

TEMA 5

EQUILIBRIO QUÍMICO

- 1 | Concepto de equilibrio químico
- 2 | Lei de acción de masas e constante de equilibrio
- 3 | Relación entre K_c e K_p
- 4 | Cociente de reacción
- 5 | Composición no equilibrio
- 6 | Grao de disociación
- 7 | Factores que modifican o equilibrio. Principio de Le Chatelier
- 8 | Equilibrios heteroxéneos sólido-líquido. Solubilidade e produto de solubilidade
- 9 | Condicións de precipitación. Aplicacións analíticas
- 10 | Disolución de precipitados

Actividades TIC:

- Aplicacións do equilibrio químico á vida cotiá e aos procesos industriais

Prácticas de laboratorio:

- Influencia da temperatura sobre o equilibrio químico
- Formación dun precipitado e separación deste por filtración
- Disolución de precipitados
- O efecto do ión común

Actividades propostas

Actividades de repaso

Mapa conceptual do tema

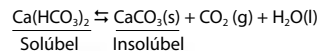


As reaccións químicas teñen un determinado sentido de evolución, no que a forza impulsora vén dada pola diminución da enerxía libre de Gibbs ($\Delta G < 0$). A enerxía libre de Gibbs varía a medida que transcorre a reacción, diminuíndo até acadar un valor mínimo ($\Delta G = 0$) no equilibrio, onde a reacción non avanza máis. Para moitas reaccións o estado de equilibrio acádase cando apenas quedan reactivos, pero noutras aínda queda unha cantidade apreciable de reactivos cando se chega a este estado. Isto ocasiona considerábeis problemas cando se trata de obter altos rendementos, como ocorre na produción industrial.

Sabemos predicir se se pode obter un certo produto ao mesturar determinadas substancias, agora trataremos de entender até que punto progresa unha reacción química nunhas condicións dadas. Debemos estudar as características do equilibrio químico para saber canto produto se pode chegar a formar a partir dunhas cantidades de reactivo e como variar o rendimento variando as condicións de reacción.

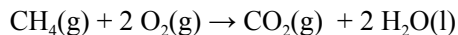


A formación de estalactitas e estalagmitas implica o equilibrio:

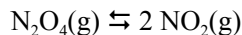


1 CONCEPTO DE EQUILIBRIO QUÍMICO

Hai reaccións nas que os produtos obtidos son tan estábeis que non ofrecen a posibilidade de reaccionar entre si para producir de novo as substancias de partida. Estas reaccións transcorren nun único sentido até completarse, é dicir, até que se consome por completo algún dos reactivos. Son **reaccións irreversíbeis**. Cando representamos estas reaccións mediante ecuacións, separamos os reactivos dos produtos cunha frecha. Por exemplo, na combustión do metano:



Tamén hai reaccións que poden ocorrer nos dous sentidos e, cando se realizan en recipientes pechados e en condicións axeitadas, non conducen a unha transformación total dunhas substancias noutras, senón a un estado de equilibrio no que non se observan cambios no transcurso do tempo. Son **reaccións reversíbeis**. Nas ecuacións que as representanponse unha dobre frecha para simbolizar a súa natureza reversíbel. Por exemplo:

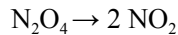


Neste tipo de reacción, os reactivos conducen aos produtos por medio da reacción directa e os produtos conducen a reactivos por medio da reacción inversa.

Cal é a reacción directa e cal é a inversa (da mesma forma, que especies químicas se consideran reactivos e cales se consideran produtos) depende da forma na que se escriba a ecuación. Por convenio, chámase directa á reacción que corresponde á ecuación lida de esquerda a dereita e inversa á reacción que corresponde a esa mesma ecuación lida de dereita a esquerda.

Observemos a reacción de disociación do tetraóxido de dinitróxeno (N_2O_4) para producir dióxido de nitróxeno (NO_2). Nun recipiente pechado introducimos unha certa cantidade do gas incoloro N_2O_4 , fixamos a temperatura en 100°C e facemos un seguimento das con-

centración¹. Vemos que a concentración de NO₂, gas pardo, vai medrando a medida que diminúe a de N₂O₄ ao producirse a reacción de disociación:



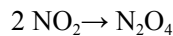
Cando introducimos 0,1 moles de N₂O₄ nun recipiente de 1 litro, o seguimento da reacción en función do tempo dános os resultados recollidos na seguinte táboa:

Tempo (s)	0	20	40	60	80	100
Concentración de N ₂ O ₄ (M)	0,100	0,070	0,050	0,040	0,040	0,040
Concentración de NO ₂ (M)	0,000	0,060	0,100	0,120	0,120	0,120

Observando estes valores, podemos concluír que a disociación acada un estado final no que as concentracións permanecen constantes, non se consome todo o reactivo e coexisten cantidades apreciábeis de reactivo e produto. Este estado final é o estado de equilibrio e as concentracións finais serán as concentracións no equilibrio, que designaremos polo símbolo [].

Neste caso: [N₂O₄] = 0,040 M e [NO₂] = 0,120 M.

Consideremos agora a reacción de dimerización do dióxido de nitróxeno (NO₂) para producir tetraóxido de dinitróxeno (N₂O₄).



Fixamos a temperatura dun recipiente pechado de 1 litro en 100 °C e introducimos nel 0,1 moles de NO₂. A continuación seguimos as concentracións a medida que desaparece NO₂ e se forma N₂O₄.

Observamos como de novo se acada un estado de equilibrio, no que as concentracións son constantes e onde non se consumiu todo o NO₂, coexistindo cantidades apreciábeis deste xunto ao N₂O₄ que se formou. As concentracións son agora:

	Inicial	Equilibrio
Concentración de NO ₂ (M)	0,100	0,071
Concentración de N ₂ O ₄ (M)	0,000	0,014

Segundo o observado, o proceso considerado ocorre nos dous sentidos. Tanto se partimos de N₂O₄ como se partimos de NO₂, acádase un estado de equilibrio no que están presentes os dous gases. É unha reacción reversíbel.

Como cando partimos de N₂O₄ prodúcese a disociación e cando partimos de NO₂ prodúcese a dimerización, é lóxico admitir que as dúas reaccións se producen simultaneamente cando están presentes os dous gases.

No equilibrio as dúas reaccións (directa e inversa) compénsanse, polo que non se observa ningún cambio nas propiedades macroscópicas. É un equilibrio dinámico porque a reacción non se para, segue existindo disociación e dimerización.

¹ Hai técnicas experimentais que permiten analizar as concentracións dos compoñentes individuais dunha mestura, por exemplo: a separación e determinación de cantidades individuais dunha substancia; a valoración dalgún compoñente; métodos físicos nos que se detecte unha propiedade proporcional á concentración (por exemplo métodos espectroscópicos); a determinación indirecta de concentracións a través da medida dunha propiedade global de toda a mestura e cálculo da parte correspondente a cada compoñente segundo a estequiometría (por exemplo, medidas de presión, dilatometría etc.); e en xeral, calquera método no que se avalíe unha propiedade que se relacione coa concentración dalgunha das substancias.

Se realizásemos a experiencia anterior fixando unha temperatura distinta, obteríamos concentracións no equilibrio diferentes.

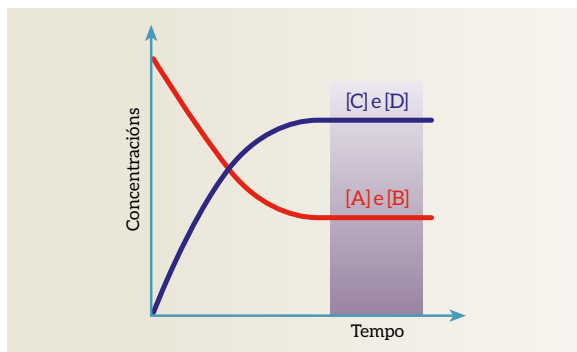


Figura 5.1. Representación dun estado de equilibrio para unha reacción do tipo $A + B \rightleftharpoons C + D$.

Resumindo, o **equilibrio químico** caracterízase porque:

- Coexisten reactivos e produtos.
- É estábel mentres non se fagan modificacións externas: as propiedades macroscópicas que o definen (concentración de cada especie, presión etc.) permanecen constantes.
- É dinámico: os procesos microscópicos continúan cando se acada o equilibrio, é dicir, a reacción continúa.
- Acádase tanto partindo dos reactivos como partindo dos produtos ou de mesturas de ambos.
- A temperatura é a variábel fundamental que controla o equilibrio.

Pódese supoñer que este tipo de equilibrio se dá en todos os sistemas químicos pechados. No exemplo que consideramos vese claro, xa que se acadan concentracións constantes apreciábeis. En reaccións que ocorren de forma practicamente total nun dos sentidos, non é tan evidente que se alcance o equilibrio, pois as cantidades de reactivos ou produtos presentes nel son insignificantes. Non obstante, sempre se pode admitir a existencia de concentracións de equilibrio, aínda que sexan moi baixas ou incluso indetectábeis.

En sistemas abertos é difícil que os produtos entren en contacto para producir reactivos, sobre todo se algún é gas, polo que a reacción se pode realizar de forma completa e irreversible.

É importante distinguir os sistemas en equilibrio dos chamados **falsos equilibrios**, que son sistemas reaccionantes que están lonxe do equilibrio pero que, ao ter unha velocidade de reacción case nula, as súas propiedades apenas cambian co tempo.

Os equilibrios químicos **pódense clasificar** en:

- Moleculares, se todas as substancias que interveñen son moléculas. Por exemplo:
$$I_2(g) + H_2(g) \rightleftharpoons 2 HI(g).$$
- Iónicos, se interveñen ións. Por exemplo:
$$NH_3(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_4^+(ac) + OH^-(ac).$$

Outra clasificación é en:

- Homoxéneos: se todas as especies están na mesma fase, todas son gases ou todas disolucións. Exemplo: $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2(\text{g})$.
- Heteroxéneos, se hai fases distintas, coexistindo sólidos ou líquidos puros con gases ou disolucións. Exemplo: $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$.

2 LEI DE ACCIÓN DE MASAS E CONSTANTE DE EQUILIBRIO

Acabamos de ver que cando se acada o equilibrio a cantidade de cada especie permanece constante e que o valor destas cantidades non sempre é o mesmo para unha reacción dada, xa que depende das cantidades de partida.

No entanto, o que si será sempre igual para cada reacción reversíbel, a unha temperatura dada, é a relación denominada **constante de equilibrio**.

A definición da constante de equilibrio ten unha base termodinámica rigorosa que discutiremos máis adiante, pero tamén ten un carácter empírico. Este carácter experimental da constante de equilibrio foi o primeiro que se observou historicamente.

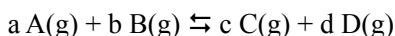
No exemplo do equilibrio $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2(\text{g})$, viamos que as concentracións no equilibrio son distintas se partimos de N_2O_4 ou se partimos de $\text{NO}_2(\text{g})$, pero nos dous casos obtemos o mesmo valor para o cociente $[\text{NO}_2]^2 / [\text{N}_2\text{O}_4]$:

$$\frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} = \frac{0,120^2}{0,040} = \frac{0,071^2}{0,014} = 0,36$$

Este valor será o da constante deste equilibrio a 100 °C. Non importa cales sexan as concentracións iniciais, as concentracións finais sempre cumpren esta relación mentres non se varíe a temperatura.

Foi estudando os datos de moitos equilibrios realizados experimentalmente como, en 1864, os químicos noruegueses Cato Maximilian Guldberg e Peter Waage encontraron a lei que relacionaba as concentracións dos reactivos e produtos no equilibrio, chamada **lei de acción de masas ou lei de Guldberg e Waage**: para calquera reacción reversíbel en equilibrio químico a unha temperatura dada cúmprese que *o produto das concentracións molares dos produtos elevadas aos seus respectivos coeficientes estequiométricos, dividido polo produto das concentracións molares dos reactivos elevadas aos seus respectivos coeficientes estequiométricos, é unha constante denominada constante de equilibrio*.

Para a reacción:

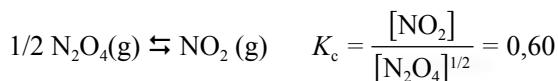
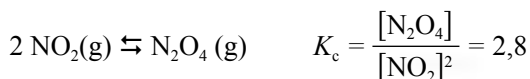
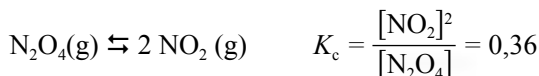


$$K_c = \frac{[\text{C}]^c \cdot [\text{D}]^d}{[\text{A}]^a \cdot [\text{B}]^b}$$

K_c é a constante de equilibrio referida ás concentracións (molares)².

Se variamos o axuste estequiométrico ou invertimos a ecuación, cambia o valor da constante, aínda que este novo valor estea relacionado co anterior.

No noso exemplo:



As tres ecuacións representan o mesmo equilibrio e todas as constantes son válidas. Apréciase facilmente que calquera delas pode obterse a partir das outras con só observar a súa relación; pero non podemos variar a ecuación que representa o proceso sen variar a constante de equilibrio.

Cando no equilibrio interveñen gases, pódese falar doutra constante de equilibrio, K_p , referida ás presións parciais de cada gas, expresadas en atmosferas.

$$K_p = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b}$$

As constantes de equilibrio (K_p ou K_c) caracterízanse porque:

- Dependen da temperatura.
- Dependen da ecuación química que representa o equilibrio.
- Son adimensionais (non teñen unidades)³.
- Nos informan do grao de conversión de reactivos en produtos unha vez acadado o equilibrio:
 - Se $K > 1$, indica que no equilibrio predominan os produtos, ou que o equilibrio está desprazado cara á dereita.
 - Se $K < 1$, indica que no equilibrio predominan os reactivos, ou que está desprazado cara á esquerda.
 - Se $K \approx \infty$ indica que no equilibrio practicamente só existen produtos.
- Nos equilibrios heteroxéneos acostuma haber algún reactivo ou produto sólido ou líquido puro que está en exceso. A súa concentración non variará para unha temperatura dada,

2 En ocasións exprésase a constante segundo: $K_c = \frac{[C]_e^c \cdot [D]_e^d}{[A]_e^a \cdot [B]_e^b}$, na que o subíndice "e" nos lembra que son as concentracións das especies cando xa se acadou o equilibrio. Prescindiremos deste subíndice pero non do seu significado.

3 Estamos supoñendo un comportamento ideal dos gases e disolucións, polo que podemos traballar con K_p ou K_c . A verdadeira constante de equilibrio exprésase en función das actividades: $K_a = \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b}$

A actividade dunha substancia non ten unidades e en condicións ideais coincide numericamente coa concentración molar ou coas presións parciais en atmosferas. En condicións ideais, K_p e K_c coinciden numericamente coa K_a , e non teñen unidades porque esta última non as ten.

polo que se pode englobar no valor da constante. Polo tanto, na expresión de K_c non se inclúran as concentracións de sólidos e líquidos puros⁴.

- Se no equilibrio interveñen substancias en disolución, o disolvente xa se engloba no valor da constante (pois a súa concentración non varía), polo que a súa concentración non aparece na expresión de K_c .

EXERCICIO RESOLTO

- ♦ A 1000 °C e nun recipiente de 2 litros, atópanse en equilibrio 0,68 moles de $\text{SO}_2(\text{g})$, 0,34 moles de $\text{O}_2(\text{g})$ e 0,12 moles de $\text{SO}_3(\text{g})$. Calcula a constante de equilibrio K_c para o equilibrio:



Resolución:

Como queremos calcular a constante de equilibrio en función das concentracións, en primeiro lugar calculamos a concentración de cada especie no equilibrio:

$$[\text{SO}_2] = \frac{0,68 \text{ moles}}{2 \text{ litros}} = 0,34 \text{ M}$$

$$[\text{O}_2] = \frac{0,34 \text{ moles}}{2 \text{ litros}} = 0,17 \text{ M}$$

$$[\text{SO}_3] = \frac{0,12 \text{ moles}}{2 \text{ litros}} = 0,06 \text{ M}$$

$$\text{Polo tanto, } K_c = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2 \cdot [\text{O}_2]} = \frac{0,06^2}{0,342 \cdot 0,14} = 0,18$$

EXERCICIO RESOLTO

- ♦ A 550 °C a constante de equilibrio para a reacción en fase gasosa: $2 \text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{SO}_3(\text{g})$ é $K_c = 729$. Calcula a K_c para a reacción: $\text{SO}_2(\text{g}) + 1/2 \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{SO}_3(\text{g})$ á mesma temperatura.

