximo impuesto por la estequiometría de la reacción. Por ejemplo, si los números de moles iniciales de A y B son iguales a los coeficientes estequiométricos entonces varía desde 0 a 1 mol. Si ξ (x_i) varía desde 0 hasta 1 mol se denomina **grado de avance de la reacción**.

Cuando el **grado de avance de la reacción** es **1 mol**, han reaccionado cantidades de sustancia numéricamente iguales a los coeficientes estequiométricos de la ecuación química, y se dice que ha tenido lugar **un mol de reacción**. Así, 1 mol de reacción es la transformación de 1 mol del sistema reactante ($v_A A + v_B B$) en 1 mol del sistema producto ($v_C C + v_D D$).

Se define la velocidad de reacción como la velocidad de cambio de la extensión o del avance de la reacción:

$$v = \frac{d\xi}{dt} = -\frac{1}{v_A} \frac{dn_A}{dt} = -\frac{1}{v_B} \frac{dn_B}{dt} = +\frac{1}{v_C} \frac{dn_C}{dt} = +\frac{1}{v_D} \frac{dn_D}{dt} \quad \left(\frac{\text{mol}}{\text{s}} \right)$$

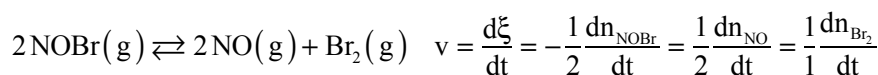
Para medir la velocidad se mide la velocidad de cambio de la cantidad de sustancia de cualquier participante en la reacción. La velocidad de la reacción se refiere a las cantidades de sustancia presentes, no sus concentraciones. Si consideramos la reacción en un recipiente cerrado, a **volumen constante**, la velocidad de reacción se relaciona directamente con la velocidad de cambio de la concentración

$$v' = \frac{v}{V} = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = -\frac{1}{v_A} \frac{d\left(\frac{n_A}{V}\right)}{dt} = -\frac{1}{v_B} \frac{d\left(\frac{n_B}{V}\right)}{dt} = +\frac{1}{v_C} \frac{d\left(\frac{n_C}{V}\right)}{dt} = +\frac{1}{v_D} \frac{d\left(\frac{n_D}{V}\right)}{dt}$$

$$v' = \frac{v}{V} = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = -\frac{1}{v_A} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{v_B} \frac{d[B]}{dt} = +\frac{1}{v_C} \frac{d[C]}{dt} = +\frac{1}{v_D} \frac{d[D]}{dt} \quad \left(\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3 \cdot \text{s}} \right)$$

Ejemplo: En la reacción $2 \text{NOBr(g)} \rightleftharpoons 2 \text{NO(g)} + \text{Br}_2\text{(g)}$, se ha obtenido experimentalmente que la velocidad de cambio en la concentración del NO es: $\frac{d[\text{NO}]}{dt} = 1,6 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3 \cdot \text{s}}$. Si la reacción se hizo en un recipiente cerrado, de volumen $1,00 \text{ dm}^3$, determine: a) la velocidad de la reacción; b) la velocidad de cambio en la concentración del NOBr. [a) $v = 8,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol/s}$; b) $1,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol}/(\text{dm}^3 \cdot \text{s})$]

Respuesta:



$$v' = \frac{v}{V} = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{NOBr}]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{NO}]}{dt} = \frac{d[\text{Br}_2]}{dt}$$

$$v' = \frac{1}{2} \frac{d[\text{NO}]}{dt} = \frac{1}{2} \times 1,6 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3 \cdot \text{s}} = 8,0 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3 \cdot \text{s}}$$

$$v = V \cdot v' = 1 \text{ dm}^3 \times 8,0 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3 \cdot \text{s}} = 8,0 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{s}}$$

$$-\frac{d[\text{NOBr}]}{dt} = 2 \cdot v' = 2 \times 8,0 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3 \cdot \text{s}} = 1,6 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3 \cdot \text{s}}$$

Ley de velocidad de una reacción química

En muchas reacciones químicas la velocidad de reacción está relacionada con las concentraciones de varias de las especies presentes. La relación entre la velocidad de reacción y las concentraciones se llama la ley de velocidad. Las leyes de velocidad se deben determinar desde medidas experimentales. Las leyes de velocidad no pueden, en general, deducirse de la estequiometría de la reacción.

Por ejemplo, estudios experimentales de la reacción: $2 \text{NO(g)} + \text{O}_2\text{(g)} \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2\text{(g)}$, revelan que obedece la siguiente ley de velocidad $v = k \cdot [\text{NO}]^2 \cdot [\text{O}_2]$. Donde **k** es una constante llamada **constante de velocidad**. Esta ley demuestra que la velocidad depende de las concentraciones de los dos reactivos. Si se dobla la

concentración del oxígeno O_2 se dobla la velocidad de la reacción, mientras que si doblamos la concentración del monóxido de nitrógeno NO se cuadruplica la velocidad de reacción.

Las leyes de velocidad frecuentemente tienen la forma siguiente $v = k[A]^{m_A}[B]^{m_B} \dots$. Los parámetros $[A]$ y $[B]$ son las concentraciones de varios de los reactivos y los exponentes, llamados **órdenes** m_A y m_B , son constantes.

Ejemplos de reacciones químicas en fase gas y sus correspondientes leyes de velocidad

$H_2(g) + I_2(g) \rightarrow 2HI(g)$	$v = k[H_2][I_2]$
$2NO(g) + O_2(g) \rightarrow 2NO_2(g)$	$v = k[NO]^2[O_2]$
$NO_2(g) + CO(g) \rightarrow CO_2(g) + NO(g)$	$v = k[NO_2]^2$
$2NO(g) + 2H_2(g) \rightarrow N_2(g) + 2H_2O(g)$	$v = k[NO]^2[H_2]$
$Cl_2(g) + CO(g) \rightarrow Cl_2CO(g)$	$v = k[Cl_2]^{3/2}[CO]$

Unidades: La velocidad de la reacción se mide en (mol/L)/s y la concentración en mol/L. Esto supone que la unidad de la constante k depende del orden n de la reacción. Por ejemplo, para $A \rightleftharpoons B$

$$\left\{ \begin{array}{l} v = k \cdot [A]^1 \\ k = \frac{v}{[A]^1} \equiv \frac{\frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{s}}}{\frac{\text{mol}}{\text{L}}} = \frac{1}{\text{s}} = \text{s}^{-1} \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} v = k \cdot [A]^2 \\ k = \frac{v}{[A]^2} \equiv \frac{\frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{s}}}{\left(\frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)^2} = \frac{\text{L}}{\text{mol} \cdot \text{s}} \end{array} \right\}$$

Reacciones químicas de primer orden

Sea la reacción $A \rightleftharpoons B$, que es de primer orden para el reactante A , luego: $v = k[A] = -\frac{d[A]}{dt}$.

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A] \Rightarrow -\frac{d[A]}{[A]} = kdt \Rightarrow \int_{t_0}^t -\frac{d[A]}{[A]} = \int_{t_0}^t k dt \Rightarrow -\ln[A]_{t_0}^t = k[t]_{t_0}^t$$

$$-\left(\ln[A] - \ln[A]_0\right) = k(t - t_0) = kt \Rightarrow -\ln\frac{[A]}{[A]_0} = kt \Rightarrow \boxed{\ln\frac{[A]_0}{[A]} = kt}$$

El tiempo que ha de pasar para que reaccione la mitad del reactante A se llama **semivida de la reacción** y se expresa como $t_{1/2}$:

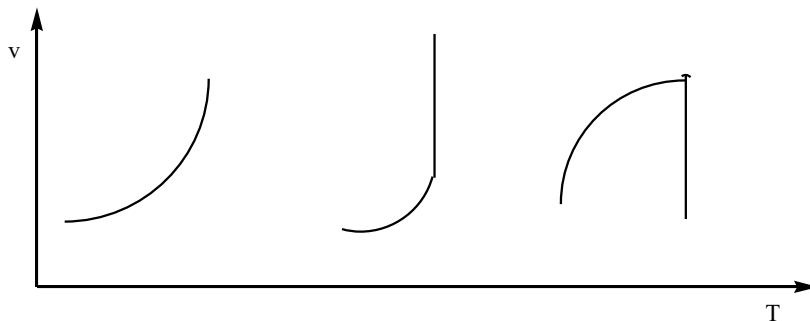
$$t = t_{1/2} \Rightarrow [A] = \frac{1}{2}[A]_0 \Rightarrow \ln\frac{[A]_0}{\frac{1}{2}[A]_0} = kt_{1/2} \Rightarrow \boxed{\ln 2 = kt_{1/2}}$$

Ejemplo: La reacción química $N_2O_5(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g)$ obedece la ley de primer orden

$$v = -\frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} = k[\text{N}_2\text{O}_5] \Rightarrow \ln \frac{[\text{N}_2\text{O}_5]}{[\text{N}_2\text{O}_5]_0} = -kt \Rightarrow \boxed{\ln[\text{N}_2\text{O}_5] = -kt + \ln[\text{N}_2\text{O}_5]_0}$$

Al representar los datos obtenidos del logaritmo neperiano de las concentraciones, $\ln [\text{N}_2\text{O}_5]$, frente al tiempo en minutos ($T = 318 \text{ K}$), obtenemos una línea recta cuya pendiente es el valor negativo de la constante específica de la velocidad: $-k = -3,04 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$. Siendo $t_{1/2} = \ln 2 / k = 23 \text{ min}$.