Resolución:

Escribimos a expresión para as constantes dos dous equilibrios:

$$2 \text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{SO}_3(\text{g}) \quad K_c = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2 \cdot [\text{O}_2]}$$

$$\text{SO}_2(\text{g}) + 1/2 \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{SO}_3(\text{g}) \quad K_c' = \frac{[\text{SO}_3]}{[\text{SO}_2] \cdot [\text{O}_2]^{1/2}}$$

Observando as dúas constantes apréciase facilmente a relación que existe entre elas:

$$K_c' = \sqrt{K_c} = \sqrt{729} = 27.$$

EXERCICIO RESOLTO

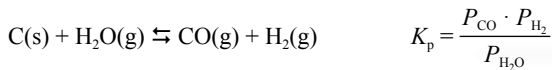
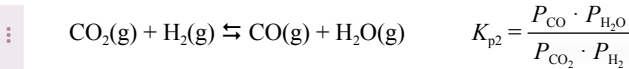
- ♦ Coñécense as constantes de equilibrio, a unha determinada temperatura, para as reaccións: $\text{C}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{CO}(\text{g})$ $K_p = 121,5$; $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ $K_p = 1,59$. Calcula a constante de equilibrio K_p para a reacción: $\text{C}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$.

Resolución:

Escribimos a expresión para cada unha das constantes de equilibrio:

$$\text{C}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{CO}(\text{g}) \quad K_{p1} = \frac{P_{\text{CO}}^2}{P_{\text{CO}_2}}$$

⁴ Cando se emprega a constante de equilibrio en función das actividades (K_a), a actividade dos sólidos ou líquidos puros tómasse, por definición, como a unidade e, polo tanto, non se inclúe na constante.



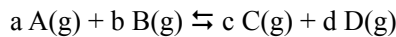
Observando estas expresiones vemos que:

$$K_p = \frac{K_{p1}}{K_{p2}} = K_{p1} \cdot \frac{1}{K_{p2}} = \frac{P_{\text{CO}}^2}{P_{\text{CO}_2}} = \frac{P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{H}_2}}{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}}$$

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

3 RELACIÓN ENTRE K_c E K_p

Esta relación só ten sentido en reaccións en fase gasosa. Dada a reacción:



$$K_p = \frac{P_{\text{C}}^c \cdot P_{\text{D}}^d}{P_{\text{A}}^a \cdot P_{\text{B}}^b}$$

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

Como supoñemos comportamento ideal, poderemos utilizar a ecuación de estado dos gases ideais:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T; \text{ ou ben: } P = \frac{n}{V} \cdot R \cdot T$$

Como n/V é a concentración, para as substancias que compoñen o equilibrio:

$$P_{\text{A}} = [\text{A}] \cdot R \cdot T$$

$$P_{\text{B}} = [\text{B}] \cdot R \cdot T$$

$$P_{\text{C}} = [\text{C}] \cdot R \cdot T$$

$$P_{\text{D}} = [\text{D}] \cdot R \cdot T$$

Substituíndo en K_p , obtemos a súa relación con K_c :

$$K_p = \frac{([\text{C}] \cdot R \cdot T)^c \cdot ([\text{D}] \cdot R \cdot T)^d}{([\text{A}] \cdot R \cdot T)^a \cdot ([\text{B}] \cdot R \cdot T)^b} = \frac{[\text{C}]^c \cdot [\text{D}]^d}{[\text{A}]^a \cdot [\text{B}]^b} \cdot (R \cdot T)^{c+d-a-b}$$

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

Onde Δn é a variación do número de moles na ecuación (número de moles de produtos menos o número de moles de reactivos) e $R = 0,082 \text{ atm l/mol K}$.

- ◆ A K_c que obtivemos no estudo da disociación do N_2O_4 , a $100\text{ }^\circ\text{C}$, era $0,36$. Calcula a K_p para ese equilibrio á mesma temperatura.

Resolución:

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

$$T = 100 + 273 = 373\text{ K}$$

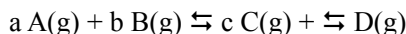
Segundo a ecuación do equilibrio: $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2 NO_2(g)$, a variación do número de moles de gas será:

$$\Delta n = 2 - 1 = 1$$

$$K_p = 0,36 \cdot (0,082 \cdot 373)^1 = 11$$

4 COCIENTE DE REACCIÓN

En ocasións coñecemos as cantidades de todas as especies que interveñen nunha reacción química nun instante determinado. A reacción pódese producir en ambos sentidos pero, mentres non se acada o equilibrio, predomina unha das dúas reaccións, a directa ou a inversa. Pódese predicir en que sentido evolucionará a reacción até acadar o equilibrio, empregando o **cociente de reacción (Q)**. Dada unha reacción do tipo:



Defínese como cociente de reacción:

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

Só se diferencia de K_c en que as concentracións non son no equilibrio, senón en calquera intre. Cando se acada o equilibrio $Q = K_c$.

Tamén podemos escribir o cociente de reacción en función das presións parciais, expresión similar á de K_p , pero con presións que non corresponden ao estado de equilibrio:

$$Q = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b}$$

Comparando o cociente de reacción coa constante de equilibrio, prediciremos o sentido en que transcorre a reacción nunhas condicións determinadas:

- Se $Q > K$, a reacción transcorrerá no sentido no que diminúa Q , até que se iguale con K ao acadar o equilibrio. Isto conséguese ao aumentar o denominador (reactivos) e diminuír o numerador (produtos), polo tanto *a reacción transcorrerá cara á esquerda*.
- Se $Q < K$, a reacción transcorrerá no sentido no que aumente o valor de Q até que se iguale con K . A reacción transcorrerá no sentido no que aumente o numerador (produtos) e diminúa o denominador (reactivos), é dicir, *cara á dereita*.
- Se $Q = K$, *a reacción xa se atopa en estado de equilibrio*.

- ♦ A K_c , a 735 K, para a reacción: $2 \text{NOCl(g)} \rightleftharpoons 2 \text{NO(g)} + \text{Cl}_2\text{(g)}$ é 0,08. Un matraz de $1,0 \text{ dm}^3$ contén inicialmente 0,2 mol de NO, 0,2 mol de Cl_2 e 0,2 mol de NOCl (cloruro de nitrosilo), a 735 K. En que sentido transcorre a reacción para acadar o equilibrio?

Resolución:

Primeiro calculamos o cociente de reacción en función das concentracións para poder comparalo coa constante de equilibrio.

$$Q = \frac{[\text{Cl}_2] \cdot [\text{NO}]^2}{[\text{NOCl}]^2} = \frac{0,2 \cdot 0,2^2}{0,2^2} = 0,2 > 0,08$$

Como $Q > K_c$, a reacción transcorrerá no sentido no que diminúa Q até que se iguale con K_c e se acade o equilibrio, é dicir, cara a onde aumente o denominador $[\text{NOCl}]$ e diminúa o numerador $[\text{Cl}_2]$ e $[\text{NO}]$, polo tanto a reacción transcorrerá cara á esquerda.

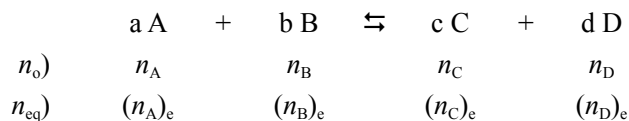
5 COMPOSICIÓN NO EQUILIBRIO

Cando se acada o equilibrio a partir de certas cantidades dalgúns substancias, a unha temperatura determinada, podemos calcular a composición no equilibrio a partir da súa constante de equilibrio.

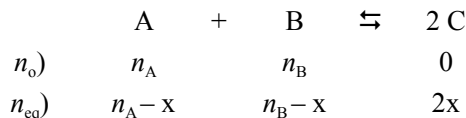
Tamén podemos calcular a constante de equilibrio (K_c ou K_p) a partir dos datos sobre a composición no equilibrio.

En xeral, neste tipo de cálculos acostúmase seguir os seguintes pasos:

- 1) Escribir a ecuación correspondente ao equilibrio, anotando debaixo de cada substancia as cantidades iniciais e as cantidades no equilibrio (tamén se poden anotar concentracións iniciais e no equilibrio):



Se chamamos x á cantidade de substancia que se transformou até que se acadou o equilibrio, podemos expresar as cantidades no equilibrio en función de x . Por exemplo, para a reacción: $A + B \rightleftharpoons 2 C$, se partimos dunha cantidade determinada de A e de B:



- 2) Formular a **constante** de equilibrio (K_c ou K_p) e substituír nela os datos coñecidos. A expresión obtida permite calcular a constante ou calquera cantidade de substancia presente no equilibrio⁵.

⁵ Moitas veces obtense unha ecuación de segundo grao que, ao resolvela, dará dúas solucións. Unha delas non terá sentido e debemos desprezalala, sendo a outra a solución aceptábel.

- ♦ A constante de equilibrio K_c para a reacción: $\text{CO(g)} + \text{H}_2\text{O(g)} \rightleftharpoons \text{CO}_2\text{(g)} + \text{H}_2\text{(g)}$ é 1,60 a 1000 °C. Un recipiente pechado contén 2,00 moles de CO, 2,00 moles de H_2O , 1,00 mol de CO_2 e 1,00 mol de H_2 . Se se quenta até 1000 °C, calcula a cantidade de cada especie no equilibrio.

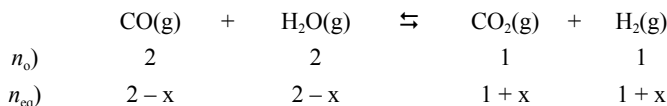
Resolución:

Como temos as cantidades para todas as substancias que compoñen o sistema, debemos determinar en que sentido transcorre a reacción até acadar o equilibrio, ou se xa se atopa nel. Para isto calculamos o cociente de reacción:

$$\text{CO(g)} + \text{H}_2\text{O(g)} \rightleftharpoons \text{CO}_2\text{(g)} + \text{H}_2\text{(g)} \Rightarrow Q = \frac{[\text{CO}_2] \cdot [\text{H}_2]}{[\text{CO}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]} = \frac{\frac{1}{V} \cdot \frac{1}{V}}{\frac{2}{V} \cdot \frac{2}{V}} = \frac{1}{4} = 0,25$$

Como $K_c = 1,60$, entón $Q < K_c$ e a reacción transcorrerá no sentido no que aumente o valor de Q, até que se iguale con K_c , é dicir, cara á dereita.

Agora podemos formular o equilibrio:



$$K_c = \frac{[\text{CO}_2] \cdot [\text{H}_2]}{[\text{CO}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}$$

$$1,6 = \frac{\frac{1+x}{V} \cdot \frac{1+x}{V}}{\frac{2-x}{V} \cdot \frac{2-x}{V}} \Rightarrow 1,6 = \frac{(1+x)^2}{(2-x)^2} \Rightarrow \sqrt{1,6} = \sqrt{\frac{(1+x)^2}{(2-x)^2}} \Rightarrow 1,26 = \frac{1+x}{2-x} \Rightarrow x = 0,67 \text{ moles.}$$

As cantidades no equilibrio serán:

$$n^\circ \text{ de moles de CO}_2 = n^\circ \text{ de moles de H}_2 = 1 + x = 1 + 0,67 = 1,67 \text{ moles}$$

$$n^\circ \text{ de moles de CO} = n^\circ \text{ de moles de H}_2\text{O} = 2 - x = 2 - 0,67 = 1,33 \text{ moles.}$$

6 GRAO DE DISOCIACIÓN

Moitas veces resulta útil calcular a extensión coa que se produce unha reacción até acadar o equilibrio ou, o que é o mesmo, o grao de desprazamento do equilibrio cara a produtos. Isto dáns idea do rendemento da reacción e da evolución do equilibrio.

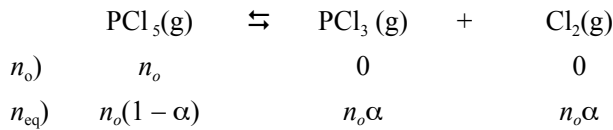
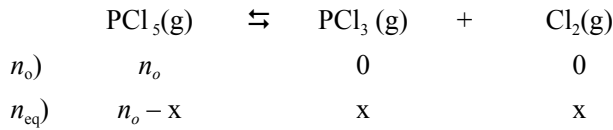
Para este tipo de cálculo, defínese o **grao de disociación**, α , que é o tanto por un de disociación ou o cociente obtido de dividir a cantidade disociada entre a cantidade inicial.

$$\alpha = \frac{n^\circ \text{ de moles disociados}}{n^\circ \text{ de moles iniciais}}$$

α refírese á cantidade disociada a partir de 1 mol. Multiplicando este cociente por cen obtemos a cantidade disociada a partir de cen moles.

Ten sentido falar de grao de disociación nos equilíbrios de disociación, isto é, cando unha substancia se transforma en varias especies máis sinxelas que a substancia de partida.

Pódese formular o equilibrio en función de α , aínda que, como se pode converter x en α e viceversa, tamén serve formulalo en función de x . Por exemplo, no equilibrio de disociación do pentacloruro de fósforo, as dúas formulacións que seguen son válidas:



EXERCICIO RESOLTO

- ◆ A constante de equilibrio, K_c , para a descomposición do fósxeno (COCl_2) segundo:

$\text{COCl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$, é $4,63 \cdot 10^{-3}$ a $527 \text{ }^\circ\text{C}$. Calcula o grao de disociación do fósxeno cando se introducen 2,97 g deste composto nun recipiente de 1 litro.

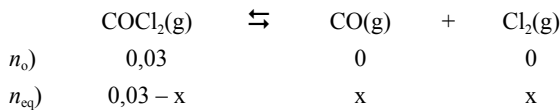
Resolución:

Primeiro convertemos en moles os gramos de fósxeno:

$$M_r(\text{COCl}_2) = 12 + 16 + 35,5 \cdot 2 = 99$$

$$2,97 \text{ g COCl}_2 \cdot \frac{1 \text{ mol}}{99 \text{ g}} = 0,03 \text{ mol COCl}_2$$

Formulamos o equilibrio:



Escribimos a expresión para a constante de equilibrio e resolvemos a ecuación:

$$K_c = \frac{[\text{CO}] \cdot [\text{Cl}_2]}{[\text{COCl}_2]}$$

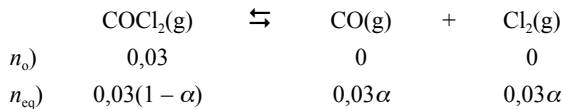
$$4,63 \cdot 10^{-3} = \frac{x \cdot x}{0,03 - x} = x^2 = 1,39 \cdot 10^{-4} - 4,63 \cdot 10^{-3}x \Rightarrow x^2 + 4,63 \cdot 10^{-3}x - 1,39 \cdot 10^{-4} = 0$$

$$x = 0,0097 \text{ mol}$$

$$\alpha = \frac{\text{n}^\circ \text{ de moles disociados}}{\text{n}^\circ \text{ de moles iniciais}} = \frac{x}{0,03} = \frac{0,0097}{0,03} = 0,32$$

O grao de disociación é 0,32 ou do 32 % se se expresa en porcentaxe.

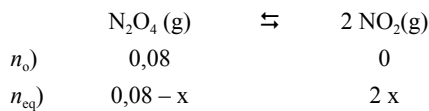
Obteríamos o mesmo resultado se formulamos o equilibrio en función do grao de disociación:



- ◆ Nun matraz de 1,5 l, no que se fixo o baleirado, introdúcese 0,08 moles de N_2O_4 e quéntanse a 35 °C. Parte do N_2O_4 disóciase en NO_2 segundo a reacción: $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2(\text{g})$. Cando se acada o equilibrio, a presión total é de 2,27 atm. Calcula: a) O grao de disociación. b) A presión parcial do dióxido de nitróxeno no equilibrio. c) O valor de K_c .

Resolución:

a) Primeiro formulamos o equilibrio:



O número total de moles no equilibrio é:

$$n = 0,08 - x + 2x = x + 0,08$$

Por outro lado, supoñendo comportamento ideal, podemos calcular o número total de moles de gas no equilibrio:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

$$2,27 \cdot 1,5 = n \cdot 0,082 \cdot 308$$

$$n = 0,135 \text{ moles.}$$

Agora podemos calcular x e, a partir do seu valor, calcular o grao de disociación:

$$0,135 = x + 0,08 \Rightarrow x = 0,055 \text{ moles}$$

$$\alpha = \frac{\text{n}^\circ \text{ de moles disociados}}{\text{n}^\circ \text{ de moles iniciais}} = \frac{x}{0,08} = \frac{0,055}{0,08} = 0,687$$

b) A presión parcial de NO_2 no equilibrio pódese calcular coñecendo o número de moles deste gas:

$$\text{n}^\circ \text{ de moles de } \text{NO}_2 = 2 \cdot x = 2 \cdot 0,055 = 0,11 \text{ moles}$$

$$P_{\text{NO}_2} \cdot V = n_{\text{NO}_2} \cdot R \cdot T$$

$$P_{\text{NO}_2} \cdot 1,5 = 0,11 \cdot 0,082 \cdot 308$$

$$P_{\text{NO}_2} = 1,85 \text{ atm}$$

$$\text{c) } K_c = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} = \frac{\left(\frac{0,11}{1,5}\right)^2}{\left(\frac{0,08 - 0,055}{1,5}\right)} = 0,323$$

7 FACTORES QUE MODIFICAN O EQUILIBRIO. PRINCIPIO DE LE CHATELIER

O equilibrio representa a nivelación entre dúas reaccións opostas e, sempre que non se fagan modificacións externas, as súas propiedades macroscópicas permanecen constantes. Pero, que ocorre se facemos algún cambio nas condicións da reacción?, poderemos predicir a evolución? Resolver estas cuestións é de grande utilidade, por exemplo, cando se intenta aumentar o rendemento na obtención dalgún produto da reacción, en procesos industriais.