La constante de velocidad y la temperatura



Las velocidades de las reacciones químicas casi siempre dependen fuertemente de la temperatura. En un gran número de reacciones la constante de velocidad depende casi linealmente de la temperatura. En otras la dependencia a partir de una temperatura es explosiva y las que dependen de algún enzima se desactivan a partir de una temperatura. En el siguiente gráfico se representa la velocidad de reacción en ordenadas y la temperatura para los tres tipos de reacciones anteriores.

Para el primer caso la dependencia de la temperatura de la constante de velocidad viene dada por la ecuación conocida de Arrhenius

$$\frac{d(\ln k)}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} \Rightarrow \ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \Rightarrow \boxed{k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}}$$

El parámetro E_a tiene unidades de energía y consideramos que es independiente de la temperatura. La constante **A se llama factor pre-exponencial** y **E_a se llama energía de activación**. Si representamos $\ln k$ frente a $1/T$ es una recta que corta al eje de ordenadas en $\ln A$ y de pendiente $-E_a/R$.

En 1880 Arrhenius encontró que la ecuación anterior describe la dependencia de la constante de velocidad con la temperatura para muchas reacciones y la usó para desarrollar un modelo general para explicar cómo ocurren las reacciones. Arrhenius se percató de que el efecto de la temperatura sobre las velocidades de reacción era demasiado grande para que sólo afectase a la energía traslacional de los reactivos. Así para que una reacción tenga lugar requiere más de una colisión entre los reactivos.

Relación entre la energía de activación y la constante de velocidad: $\boxed{\ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right) = -\frac{E_a}{R}\left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right]}$

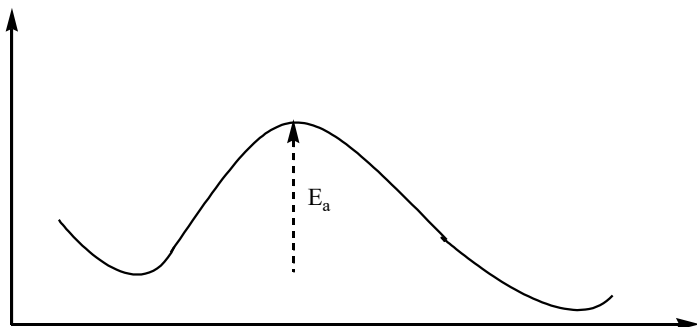
$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \begin{cases} k_1 = Ae^{-\frac{E_a}{RT_1}} \\ k_2 = Ae^{-\frac{E_a}{RT_2}} \end{cases} \Rightarrow \frac{k_2}{k_1} = \frac{Ae^{-\frac{E_a}{RT_2}}}{Ae^{-\frac{E_a}{RT_1}}} = e^{-\frac{E_a}{RT_2} + \frac{E_a}{RT_1}} \Rightarrow \ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right) = -\frac{E_a}{RT_2} + \frac{E_a}{RT_1} = -\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

La energía de activación es la energía que debe proporcionarse para permitir que los reactivos reaccionen, y podemos describir una reacción química en términos de un diagrama de energía. Decimos que la reacción química transcurre desde reactivos a productos a lo largo de una coordenada de reacción. La coordenada de reacción es generalmente multidimensional, representada por longitudes y ángulos de enlace asociados con el proceso químico.

Aunque la ecuación de Arrhenius se usa extensamente para determinar la energía de activación en las reacciones químicas, al dibujar de $\ln k$ frente a $1/T$ para algunas reacciones no es lineal. Este comportamiento no lineal se justifica teóricamente y tiene la expresión $k = aT^m e^{-E'/RT}$. Donde a , E' y m son constantes independientes de la temperatura.

Teoría del estado de transición. Mecanismo de las reacciones químicas

La teoría del estado de transición o del complejo activado fue desarrollada en la década de 1930 por Eyring y Polanyi y trata sobre las especies transitorias en la vecindad de la parte más alta de la barrera de activación de la reacción. Estas especies se llaman el complejo activado o estado de transición. La idea del complejo activado como especie energizada en tránsito entre reactivos y productos ya se conocía desde que Arrhenius formulara a finales del XIX su ecuación.



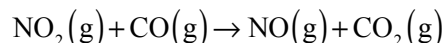
Para la reacción bimolecular: $H + Br_2 \rightarrow [HBrBr]^* \rightarrow HBr + Br$

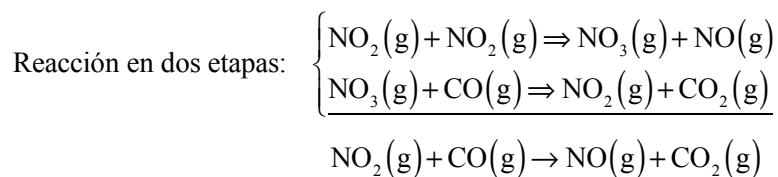
La Teoría del Estado de Transición supone que la región del estado de transición $[HBrBr]^*$ se recorre muy rápidamente, en una escala temporal correspondiente a las vibraciones moleculares.

El viaje completo desde reactivos a productos en la superficie de energía potencial, que involucra cambios de distancias internucleares de 1 nm, ocurre en tan sólo 0,1 a 10 ps. Esto se ha observado con una cámara fotográfica muy rápida que permite obtener fotograma a fotograma la evolución de la reacción química en tiempo real. Esta cámara utiliza láseres ultrarrápidos que producen pulsos de fotones de unas decenas de femtosegundo ($1 \text{ fs} = 10^{-15} \text{ s}$). Esta técnica de 1987 se debe a Zewail, premio Nobel en 1999.

Mecanismo de las reacciones químicas: ¿Cómo se convierten los reactivos en productos?. Comenzamos por las **reacciones elementales** que son las que transcurren en una sola etapa. La ley de velocidad para una reacción elemental se puede deducir de la reacción estequiométrica. Las reacciones complejas son las que no transcurren en una sola etapa. Una de las metas de la cinética química es determinar el mecanismo o secuencia de reacciones elementales por las que transcurre una reacción compleja.

Un mecanismo es una secuencia de reacciones químicas de una sola etapa llamadas reacciones elementales. Como ejemplo consideremos la reacción química dada por





Ninguna de las dos etapas se piensa que lleve implícitas reacciones intermedias. Una reacción que no tenga una intermedia tiene lugar en una sola etapa y se llama reacción elemental. Luego la reacción anterior es compleja cuyo mecanismo viene dado por la secuencia de dos reacciones químicas elementales.

La **molecularidad** de una reacción elemental se define por el número de moléculas de reactivos que intervienen en la reacción química. Las reacciones elementales se denominan unimoleculares, bimoleculares y trimoleculares si intervienen una, dos y tres moléculas, respectivamente. Estos términos se utilizarán sólo para describir reacciones elementales.

Como una reacción elemental no supone la formación de una reacción intermedia, los productos se deben formar directamente desde los reactivos. Para una reacción unimolecular: $A \rightarrow \text{productos}$; $v = k[A]$. La velocidad depende sólo de la concentración de las moléculas de A. Para las reacciones bimoleculares y termoleculares, los reactivos deben colisionar para que ocurra la reacción. Tener una colisión y no formar una reacción intermedia, una reacción elemental debe ser aquella en la que todos los reactivos colisionen simultáneamente y con la reacción llevándose a efecto inmediatamente sobre esta colisión. La frecuencia de la colisión es proporcional a la densidad, o a la concentración de las moléculas que colisionan.

Reacción bimolecular: $A + B \rightleftharpoons \text{productos}$; $v = k[A][B]$

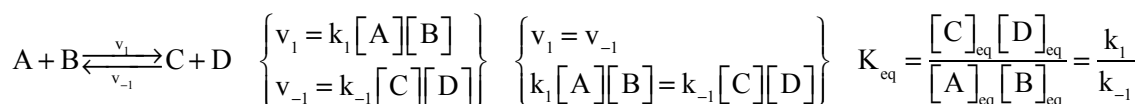
Reacción trimolecular: $A + B + C \rightleftharpoons \text{productos}$; $v = k[A][B][C]$

La probabilidad de tener una colisión simultánea entre todos los reactivos decrece cuando se incrementa la molecularidad de la reacción. Reacciones elementales con una molecularidad superior a tres no son conocidas.

Principio de estados de equilibrio detallado

Establece que cuando una reacción compleja está en equilibrio, la velocidad del proceso directo es igual a la velocidad del proceso inverso para cada una de las etapas del mecanismo de reacción. El principio del equilibrio detallado $K_{\text{eq}} = k_1/k_{-1}$

La constante de equilibrio para una reacción elemental es igual a la relación de las constantes de velocidad directa e inversa. Considera la reacción reversible bimolecular



Influencia de un catalizador en el mecanismo y en la energía de activación de una reacción química:

La velocidad de una reacción se puede incrementar aumentando la temperatura, sin embargo hay limitaciones prácticas para aumentar la temperatura. Por ejemplo, las reacciones en solución están restringidas al rango de temperatura entre los puntos de fusión y ebullición del solvente. Un mecanismo completamente diferente para conseguir que la reacción vaya más rápida es hacer que la reacción proceda por un mecanismo diferente que tenga una energía de activación menor. Un catalizador es una sustancia que participa en una reacción química pero que no se consume en el proceso. Un catalizador, por participar en la reacción,

proporciona un nuevo mecanismo por el que la reacción puede transcurrir. El truco es desarrollar un catalizador que haga que el proceso de la reacción se haga con una energía de activación menor. Si el catalizador está en la misma fase que los reactivos y los productos, la reacción es un ejemplo de catálisis homogénea. Si el catalizador está en una fase diferente de los reactivos y productos, la reacción es un ejemplo de catálisis heterogénea. Como el catalizador no se consume en la reacción química, la exotermicidad o endotermicidad de la reacción no se ve alterada por su presencia.

Problemas de «Equilibrio químico. Cinética química»

Presión: $1 \text{ atm} = 760 \text{ mmHg} = d_{\text{Hg}} \cdot g \cdot h = 13.590(\text{kg/m}^3) \times 9,81(\text{m/s}^2) \times 0,76\text{m} = 101.325 \text{ Pa} = 1,01325 \text{ bar}$

Energía: $1 \text{ J} = 1 \text{ N} \cdot \text{m} = 1 \text{ Pa} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{m} = 1 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ bar} \times 10^3 \text{ L} = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ bar} \cdot \text{L}$

$R = 8,314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K}) = 8,314 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3/(\text{mol} \cdot \text{K}) = 0,08314 \text{ bar} \cdot \text{L}/(\text{mol} \cdot \text{K}) = 0,0820 \text{ atm} \cdot \text{L}/(\text{mol} \cdot \text{K})$

Problemas de equilibrio químico

1) En un matraz de volumen 1 L, en el que se ha hecho el vacío, se introducen 0,0724 mol de N_2O_4 y se alcanza la temperatura de 35°C . Parte del compuesto se disocia hasta que se alcanza el equilibrio químico: $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2(\text{g})$; siendo la presión total del sistema $p_{\text{total}} = 2,1718 \text{ atm}$. Calcule: a) el grado de disociación del N_2O_4 ; b) la presión parcial del dióxido de nitrógeno; c) la constante de equilibrio. [a) $\alpha = 0,19$; b) $0,69 \text{ atm}$; c) $0,32$]

2) En un recipiente a 60°C hay una cierta cantidad de N_2O_4 y el sistema evoluciona, sin variar la temperatura, hasta el siguiente equilibrio químico: $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2(\text{g})$. Sabemos que la densidad inicial del tetróxido de dinitrógeno es de $2,08 \text{ g/L}$ y cuando se alcanza el equilibrio la presión total es de 1 atm . Calcula: a) el grado de disociación del N_2O_4 ; b) la K_P a 60°C . [$0,62$ y $2,5$]

3) Sea la reacción en equilibrio: $\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$. Calcula la constante de equilibrio siendo la presión externa de 1 bar : a) si la temperatura es $298,15 \text{ K}$; b) si la temperatura es 500 K ; c) si la temperatura es 523 K . Datos de la reacción anterior, en las condiciones estándar a 25°C : $\Delta_r H^\circ = 87,9 \text{ kJ/mol}$; $\Delta_r G^\circ = 37,2 \text{ kJ/mol}$. [a) $K_{p(298\text{-K})} = 3,04 \cdot 10^{-7}$; b) $K_{p(500\text{-K})} = 0,50$; $K_{p(523\text{-K})} = 1,278$]

4) En un recipiente de volumen 10 L se introducen 3 mol de PCl_5 , se eleva la temperatura a 500 K y se produce el siguiente equilibrio químico: $\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$. Calcula: a) el grado de disociación del PCl_5 una vez alcanzado el equilibrio; b) la presión total de la mezcla en equilibrio; c) la fracción molar del Cl_2 en el equilibrio; d) el grado de disociación del PCl_5 y la K_P si se duplica la presión total de la mezcla en equilibrio. Datos: $K_P(500 \text{ K}) = 0,501$; $R = 0,08314 \text{ bar L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. [a) $0,18$; b) $14,7 \text{ bar}$; c) $0,15$; d) $0,13$]

5) Sea la formación del amoníaco: $\frac{1}{2} \text{N}_2(\text{g}) + 3 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{g})$ $\Delta_r G^\circ[\text{NH}_3(\text{g})] = -16,5 \text{ kJ/mol}$. Calcula la constante de equilibrio, en las condiciones estándar, de las siguientes reacciones: a) $\frac{1}{2} \text{N}_2(\text{g}) + 3 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{g})$; b) $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3(\text{g})$; c) $\text{NH}_3(\text{g}) \rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{N}_2(\text{g}) + 3 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2(\text{g})$. Posteriormente, analiza el efecto que sobre el equilibrio de síntesis del amoníaco tendría un aumento de la presión total y un aumento de la temperatura. [a) $777,7$; b) 604883 ; c) $0,0013$]

6) En un recipiente de 2 L hay $0,1 \text{ mol}$ de N_2O_4 y se calienta hasta 600 K . Siendo la reacción química que se establece en equilibrio: $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2(\text{g})$, con una entalpía $\Delta_r H^\circ = 58 \text{ kJ/mol}$ y una energía de Gibbs $\Delta_r G^\circ = -48,8 \text{ kJ/mol}$. Suponemos que la entalpía de la reacción no varía con la temperatura. Calcule: a) el valor de la K_P a 600 K ; b) el valor de la K_P si bajamos la temperatura a 298 K ; c) el grado de disociación del N_2O_4 a 298 K ; d) la presión parcial de cada gas y la presión total de la mezcla a 298 K ; e) el valor de K_c a 298 K . Dato: $R = 8,314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K}) = 0,08314 \text{ bar} \cdot \text{L}/(\text{mol} \cdot \text{K})$. [a) $K_{p(600\text{-K})} = 17.724$; b) $K_{p(298\text{-K})} = 0,135$; c) $\alpha = 0,152$; d) $p_{(\text{NO}_2)} = 0,3766 \text{ bar}$; $p_{\text{N}_2\text{O}_4} = 1,0505 \text{ bar}$; $p_t = 1,427 \text{ bar}$; e) $K_{c(298\text{-K})} = 0,00545$]

7) Si introducimos 2 mol de H_2O en un recipiente y se eleva la temperatura a 4000 K se alcanza el siguiente equilibrio químico: $2 \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$. El vapor de agua se encuentra disociado un $55,3\%$ y la presión total del sistema es de 1 bar . Calcula: a) la K_P a 4000 K ; b) la energía libre de formación del vapor de agua a 4000 K y a 1 bar . [a) $0,332$; b) $-18,33 \text{ kJ/mol}$].

8) En un recipiente a 500 K introducimos 3 mol de H_2 y 1 mol de N_2 . Al cabo de un tiempo se alcanza el siguiente equilibrio químico: $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3(\text{g})$, en el que el N_2 ha reaccionado el 15,8% y la presión total de la mezcla es de 1 bar. Calcula: a) la K_p a 500 K; b) la energía libre de la reacción a 500 K y a 1 bar. [a) 0,10; b) 9,57 kJ/mol].