As modificacións externas rompen o estado de equilibrio facendo que o sistema cambie até que se volve acadar un novo estado de equilibrio, con concentracións constantes para cada substancia pero distintas das que había nun principio. Isto é debido a que:

- Ao variar a temperatura dun sistema en equilibrio, se modifica a súa constante e con ela cambian as concentracións no equilibrio.
- Ao variar a presión, o volume ou a concentración dalgunha das especies, a constante non varía pero cambia o coeficiente Q , polo que o sistema deberá evolucionar até que de novo Q sexa igual que K .

Podemos predicir cualitativamente a influencia dos factores externos nun estado de equilibrio analizando a variación da constante ou do coeficiente de reacción ou a partir do **principio de Le Chatelier**, enunciado en 1885 polo químico e metalúrxico francés Henri Louis Le Chatelier, que di: *cando nun sistema en equilibrio se modifica algún factor externo (presión, temperatura ou concentración), o sistema evoluciona desprazándose no sentido que tenda a contrarrestar esa modificación.*

A continuación veremos como se aplica este principio aos distintos factores que poden afectar ao equilibrio.

Variación da concentración dalgunha especie

Se diminúe a cantidade dalgunha especie, o equilibrio desprázase cara a onde se forma esa especie para tratar de contrarrestar a modificación. Se se aumenta a cantidade dunha especie, o desprazamento será cara a onde se consome esa especie.

As variacións das presións parciais pódense interpretar como variacións de concentracións. Se se aumenta a presión parcial dun gas, aumenta a súa concentración, e se se diminúe unha presión parcial, diminúe a súa concentración.

Nos equilibrios heteroxéneos, unha variación da cantidade de sólido ou líquido puro non significa variación da súa concentración e non afecta ao estado de equilibrio.

Ás veces interesa manter un sistema fóra do equilibrio para que se desprace continuamente cara á dereita. Isto conséguese facilmente cando algún dos produtos da reacción pode escapar en forma gasosa ou pode separarse en forma de precipitado, disolto nun líquido etc.

Vexamos, como exemplo, a síntese de amoníaco segundo: $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3(\text{g})$. O rendemento é maior se se retira amoníaco a medida que se vai obtendo. No proceso

Escriba el texto aquí

Haber⁶, isto conséguese licuando o amoníaco a medida que se obtén. Ao diminuír a concentración de amoníaco, o equilibrio desprázase cara á dereita coa formación de máis amoníaco e aumento do rendemento.

Variación da presión total por variación de volume

A variación da presión total cando se varía o volume só é importante nas reaccións nas que hai especies en estado gasoso e variación no número de moles de gas.

Se se aumenta a presión total (porque diminúe o volume), o equilibrio tende a contrarrestar a modificación, desprazándose cara a onde diminúe a presión, polo tanto, cara a onde hai menor número de moles de gas. Se se diminúe a presión, desprazarase cara a onde aumente esta, é dicir, cara a onde hai maior número de moles de gas. É evidente que se o número de moles de gas non varía, a variación de presión total non afecta ao equilibrio. Por exemplo, o equilibrio $I_2(g) + H_2(g) \rightleftharpoons 2 HI(g)$, non se vería afectado por unha variación de presión ao non variar o número de moles de gas de reactivos a produtos.

No equilibrio: $N_2(g) + 3 H_2(g) \rightleftharpoons 2 NH_3(g)$, un aumento de presión faría que se desprazase cara á dereita (menos moles) e unha diminución de presión produciría un desprazamento cara á esquerda (máis moles). Esta é a razón de que no proceso Haber se empreguen altas presións para aumentar o rendemento do proceso e obter máis amoníaco⁷.

Variación da temperatura

Se se aumenta a temperatura exterior, o equilibrio tende a contrarrestar a variación diminuíndo esa temperatura, polo tanto desprázase cara a onde absorbe calor. Se se diminúe a temperatura exterior, o equilibrio desprazarase cara a onde desprende calor, tratando de contrarrestar o efecto do arrefriamento.

Segundo isto, un aumento de temperatura fai que o equilibrio se desprace en sentido endotérmico e unha diminución de temperatura fai que o equilibrio se desprace en sentido exotérmico, entón é importante ter en conta o signo de ΔH que acostuma acompañar á ecuación que representa o equilibrio e que corresponde ao proceso directo. O proceso inverso terá un signo oposto⁸.

Por exemplo no equilibrio: $N_2(g) + 3 H_2(g) \rightleftharpoons 2 NH_3(g)$ $\Delta H < 0$; a reacción directa é exotérmica e a reacción inversa é endotérmica. Se aumentamos a temperatura, o equilibrio

6 O maior éxito de Fritz Haber, químico e premio Nobel alemán, foi o descubrimento en 1913 dun proceso de síntese do amoníaco por combinación directa do nitróxeno e o hidróxeno. Este método adaptouno o químico alemán Carl Bosch, na década de 1930, para a utilización comercial. O proceso Haber-Bosch emprégase para a fabricación de explosivos e na produción de fertilizantes.

7 Só consideramos variacións de presión relacionadas con variacións de volume. No entanto, pode variar o volume sen que o faga a presión, ou variar a presión sen variar o volume; nestes casos, a aplicación do principio de Le Chatelier pode ser ambigua e non é aconsellábel. Así, se se engade un gas inerte e non se varía o volume (a volume constante) aumentará a presión total pero o equilibrio non se despraza, non se alterará.

8 Para reaccións reversíbeis entre gases ideais, a ecuación de Van't Hoff permite calcular as variacións da constante de equilibrio (K_p) coa temperatura absoluta, supoñendo que o valor de ΔH non varía coa temperatura (isto é certo para pequenos intervalos de temperatura). Así, se K_1 é a constante de equilibrio á temperatura T_1 , e K_2 a constante á temperatura T_2 , a ecuación de Van't Hoff será:

$$\ln \frac{K_1}{K_2} = - \frac{\Delta H^0}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

desprazarase cara a onde absorbe calor, polo tanto, cara á esquerda ou cara a reactivos. Se diminuímos a temperatura, o equilibrio desprazarase cara a onde desprende calor: cara á dereita ou cara a produtos. Cando interesa aumentar a cantidade de amoníaco obtido, convén traballar a temperaturas baixas.

Segundo isto, só se consegue aumentar o rendemento co aumento de temperatura se a reacción é endotérmica.

Presenza de catalizadores

Podemos afirmar que a presenza dos catalizadores non altera as condicións de equilibrio do proceso, só fai que o equilibrio se alcance en menos tempo.

Seguindo co exemplo da síntese do amoníaco, este proceso é tan lento que, desde un punto de vista industrial, non resulta rendíbel, aínda que se traballe con presións altas.

Haber e Bosch conseguiron facer rendíbel a síntese do amoníaco empregando unha presión de 200 atm e temperaturas entre 400 e 500 °C, ademais dunha mestura de ferro, molibdeno e óxido de aluminio como catalizadores. Segundo o principio de Le Chatelier, temperaturas máis baixas favorecerían o desprazamento cara a produtos, pero tamén facían máis lenta a reacción.

Anos máis tarde, propúxose un novo método que consistía en traballar a presións moi elevadas (entre 900 e 1000 atm) e temperaturas algo máis baixas, empregando catalizadores complexos de cianuros de ferro e aluminio. Este proceso é máis rendíbel que o de Haber.



Aparato de Haber

- ◆ Supón que a reacción seguinte transcorre segundo se indica: $2\text{NOCl}(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \Delta H > 0$.
- a) Que efecto tería un aumento da presión parcial de NOCl a temperatura constante? b) E unha diminución do volume do recipiente a temperatura constante? c) E unha diminución de temperatura? Xustifica todas as respostas.

Resolución:

Segundo o principio de Le Chatelier: cando nun sistema en equilibrio se modifica algún factor externo (presión, temperatura ou concentración), o sistema evoluciona desprazándose no sentido que tenda a contrarrestar esa modificación, polo que:

- a) Se se aumenta a presión parcial de NOCl, aumenta a súa concentración, polo que o equilibrio se despraza no sentido no que diminúa a concentración de NOCl, é dicir, consumindo NOCl ou cara á dereita.
- b) Se se diminúe o volume do recipiente, aumenta a presión total. O equilibrio tende a contrarrestar a modificación desprazándose cara a onde diminúe a presión, polo tanto, cara a onde hai menor número de moles de gas, neste caso cara á esquerda.
- c) Se diminúe a temperatura exterior, o equilibrio desprazarase cara a onde desprende calor, tratando de contrarrestar o efecto do arrefriamento, é dicir, no sentido exotérmico ou cara á esquerda neste caso.

8 EQUILIBRIOS HETEROXÉNEOS SÓLIDO-LÍQUIDO. SOLUBILIDADE E PRODUTO DE SOLUBILIDADE

É ben coñecida a importancia das disolucións. Non menos importante é o feito de que algunhas substancias non se disolvan ben. Así, a existencia de compostos insolúbeis: serve para detectar a presenza de certos ións en disolución e para separalos doutros; é a forma de actuar dalgúns antidotos contra venenos, serve para purificar auga, é a causa de que se formen pedras na vesícula; é a forma de obter ácido cítrico a partir das froitas cítricas ou a maneira na que se forman moitas das rochas sedimentarias. Se seguísemos citando exemplos, en todos atoparíamos o equilibrio entre un sal disolto e parte del que permanece sen disolver (precipitado). Trátase dun equilibrio dinámico e heteroxéneo que denominamos equilibrio de solubilidade.

O proceso de disolución prodúcese cando as forzas establecidas entre o disolvente e o soluto son maiores que as forzas que unen as partículas de soluto entre si. Este tipo de interaccións depende dos enlaces que existen no soluto e no disolvente: non todas as substancias se disolven na mesma medida e o disolvente é un factor decisivo.

Neste tema ímonos centrar nas disolucións acuosas, entón o disolvente sempre será auga e xa non teremos en conta a súa influencia. No que se refire ao soluto, fixarémonos en compostos inorgánicos iónicos. Na táboa 5-1 indicase, de forma cualitativa e aproximada, a solubilidade dalgúns salessales.

Anións	Catións	Solubilidade
Todos	Alcalinos e amonio	Solúbeis
Nitratos Nitritos Cloratos Percloratos Acetatos	Case todos	Solúbeis
Cloruros Bromuros Ioduros	Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+} , Cu^+ , Tl^+	Insolúbeis
	Os demais	Solúbeis
Sulfatos	Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} e Pb^{2+}	Insolúbeis
	Os demais	Solúbeis
Sulfuros	Alcalinos, alcalinotérreos e amonio	Solúbeis
	Os demais	Insolúbeis
Hidróxidos	Alcalinos, amonio, Sr^{2+} , Ba^{2+} e Zn^{2+}	Solúbeis
	Os demais	Insolúbeis
Carbonatos Silicatos Fosfatos Arseniatos Arsenitos	Alcalinos, amonio e Mg^{2+}	Solúbeis
	Os demais	Insolúbeis

Táboa 5-1. Solubilidade na auga de compostos iónicos.

Cando unha certa cantidade de disolvente contén a máxima cantidade de soluto que pode disolver a esa temperatura, dise que a disolución está **saturada**. Se a cantidade de soluto é menor que a de saturación, a disolución estará **insaturada** e se é maior, estará **sobresaturada**⁹.

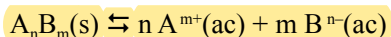
Chámase **solubilidade, s**, á *cantidade máxima de soluto que se pode disolver, a unha temperatura dada, nunha cantidade determinada de disolvente*. Acostúmase expresar en moles de soluto por litro de disolución (mol/l), aínda que en ocasións se expresa en gramos de soluto por litros de disolución (g/l) ou como cantidade de soluto nunha certa cantidade de disolvente (por exemplo: gramos de soluto en 100 g de disolvente).

A solubilidade pódese determinar experimentalmente. Segundo o seu valor, a 25 °C, as substancias clasifícanse en:

- **Solúbeis:** se teñen unha solubilidade maior de 0,1 M. Por exemplo: nitratos (por iso existen poucos xacementos de nitratos e os que existen están en zonas desérticas) ou sales de sodio e potasio.
- **Pouco solúbeis:** se a súa solubilidade está comprendida entre 0,1 M e 0,01 M. Por exemplo: hidróxidos de bario, estroncio e cinc.
- **Insolúbeis:** se a súa solubilidade é inferior a 0,01 M. Por exemplo: CaCO₃ (mármore), Ca₃(PO₄)₂ (constituínte principal dos nosos ósos), sulfato de bario (compoñente da pasta que se inxire para ver por raios X a rexión gastrointestinal) etc. En realidade non hai ningún sal totalmente insolúbel, sempre se dissolve, polo menos, unha ínfima cantidade.

Se non hai ningún sal totalmente insolúbel, sempre existirá unha pequena parte de sal disolto que se encontra totalmente ionizado e en equilibrio co sal sólido que continúa sen disolver.

Representando o sal insolúbel como A_nB_m, o equilibrio establecido entre o sal e os seus ións en disolución pódese expresar segundo:



⁹ As disolucións sobresaturadas conséguense preparando disolucións de substancias sólidas que conteñen cantidades relativamente grandes de soluto (elevando a temperatura) e a continuación diminuindo a temperatura, co que a disolución resultante terá máis soluto que o que lle correspondería a unha disolución saturada a esa temperatura. Estas disolucións son moi inestábeis e converteranse con facilidade en disolucións saturadas ao cristalizar o exceso de soluto.

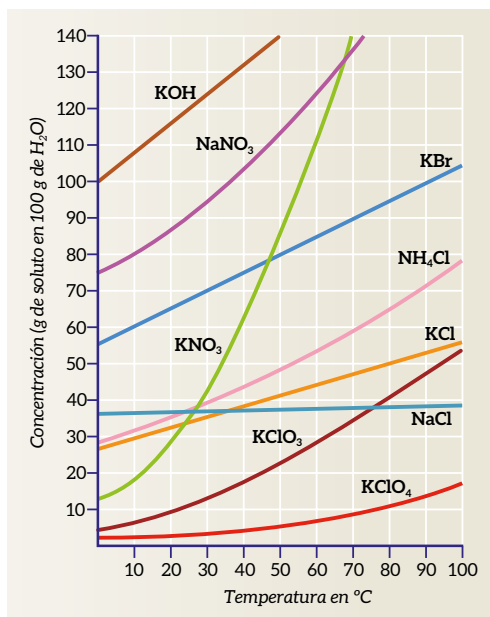
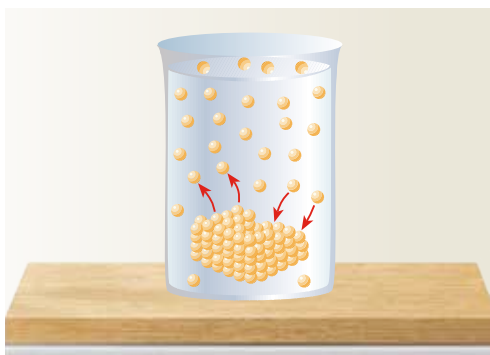


Figura 5.2. Solubilidade dalgúns compostos en función da temperatura. O aumento da temperatura acostuma favorecer a disolución dun sal en auga.



Nos compostos insolúbeis establécese un equilibrio entre o sal disolto e o sal sen disolver.

A constante para este equilibrio virá expresada en función da concentración dos ións en disolución. Recibe o nome de **produto de solubilidade**, K_s ou K_{ps}

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

Exemplo: para o equilibrio:

$PbCl_2 (s) \rightleftharpoons 2 Cl^- (ac) + Pb^{2+} (ac)$, o produto de solubilidade será:

$$K_s = [Cl^-]^2 \cdot [Pb^{2+}]$$

Nesta expresión non aparece a concentración da fase sólida (sal sen disolver) que, por ser constante, vén englobada no valor de K_s .

Como todas as constantes de equilibrio, K_s é adimensional e só depende do equilibrio considerado e da temperatura. Estabélcese un equilibrio de solubilidade distinto a cada temperatura. Os valores do produto de solubilidade dos distintos sales están tabulados (táboa 5-2).

Composto	K_s	Composto	K_s
AgCl	$1,7 \cdot 10^{-10}$	Cu(OH) ₂	$1,0 \cdot 10^{-19}$
AgBr	$5,2 \cdot 10^{-13}$	CuS	$4,0 \cdot 10^{-38}$
AgI	$8,3 \cdot 10^{-17}$	Fe(OH) ₃	$1,1 \cdot 10^{-36}$
Ag ₂ S	$5,5 \cdot 10^{-51}$	FeS	$1,0 \cdot 10^{-19}$
Ag ₂ CrO ₄	$1,9 \cdot 10^{-12}$	HgS	$2,0 \cdot 10^{-52}$
Al(OH) ₃	$2,0 \cdot 10^{-33}$	Mg(OH) ₂	$8,9 \cdot 10^{-12}$
BaF ₂	$1,7 \cdot 10^{-6}$	MgCO ₃	$2,6 \cdot 10^{-5}$
BaCO ₃	$1,6 \cdot 10^{-9}$	PbCl ₂	$1,6 \cdot 10^{-5}$
BaSO ₄	$1,1 \cdot 10^{-10}$	PbI ₂	$8,3 \cdot 10^{-9}$
CaF ₂	$3,4 \cdot 10^{-11}$	PbS	$1,0 \cdot 10^{-29}$
Ca(OH) ₂	$8,0 \cdot 10^{-6}$	PbSO ₄	$2,0 \cdot 10^{-8}$
CaCO ₃	$4,8 \cdot 10^{-9}$	SrSO ₄	$2,8 \cdot 10^{-7}$
CaSO ₄	$2,5 \cdot 10^{-5}$	Zn(OH) ₂	$1,8 \cdot 10^{-14}$
Ca ₃ (PO ₄) ₂	$1,3 \cdot 10^{-32}$	ZnS	$4,0 \cdot 10^{-24}$
Cr(OH) ₃	$6,7 \cdot 10^{-31}$	ZnCO ₃	$2,0 \cdot 10^{-10}$

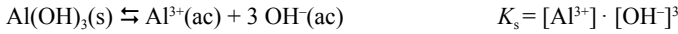
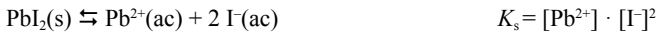
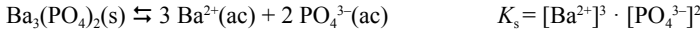
Táboa 5-2. Algúns produtos de solubilidade a 25 °C

O produto de solubilidade só se aplica a disolucións saturadas que están en contacto cun exceso de sólido insolúbel ou pouco solúbel. Se o sal é solúbel, as concentracións dos ións en disolución son altas e aparecen forzas eléctricas entre eles, polo que non é correcto o uso de K_s . Aínda que exista sólido sen disolver en equilibrio cos ións, o tratamento para sales solúbeis debe ser distinto.

◆ Escribe a expresión para o produto de solubilidade das seguintes substancias: $Ba_3(PO_4)_2$, PbI_2 , $Al(OH)_3$, Ag_2S .

Resolución:

Formulando os respectivos equilibrios, saberemos o coeficiente estequiométrico de cada ión e, polo tanto, o expoñente a que se debe elevar cada concentración no produto de solubilidade. Así:



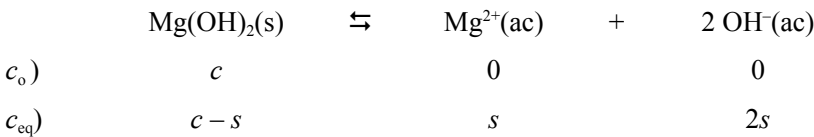
Ao mesturar unha disolución de $AgNO_3$ con outra de $NaCl$ fórmase $AgCl$, que é un composto insolúbel.

Cando un sal pouco solúbel está en equilibrio coa súa disolución saturada, a súa solubilidade vén dada pola concentración do sal disolto.

Evidentemente, existe unha **relación entre a solubilidade dun sal e o seu produto de solubilidade**. Canto maior sexa K_s máis desprazado estará o equilibrio cara á dereita, polo tanto, maior será a concentración dos ións en disolución e maior a solubilidade do sal.

Pódese calcular o valor da solubilidade a partir do valor coñecido de K_s . Tamén se pode obter o valor de K_s a partir do valor da solubilidade calculado experimentalmente. En ambos casos formularase o equilibrio e a expresión do produto de solubilidade.

UNO Por exemplo, para calcular a solubilidade do hidróxido de magnesio a partir do seu produto de solubilidade a 25 °C, $K_s = 1,2 \cdot 10^{-11}$, procederemos da seguinte forma:

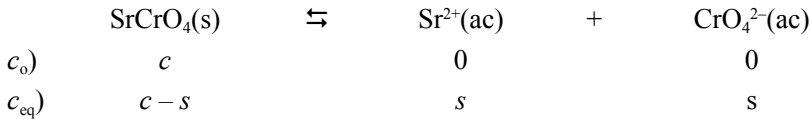


$$K_s = [Mg^{2+}] \cdot [OH^{-}]^2 \Rightarrow 1,2 \cdot 10^{-11} = s \cdot (2s)^2 \Rightarrow 1,2 \cdot 10^{-11} = 4s^3 \Rightarrow s = \sqrt[3]{\frac{1,2 \cdot 10^{-11}}{4}}$$

$$s = 1,44 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$$

DOS Vexamos outro exemplo: o cálculo do valor do produto de solubilidade do cromato de estroncio a determinada temperatura, sabendo que a esa temperatura a súa solubilidade é $6 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$.

Formularemos o equilibrio como no caso anterior:



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

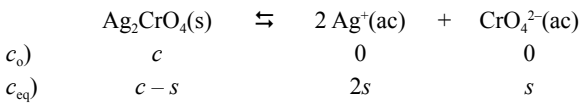
$$K_s = 3,6 \cdot 10^{-5}$$

EXERCICIO RESOLTO

- ◆ A partir do produto de solubilidade do cromato de prata, a 25 °C , calcula a súa solubilidade na auga a esa temperatura.

Resolución:

Formulamos o equilibrio en función da solubilidade:



Formulando a expresión do produto de solubilidade, a única incógnita é a solubilidade

$$K_s = [\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{CrO}_4^{2-}] = (2s)^2 \cdot s = 4s^3 \Rightarrow K_s = 4s^3 \Rightarrow 1,9 \cdot 10^{-12} = 4s^3 \Rightarrow s = \sqrt[3]{\frac{1,9 \cdot 10^{-12}}{4}}$$

$$s = 7,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$$

EXERCICIO RESOLTO

- ◆ O fluoruro de calcio é un sal pouco solúbel. Unha alumna decátase no laboratorio que cando engade 25,6 miligramos dese sal nun litro de auga, a disolución encóntrase saturada. Determina: a) A solubilidade do sal expresada en g/litro e moles/litro. b) A concentración dos ións fluoruro e calcio na disolución saturada. c) O valor de K_{ps} do dito sal.

Resolución:

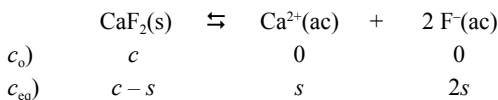
$$a) s = 25,6 \text{ mg/l} \cdot \frac{1 \text{ g}}{10^3 \text{ mg}} = 2,56 \cdot 10^{-2} \text{ g/l}$$

Coñecendo a masa molecular do sal, pódese calcular a solubilidade en mol/l:

$$M_r(\text{CaF}_2) = 78$$

$$s = \frac{2,56 \cdot 10^{-2} \text{ g CaF}_2}{1 \text{ l de disolución}} \cdot \frac{1 \text{ mol CaF}_2}{78 \text{ g CaF}_2} = 3,28 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$$

b) Formulamos o equilibrio en función da solubilidade:



As concentracións de cada ión serán:

$$[\text{Ca}^{2+}] = s = 3,28 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$$

$$[\text{F}^-] = 2s = 2 \cdot 3,28 \cdot 10^{-4} = 6,56 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$$

$$c) K_{ps} = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{F}^-]^2 = s \cdot (2s)^2 = 4s^3 = 4 \cdot (3,28 \cdot 10^{-4})^3$$

$$K_{ps} = 1,41 \cdot 10^{-10}$$

9 CONDICIONES DE PRECIPITACIÓN. APLICACIONES ANALÍTICAS

A expresión $K_s = [A^{m+}]^n \cdot [B^{n-}]^m$ rexé o equilibrio que existe entre o sal sólido e os ións procedentes da súa ionización nunha disolución saturada. Canto menos solúbel sexa un sal, máis fácil é exceder a concentración das especies iónicas que corresponden ao equilibrio e axiña se depositará sólido no fondo do recipiente até que se acade o equilibrio. As concentracións iónicas serán agora tales que cumpran a expresión de K_s .

Este fenómeno coñécese co nome de **precipitación**. Acostuma darse cando se mesturan dúas disolucións¹⁰ e cada unha delas contén un ión dun sal insolúbel.

Chámase **precipitado** á fase sólida que aparece no seo dun líquido que contén a esa substancia en disolución.

Poderemos **predecir se se formará precipitado** a partir do valor de K_s . Para unha determinada substancia, A_nB_m :

Se $[A^{m+}]^n \cdot [B^{n-}]^m > K_s$, formarase precipitado.

Se $[A^{m+}]^n \cdot [B^{n-}]^m < K_s$, non se formará precipitado.

Se $[A^{m+}]^n \cdot [B^{n-}]^m = K_s$, a disolución está saturada e non haberá precipitado.

Coñécese como **efecto do ión común** o descenso da solubilidade dun sal ocasionado pola adición de substancias que conteñan algún ión en común con ese sal.

O efecto do ión común pódese explicar segundo o principio de Le Chatelier. Cando se engade a unha disolución saturada dun sal pouco solúbel algún dos ións que resultan da disociación iónica dese sal, o equilibrio: $A_nB_m (s) \rightleftharpoons n A^{m+} (ac) + m B^{n-} (ac)$ oponse a esta modificación desprazándose de forma que diminúa a concentración do ión que engadimos, é dicir, cara á esquerda, precipitando sal até que se recupera o estado de equilibrio. Agora hai menos cantidade de sal disolto, polo que diminúe a solubilidade dese sal.

Por exemplo, se a unha disolución saturada de cloruro de prata lle engadimos cloruro de sodio, como este se disocia segundo: $NaCl(s) \rightarrow Na^+(ac) + Cl^-(ac)$, estamos aumentando a concentración de Na^+ e a de Cl^- . O ión cloruro aparece no equilibrio de solubilidade do cloruro de prata: $AgCl(s) \rightleftharpoons Cl^-(ac) + Ag^+(ac)$, polo que será o ión común. O aumento da súa concentración fai que o equilibrio se desprace cara á esquerda e precipite cloruro de prata. A solubilidade do cloruro de prata nestas condicións é menor que na auga pura, aínda que non variase a temperatura.

Decidir si se forma precipitado



Cando se mestura KI con $Pb(NO_3)_2$ fórmase un precipitado de PbI_2 .

TRES: Decidir si precipita:
32-33-34-35

¹⁰ Tamén pode haber precipitación se se varía a temperatura ou se elimina parte do disolvente.

É importante apreciar que o valor de K_s non depende da presenza doutras substancias na disolución (só depende da temperatura), porén, a solubilidade dun sal pode cambiar se se engaden á disolución certas substancias¹¹.

Aplicacións analíticas das reaccións de precipitación

A formación de precipitados ten grande importancia nos procesos industriais para recuperar ións valiosos ou para eliminar especies indesexábeis, pero sobre todo é a clave de moitas técnicas de análise cualitativa e cuantitativa: para detectar a presenza de certos ións ou para separalos da disolución na que se atopan.

Cando se trata de separar algúns ións, de entre varios presentes nunha disolución, é necesario precipitalos selectivamente. Esta técnica coñécese como precipitación fraccionada e baséase nas diferenzas entre os produtos de solubilidade dos sales correspondentes.

Se, por exemplo, quixeramos precipitar de forma fraccionada os ións Cl^- e ións I^- que se atopan nunha disolución, ambos en concentración 0,01 M, poderíamos engadir ións Ag^+ en forma de nitrato de prata, xa que os produtos de solubilidade dos sales formados son bastante diferentes:

$$K_s(\text{AgCl}) = 1,7 \cdot 10^{-10}$$

$$K_s(\text{AgI}) = 8,3 \cdot 10^{-17}$$

Como o produto de solubilidade do AgI é menor, será menos solúbel e precipitará primeiro cando se engadan ións Ag^+ .

$$K_s = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{I}^-] = 8,3 \cdot 10^{-17} \Rightarrow [\text{Ag}^+] \cdot 0,01 = 8,3 \cdot 10^{-17} \Rightarrow [\text{Ag}^+] = 8,3 \cdot 10^{-15} \text{ M}$$

Cando a concentración de Ag^+ é maior de $8,3 \cdot 10^{-15} \text{ M}$, comeza a precipitar o AgI.

Para que comece a precipitar o AgCl, a concentración de ión Ag^+ debe de ser maior de $1,7 \cdot 10^{-8}$, segundo:

$$K_s = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = 1,7 \cdot 10^{-10} \Rightarrow [\text{Ag}^+] \cdot 0,01 = 1,7 \cdot 10^{-10} \Rightarrow [\text{Ag}^+] = 1,7 \cdot 10^{-8} \text{ M}$$

Se queremos que precipite só o AgI basta con manter a concentración de ións Ag^+ por debaixo de $1,7 \cdot 10^{-8} \text{ M}$, co que conseguimos que precipite practicamente todo o AgI sen que comece a precipitar o AgCl. Despois de filtrar o precipitado, pódense extraer os ións Cl^- do líquido formando un novo precipitado.

O maior problema da precipitación fraccionada é controlar a concentración do ión precipitante (Ag^+ no noso exemplo). Isto pódese facer medindo coidadosamente o volume de disolución precipitante engadido ou usando unha reacción que controle a concentración do ión precipitante¹².

11 Hai ocasións nas que interesa disolver o precipitado. Para iso, teremos que desprazar o equilibrio cara á dereita. Conseguirémolo diminuíndo a concentración dalgún dos ións presentes no equilibrio, aumentando así a solubilidade. Segundo o tipo de ión presente no equilibrio empréganse distintos métodos como engadir un ácido para formar un ácido débil con algún ión ou formar auga cos ións hidróxido, utilizar un proceso redox para transformar un ión ou engadir especies que formen ións complexos que "atrapen" certos ións.

12 Por exemplo, na precipitación fraccionada de hidróxidos, sulfuros e carbonatos, regulando o pH contrólase a concentración destes ións, mediante os equilibrios de disociación da auga e dos ácidos débiles H_2S e H_2CO_3 .

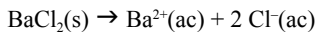
Existe un proceso analítico de grande importancia, coñecido co nome de *marcha analítica de cations*, que consiste na precipitación selectiva dalgúns ións metálicos en forma de sulfuros. Para iso utilízase ácido sulfhídrico e contrólase o *pH* do medio.

EXERCICIO RESOLTO

- ◆ Mestúranse 20 ml de cloruro de bario 0,1 M con 30 ml de cromato de potasio 0,2 M. Calcula: a) A concentración de ión bario na disolución resultante. b) A concentración de ión cromato. c) Formarase precipitado? Xustifícao. Datos: $K_{ps}(\text{BaCrO}_4) = 1,0 \cdot 10^{-10}$.

Resolución:

- a) Como o cloruro de bario é un sal solúbel, podemos considerar que está totalmente ionizado:

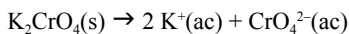


$$0,02 \text{ litros de disolución} \cdot \frac{0,1 \text{ mol BaCl}_2}{1 \text{ litro de disolución}} \cdot \frac{1 \text{ mol Ba}^{2+}}{1 \text{ mol BaCl}_2} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol de Ba}^{2+}$$

Ao ser disolucións acuosas diluídas, podemos supoñer volumes aditivos. Polo tanto, o volume final será 0,05 litros (0,02 litros + 0,03 litros).

$$[\text{Ba}^{2+}] = \left[\frac{2 \cdot 10^{-3} \text{ mol Ba}^{2+}}{0,05 \text{ l}} \right] = 0,04 \text{ mol/l}$$

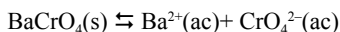
- b) Como o cromato de potasio é un sal solúbel, podemos considerar que está totalmente ionizado:



$$0,03 \text{ litros de disolución} \cdot \frac{0,2 \text{ mol K}_2\text{CrO}_4}{1 \text{ litro de disolución}} \cdot \frac{1 \text{ mol CrO}_4^{2-}}{1 \text{ mol K}_2\text{CrO}_4} = 6 \cdot 10^{-3} \text{ mol de CrO}_4^{2-}$$

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = \left[\frac{6 \cdot 10^{-3} \text{ mol CrO}_4^{2-}}{0,05 \text{ l}} \right] = 0,12 \text{ mol/l}$$

- c) Ao mesturar as disolucións, o sal insolúbel que se pode formar é o cromato de bario:



$$K_s = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{CrO}_4^{2-}]$$

$$[\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{CrO}_4^{2-}] = 0,04 \cdot 0,12 = 4,8 \cdot 10^{-3} > 1,0 \cdot 10^{-10} = K_{ps}$$

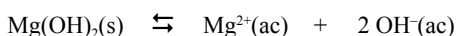
Entón formarase un precipitado de BaCrO_4

EXERCICIO RESOLTO

- ◆ O valor de K_{ps} para o hidróxido de magnesio é $8,9 \cdot 10^{-12}$ a 25 °C . Calcula a solubilidade molar deste composto. Cal será a súa solubilidade nunha disolución de cloruro de magnesio 0,20 M á mesma temperatura?