9) El vapor de agua, a la temperatura de 2.000 K y a la presión de 1 bar, se encuentra disociado un 0,53% en el equilibrio: $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g})$ $\Delta_r H^\circ = 266,5$ kJ/mol. Calcula: a) la K_p ; b) la K_p a 2.100 K si la entalpía no varía con la temperatura. [a) $2,8 \cdot 10^{-4}$; b) $5,9 \cdot 10^{-4}$]

10) En un recipiente mezclamos los gases hidrógeno y dióxido de carbono, a la temperatura de 1.260 K y siendo la presión parcial de cada gas en la mezcla inicial de 1 bar. Al cabo de un tiempo se alcanza el siguiente equilibrio químico: $\text{H}_2(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ $K_{p(1.260\text{-K})} = 3,06$. Calcula: a) la presión de cada gas en el equilibrio; b) la entalpía del proceso si la constante de equilibrio a 800 K es igual a $K_{p(800\text{-K})} = 0,321$. [a) 0,36 bar y 0,64 bar; b) 41,07 kJ/mol]

11) Introducimos en un recipiente 1 mol de H_2 y 1 mol de CO_2 , elevamos la temperatura a 800 K y se alcanza el equilibrio químico siguiente: $\text{H}_2(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ $\Delta_r H^\circ = 41,15$ kJ/mol; $K_{p(800\text{-K})} = 0,321$. Calcula: a) la cantidad de sustancia de H_2 en el equilibrio a 800 K; b) la nueva constante de equilibrio y la nueva cantidad de sustancia de H_2 en el nuevo equilibrio a 1200 K, si la entalpía no varía con la temperatura. [a) 0,64 mol; b) 2,52 y 0,39 mol]

12) En un recipiente introducimos 1 mol de H_2 y 1 mol de I_2 . Se calienta hasta alcanzar la temperatura de 1.000 K y se establece el siguiente equilibrio químico: $\text{I}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{HI}(\text{g})$. Siendo $K_{p(1.000\text{-K})} = 29,1$ y la entalpía $\Delta_r H^\circ = -12,39$ kJ/mol. Calcula: a) la cantidad de sustancia de $\text{HI}(\text{g})$ en el equilibrio a la temperatura de 1000 K; b) la cantidad de sustancia de $\text{HI}(\text{g})$ en el nuevo equilibrio a la temperatura de 700 K considerando que la entalpía no varía con la temperatura. [a) 1,46 mol; b) 1,58 mol]

13) El elemento químico estaño existe en dos formas alotrópicas, el estaño blanco y el estaño gris, que se transforman una en otra: $\text{Sn}_{(\text{blanco})}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Sn}_{(\text{gris})}(\text{s})$ $\Delta_r H^\circ = -2,1$ kJ/mol; $\Delta_r S^\circ = -7,4$ kJ/mol. a) Calcula si el estaño blanco se transforma en estaño gris a -30°C . b) Calcula la temperatura en la que el proceso estará en equilibrio. [a) Sí porque la energía de Gibbs es menor que cero; b) 283,8 K]

14) Un vaso contiene dióxido de carbono a una presión de 0,824 bar. Introducimos grafito, que es una forma sólida del carbono, y la presión total aumenta hasta 1,366 bar. Si el proceso químico que ocurre hasta que se alcanza el equilibrio es: $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{C}(\text{s}) \rightleftharpoons 2 \text{CO}(\text{g})$, calcula la K_p . [4,17]

15) En la tabla adjunta se recogen los valores, a distintas temperaturas, de la constante del equilibrio químico: $2 \text{SO}_3(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$

T(K)	298	400	600	800	1000
K_p	$2,82 \cdot 10^{-25}$	$1,78 \cdot 10^{-16}$	$1,98 \cdot 10^{-8}$	$1,29 \cdot 10^{-3}$	$2,64 \cdot 10^{-1}$

a) Justifique si la reacción anterior es endotérmica o exotérmica. b) Explique cómo afecta al equilibrio un aumento de la presión, manteniendo constante la temperatura. c) Calcule a 298 K la K_p del equilibrio: $2 \text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{SO}_3(\text{g})$. [c) $3,55 \cdot 10^{24}$]

16) Se ha alcanzado el siguiente equilibrio: $2 \text{CO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{CO}_2(\text{g})$. Siendo la entalpía estándar de la reacción -567 kJ/mol. Razone si se pudiese aumentar el rendimiento de dióxido de carbono: a) disminuyendo la presión; b) elevando la temperatura; c) elevando la presión parcial de O_2 . [a) Al disminuir la presión total no varía K_p y disminuye K_x , por lo que disminuye la fracción molar en el equilibrio del CO_2 y no aumenta su rendimiento; b) al elevar la temperatura, y siendo la reacción exotérmica, debe disminuir el valor de K_p por lo que disminuye la presión parcial del CO_2 y no aumenta su rendimiento; c) al elevar la presión parcial de O_2 el equilibrio se desplaza hacia la formación del CO_2 aumentando su rendimiento]

17) En un matraz de 5 L se introducen 2 mol de PCl_5 y 1 mol de PCl_3 . La temperatura se eleva hasta 250°C y se establece el equilibrio, $\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$, siendo la constante de equilibrio $K_C = 0,042$. Calcule, en el equilibrio: a) la cantidad de sustancia de los tres compuestos; b) el grado de disociación del PCl_5 . [a) 1,72 mol; 1,28 mol y 0,28 mol; b) 0,14]

18) A un recipiente que contiene sulfuro de hidrógeno se añade una cantidad de hidrógenosulfuro de amonio, y se establece el equilibrio químico siguiente: $\text{NH}_4\text{HS}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}(\text{g}) + \text{NH}_3(\text{g})$. A una temperatura de 250°C en un recipiente de volumen 1 L la composición es de $1,65 \cdot 10^{-2}$ mol de H_2S y $1,10 \cdot 10^{-2}$ mol de NH_3 . Argumenta cualitativamente cómo se verá afectado el equilibrio anterior por la adición, a presión y temperatura constantes, de las sustancias que se indican en cada uno de los siguientes apartados: i) H_2S ; ii) NH_4HS ; iii) N_2 . Si la cantidad añadida de H_2S en el apartado anterior es de $1,35 \cdot 10^{-2}$ mol ¿cuál será la composición de la mezcla de gases cuando se alcance nuevamente el equilibrio?. [$n_{\text{H}_2\text{S}} = 0,0256$ mol; $n_{\text{NH}_3} = 0,0071$ mol]

19) En un recipiente de 1 L en el que se ha hecho el vacío, se introducen 0,013 mol de PCl_5 y se calienta hasta que la temperatura se eleve hasta 250°C . Se produce la descomposición del PCl_5 y se establece el equilibrio: $\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$. Cuando se alcanza el equilibrio la presión total es de 1 atm. Calcule: a) la presión parcial del Cl_2 en el equilibrio; b) los valores de K_p y de K_c . [a) 0,442 atm; b) 1,684 y 0,04]

20) Para la reacción, a 182°C , en equilibrio $\text{SbCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{SbCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$, la $K_p = 9,32 \cdot 10^{-2}$. En un recipiente de 0,40 L se introducen 0,2 mol de SbCl_5 y se eleva la temperatura a 182°C hasta que se alcanza el equilibrio anterior. Calcule: a) las concentraciones de las especies presentes; b) la presión de la mezcla gaseosa. [a) $[\text{SbCl}_5] = 0,465$ M; $[\text{SbCl}_3] = [\text{Cl}_2] = 0,0341$ M; b) 19,92 atm]

21) Sea la reacción: $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$. Si 1 mol de alcohol etílico se mezcla con 1 mol de ácido acético, a temperatura ambiente, la mezcla en equilibrio contiene $2/3$ de mol de éster y otro tanto de agua. ¿Cuál es la K_c ?. Determina la cantidad de sustancia de éster en el equilibrio cuando se mezclan 3 mol de alcohol con 1 mol de ácido?. Todas las sustancias son líquidas a la temperatura de reacción. [$K_C = 4$; 0,90 mol]

22) A 22°C el sistema en equilibrio: $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2(\text{g})$ $K_C = 4,66 \cdot 10^{-3}$. Si se inyectan 0,8 mol de N_2O_4 en un recipiente cerrado de 1 L de capacidad, a 22°C , determina las concentraciones de los dos gases cuando se alcance el equilibrio. ¿Cuáles serán las concentraciones, en el equilibrio, si se reduce el volumen a la mitad y se mantiene constante la temperatura?. [0,77 mol/L de N_2O_4 y 0,06 mol/L de NO_2 ; 1,557 mol/L de N_2O_4 y 0,0852 mol/L de NO_2]

23) Para la reacción: $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$, escribe la expresión de la constante K_c . Razone cómo afectará al equilibrio un aumento en la cantidad presente de carbonato de calcio y, por otra parte, cómo afectará al equilibrio un aumento del volumen del recipiente.

24) En el proceso en equilibrio: $\text{CO}(\text{g}) + 2 \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}(\text{l})$ $Q_p > 0$; cuál o cuáles de los siguientes factores aumentarán el rendimiento en la producción de metanol: a) adición de un catalizador; b) disminución de la concentración de hidrógeno; c) aumento de la temperatura.

25) A partir de la composición de mezclas gaseosas de diyodo, I_2 , y dihidrógeno, H_2 , a diferentes temperaturas se han obtenido los siguientes valores de K_p para la reacción: $\text{I}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{HI}(\text{g})$:

T °C	340	360	380	400	420	440	460	480
K_p	70,8	66	61,9	57,7	53,7	50,5	46,8	43,8

Calcule K_C a 400°C. Justifique por qué esta reacción es exotérmica y calcule la entalpía de la reacción entre las temperaturas 400°C y 480°C. ¿Variará K_P si se altera la concentración de H_2 ?, razone la respuesta. [$K_c = 57,7$; $Q_p = -14,5$ kJ/mol; K_p no varía]

26) Una mezcla de 0,056 mol de O_2 y 0,020 mol de N_2O se coloca en un vaso de reacción de 1,0 L a 25°C. Cuando la reacción está en equilibrio: $2 N_2O(g) + 3 O_2(g) \rightleftharpoons 4 NO_2(g)$, se encuentran 0,020 mol de NO_2 . Calcule: a) la presión total de la mezcla en equilibrio; b) la K_p del equilibrio. Dato: $R = 0,08314$ bar L mol⁻¹ K⁻¹. [a] 1,76 bar; b) 0,97]

27) Cuando se quema un bosque se produce NO: $N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2 NO(g)$ $\Delta_r H^\circ = 180,5$ kJ/mol. A la temperatura de 2.773 K la constante de equilibrio es $K_p = 0,0080$. Calcule: a) la presión parcial del NO en el equilibrio a 2.773 K, si las presiones parciales iniciales del N_2 y del O_2 son 6,5 bar y 0,01 bar, respectivamente; b) el valor de la K_p a la temperatura de 298 K, antes de quemar el bosque, y el valor de la presión parcial del NO si las presiones parciales iniciales del N_2 y del O_2 son 0,79 bar y 0,21 bar, respectivamente. Dato: $R = 8,314$ J/(mol·K). [a] $p_{NO(273-K)} = 0,01324$ bar; b) $K_{p(298-K)} = 4,6 \cdot 10^{-31}$; $p_{NO(298-K)} = 2,76 \cdot 10^{-16}$ bar]

28) En un recipiente de 1 L de capacidad, en el que previamente se ha hecho el vacío, se introducen 6 g de PCl_5 . Se calienta a 250°C y se establece el equilibrio: $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$. Si la presión total en el equilibrio es de 2 atm, calcule: a) el grado de disociación del PCl_5 ; b) el valor de la constante K_p a esa temperatura. Datos: $R = 0,082$ atm·L/(mol·K); $Pa(P) = 31$; $(Cl) = 35,5$. [a] $\alpha = 0,62$; b) $K_p = 1,25$]

29) Al calentar el pentacloruro de fósforo a 250°C, en un reactor de 1 litro de capacidad, se descompone según: $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$. Si una vez alcanzado el equilibrio, el grado de disociación es 0,75 y la presión total 1 atmósfera, calcule: a) el número de moles iniciales de PCl_5 ; b) la constante K_p a esa temperatura. Dato: $R = 0,082$ atm·L/(mol·K). [a] 0,01331 mol; b) 1,28]

30) Considérese el siguiente equilibrio químico: $MX_5(g) \rightleftharpoons MX_3(g) + X_2(g)$. A 200°C la constante de equilibrio K_C vale 0,022. En un momento dado las concentraciones de las sustancias presentes son: $[MX_5] = 0,04$ M; $[MX_3] = 0,40$ M y $[X_2] = 0,20$ M. a) Razone si, en esas condiciones, el sistema está en equilibrio. En el caso de que no estuviera en equilibrio ¿cómo evolucionaría para alcanzarlo?. b) Discuta cómo afectaría un cambio de presión al sistema en equilibrio.

31) Para el proceso Haber: $N_2(g) + 3 H_2(g) \rightleftharpoons 2 NH_3(g)$, el valor de la constante de equilibrio a la temperatura de 500°C es $K_p = 1,45 \cdot 10^{-5}$. En una mezcla en equilibrio de los tres gases, a esa temperatura, la presión parcial del H_2 es 0,928 bar y la del N_2 es 0,432 bar. Calcule: a) la presión total en el equilibrio; b) el valor de la constante K_c . Datos: $R = 0,08314$ bar·L/(mol·K). [a] $p_{t(eq)} = 1,3622$ bar; b) $K_c = 0,05990$]

32) En un recipiente de 1 L de capacidad, en el que previamente se ha hecho el vacío, se introducen 0,1 mol de NO, 0,05 mol de H_2 y 0,1 mol de H_2O . Se calienta el recipiente y se establece el equilibrio químico: $2 NO(g) + 2 H_2(g) \rightleftharpoons N_2(g) + 2 H_2O(g)$. Sabemos que cuando se establece el equilibrio la concentración de NO ha disminuido hasta 0,062 M. Calcule: a) la concentración de las cuatro especies en el equilibrio; b) el valor de la constante K_c a esa temperatura. [a] $[NO] = 0,062$ M; $[H_2] = 0,012$ M; $[N_2] = 0,019$ M; $[H_2O] = 0,138$ M; b) $K_c = 653,7$].

33) A 473 K y 2 atm de presión total el PCl_5 se disocia en un 50% en PCl_3 y Cl_2 . Calcule: a) las presiones parciales de cada gas en el equilibrio; b) las constantes K_c y K_p a esa temperatura. Dato: $R = 0,082$ atm·L/(mol·K). [a] 2/3 atm; b) $K_p = 2/3 = 0,666$; $K_c = 0,01719$]

34) A 350 K la constante de equilibrio K_c de la reacción de descomposición del bromuro de carbonilo vale 0,205: $COBr_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + Br_2(g)$. Si en un recipiente de 3 L se introducen 3,75 mol de bromuro

de carbonilo y se calienta hasta alcanzar dicha temperatura: a) ¿cuáles son las concentraciones de todas las especies en equilibrio?; b) ¿cuál es el grado de disociación del bromuro de carbonilo en esas condiciones?. Dato: $R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}/(\text{mol}\cdot\text{K})$. [a] $[\text{CO}] = [\text{Br}_2] = 0,4140 \text{ mol/L}$ y $[\text{COBr}_2] = 0,836 \text{ mol/L}$; b) $\alpha = 0,3312$

35) En un recipiente vacío se introduce cierta cantidad de NaHCO_3 y a la temperatura de 120°C se establece el siguiente equilibrio químico: $2 \text{NaHCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$. La presión total en el equilibrio es de 2,24 bar. Calcule: **a)** las presiones parciales de los gases CO_2 y H_2O en el equilibrio, así como sus fracciones molares; **b)** el valor de la constante K_p y de la K_c a 120°C . Dato: $R = 0,08314 \text{ bar}\cdot\text{L}/(\text{mol}\cdot\text{K})$. [a] $p = 1,12 \text{ bar}$; $\chi = 0,5$; b) $K_p = 1,2544$; $K_c = 0,001175$

Cuestiones de equilibrio químico

1) Al calentar bicarbonato de sodio, NaHCO_3 , en un recipiente cerrado se establece el siguiente equilibrio: $2\text{NaHCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$. 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.

2) La siguiente tabla presenta la variación de la constante de equilibrio con la temperatura para la síntesis del amoníaco según la reacción: $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3(\text{g})$.

Temperatura ($^\circ\text{C}$)	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.

3) Dado el equilibrio: $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{C}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \quad \Delta H > 0$. 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.

4) En un recipiente cerrado se establece el equilibrio: $2 \text{HgO}(\text{s}) \rightleftharpoons 2 \text{Hg}(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g}) \quad \Delta H > 0$. **a)** Escriba las expresiones de las constantes K_c y K_p . **b)** ¿Cómo afecta al equilibrio un aumento de la presión parcial de oxígeno? **c)** ¿Qué le ocurrirá al equilibrio cuando se aumente la temperatura?