Resolución:

Formulamos o equilibrio de solubilidade do $\text{Mg}(\text{OH})_2$ para escribir a expresión do produto de solubilidade e calcular a solubilidade:



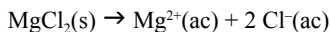
c_0)	c	0	0
c_{eq})	$c - s$	s	$2s$

$$K_s = [\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{OH}^{-}]^2$$

⋮

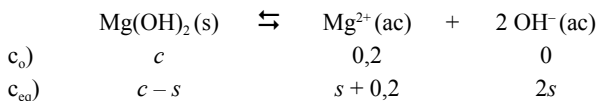
$$8,9 \cdot 10^{-12} = s \cdot (2s)^2 = 4s^3 \Rightarrow s = \sqrt[3]{\frac{8,9 \cdot 10^{-12}}{4}} = 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$$

O cloruro de magnesio estará totalmente dissociado nos seus ións por ser un sal solúbel:



$$[\text{Mg}^{2+}] = [\text{MgCl}_2] = 0,20 \text{ M}$$

O ión Mg^{2+} é un ión común cos que proceden da disociación do hidróxido de magnesio, polo que formulamos de novo o equilibrio de solubilidade do $\text{Mg}(\text{OH})_2$, agora tendo en conta os ións Mg^{2+} procedentes da ionización do cloruro de magnesio:



$$K_s = [\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{OH}^{-}]^2$$

$$8,9 \cdot 10^{-12} = (s + 0,2) \cdot (2s)^2$$

Pódese considerar que s é desprezábel fronte a $0,2$, polo tanto:

$$s + 0,2 \approx 0,2$$

$$8,9 \cdot 10^{-12} = 0,2 \cdot (2s)^2$$

$$8,9 \cdot 10^{-12} = 0,8 s^2$$

$$s = \sqrt{\frac{8,9 \cdot 10^{-12}}{0,8}} = 3,3 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$$

Esta solubilidade é menor que na auga. Lóxico, xa que o efecto do ión común diminúe a solubilidade.

EXERCICIO RESOLTO

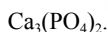
- ◆ Unha disolución contén ións fosfato e ións sulfato, ambos en concentración 10^{-3} M . Preténdese separar os dous ións por precipitación fraccionada, engadindo ións Ca^{2+} , pouco a pouco e axitando. Cal dos dous ións precipitará primeiro? Cal será a concentración de ións Ca^{2+} cando comece a precipitación? Que cantidade do ión que precipita primeiro quedará en disolución cando comece a precipitar o segundo ión?

Resolución :

En primeiro lugar formulamos os equilibrios correspondentes aos sales cálcicos que se poden formar, e dos seus produtos de solubilidade obteremos a concentración de calcio que fai precipitar a cada un:



$$[\text{Ca}^{2+}] = \sqrt[3]{\frac{K_s}{[\text{PO}_4^{3-}]^2}} = \sqrt[3]{\frac{1,3 \cdot 10^{-32}}{(10^{-3})^2}} = 2,3 \cdot 10^{-9} \text{ mol/l} \Rightarrow \text{Valor máximo para a disolución saturada de}$$



Cando $[\text{Ca}^{2+}] > 2,3 \cdot 10^{-9} \text{ mol/l}$ comeza a precipitar o sulfato de calcio.



$$[\text{Ca}^{2+}] = \frac{K_s}{[\text{SO}_4^{2-}]} = \frac{2,5 \cdot 10^{-5}}{10^{-3}} = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l} \Rightarrow \text{Valor máximo para a disolución saturada de CaSO}_4.$$

COG

Cando $[Ca^{2+}] > 2,5 \cdot 10^{-2}$ mol/l comeza a precipitar o fosfato de calcio.

Como o fosfato de calcio necesita menos calcio para que comece a precipitar, os ións fosfato serán os que precipiten en primeiro lugar, cando $[Ca^{2+}] > 2,3 \cdot 10^{-9}$ mol/l.

Cando $[Ca^{2+}] > 2,5 \cdot 10^{-2}$ mol/l comeza a precipitación dos ións sulfato e podemos calcular a cantidade de ións fosfato que permanece en disolución neste intre:

$$K_s = [Ca^{2+}]^3 \cdot [PO_4^{3-}]^2 \Rightarrow [PO_4^{3-}] = \sqrt{\frac{K_s}{[Ca^{2+}]^3}} = \sqrt{\frac{1,3 \cdot 10^{-32}}{(2,5 \cdot 10^{-2})^3}} = 2,9 \cdot 10^{-14} \text{ mol/l}$$

Apenas quedan ións fosfato cando comezan a precipitar os ións sulfato.

10 DISOLUCIÓN DE PRECIPITADOS PARTE PRÁCTICA

Xa vimos que sempre que temos un precipitado no seo dunha disolución existe un equilibrio do tipo: $A_n B_m(s) \rightleftharpoons n A^{m+}(ac) + m B^{n-}(ac)$.

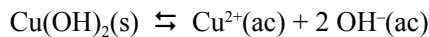
Hai ocasións nas que interesa disolver o precipitado. Para iso, teremos que aumentar a solubilidade do sal desprazando o equilibrio cara á dereita.

Poderíase pensar en aumentar a temperatura, pero en disolucións acuosas nunca podemos aumentala por riba dos 100 °C e o aumento de solubilidade que se consegue é insignificante en sales insolúbeis. Tamén se pode engadir máis disolvente, pero non acostuma ser práctico, sobre todo en sales insolúbeis.

A mellor forma de que se disolva o precipitado é diminuír a concentración dalgún dos ións presentes no equilibrio para que o equilibrio se desprace cara á dereita aumentando a solubilidade. Segundo o tipo de ión presente no equilibrio úsanse distintos métodos:

- **Formación dun ácido débil:** Os hidróxidos e os sales insolúbeis de ácidos débiles (sulfuros, carbonatos, cromatos etc.) disólvense engadindo un ácido forte, xa que os ións H^+ formarán co anión un ácido débil pouco dissociado e o equilibrio desprázase cara á dereita.

Por exemplo, pódese disolver un precipitado de hidróxido de cobre(II) engadindo un ácido forte (por exemplo HCl). Os seus ións H^+ combinaranse cos ións OH^- para formar auga. A concentración de ións OH^- presente no equilibrio diminúe e o equilibrio desprázase cara á dereita:

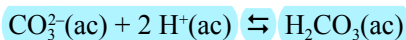
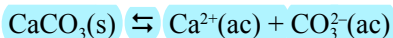


O precipitado de $Cu(OH)_2$ (esquerda) disólvese ao engadirle HCl.

Os precipitados de carbonatos pódense disolver engadindo un ácido forte xa que os seus ións H^+ se combinan cos anións carbonato para formar ácido carbónico, desprazando o equilibrio cara á dereita. Ademais, o ácido carbónico é inestábel e descomponse segundo:



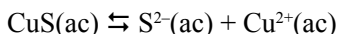
Ao ser o CO_2 un gas, escaparase do recipiente e favorecerá o desprazamento do equilibrio cara á dereita. Por exemplo, ao engadir un ácido a unha disolución de carbonato de calcio establécense os seguintes equilibrios simultáneos e desprazados cara á dereita:



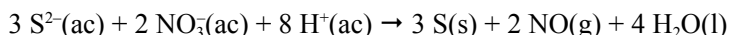
A presenza de ácidos na auga de choiva (choiva ácida) fai que se disolvan compostos das pedras que son insolúbeis na auga.

- **Utilización dun proceso redox:** Se algún dos ións que forman parte do equilibrio de solubilidade cambia o seu número de oxidación mediante un proceso redox, a súa concentración na disolución diminuíra e o equilibrio desprazarase cara á dereita disolvéndose o precipitado.

Por exemplo, un precipitado de sulfuro de cobre(II) presenta o equilibrio:



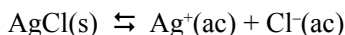
Pódese disolver se lle engadimos ácido nítrico diluído, xa que este ácido é capaz de oxidar os ións S^{2-} a xofre elemental sólido (S) segundo:



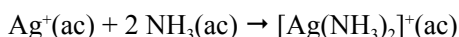
Así diminúe a concentración de ións S^{2-} , provocando a disolución de máis sulfuro de cobre(II) sólido.

- **Formación de ións complexos:** Moitos ións, sobre todo catións dos elementos de transición, reaccionan con outros ións ou moléculas formando especies químicas estábeis, chamadas complexos, que poden quedar en disolución. Se un sal contén ións que poden formar complexos solúbeis con algunha especie, os seus precipitados disólvense engadindo esa especie.

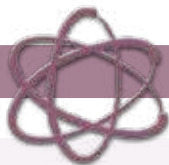
Por exemplo, para un precipitado de cloruro de prata:



Pódese disolver engadindo amoníaco, xa que se combina co ión Ag^+ para formar un ión complexo que queda en disolución:



A concentración de ión Ag^+ diminúe, o equilibrio desprázase cara á dereita e o precipitado disólvese.



ACTIVIDADES TIC

APLICACIÓN DO EQUILIBRIO QUÍMICO Á VIDA COTIÁ E AOS PROCESOS INDUSTRIAIS

Neste tema estudamos os equilibrios químicos de gases e os equilibrios de solubidade. Deixando a un lado os equilibrios ácido-base e os equilibrios redox, que trataremos nos temas que seguen, aínda son moitos os procesos que nos rodean nos que atopamos equilibrios químicos, son algúns exemplos:

- Formación de estalactitas e estalagmita.
- Obtención do amoníaco na industria.
- Deterioro de pedras de mármore.
- Precipitación fraccionada.
- A función transportadora da hemoglobina.
- Mal de altura.
- Algúns problemas aos que se enfrontan os mergulladores.
- Obtención de fertilizantes nitroxenados.
- Fabricación de auga carbonatada.
- O ozono estratosférico e o troposférico.

Busca información sobre equilibrios químicos de importancia nas nosas vidas (poden ser distintos aos citados como exemplo). Anota, para cada un deles, a reacción ou reaccións químicas que lle corresponden e comenta a importancia das posíbeis modificacións nestes equilibrios



PRÁCTICAS DE LABORATORIO

PRÁCTICA 1. INFLUENCIA DA TEMPERATURA SOBRE O EQUILIBRIO QUÍMICO

Obxectivo: Estudar o efecto da variación de temperatura sobre o equilibrio do sistema:

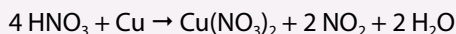
$$\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2(\text{g})$$

Material: Matraz erlenmeyer, embude de decantación, tapón con dous furados, tubo en U, dous tubos de ensaio grandes con tapón, xeo, dous vasos de precipitados, queimador e soporte.

Reactivos: Cobre e disolución concentrada de ácido nítrico.

Procedemento:

- Fai unha montaxe como a da figura 5.3.
- Obtén dióxido de nitróxeno (NO_2) deixando caer sobre o cobre gotas de ácido nítrico concentrado, de forma que se produce a reacción:



O NO_2 , máis denso que o aire, recóllese nun tubo de ensaio até que todo el quede cheo de NO_2 . Tapa o tubo a continuación. Convén realizar esta operación nunha vitrina de gases debido á elevada toxicidade destes óxidos de nitróxeno.

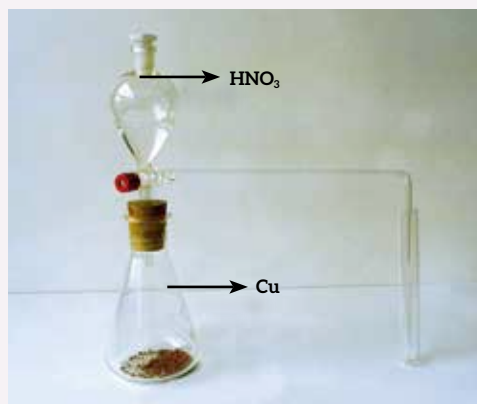
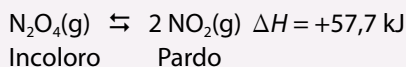


Figura 5.3. Obtención de NO_2

- Repite a operación enchendo outro tubo de ensaio.
- Bota nun vaso de precipitados auga e cubiños de xeo.
- Noutro vaso, pon a quecer auga até que comece a ferver.
- Introduce un tubo de ensaio en cada vaso de precipitados.
- Observa a cor do gas en cada caso.
- Explica o ocorrido, tendo en conta que en cada tubo de ensaio existe o equilibrio:

**Cuestións:**

1. Están de acordo as túas observacións co principio de Le Chatelier?
2. Que outros efectos externos poderían modificar este equilibrio?, de que maneira o farían?

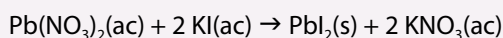
PRÁCTICA 2. FORMACIÓN DUN PRECIPITADO E SEPARACIÓN DESTE POR FILTRACIÓN

Obxectivo: Obter e separar un sal insolúbel.

Material: Probeta, dous vasos de precipitados, variña de vidro, papel de filtro, funil, soporte, aro con noz, funil buchner, matraz kitasato, tapón de goma furado e trompa de baleirado.

Reactivos: Disolucións 0,1 M de ioduro de potasio e de nitrato de chumbo(II).

Procedemento: O ioduro de chumbo(II) é un composto insolúbel que se formará ao mesturar unha disolución de KI con outra de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ segundo a reacción:



- Cunha probeta, colle 40 cm³ de disolución 0,1 M de KI e deposítaos nun vaso de precipitados.
- Lava a probeta e colle 20 cm³ de disolución 0,1 M de Pb(NO₃)₂ que depositarás noutro vaso de precipitados.
- Engade unhas gotas dunha das disolucións sobre a outra e comproba como se produce inmediatamente un precipitado de cor amarela. Completa a mestura das dúas disolucións. Xa tes o precipitado. Agora podes separalo mediante unha filtración por gravidade ou mediante unha filtración ao baleiro.

a) Filtración por gravidade

- Seguindo as indicacións da figura 5.4: dobra o papel de filtro, corta unha das esquinas, abre o filtro e colócao no funil. O papel debe quedar, polo menos, 1 cm por debaixo do funil. Humedéceo con auga para que se pegue ás paredes, e procura que non queden engurras.

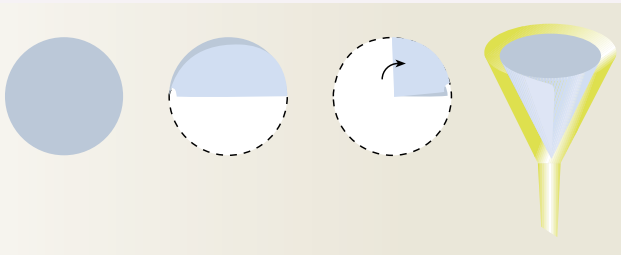


Figura 5.4

- Suxeita o funil ao soporte e pon debaixo un vaso de precipitados, como se indica na figura 5.5.
- Con axuda da variña de vidro, pasa o contido do vaso ao funil, pouco a pouco. Procura que esvare pola variña (figura 5.6) e sen encher nunca o filtro até o bordo.
- Arrastra cun pouco de auga os restos que quedaran no vaso de precipitados.
- Saca o filtro dobrándoo sobre si mesmo e déixao secar ao aire.
- Lava o material empregado.
- Cando o precipitado estea seco, retírao do papel e gárdao.



Figura 5.5

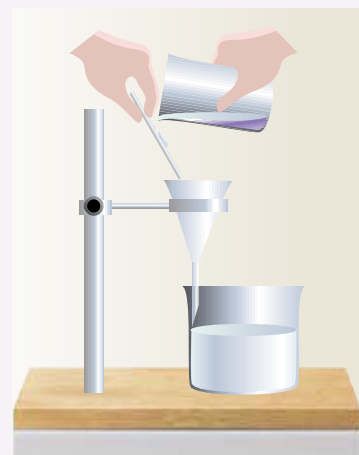


Figura 5.6

b) Filtración ao baleiro

- Coloca o buchner unido ao kitasato a través do tapón de goma furado e conecta o kitasato á trompa de baleirado como se indica na figura 5.7.

- Pon un papel de filtro que cubra por completo os orificios da placa do buchner, pero de diámetro lixeiramente inferior á mesma. Humedéceo para que se pegue, procurando que quede liso e sen engurras.
- Con axuda da variña de vidro, fai pasar o contido do vaso, pouco a pouco. Procura que esvare pola variña cara ao centro do filtro e sen que se alcance o seu bordo. A filtración a baleirado é máis rápida que a filtración por gravidade, xa que o baleirado acelera o proceso por succión.
- Saca o filtro e déixao secar ao aire.
- Lava o material empregado.
- Cando o precipitado estea seco, retírao do filtro e gárdao.