5) Al calentar yodo en una atmósfera de dióxido de carbono, se produce monóxido de carbono y pentóxido de yodo: $\text{I}_2(\text{g}) + 5 \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 5 \text{CO}(\text{g}) + \text{I}_2\text{O}_5(\text{s}) \quad \Delta H = 1.175 \text{ kJ/mol}$. Justifique el efecto que tendrán los cambios que se proponen: **a)** Disminución del volumen sobre el valor de la constante K_c . **b)** Adición de I_2 sobre la cantidad de CO . **c)** Reducción de la temperatura sobre la cantidad de CO_2 .

6) Considere el siguiente sistema en equilibrio: $3 \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{O}_3(\text{g}) \quad \Delta H^\circ = 284 \text{ kJ/mol}$. Razone cuál sería el efecto de: **a)** Aumentar la presión del sistema disminuyendo el volumen. **b)** Añadir O_2 a la mezcla en equilibrio. **c)** Disminuir la temperatura.

Problemas de equilibrio de las «reacciones de precipitación»

1) La solubilidad del cromato de plata, Ag_2CrO_4 , en agua a 25°C es de $2,22 \cdot 10^{-2} \text{ g/L}$. Calcule la constante de solubilidad (K_s) de la sal cromato de plata despreciando la hidrólisis del anion cromato. Dato: $P_m(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 332$. [$K_s = 1,2 \cdot 10^{-12}$]

2) Una muestra de sulfato de estroncio sólido (SrSO_4) es agitada en una disolución de sulfato de potasio (K_2SO_4) de concentración 0,0010 M hasta que se alcanza el equilibrio. Posteriormente, se determina que se han disuelto 0,042 g/L de sulfato de estroncio. Calcula, a esa temperatura, el producto de solubilidad del compuesto sulfato de estroncio sin considerar la hidrólisis del sulfato. Dato: $P_m(\text{SrSO}_4) = 183,70$. [$K_s = 2,8 \cdot 10^{-7}$]

3) Expresa los productos de solubilidad, despreciando la hidrólisis, de las siguientes sales poco solubles, en función de sus solubilidades molares: a) Ag_2S ; b) PbCl_2 ; c) PbSO_4 ; d) $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. [a) $K_s = 4 \cdot s^3$; b) $K_s = 4 \cdot s^3$; c) $K_s = s^2$; d) $K_s = 108 \cdot s^5$]

4) Calcule la masa de dicloruro de plomo, PbCl_2 , que se disolverá en 500 mL de agua a 25°C. Datos: $K_s = 1,6 \cdot 10^{-5}$; $P_m(\text{PbCl}_2) = 278,10$. [$m = 2,2$ g/500 mL]

5) Completa la siguiente tabla, despreciando la hidrólisis. Los datos de los pesos moleculares de los compuestos: (AgBr) = 188; ($\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$) = 304; ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) = 310; (PbBr_2) = 367.

Sustancia	Solubilidad (g/100 mL)	K_s
AgBr	¿? [$1,35 \cdot 10^{-5}$]	$5,0 \cdot 10^{-13}$
$\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$	¿? [0,0041]	$1,0 \cdot 10^{-11}$
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$1,22 \cdot 10^{-4}$	¿? [$1,02 \cdot 10^{-25}$]
PbBr_2	$3,84 \cdot 10^{-1}$	¿? [$4,58 \cdot 10^{-6}$]

6) El cloruro de plata (AgCl) es una sal que tiene un producto de solubilidad, a 25°C, de $1,8 \cdot 10^{-10}$ y el de la sal dicloruro de plomo (PbCl_2), a la misma temperatura, es de $1,6 \cdot 10^{-5}$. Si tenemos una disolución que tiene una concentración 0,030 M en iones Ag^+ y 0,010 M en iones Pb^{2+} y le añadimos poco a poco iones Cl^- determina la concentración de catión plata que queda en la disolución cuando empieza a precipitar el PbCl_2 . [$4,5 \cdot 10^{-9}$ M]

7) El AgCl a una determinada temperatura tiene una constante de solubilidad de $K_s = 1,72 \cdot 10^{-10}$. Calcule la solubilidad en g/L del cloruro de plata: a) en agua; b) en una disolución acuosa que contiene la sal NaCl en una concentración de 0,585 g/L. Datos: (Ag) = 108; (Cl) = 35,5; (Na) = 23. [a) $s = 1,88 \cdot 10^{-3}$ g/L; b) $s' = 2,47 \cdot 10^{-6}$ g/L]

8) Los productos de solubilidad del cloruro de plata y del fosfato de plata en agua son, respectivamente, $1,6 \cdot 10^{-11}$ y $1,8 \cdot 10^{-18}$. Razone: a) ¿Qué sal será más soluble en agua? b) ¿Cómo se modificará la solubilidad de ambas sales, si se añade a cada una de ellas nitrato de plata?

9) El hidróxido de magnesio es un compuesto poco soluble en agua. a) Escriba la expresión del producto de solubilidad del compuesto. b) Deduzca la expresión que relaciona la solubilidad con el producto de solubilidad del compuesto. c) Justifique cómo se modificará la solubilidad si se añade una cierta cantidad de hidróxido de sodio.

10) Se dispone de una disolución acuosa saturada de Ag_2CrO_4 con una pequeña cantidad de precipitado en el fondo. Razone cómo afecta a la cantidad de precipitado la adición de: a) Agua. b) Una disolución acuosa de cromato de sodio. c) Una disolución acuosa de nitrato de plata.

Problemas de cinética química

1) La constante de velocidad para la reacción, $2 \text{HI}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{I}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$, a la temperatura de 575 K es de $1,22 \cdot 10^{-6} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ y a 716 K es de $2,50 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Determina el valor de la energía de activación considerando como dato la ecuación: $\ln(k_2/k_1) = (E_a/R) \cdot (1/T_1 - 1/T_2)$. [$E_a = 185 \text{ kJ/mol}$]

2) El peróxido de hidrógeno H_2O_2 se descompone en agua por un proceso cinético de primer orden: $\text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2} \text{O}_2$. Sabemos que una disolución de peróxido de hidrógeno en agua, de

concentración inicial $0,156 \text{ mol/dm}^3$, tiene una velocidad inicial de $1,14 \cdot 10^{-5} \text{ mol}/(\text{dm}^3 \cdot \text{s})$. Calcule: a) la constante de velocidad para la reacción; b) la semivida de dicha reacción; c) la concentración al cabo de 6 horas. Dato: $v_i = k[\text{H}_2\text{O}_2]_i$. [a) $k = 7,31 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$; b) $t_{1/2} = 9.482,2 \text{ s} = 2,634 \text{ h}$; c) $0,0327 \text{ mol/dm}^3$]

3) El uranio-238 ($Z = 92$) se desintegra transformándose en plomo-206 ($Z = 82$), siendo el período de semidesintegración $4,51 \cdot 10^9$ años. Si una muestra de sedimento oceánico contiene 1,50 mg de uranio-238 y 0,460 mg de plomo-206, determine la edad del sedimento considerando que el plomo-206 se ha formado sólo por la desintegración del uranio y que el plomo no se desintegra. [$1,976 \cdot 10^9$ años].

4) El etanal se descompone mediante una reacción de primer orden: $\text{CH}_3\text{CHO} \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{CO}$, siendo la constante específica de velocidad $0,0123 \text{ min}^{-1}$, a la temperatura de 415°C . Calcula el porcentaje de la muestra original presente que se descompondrá al cabo de 60 minutos. [52,2%].

5) En la reacción: $\text{N}_2\text{O}_5 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4 + \frac{1}{2} \text{O}_2$; el pentóxido de dinitrógeno se descompone mediante una reacción de primer orden. A la temperatura de 298 K la semivida es 340 minutos. Determina: a) el valor de la constante de velocidad de la reacción; b) los minutos necesarios para que la reacción se realice el 70% de la muestra original. [a) $2,04 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$; b) 590 min].

6) Las bananas son una fuente de potasio en la dieta diaria, que se utiliza para la transmisión del sistema nervioso. El potasio natural está constituido por un 0,0117% de un isótopo radiactivo, el potasio-40, que se desintegra emitiendo una partícula beta, $n \rightarrow p + \bar{e} + \tilde{\nu}_e$, siendo el período de semidesintegración de $1,26 \cdot 10^9$ años. Si una banana tiene 600 mg de potasio determina su actividad. Posteriormente, la comparas con la actividad del amerio en un detector de humos que tiene una actividad de $0,9 \mu\text{Ci}$ ($1 \text{ Ci} = 3,7 \cdot 10^{10} \text{ Bq}$).

7) El pentóxido de dinitrógeno se descompone por la noche mediante la siguiente reacción de primer orden: $\text{N}_2\text{O}_5 \rightleftharpoons \text{NO}_2 + \text{NO}_3$. A la temperatura de 298 K la constante de velocidad es $3,14 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ y a la temperatura de 328 K la constante de velocidad es $6,68 \cdot 10^{-1} \text{ s}^{-1}$. Calcula: a) la semivida del N_2O_5 en cada temperatura; b) el tiempo que ha de transcurrir para que, a la temperatura constante de 25°C , la concentración de N_2O_5 pase de $3,6 \cdot 10^{-6} \text{ g/L}$ a $1,0 \cdot 10^{-6} \text{ g/L}$; c) los parámetros A y E_a de la reacción. [a) 22,07 s y 1,04 s; b) 40,8 s; c) 82,821 kJ/mol y $1,03 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$].

8) Una gran mayoría de reacciones químicas doblan la velocidad de reacción al aumentar la temperatura 10°C . Con esos datos calcula la energía de activación de una reacción que dobla su velocidad de reacción al pasar de una temperatura de 300 K a 310 K. [53,60 kJ/mol].

9) En la reacción: $\text{N}_2\text{O}_5 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4 + \frac{1}{2} \text{O}_2$; el N_2O_5 se descompone mediante una reacción de primer orden. A la temperatura de 298 K el valor de la constante de velocidad es $k = 3,14 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ y la energía de activación de la reacción $E_a = 82,8 \text{ kJ/mol}$. Si, a la misma temperatura, le añadimos un catalizador que baja la energía de activación hasta el valor de 62,1 kJ/mol, calcule: a) el nuevo valor de la constante de velocidad a la misma temperatura; b) el aumento de la velocidad de la reacción con catalizador, a esa temperatura. Datos: $R = 8,314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$. [a) $133,5 \text{ s}^{-1}$; b) 4.251,2]

10) Un insecticida se descompone mediante una reacción de primer orden: $A \rightleftharpoons B$ $v = k \cdot [A]$. Sabemos que a la temperatura $T_1 = 279 \text{ K}$ la semivida es $t_{1/2(1)} = 31$ días, y que a una temperatura mayor $T_2 = 295 \text{ K}$ la semivida es $t_{1/2(2)} = 11$ días. Calcule: a) la energía de activación de la reacción; b) el porcentaje de insecticida que quedará sin reaccionar al cabo de 3 días de reacción, tanto a 279 K como a 295 K. Dato: $R = 8,314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$. [a) $E_a = 44,30 \text{ kJ/mol}$; b) 93,5% y 82,8%].

11) Indique, razonadamente, si las afirmaciones siguientes son verdaderas o falsas: a) para una reacción exotérmica, la energía de activación de la reacción directa es menor que la energía de activación

de la reacción inversa; b) la velocidad de la reacción no depende de la temperatura; c) la acción de un catalizador no influye en la velocidad de reacción.

12) Para la reacción $A(g) \rightleftharpoons B(g) + C(g)$ el valor de la constante de velocidad a una cierta temperatura es $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$. Determine: a) ¿cuál es el orden de la reacción?; b) ¿cuál es la ecuación de la velocidad?; c) a esa temperatura, ¿cuál será la velocidad de la reacción cuando la concentración de A sea $0,242 \text{ M}$? [a) $n = 2$; b) $v = k \cdot [A]^2$; c) $8,78 \cdot 10^{-5} \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{s})$]

13) Se sabe que, en ciertas condiciones, la reacción $N_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightleftharpoons N_2O$ es de primer orden respecto al oxígeno y de segundo orden respecto al nitrógeno. En esas condiciones: **a)** Escriba la ecuación de velocidad. **b)** Indique cuál es el orden total de la reacción. **c)** ¿Qué unidades tiene la constante de velocidad?

Cuestiones teóricas de equilibrio químico y cinética química

1.- Para la reacción: $2 \text{ NO}(g) \rightleftharpoons \text{N}_2(g) + \text{O}_2(g)$ $\Delta H^\circ = -182 \text{ kJ/mol}$. 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 .

2.- Al calentar bicarbonato de sodio, NaHCO_3 , en un recipiente cerrado se establece el siguiente equilibrio: $2 \text{ NaHCO}_3(s) \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{CO}_3(s) + \text{H}_2\text{O}(g) + \text{CO}_2(g)$. 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.

3.- La siguiente tabla presenta la variación de la constante de equilibrio con la temperatura para la síntesis del amoníaco según la reacción: $\text{N}_2(g) + 3 \text{ H}_2(g) \rightleftharpoons 2 \text{ NH}_3(g)$. 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.

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

4.- Dado el equilibrio: $\text{H}_2\text{O}(g) + \text{C}(s) \rightleftharpoons \text{CO}(g) + \text{H}_2(g)$ $\Delta H > 0$. 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.

5.- Para una reacción hipotética: $A + B \rightleftharpoons C$, en unas condiciones determinadas, la energía de activación de la reacción directa es 31 kJ/mol , mientras que la energía de activación de la reacción inversa es 42 kJ/mol . **a)** Represente, en un diagrama energético, las energías de activación de la reacción directa e inversa. **b)** La reacción directa, ¿es exotérmica o endotérmica? Razone la respuesta. **c)** Indique cómo influirá en la velocidad de reacción la utilización de un catalizador.

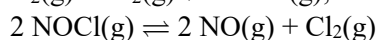
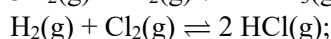
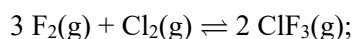
6.- Para el siguiente equilibrio: $\text{PCl}_5(g) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(g) + \text{Cl}_2(g)$ $\Delta H^\circ > 0$. Indique, razonadamente, el sentido en que se desplaza el equilibrio cuando: **a)** Se agrega cloro gaseoso a la mezcla en equilibrio. **b)** Se aumenta la temperatura. **c)** Se aumenta la presión del sistema.

7.- Sea la reacción química: $\text{N}_2(g) + 3 \text{ H}_2(g) \rightleftharpoons 2 \text{ NH}_3(g)$ $\Delta H^\circ < 0$. 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.

8.- Sea el sistema en equilibrio: $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$. 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.

9.- En un matraz vacío se introducen igual número de moles de H_2 y N_2 que reaccionan según la ecuación: $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3(\text{g})$. 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.

10.- Dados los equilibrios:



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?. Justifique las respuestas.

11.- Dado el equilibrio: $2 \text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{SO}_3(\text{g}) \Delta H^\circ < 0$. **a)** Explique cómo aumentaría el número de moles de 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.- Considérese el siguiente sistema en equilibrio: $\text{SO}_3(\text{g}) \rightleftharpoons \text{SO}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \Delta H^\circ > 0$. 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.

13.- Se ha comprobado experimentalmente que la reacción $2 \text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C}$ es de primer orden respecto al reactivo A y de primer orden respecto al reactivo B. **a)** Escriba la ecuación de velocidad. **b)** ¿Cuál es el orden total de la reacción?. **c)** ¿Qué factores pueden modificar la velocidad de la reacción?

14.- 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 K es 1'5 y a 1100 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.

15.- Para el siguiente sistema en equilibrio: $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{HI}(\text{g}) \Delta H^\circ < 0$. **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 K, ¿cuál será el valor de K_c para la reacción inversa, a la misma temperatura?

16.- La ecuación de velocidad: $v = k \cdot [\text{A}]^2 \cdot [\text{B}]$, corresponde a la reacción química: $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C}$. **a)** Indique si la constante k es independiente de la temperatura. **b)** Razone si la reacción es de primer orden con respecto de A y de primer orden con respecto de B, pero de segundo orden para el conjunto de la reacción.

17.- Sea el siguiente sistema en equilibrio: $2 \text{NO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \Delta H^\circ = -182 \text{ kJ/mol}$. Justifique la veracidad o falsedad de las siguientes afirmaciones: **a)** La constante de equilibrio, K_c aumenta al añadir 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.- La reacción: $A + 2 B \rightarrow 2 C + D$ es de primer orden con respecto a cada uno de los reactivos. **a)** Escriba la ecuación de velocidad. **b)** Indique el orden total de reacción. **c)** Indique las unidades de la constante de velocidad.

19.- Considérese el siguiente sistema en equilibrio: $MX_5(g) \rightleftharpoons MX_3(g) + X_2(g)$. A 200 °C la constante de equilibrio K_c vale 0'022. En un momento dado las concentraciones de las sustancias presentes son: $[MX_5] = 0'04 M$, $[MX_3] = 0'40 M$ y $[X_2] = 0'20 M$. **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.