Figura 5.7

Cuestións:

1. Debuxa e nomea o material empregado e describe o procedemento seguido na práctica.
2. Por que empregamos volumes distintos das dúas disolucións?
3. Despois da filtración, o ioduro de chumbo(II) queda no papel de filtro, onde está o nitrato de potasio formado?
4. Escribe o equilibrio de solubilidade do ioduro de chumbo(II) e a expresión do seu produto de solubilidade.
5. Razona, facendo os cálculos oportunos, por que precipita o ioduro de chumbo(II) ao mesturar as dúas disolucións.

PRÁCTICA 3. DISOLUCIÓN DE PRECIPITADOS

Obxectivo: Comprobar, por dous métodos distintos, como se disolven algúns compostos insolúbeis ou precipitados.

Material: Dous vasos de precipitados pequenos e unha pipeta.

Reactivos: Carbonato de calcio, disolución 1 M de ácido clorhídrico, disolución 0,1 M de nitrato de prata, disolución 0,1 M de cloruro de sodio e amoníaco concentrado.

Procedemento:

a) Disolución dun precipitado por adición dun ácido

- Pon nun vaso de precipitados un pouco de carbonato de calcio e engade auga. Comproba que apenas se dissolve, quedando como un precipitado no fondo.
- Engade ácido clorhídrico e comproba que se dissolve o precipitado con desprendemento dun gas en forma de burbullas.
- Lava o material.

b) Disolución dun precipitado por formación dun ión complexo

- Mestura nun vaso de precipitados, con axuda dunha pipeta, 10 cm³ dunha disolución 0,1 M de nitrato de prata con 10 cm³ dunha disolución de cloruro de sodio 0,1 M. Observa que se produce un precipitado branco de cloruro de prata.
- Engade unhas gotas de amoníaco concentrado e comproba como se dissolve o precipitado.
- Lava o material empregado.

Cuestións:

1. Explica os procesos que fan posíbel a disolución do carbonato de calcio ao engadir un ácido forte.
2. Explica por que se produce o precipitado de cloruro de prata e por que se dissolve ao engadir amoníaco concentrado.

PRÁCTICA 4. EFECTO DO IÓN COMÚN

Obxectivo: Comprobar, de forma cualitativa o efecto do ión común nunha disolución saturada de cloruro de sodio.

Material: Probeta, vaso de precipitados pequeno, dúas pipetas, tubo de ensaio, vidro de reloxo, variña de vidro, pousatubos, espátula e balanza.

Reactivos: Cloruro de sodio e ácido clorhídrico concentrado.

Procedemento:

- Mide cunha probeta 50 ml de auga destilada e deposítalos nun vaso de precipitados pequeno.
- Pesa 18 g de cloruro de sodio na balanza, utilizando unha espátula para collelo e un vidro de reloxo para deposítalo.
- Engade o cloruro de sodio á auga do vaso de precipitados e remove coa variña de vidro até que se disolva. A disolución obtida será unha disolución saturada de cloruro de sodio.
- Pon un tubo de ensaio no pousatubos e bota nel, con axuda dunha pipeta, uns 4 ml da disolución preparada.
- Con axuda doutra pipeta e con moito coidado, colle 2 ml de HCl concentrado e engádeo ao tubo de ensaio pouco a pouco observando que ocorre.
- Axita un pouco a mestura e se non se aprecia ben o sal no fondo engade máis HCl.
- Lava o material empregado.

Cuestións:

1. Explica os resultados observados na práctica.
2. Deseña outra experiencia na que tamén se aprecie o efecto do ión común.
3. Se tivéssemos aceite nas mans e quixésemos empregar auga do mar para lavalas os xabóns habituais non serven e hai que empregar outros xabóns diferentes. Explica por que ocorre isto e que característica debe ter o xabón empregado para que sexa efectivo.



ACTIVIDADES PROPOSTAS

- Para a reacción: $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3(\text{g})$, a constante de equilibrio K_c , a certa temperatura, é $2,38 \cdot 10^{-3}$. Calcula a constante de equilibrio, á mesma temperatura, para as reaccións:
 - $2 \text{NH}_3(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g})$.
 - $1/2 \text{N}_2(\text{g}) + 3/2 \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{g})$

R: a) 420. b) $4,88 \cdot 10^{-2}$.
- Escribe a expresión da constante de equilibrio (axustando antes as reaccións) para os seguintes casos: (*Set-04*)
 - $\text{Fe}_{(\text{s})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{g})} \rightleftharpoons \text{Fe}_3\text{O}_{4(\text{s})} + \text{H}_{2(\text{g})}$.
 - $\text{N}_{2(\text{g})} + \text{H}_{2(\text{g})} \rightleftharpoons \text{NH}_{3(\text{g})}$.
 - $\text{C}_{(\text{s})} + \text{O}_{2(\text{g})} \rightleftharpoons \text{CO}_{2(\text{g})}$.
 - $\text{S}_{(\text{s})} + \text{H}_{2(\text{g})} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}_{(\text{s})}$
- Escribe a expresión de K_c e K_p para cada un dos seguintes equilibrios:

$$\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \quad \text{CO}(\text{g}) + 2 \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$$

$$2 \text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{SO}_3(\text{g}) \quad \text{CO}_2(\text{g}) + \text{C}(\text{s}) \rightleftharpoons 2 \text{CO}(\text{g})$$
 - Indica, de xeito razoado, en que casos K_c coincide con K_p . (*Xuñ-11*)
- Para o equilibrio: $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$, a constante K_c , a $800 \text{ }^\circ\text{C}$, é $2,5 \cdot 10^{-3}$. Cal é o valor de K_p para este equilibrio a esa temperatura?

R: 0,22.
- A K_p para a reacción: $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3(\text{g})$, a $400 \text{ }^\circ\text{C}$, é $1,67 \cdot 10^{-4}$. Un recipiente de $2,00 \text{ dm}^3$ contén, a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, $0,0100$ moles de nitróxeno, $0,0200$ moles de hidróxeno e $0,0300$ moles de amoníaco. Ao quentalo a $400 \text{ }^\circ\text{C}$, estará a mestura en equilibrio? No caso de non estarlo, en que sentido transcorre? Razoas as respostas.
- A 670 K , un recipiente de 2 L contén unha mestura gasosa en equilibrio de $0,003$ moles de hidróxeno, $0,003$ moles de iodo e $0,024$ moles de ioduro de hidróxeno, segundo a reacción: $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{HI}(\text{g})$. Nestas condicións, calcula: a) O valor de K_c e K_p . b) A presión total no recipiente e as presións parciais dos gases na mestura. (*Set-10*)

R: a) $K_c = K_p = 64$. b) $P_T = 0,824 \text{ atm}$; $P_{\text{H}_2} = P_{\text{I}_2} = 0,082 \text{ atm}$; $P_{\text{HI}} = 0,659 \text{ atm}$.
- Nun recipiente de $10,0 \text{ L}$ introdúcese $0,61$ moles de CO_2 e $0,39$ moles de H_2 quentando até $1250 \text{ }^\circ\text{C}$. Unha vez alcanzado o equilibrio segundo a reacción: $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ analízase a mestura de gases, atopando $0,35$ moles de CO_2 . a) Calcula os moles dos demais gases no equilibrio. b) Calcula o valor de K_c a esa temperatura. (*Xuñ-08*)

R: a) $0,13 \text{ mol H}_2$; $0,26 \text{ mol CO}$; $0,26 \text{ mol H}_2\text{O}$. b) 1,5.
- Nun recipiente de 5 L introdúcese $1,0 \text{ mol}$ de SO_2 e $1,0 \text{ mol}$ de O_2 e quéntase a $727 \text{ }^\circ\text{C}$, producíndose a seguinte reacción: $2 \text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{SO}_3(\text{g})$. Unha vez alcanzado o equilibrio, analízase a mestura atopando que hai $0,15$ moles de SO_2 . Calcula: a) Os gramos de SO_3 que se forman. b) O valor da constante de equilibrio K_c . (*Set-08*)

R: a) 68 g SO_3 . b) 279.
- Ao quentar óxido de prata nun recipiente pechado descomponse segundo: $2 \text{Ag}_2\text{O}(\text{s}) \rightleftharpoons 4 \text{Ag}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g})$. Se se introducen $6,0 \text{ g}$ de Ag_2O nun recipiente pechado de $0,40 \text{ l}$ no que se fixo o baleirado e quéntanse até 460 K , a presión no interior será $0,93 \text{ atm}$: a) Calcula K_p a 460 K . b) Cal é a porcentaxe de Ag_2O descomposto?

R: a) 0,93. b) 76 %.

- 10.** A reacción $I_2(g) + H_2(g) \rightleftharpoons 2 HI(g)$ ten, a 448 °C, un valor da constante de equilibrio K_c igual a 50. A esa temperatura un recipiente pechado de 1 L contén inicialmente 1,0 mol de I_2 e 1,0 mol de H_2 . a) Calcula os moles de $HI(g)$ presentes no equilibrio. b) Calcula a presión parcial de cada gas no equilibrio. (Xuñ-11)
- R:** a) 1,6 mol. b) $P_{H_2} = P_{I_2} = 13 \text{ atm}$; $P_{HI} = 92 \text{ atm}$.
- 11.** Á temperatura de 35 °C dispoñemos, nun recipiente de 310 cm³ de capacidade, dunha mestura gasosa que contén 1,660 g de N_2O_4 en equilibrio con 0,385 g de NO_2 . a) Calcula a K_c da reacción de disociación do tetraóxido de dinitróxeno á temperatura de 35 °C. b) A 150 °C, o valor numérico de K_c é de 3,20. Cal debe ser o volume do recipiente para que estean en equilibrio 1 mol de tetraóxido e dous moles de dióxido de nitróxeno? (Xuñ-07)
- R:** a) 0,013. b) 1,25 L.
- 12.** Nun recipiente de 2 L de capacidade dispónse de certa cantidade de $N_2O_4(g)$ e quéntase o sistema ata 298,15 K. A reacción que ten lugar é: $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2 NO_2(g)$. Sabendo que se alcanza o equilibrio químico cando a presión total dentro do recipiente é de 1,0 atm (101,3 kPa) e a presión parcial do N_2O_4 é 0,70 atm (70,9 kPa), calcula: a) O valor de K_p a 298,15 K. b) O número de moles de cada un dos gases no equilibrio. (Set-17)
- R:** a) 0,129. b) $5,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol } N_2O_4$; $2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol } NO_2$.
- 13.** O CO_2 reacciona co H_2S a altas temperaturas segundo: $CO_2(g) + H_2S(g) \rightleftharpoons COS(g) + H_2O(g)$. Introdúcese 4,4 g de CO_2 nun recipiente de 2,55 L a 337 °C e unha cantidade suficiente de H_2S para que, unha vez alcanzado o equilibrio, a presión total sexa de 10 atm (1013,1 kPa). Se na mestura en equilibrio hai 0,01 moles de auga, calcula: a) O número de moles de cada unha das especies no equilibrio. b) O valor de K_c e K_p a esa temperatura. (Xuñ-12)
- R:** a) 0,09 mol CO_2 ; 0,40 mol H_2S ; 0,01 mol COS ; 0,01 mol H_2O . b) $K_c = K_p = 2,77 \cdot 10^{-3}$.
- 14.** Un recipiente pechado dun litro, no que se fixo previamente o baleiro, contén 1,998 g de iodo (sólido). Seguidamente, quéntase ata alcanzar a temperatura de 1200 °C. A presión no interior do recipiente é de 1,33 atm. Nestas condicións, todo o iodo se acha en estado gasoso e parcialmente disociado en átomos: $I_2(g) \rightleftharpoons 2 I(g)$. a) Calcula o grao de disociación do iodo molecular. b) Calcula as constantes de equilibrio K_c e K_p para devandita reacción a 1200 °C. (Set-09)
- R:** a) 0,398. b) $K_c = 8,26 \cdot 10^{-3}$; $K_p = 0,997$.
- 15.** Nun matraz de 5 L introdúcese unha mestura de 0,92 moles de N_2 e 0,51 moles de O_2 e quéntase ata 2200 K, establecéndose o equilibrio $N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2 NO(g)$. Tendo en conta que nestas condicións reacciona o 1,09 % do nitróxeno inicial: a) Calcula a concentración molar de todos os gases no equilibrio a 2200 K. b) Calcula o valor das constantes K_c e K_p a esa temperatura. (Set-12)
- R:** a) $[N_2] = 0,182 \text{ M}$; $[O_2] = 0,100 \text{ M}$; $[NO] = 4,00 \cdot 10^{-3} \text{ M}$. b) $K_c = K_p = 8,79 \cdot 10^{-4}$.
- 16.** Nun matraz de 1 litro introdúcese 0,100 mol de PCl_5 e quéntase a 250 °C. Unha vez acadado o equilibrio, o grao de disociación do $PCl_5(g)$ en $PCl_3(g)$ e $Cl_2(g)$ é 0,48. Calcula: a) O número de moles de cada compoñente no equilibrio. b) A presión no interior do matraz. c) O valor de K_c .
- R:** a) 0,048 moles de PCl_3 ; 0,048 moles de Cl_2 ; 0,052 moles de PCl_5 . b) 6,3 atm; c) 0,044.
- 17.** O $COCl_2$ gasoso disóciase a unha temperatura de 1000K, segundo a seguinte reacción: $COCl_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + Cl_2(g)$. Cando a presión de equilibrio é de 1atm a porcentaxe de diso-

ciación de COCl_2 é do 49,2 %. Calcula: a) O valor de K_p . b) A porcentaxe de disociación de COCl_2 cando a presión de equilibrio sexa 5 atm a 1000K. (Xuñ-05)

R: a) 0,320. b) 24,5 %

18. Nunha vasilla de 10 litros mantida a 270 °C onde previamente se fixo o baleirado, introdúcense 2,5 moles de PCl_5 e péchase hermeticamente. A presión no interior comeza a elevarse debido á disociación do PCl_5 até que se estabiliza a 15,68 atm. Sabendo que a reacción é exotérmica, calcula: a) O valor da constante K_c desa reacción á temperatura sinalada. b) O nº de moles de todas as especies no equilibrio. c) Sinala a influencia da temperatura e da presión sobre o equilibrio. (Xuñ-03)

R: a) 0,067. b) 1 mol PCl_3 , 1 mol Cl_2 e 1,5 mol PCl_5 .

19. Nun matraz de 1 litro atópanse, en estado gasoso e a unha temperatura dada, hidróxeno, bromo e bromuro de hidróxeno, e en equilibrio correspondente á reacción:

$\text{H}_2(\text{g}) + \text{Br}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{HBr}(\text{g})$, $\Delta H = -68 \text{ kJ}$. Indica como afectarían os seguintes cambios á situación de equilibrio e á constante de equilibrio: a) un aumento de temperatura; b) un aumento da presión parcial do HBr; c) un aumento do volume do recipiente.

20. Na reacción: $2 \text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{SO}_3(\text{g})$ $\Delta H < 0$; suposto comportamento ideal: a) Escribe as ecuacións de K_p e K_c ; b) Que influencia exercerá no desprazamento do equilibrio o aumento das concentracións de SO_2 e SO_3 ? c) Que influencia exercerá o aumento de temperatura? d) este equilibrio empréganse catalizadores, cal é o seu papel? Razona as respostas.

21. Tendo en conta que a oxidación da glicosa é un proceso exotérmico:



Indica o desprazamento do equilibrio se levamos a cabo as seguintes modificacións:

a) Aumento da concentración de CO_2 . b) Diminución á metade da concentración de glicosa. c) Aumento de presión. d) Aumento da temperatura. (Set-03)

22. Considerando a reacción: $2 \text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{SO}_3(\text{g})$,azona se as afirmacións son verdadeiras ou falsas: a) Un aumento da presión conduce a unha maior produción de SO_3 . b) Unha vez alcanzado o equilibrio, deixan de reaccionar as moléculas de SO_2 e O_2 entre si. c) O valor de K_p é superior ao de K_c á mesma temperatura. d) A expresión da constante de equilibrio K_p é $K_p = \frac{P_{\text{SO}_2}^2 \cdot P_{\text{O}_2}}{P_{\text{SO}_3}^2}$ (Set-11)

23. Dado o seguinte equilibrio: $\text{H}_2\text{S}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g}) + \text{S}(\text{s})$ indica se a concentración de sulfuro de hidróxeno aumentará, diminuirá ou non se modificará se: a) Se engade $\text{H}_2(\text{g})$. b) Diminúe o volume do recipiente. (Set-07).

24. Se consideramos a disociación do PCl_5 dada pola ecuación: $\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$ $\Delta H < 0$. Indica razoadamente que lle acontece ao equilibrio: a) Ao aumentar a presión sobre o sistema sen variar a temperatura. b) Ao diminuír a temperatura. c) Ao engadir cloro. (Xuñ-09)

25. Considera o equilibrio: $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3(\text{g})$ $\Delta H = -46 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,azona que lle acontece ao equilibrio se: a) Se engade hidróxeno. b) Se aumenta a temperatura. c) Se aumenta a presión diminuindo o volume. d) Se retira nitróxeno. (Set-10)

26. Nunha reacción $\text{A} + \text{B} \rightleftharpoons \text{AB}$, en fase gasosa, a constante K_p vale 4,3 á temperatura de 250 °C e ten un valor de 1,8 a 275 °C. a) Enuncia o principio de Le Chatelier. b) Razona se a

devandita reacción é exotérmica ou endotérmica. c) En que sentido se despraza o equilibrio ao aumentar a temperatura. (Xuñ-04)

27. Usando a táboa 5-1, clasifica os seguintes compostos en solúbeis ou insolúbeis: AgCl, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, K_2CO_3 , BaSO_4 , NaNO_3 , PbBr_2 , FeS, $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, CuOH, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.

28. O cloruro de prata é un sal pouco solúbel e a súa constante de produto de solubilidade vale $1,8 \cdot 10^{-10}$. a) Escribe a ecuación química do equilibrio de solubilidade deste sal e deduce a expresión para a constante do produto de solubilidade. b) Determina a máxima cantidade deste sal, expresado en gramos, que pode disolverse por litro de disolución. (Xuñ-07)

R: b) $1,9 \cdot 10^{-3}$ g.

29. Calcula, a 25 °C: a) A solubilidade en mg/L do AgCl en auga. b) A solubilidade en mg/L do AgCl nunha disolución acuosa que ten unha concentración de ión cloruro de 0,10 M. Dato: O produto de solubilidade do AgCl a 25 °C é $K_s = 1,7 \cdot 10^{-10}$. (Set-07)

R: a) 1,9 mg/l. b) $2,5 \cdot 10^{-4}$ mol/l.

30. Dispónse dunha disolución saturada de cloruro de prata en auga. Indica, razoadamente, que sucedería se a esta disolución: a) Se lle engaden 2 g de NaCl; b) Se lle engaden 10 ml de auga. (Set-08)

31. a) Expresa a relación que existe entre a solubilidade e o produto de solubilidade para o ioduro de chumbo(II). b) Se se dispón dunha disolución saturada de carbonato de calcio[trioxocarbonato(IV) de calcio] en equilibrio co seu sólido, como se verá modificada a solubilidade do precipitado ao engadirlle carbonato de sodio[trioxocarbonato(IV) de sodio]? Razona as respostas. (Xuñ-09)

32. O produto de solubilidade do cloruro de prata vale $1,70 \cdot 10^{-10}$ a 25 °C. Calcula: a) A solubilidade do cloruro de prata. b) Se se formará precipitado cando se engaden 100 mL dunha disolución 1,00 M de NaCl a 1,0 L dunha disolución 0,01 M de AgNO_3 . (Set-09)

R: a) $1,3 \cdot 10^{-5}$ M.

33. O produto de solubilidade do ioduro de prata é $8,3 \cdot 10^{-17}$. Calcula: a) A solubilidade do ioduro de prata expresada en $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$. b) A masa de ioduro de sodio que se debe engadir a 100 mL de disolución de 0,005 M de nitrato de prata para iniciar a precipitación do ioduro de prata. (Set-10)

R: a) $2,4 \cdot 10^{-6}$ g/L. b) $2,5 \cdot 10^{-13}$ g.

34. O PbCO_3 é un sal moi pouco solúbel na auga cunha K_{ps} de $1,5 \cdot 10^{-15}$. Calcula: a) A solubilidade do sal. b) Se se mesturan 150 mL dunha disolución de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 0,04 M con 50 mL dunha disolución de Na_2CO_3 0,01 M, razona se precipitará o PbCO_3 no recipiente onde se fixo a mestura. (Xuñ-11)

R: a) $3,9 \cdot 10^{-8}$ M.

35. O sulfato de estroncio é un sal moi pouco solúbel en auga. A cantidade máxima deste sal que se pode disolver en 250 mL de auga a 25 °C é de 26,0 mg. a) Calcula o valor da constante do produto de solubilidade do sal a 25 °C. b) Indica se se formará un precipitado de sulfato de estroncio ao mesturar volumes iguais de disolucións de Na_2SO_4 0,02 M e de SrCl_2 0,01 M, considerando que ambos os sales están totalmente dissociados. Supón os volumes aditivos. (Xuñ-12)

R: a) $3,21 \cdot 10^{-7}$ M.

36. Como é coñecido, o ión prata precipita con ións Cl^- , I^- e CrO_4^{2-} . Cos seguintes datos: $K_{ps}(\text{AgCl}) = 1,7 \cdot 10^{-10}$; $K_{ps}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 1,1 \cdot 10^{-12}$ e $K_{ps}(\text{AgI}) = 8,5 \cdot 10^{-17}$. a) Explica razoadamente o que sucederá se se engade unha disolución acuosa de nitrato de prata lentamente, a unha disolución acuosa que contén os tres anións coa mesma concentración. b) Indica os equilibrios e as expresións da constante do produto de solubilidade para cada unha das reaccións entre o anión e o ión prata. (Xuñ-10)
37. Ponse nun vaso con auga certa cantidade dun sal pouco solúbel, de fórmula xeral AB_3 , e non se dissolve completamente. O produto de solubilidade do sal é K_s . a) Deduce a expresión que relaciona a concentración de A^{3+} co produto de solubilidade do sal. b) A continuación introdúcese no vaso unha cantidade dun sal solúbel CB_2 . Que variación produce na solubilidade do sal AB_3 ? (Xuñ-05)
38. O cloruro de prata e o cloruro de chumbo(II) son insolúbeis. A unha disolución que contén 1,0 g/l de nitrato de prata e 0,010 g/l de nitrato de chumbo(II) a 25 °C, engádeselle, gota a gota e axitando, unha disolución diluída de cloruro de sodio até que comeza a precipitación. Despois de consultar a táboa 5-2, fai os cálculos necesarios e razoa cal será a natureza do primeiro precipitado obtido.
39. A 2 litros dunha disolución que contén 20 g de Sr^{2+} e 2,0 mg de Ba^{2+} , engádeselle progresivamente ácido sulfúrico diluído para conseguir a precipitación fraccionada dos dous ións. Despois de consultar a táboa 4-2, calcula cal será a concentración do primeiro catión que precipita, no intre en que empeza a precipitar o segundo ión.
R: 0,019 M.
40. Describe detalladamente como obterías e separarías no laboratorio o precipitado de trioxocarbonato(IV) de calcio [carbonato de calcio]. Debuxa o material empregado. Como farías para disolver o precipitado? (Set-03)
41. Describe a obtención dun precipitado no laboratorio. Debuxa o material e explica o modo de utilizalo. Escribe a reacción do proceso químico. Como calcularías o rendemento? (Set-05)
42. Ao facer reaccionar unha disolución de cloruro de potasio con outra de nitrato de prata, obtense un precipitado branco. Escribe esa reacción, indicando de que precipitado se trata e como farías no laboratorio para separalo da disolución. (Xuñ-06)
43. Vertemos en dous tubos de ensaio disolucións de AgNO_3 , nun, e de NaCl no outro. Ao mesturar ambas as dúas disolucións fórmase instantaneamente un precipitado que, pouco a pouco, vai sedimentando no fondo do tubo. a) Escribe a reacción que ten lugar. b) Describe o procedemento, indicando o material necesario para separar e recoller o precipitado. (Xuñ-08)
44. Mestúranse 25,0 ml dunha disolución 0,02 M de CaCl_2 e 25,0 ml dunha disolución 0,03 M de Na_2CO_3 . a) Indica o precipitado que se obtén e a reacción química que ten lugar. b) Describe o material e o procedemento empregado para a súa separación. (Set-08)
45. a) Debuxa unha probeta, unha pipeta, un matraz erlenmeyer, un vaso de precipitados e un matraz aforado indicando para que se utilizan. b) Fai un esquema da montaxe da utilización dun funil Buchner e dun matraz kitasato e indica para que se empregan no laboratorio. (Set-11)



ACTIVIDADES DE REPASO

- ▶ Para a seguinte reacción: $2 \text{NaHCO}_{3(s)} \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{CO}_{3(s)} + \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad \Delta H < 0$
- 1 a) Escribe a expresión para a constante de equilibrio K_p en función das presións parciais.
b) Razona como afecta ao equilibrio un aumento de temperatura. (Xuñ-13)
- ▶ O produto de solubilidade, a 25 °C, do MgF_2 é de $8,0 \cdot 10^{-8}$.
- 2 a) A solubilidade do sal.
b) A solubilidade do PbI_2 nunha disolución 0,01 M de CaI_2 , considerando que este sal se atopa totalmente disociado. (Xuñ-13)
- R:** a) $1,3 \cdot 10^{-3}$ M. b) $2,4 \cdot 10^{-5}$ M.
- ▶ Introdúcese PCl_5 nun recipiente pechado de 1 L de capacidade e quéntase a 493 K ata descompoñerse termicamente segundo a reacción: $\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$. Unha vez alcanzado o equilibrio, a presión total é de 1 atm (101,3 kPa) e o grao de disociación 0,32. Calcula:
- 3 a) As concentracións das especies presentes no equilibrio e as súas presións parciais.
b) O valor de K_c e K_p . (Set-13)
- R:** a) $[\text{PCl}_5] = 0,013$ M; $[\text{PCl}_3] = [\text{Cl}_2] = 6,1 \cdot 10^{-3}$ M; $P_{\text{PCl}_5} = 0,52$ atm; $P_{\text{PCl}_3} = P_{\text{Cl}_2} = 0,24$ atm.
b) $K_c = 2,9 \cdot 10^{-3}$; $K_p = 0,11$.
- ▶ Explica razoadamente o efecto sobre o equilibrio: $2 \text{C}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{CO}(\text{g}) \quad \Delta H^\circ = -221 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- 4 a) Se se engade CO.
b) Se se engade C.
c) Se se eleva a temperatura.
d) Se aumenta a presión. (Set-13)
- ▶ Considera a seguinte reacción: $\text{Br}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{Br}(\text{g})$. Cando 1,05 moles de Br_2 se colocan nun matraz de 0,980 L a una temperatura de 1873 K disóciase o 1,20 % de Br_2 . Calcula a constante de equilibrio K_c da reacción. (Xuñ-14)
- 5 **R:** a) $6,25 \cdot 10^{-4}$.
- ▶ Considera o seguinte proceso en equilibrio: $\text{N}_2\text{F}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NF}_2(\text{g})$; $\Delta H^\circ = 38,5$ kJ. Razona que lle ocorre ao equilibrio se se diminúe a presión da mestura de reacción a temperatura constante. (Xuñ-14)
- 6 a) Sabendo que a 25 °C a K_{ps} (BaSO_4) é $1,1 \cdot 10^{-10}$, determina a solubilidade do sal en $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$.
b) Se 250 mL de BaCl_2 0,0040 M se engaden a 500 mL de K_2SO_4 0,0080 M e supoñendo que os volumes son aditivos, indica se se formará precipitado ou non. (Xuñ-14)
- 7 **R:** a) $2,4 \cdot 10^{-3}$ g/L.
- ▶ Xustifica se esta afirmación é correcta: A presenza dun ión común diminúe a solubilidade dun sal lixeiramente solúbel. (Xuñ-14)
- 8
- ▶ Para o seguinte sistema en equilibrio: $\text{A}(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{B}(\text{g})$; $\Delta H^\circ = +20,0$ kJ, xustifica que cambio experimentaría K_c se se elevara a temperatura da reacción. (Set-14)
- 9

- 10 ▶ Considera o seguinte proceso en equilibrio a $686\text{ }^\circ\text{C}$: $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$. As concentracións no equilibrio das especies son: $[\text{CO}_2] = 0,086\text{ M}$; $[\text{H}_2] = 0,045\text{ M}$; $[\text{CO}] = 0,050\text{ M}$ e $[\text{H}_2\text{O}] = 0,040\text{ M}$.
- a) Calcula K_c para a reacción a $686\text{ }^\circ\text{C}$.
- b) Se se engadira CO_2 para aumentar a súa concentración a $0,50\text{ mol/L}$, cales serían as concentracións de todos os gases unha vez que o equilibrio fose restablecido? (Set-14)
- R:** a) $0,52$. b) $[\text{CO}_2] = 0,475\text{ M}$; $[\text{H}_2] = 0,020\text{ M}$; $[\text{CO}] = 0,075\text{ M}$; $[\text{H}_2\text{O}] = 0,065\text{ M}$.
- 11 ▶ O produto de solubilidade do PbBr_2 é $8,9 \cdot 10^{-6}$. Determina a solubilidade molar:
- a) En auga pura.
- b) Nunha disolución de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ $0,20\text{ M}$ considerando que este sal está totalmente dissociado. (Set-14)
- R:** a) $1,3 \cdot 10^{-2}\text{ M}$. b) $3,3 \cdot 10^{-3}\text{ M}$.
- 12 ▶ Nun recipiente de $2,0\text{ L}$ introdúcense $0,043$ moles de $\text{NOCl}(\text{g})$ e $0,010$ moles de $\text{Cl}_2(\text{g})$. Péchase, quéntase ata unha temperatura de $30\text{ }^\circ\text{C}$ e déixase que alcance o equilibrio: $\text{NOCl}(\text{g}) \rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{Cl}_2(\text{g}) + \text{NO}(\text{g})$. Calcula:
- a) O valor de K_c sabendo que no equilibrio se atopan $0,031$ moles de $\text{NOCl}(\text{g})$.
- b) A presión total e as presións parciais de cada gas no equilibrio. (Xuñ-15)
- R:** a) $3,5 \cdot 10^{-2}$. b) $P_T = 0,74\text{ atm}$; $P_{\text{NOCl}} = 0,39\text{ atm}$; $P_{\text{Cl}_2} = 0,20\text{ atm}$; $P_{\text{NO}} = 0,15\text{ atm}$
- 13 ▶ A solubilidade do BaF_2 en auga é de $1,30\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. Calcula:
- a) O produto de solubilidade do sal.
- b) A solubilidade do BaF_2 nunha disolución acuosa 1 M de BaCl_2 , considerando que este sal está totalmente dissociado. (Xuñ-15)
- R:** a) $1,63 \cdot 10^{-6}$. b) $6,4 \cdot 10^{-4}\text{ M}$.
- 14 ▶ Ao facer reaccionar unha disolución de cloruro de calcio e outra de carbonato de sodio, obtense un precipitado de carbonato de calcio.
- a) Escribe a reacción que ten lugar e como calcularía a porcentaxe de rendemento da reacción.
- b) Indica o material e describe o procedemento a seguir no laboratorio para a obtención e separación do precipitado. (Xuñ-15)
- 15 ▶ Para a seguinte 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) Escribe a expresión para as constantes de equilibrio K_c e K_p , así como a relación entre ambas.
- b) Razona como afecta ao equilibrio un aumento de presión a temperatura constante. (Set-15)
- ▶ O produto de solubilidade, a $25\text{ }^\circ\text{C}$, do MgF_2 é de $8,0 \cdot 10^{-8}$.
- 16 a) Cantos gramos de MgF_2 poden disolverse en 250 mL de auga?
- b) Cantos gramos de MgF_2 se disolverán en 250 mL dunha disolución $0,1\text{ M}$ dun sal totalmente dissociado como o $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$? (Set-15)
- R:** a) $0,042\text{ g}$. b) $7,0 \cdot 10^{-3}\text{ g}$.

- 17 ▶ Nun matraz dun litro de capacidade introdúcense 0,387 moles de nitróxeno e 0,642 moles de hidróxeno, quéntase a 800 K e establécese o equilibrio: $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3(\text{g})$ atopándose que se formaron 0,061 moles de amoníaco. Calcula:
- A composición da mestura gasosa no equilibrio.
 - K_c e K_p á dita temperatura. (*Xuñ-16*)
- R:** a) 0,357 mol N_2 ; 0,551 mol H_2 ; 0,061 mol NH_3 . b) $K_c = 0,062$; $K_p = 1,4 \cdot 10^{-5}$.
- 18 ▶ Mestúranse 50 ml dunha disolución de 0,1M de KI e 20 ml dunha disolución 0,1M de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ obténdose 0,51 g dun precipitado de PbI_2 .
- Escribe a reacción que ten lugar e indica a porcentaxe de rendemento da reacción.
 - Indica o material e describe o procedemento a seguir no laboratorio para a obtención e separación do precipitado. (*Xuñ-16*)
- R:** a) 55,4 %.
- 19 ▶ A 25 °C a solubilidade do PbI_2 en auga pura é 0,7 g/l. Calcula:
- O produto de solubilidade.
 - A solubilidade do PbI_2 a esa temperatura nunha disolución 0,1 M de KI. (*Set-16*)
- R:** a) $1,4 \cdot 10^{-8}$. b) $1,4 \cdot 10^{-6}$.
- 20 ▶ Nun recipiente pechado e baleiro de 10 L de capacidade, introdúcense 0,04 moles de monóxido de carbono e igual cantidade de cloro gas. Cando a 525 °C se alcanza o equilibrio, obsérvase que reaccionou o 37,5 % do cloro inicial, segundo a reacción: $\text{CO}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{COCl}_2(\text{g})$. Calcula:
- O valor de K_p e de K_c .
 - A cantidade, en gramos, de monóxido de carbono existente cando se alcanza o equilibrio. (*Set-16*)
- R:** a) $K_c = 240$; $K_p = 3,7$. b) 0,70 g.
- 21 ▶ Para o equilibrio: $2 \text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{SO}_3(\text{g})$; $\Delta H < 0$; explica razoadamente:
- Cara a que lado se desprazará o equilibrio se se aumenta a temperatura?
 - Como afectará á cantidade de produto obtido un aumento da concentración de osíxeno? (*Set-16*)
- 22 ▶ a) 2,0 g de CaCl_2 disólvense en 25 ml de auga e 3,0 g de Na_2CO_3 noutros 25 ml de auga. Seguidamente mestúranse as dúas disolucións. Escribe a reacción que ten lugar identificando o precipitado que se produce e a cantidade máxima que se podería obter.
- Describe a operación que empregaría no laboratorio para separar o precipitado obtido, debuxando a montaxe e o material a empregar. (*Set-16*)
- R:** a) 1,80 g.
- 23 ▶ Nun recipiente de 2,0 L introdúcense 2,1 moles de CO_2 e 1,6 moles de H_2 e quéntase a 1800°C. Unha vez alcanzado o seguinte equilibrio: $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ analízase a mestura e atópanse 0,90 moles de CO_2 . Calcula:
- A concentración de cada especie no equilibrio.
 - O valor das constantes K_c e K_p a esa temperatura. (*Xuñ-17*)
- R:** a) $[\text{CO}_2] = 0,45 \text{ M}$; $[\text{H}_2] = 0,2 \text{ M}$; $[\text{CO}] = [\text{H}_2\text{O}] = 0,6 \text{ M}$. b) $K_c = K_p = 4$.