20.- Para el sistema: $SnO_2(s) + 2 H_2(g) \rightleftharpoons 2 H_2O(g) + Sn(s)$, el valor de la constante K_p es 1'5 a 900 K y 10 a 1.100 K. Razone si para conseguir una mayor producción de estaño deberá: **a)** Aumentar la temperatura. **b)** Aumentar la presión. **c)** Añadir un catalizador.

21.- Indique, razonadamente, si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas: **a)** Para una reacción exotérmica, la energía de activación de la reacción directa es menor que la energía de activación de la reacción inversa. **b)** La velocidad de la reacción no depende de la temperatura. **c)** La acción de un catalizador no influye en la velocidad de reacción.

22.- En un recipiente cerrado se establece el equilibrio: $2 C(s) + O_2(g) \rightleftharpoons 2 CO(g)$ $\Delta H^\circ = -221 \text{ kJ/mol}$. Razone cómo varía la concentración de oxígeno: **a)** Al añadir C(s). **b)** Al aumentar el volumen del recipiente. **c)** Al elevar la temperatura.

23.- Considérese el siguiente sistema en equilibrio: $CO_2(g) + C(s) \rightleftharpoons 2 CO(g)$. **a)** Escriba las expresiones de las constantes K_c y K_p . **b)** Establezca la relación entre ambas constantes de equilibrio.

24.- A una hipotética reacción química, $A + B \rightleftharpoons C$, le corresponde la siguiente ecuación de velocidad: $v = k \cdot [A] \cdot [B]$. Indique: **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.

25.- Al calentar cloruro de amonio en un recipiente cerrado se establece el siguiente equilibrio: $NH_4Cl(s) \rightleftharpoons HCl(g) + NH_3(g)$. Justifique cómo afectará a la posición del equilibrio: **a)** Una disminución de la presión total. **b)** La extracción de amoniaco del recipiente. **c)** La adición de NH_4Cl sólido.

26.- Escriba las expresiones de las constantes K_c y K_p y establezca la relación entre ambas para los siguientes equilibrios: **a)** $CO(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons COCl_2(g)$; **b)** $2 HgO(s) \rightleftharpoons 2 Hg(l) + O_2(g)$.

26.- Se dispone de una disolución acuosa saturada de $Fe(OH)_3$, compuesto poco soluble. **a)** Escriba la expresión del producto de solubilidad para este compuesto. **b)** Deduzca la expresión que permite conocer la solubilidad del hidróxido a partir del producto de solubilidad. **c)** Razone cómo varía la solubilidad del hidróxido al aumentar el pH de la disolución.

28.- Al calentar yodo en una atmósfera de dióxido de carbono, se produce monóxido de carbono y pentóxido de diyodo: $I_2(g) + 5 CO_2(g) \rightleftharpoons 5 CO(g) + I_2O_5(s)$ $\Delta H^\circ = 1.175 \text{ kJ/mol}$. Justifique el efecto que tendrán los cambios que se proponen: **a)** Disminución del volumen sobre el valor de la constante K_c . **b)** Adición de I_2 sobre la cantidad de CO; **c)** Reducción de la temperatura sobre la cantidad de CO_2 .

29.- Se dispone de una disolución acuosa saturada de Ag_2CrO_4 con una pequeña cantidad de precipitado en el fondo. Razone cómo afecta a la cantidad de precipitado la adición de: **a)** Agua. **b)** Una disolución acuosa de cromato de sodio. **c)** Una disolución acuosa de nitrato de plata.

- 30.-** A 25°C la constante del equilibrio de solubilidad del Mg(OH)_2 sólido es, $K_s = 3,4 \cdot 10^{-11}$. **a)** Establezca la relación que existe entre la constante K_s y la solubilidad (s) del Mg(OH)_2 . **b)** Explique, razonadamente, cómo se podría disolver, a 25 °C y mediante procedimientos químicos un precipitado de Mg(OH)_2 . **c)** ¿Qué efecto tendría sobre la solubilidad del Mg(OH)_2 a 25 °C la adición de cloruro de magnesio? Razone la respuesta.
- 31.-** En una reacción endotérmica: **a)** Dibuja el diagrama entálpico de la reacción. **b)** ¿Cuál es mayor, la energía de activación directa o la inversa?. **c)** ¿Cómo afectará al diagrama anterior la adición de un catalizador?
- 32.-** Para la siguiente reacción en equilibrio: $2 \text{BaO}_2(\text{s}) \rightleftharpoons 2 \text{BaO}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \Delta H^\circ > 0$. **a)** Escriba la expresión de las constantes de equilibrio K_c y K_p . **b)** Justifique en qué sentido se desplazará el equilibrio si se eleva la temperatura. **c)** Justifique cómo evoluciona el equilibrio si se eleva la presión a temperatura constante.
- 33.-** Justifique la veracidad o falsedad de las siguientes afirmaciones: **a)** Como el producto de solubilidad del cloruro de plata es $2,8 \cdot 10^{-10}$, la solubilidad en agua de esta sal es $3 \cdot 10^{-3}$ M. **b)** En toda disolución saturada de hidróxido de magnesio se cumple: $K_s = [\text{OH}^-][\text{Mg}^{2+}]^2$. **c)** Todos los hidróxidos poco solubles se hacen aún más insolubles en medio básico.
- 34.-** Para la reacción $\text{A}(\text{g}) \rightarrow \text{B}(\text{g}) + \text{C}(\text{g})$ el valor de la constante de velocidad a una cierta temperatura es $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. **a)** ¿Cuál es el orden de la reacción?. **b)** ¿Cuál es la ecuación de velocidad?. **c)** A esa misma temperatura, ¿cuál será la velocidad de la reacción cuando la concentración de A sea 0,242 M?
- 35.-** A 298 K se establece el equilibrio químico: $2 \text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2(\text{g}) \Delta H^\circ < 0$. Razone la veracidad o falsedad de las siguientes afirmaciones: **a)** La relación entre K_c y K_p es $K_p = K_c \cdot R \cdot T$. **b)** Si se aumenta la temperatura K_c aumenta. **c)** El equilibrio se puede desplazar en el sentido de los productos con la adición de un catalizador adecuado.
- 36.-** Escriba la ecuación que relaciona la solubilidad (s) del Ag_2S con el producto de solubilidad (K_s) en los siguientes casos: **a)** En agua pura. **b)** En una disolución acuosa de AgNO_3 0,2 M totalmente disociado. **c)** En una disolución acuosa 0,03 M de BaS totalmente disociado.
- 37.-** Dada la reacción: $4 \text{NH}_3(\text{g}) + 3 \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{N}_2(\text{g}) + 6 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \Delta H^\circ = -80,4 \text{ kJ/mol}$. Razone: **a)** Cómo tendría que modificarse la temperatura para aumentar la proporción de nitrógeno molecular en la mezcla. **b)** Cómo influiría en el equilibrio la inyección de oxígeno molecular en el reactor en el que se encuentra la mezcla. **c)** Cómo tendría que modificarse la presión para aumentar la cantidad de NH_3 en la mezcla.
- 38.-** **a)** Escriba la ecuación de equilibrio de solubilidad en agua del Al(OH)_3 . **b)** Escriba la relación entre solubilidad y K_s para el Al(OH)_3 . **c)** Razone cómo afecta a la solubilidad del Al(OH)_3 un aumento del pH.
- 39.-** En el equilibrio: $\text{C}(\text{s}) + 2 \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_4(\text{g}) \Delta H^\circ = -75 \text{ kJ/mol}$. Prediga, razonadamente, cómo se modificará el equilibrio cuando se realicen los siguientes cambios: **a)** Una disminución de la temperatura. **b)** La adición de $\text{C}(\text{s})$. **c)** Una disminución de la presión de H_2 , manteniendo la temperatura constante.
- 40.-** Razone si son verdaderas o falsas las siguientes afirmaciones: **a)** El producto de solubilidad de FeCO_3 disminuye si se añade Na_2CO_3 a una disolución acuosa de la sal. **b)** La solubilidad del FeCO_3 en agua pura ($K_s = 3,2 \cdot 10^{-11}$) es aproximadamente la misma que la del CaF_2 ($K_s = 5,3 \cdot 10^{-9}$). **c)** La solubilidad del FeCO_3 aumenta si se añade Na_2CO_3 a una disolución acuosa de la sal.

41.- La ecuación de velocidad de cierta reacción es $v = k \cdot [A]^2 \cdot [B]$. Razone si las siguientes proposiciones son verdaderas o falsas: **a)** La unidad de la constante de velocidad es $\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}$. **b)** Si se duplican las concentraciones de A y B, en igualdad de condiciones, la velocidad de reacción será ocho veces mayor. **c)** Si se disminuye el volumen a la mitad, la velocidad de reacción será ocho veces mayor.