- 24 ▶ Para preparar 250 ml dunha disolución saturada de bromato de prata (AgBrO_3) empréganse 1,75 g do sal. Calcula o produto de solubilidade do sal. (*Set-17*)
R: a) $8,81 \cdot 10^{-4}$.
- 25 ▶ Introdúcense 0,2 moles de Br_2 nun recipiente de 0,5 L de capacidade a 600 °C. Unha vez establecido o equilibrio $\text{Br}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{Br}(\text{g})$ nestas condicións, o grao de disociación é 0,8.
 a) Calcula K_c e K_p .
 b) Determina as presións parciais exercidas por cada compoñente da mestura no equilibrio. (*Set-17*)
R: a) $K_c = 5,12$; $K_p = 367$. b) $P_{\text{Br}_2} = 5,73 \text{ atm}$; $P_{\text{Br}} = 45,8 \text{ atm}$.
- 26 ▶ Mestúranse 10 ml dunha disolución de BaCl_2 0,01 M con 40 ml dunha disolución de sulfato de sodio 0,01 M, obténdose cloruro de sodio e un precipitado de BaSO_4 .
 a) Escribe a reacción que ten lugar e indica a cantidade de precipitado que se obtén.
 b) Indica o material e o procedemento que empregarías para separar o precipitado formado. (*Set-17*)
R: a) 0,023 g.
- 27 ▶ Razona se é correcta a seguinte afirmación: a solubilidade do cloruro de prata (sal pouco solúbel) é igual en auga pura que nunha disolución de cloruro de sodio. (*Xuñ-18*)
- 28 ▶ Ao mesturar 25 ml dunha disolución de AgNO_3 0,01 M con 10 ml dunha disolución de NaCl 0,04 M obtense un precipitado de cloruro de prata.
 a) Escribe a reacción que ten lugar e calcula a cantidade máxima de precipitado que se podería obter.
 b) Describe o procedemento e nomee o material que utilizarías no laboratorio para separar o precipitado. (*Xuñ-18*)
R: a) 0,036 g.
- 29 ▶ Nun reactor de 10 L introdúcense 2,5 moles de PCl_5 e quéntase ata 270 °C, producíndose a seguinte reacción: $\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$. Unha vez alcanzado o equilibrio compróbase que a presión no reactor é de 15,7 atm. Calcula:
 a) O número de moles de todas as especies presentes no equilibrio.
 b) O valor das constantes K_c e K_p á devandita temperatura. (*Xuñ-18*)
R: a) 1,47 mol PCl_5 ; 1,03 mol PCl_3 ; 1,03 mol Cl_2 . b) $K_c = 0,072$; $K_p = 3,2$.
- 30 ▶ Razona como varía a solubilidade do FeCO_3 (sal pouco solúbel) ao engadir Na_2CO_3 a unha disolución acuosa do devandito sal. (*Set-18*)
- 31 ▶ Mestúranse 20 ml de disolución de Na_2CO_3 0,15 M e 50 ml de disolución de CaCl_2 0,10 M, obténdose 0,27 g dun precipitado de CaCO_3 .
 a) Escribe a reacción que ten lugar e calcula a porcentaxe de rendemento da reacción.
 b) Describe o procedemento que empregarías no laboratorio para separar o precipitado obtido, facendo un esquema da montaxe e o material que hai que empregar. (*Set-18*)
R: a) 90,0 %.

- ▶ Calcula a solubilidade en auga pura, expresada en g/l, do sulfato de chumbo(II).
- 32 Dato: $K_{ps}(\text{PbSO}_4, 25^\circ\text{C}) = 1,8 \cdot 10^{-8}$. (Set-18)
R: 0,04 g/l.
- ▶ Ao quentar $\text{HgO}(\text{s})$ nun recipiente pechado no que se fixo o baleiro, disóciase segundo a reacción: $2 \text{HgO}(\text{s}) \rightleftharpoons 2 \text{Hg}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$. Cando se alcanza o equilibrio a 380°C , a presión total no recipiente é de 0,185 atm. Calcula:
- 33 a) As presións parciais das especies presentes no equilibrio.
 b) O valor das constantes K_p e K_c da reacción. (Set-18)
R: a) $P_{\text{Hg}} = 0,123 \text{ atm}$; $P_{\text{O}_2} = 0,062 \text{ atm}$. b) $K_p = 9,38 \cdot 10^{-4}$; $K_c = 6,11 \cdot 10^{-9}$.
- ▶ No laboratorio mestúranse 30 ml dunha disolución 0,1 M de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ e 40 ml dunha disolución 0,1 M de KI, obténdose 0,86 gramos dun precipitado de PbI_2 .
- 34 a) Escribe a reacción que ten lugar e calcula a porcentaxe de rendemento da mesma.
 b) Indica o material e o procedemento que empregarías para separar o precipitado formado. (Xuñ-19)
R: a) 93,5 %.
- ▶ O cloro gas pódese obter segundo a reacción: $4 \text{HCl}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{Cl}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$. Introdúcense 0,90 moles de HCl e 1,2 moles de O_2 nun recipiente pechado de 10 L no que previamente se fixo o baleiro. Quéntase a mestura a 390°C e, cando se alcanza o equilibrio a esta temperatura, obsérvase a formación de 0,40 moles de Cl_2 .
- 35 a) Calcula o valor da constante K_c .
 b) Calcula a presión parcial de cada compoñente no equilibrio e a partir delas calcula o valor de K_p . (Xuñ-19)
R: a) $K_c = 2,6 \cdot 10^3$. b) $P_{\text{HCl}} = 0,54 \text{ atm}$; $P_{\text{O}_2} = 5,4 \text{ atm}$; $P_{\text{Cl}_2} = P_{\text{H}_2\text{O}} = 2,2 \text{ atm}$; $K_p = 51$.
- ▶ A 25°C o produto de solubilidade do $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ é $6,5 \cdot 10^{-10}$. Calcula:
- 36 a) A solubilidade do sal e as concentracións molares dos ións iodato e bario.
 b) A solubilidade do citado sal, en $\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$, nunha disolución 0,1 M de KIO_3 a 25°C considerando que este sal se atopa totalmente dissociado. (Xuñ-19)
R: a) $5,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$; $[\text{IO}_3^-] = 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; $[\text{Ba}^{2+}] = 5,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$. b) $3,2 \cdot 10^{-5} \text{ g/l}$.
- ▶ Dada a reacción: $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3(\text{g}) \Delta H^\circ < 0$, razoa como inflúe sobre o equilibrio un aumento da temperatura. (Xull-19)
- 37 a) Determina a solubilidade en auga do cloruro de prata a 25°C , expresada en $\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$, se o seu K_{ps} é $1,7 \cdot 10^{-10}$ á devandita temperatura.
 b) Determina a solubilidade do cloruro de prata nunha disolución 0,5 M de cloruro de calcio, considerando que este sal atópase totalmente dissociado. (Xull-19)
R: a) $1,9 \cdot 10^{-3} \text{ g/l}$; $K_{ps} = 1,3 \cdot 10^{-5}$. b) $2,4 \cdot 10^{-8} \text{ g/l}$.
- ▶ Nun matraz de 1,5 L, no que se fixo o baleiro, introdúcense 0,08 moles de N_2O_4 e quéntase a 35°C . Parte do N_2O_4 disóciase segundo a reacción: $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2(\text{g})$ e cando se alcanza o equilibrio a presión total é de 2,27 atm. Calcula a porcentaxe de N_2O_4 dissociado. (Xull-19)
- 39 **R:** 69 %.

- 40 ▶ Para a reacción en equilibrio $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3(\text{g})$ $\Delta H^\circ < 0$; explica razoadamente como se desprazará o equilibrio se se engade $\text{H}_2(\text{g})$. (*Xull-20*)
- 41 ▶ Nun recipiente pechado introdúcese 2,0 moles de CH_4 e 1,0 mol de H_2S á temperatura de 727°C , establecéndose o seguinte equilibrio: $\text{CH}_4(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{S}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CS}_2(\text{g}) + 4 \text{H}_2(\text{g})$. Una vez alcanzado o equilibrio, a presión parcial do H_2 é 0,20 atm e a presión total é de 0,85 atm. Calcula:
- a) Os moles de cada sustancia no equilibrio e o volume do recipiente.
 b) O valor de K_c e K_p . (*Xull-20*)
R: a) 1,8 mol CH_4 ; 0,6 mol H_2S ; 0,2 mol CS_2 ; 0,8 mol H_2 ; 328 L. b) $K_c = 1,2 \cdot 10^{-6}$; $K_p = 7,9 \cdot 10^{-3}$.
- 42 ▶ No laboratorio mestúranse 20,0 ml dunha disolución 0,03 M de cloruro de bario e 15 ml dunha disolución 0,1 M de sulfato de cinc.
- a) Escribe a reacción que ten lugar e calcula o rendemento se se obtiveron 0,10 g de sulfato de bario.
 b) Describe o procedemento e indica o material que empregarías para separar o precipitado. (*Xull-20*)
R: 71,4 %.
- 43 ▶ Introdúcese fósxeno (COCl_2) nun recipiente baleiro de 2 L de volume a unha presión de 0,82 atm e unha temperatura de 227°C , producíndose a súa descomposición segundo o equilibrio: $\text{COCl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$. Sabendo que nestas condicións o valor de K_p é 0,189; calcula:
- a) A concentración de todas as especies presentes no equilibrio.
 b) A presión parcial de cada unha das especies presentes no equilibrio. (*Set-20*)
R: a) $[\text{COCl}_2] = 0,0125 \text{ M}$; $[\text{CO}] = [\text{Cl}_2] = 7,55 \cdot 10^{-3} \text{ M}$. b) $P_{\text{COCl}_2} = 0,510 \text{ atm}$; $P_{\text{CO}} = P_{\text{Cl}_2} = 0,310 \text{ atm}$.
- 44 ▶ A 25°C a solubilidade en auga do bromuro de calcio é $2,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$.
- a) Calcula K_{ps} para o sal á devandita temperatura.
 b) Calcula a solubilidade do CaBr_2 nunha disolución acuosa 0,10 M de NaBr considerando que este sal está totalmente dissociado. (*Set-20*)
R: a) $3,2 \cdot 10^{-11}$. b) $3,2 \cdot 10^{-9} \text{ M}$.
- 45 ▶ Considera o seguinte equilibrio que ten lugar a 150°C : $\text{I}_2(\text{g}) + \text{Br}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{IBr}(\text{g})$ con unha $K_c = 120$. Nun recipiente de 5,0 L de capacidade introdúcese 0,0015 moles de iodo e 0,0015 moles de bromo, calcula:
- a) A concentración de cada especie cando se alcanza o equilibrio.
 b) As presións parciais e a constante K_p . (*Xuñ-21*)
R: a) $[\text{I}_2] = [\text{Br}_2] = 4,7 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; $[\text{IBr}] = 5,06 \cdot 10^{-4} \text{ M}$. b) $P_{\text{I}_2} = P_{\text{Br}_2} = 1,63 \cdot 10^{-3} \text{ atm}$; $P_{\text{IBr}} = 1,75 \cdot 10^{-2} \text{ atm}$; $K_p = 120$.
- 46 ▶ O produto de solubilidade, a 20°C , do sulfato de bario é $8,7 \cdot 10^{-11}$. Calcula:
- a) Os gramos de sulfato de bario que se poden disolver en 0,25 L de auga.

b) Os gramos de sulfato de bario que se poden disolver en 0,25 L dunha disolución 1 M de sulfato de sodio, considerando que este sal está totalmente disociado. (Xuñ-21)

R: a) $5,4 \cdot 10^{-4}$ g. b) $5,1 \cdot 10^{-9}$ g.

47 ▶ Dispónse dunha disolución acuosa saturada de CaCO_3 en equilibrio co seu sólido; indica como se verá modificada a súa solubilidade ao engadirlle Na_2CO_3 , considerando este sal totalmente disociado. Razona a resposta indicando o equilibrio e a expresión da constante do produto de solubilidade (K_{ps}). (Xull-21)

▶ Nun recipiente de 10 litros introdúcese 2 moles de N_2O_4 gasoso a 50°C producíndose o seguinte equilibrio de disociación: $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2(\text{g})$. Se a constante K_p a devandita temperatura é de 1,06; calcula:

48 a) As concentracións dos dous gases tras alcanzar o equilibrio e a porcentaxe de disociación do N_2O_4 .

b) As presións parciais de cada gas e a presión total no equilibrio. (Xull-21)

R: a) $[\text{N}_2\text{O}_4] = 0,16 \text{ M}$; $[\text{NO}_2] = 0,08 \text{ M}$; 20 %. b) $P_{\text{N}_2\text{O}_4} = 4,24 \text{ atm}$; $P_{\text{NO}_2} = 2,12 \text{ atm}$; $P_T = 6,36 \text{ atm}$.

▶ Mestúranse 20 ml dunha disolución acuosa de BaCl_2 0,5 M con 80 ml dunha disolución acuosa de CaSO_4 0,04 M.

49 a) Escribe a reacción química que ten lugar, nomea e calcula a cantidade en gramos do precipitado obtido.

b) Nomea e debuxa o material e describe o procedemento que empregarías no laboratorio para separar o precipitado. (Xull-21)

R: a) 0,75 g.

▶ A solubilidade do difluoruro de bario (BaF_2) en auga pura a 25°C é 1,30 g/l. Calcula á devandita temperatura:

50 a) O produto de solubilidade do difluoruro de bario.

b) A solubilidade do difluoruro de bario, en moles/L, nunha disolución acuosa 1,0 M de cloruro de bario totalmente disociado. (Xuñ-22)

R: a) $1,6 \cdot 10^{-6}$. b) $6,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$.

▶ Nun recipiente pechado de 5 L, no que previamente se fixo o baleiro, introdúcese 0,4 moles de SO_2Cl_2 e quéntase a 400°C , descompoñéndose segundo a reacción:

51 $\text{SO}_2\text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{SO}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$. Cando se alcanza o equilibrio, obsérvase que se descompuxo o 36,5 % do SO_2Cl_2 inicial. Calcula:

a) As presións parciais de cada compoñente da mestura no equilibrio.

b) O valor de K_c e K_p a devandita temperatura. (Xuñ-22)

R: a) $P_{\text{SO}_2\text{Cl}_2} = 2,81 \text{ atm}$; $P_{\text{SO}_2} = P_{\text{Cl}_2} = 1,60 \text{ atm}$. b) $K_c = 0,016$; $K_p = 0,88$.

▶ Disólvense 3,0 g de SrCl_2 en 25 ml de auga e 4,0 g de Li_2CO_3 noutros 25 ml de auga. A continuación mestúranse as dúas disolucións, levándose a cabo a formación dun precipitado do que se obteñen 1,55 g.

52 a) Escribe a reacción que ten lugar, identificando o precipitado, e calcula o rendemento da mesma.

b) Describe o procedemento que empregarías no laboratorio para separar o precipitado obtido, debuxando a montaxe e o material a empregar. (*Xuñ-22*)

R: 55,4 %.

53

- Considera o seguinte equilibrio: $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{S}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{COS}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$. Introdúcense 4,4 g de CO_2 nun recipiente de 2 L a 337 °C e unha cantidade suficiente de H_2S para que, unha vez alcanzado o equilibrio, a presión total sexa de 10 atm. Se na mestura en equilibrio hai 0,01 moles de auga, calcula:

a) As concentracións de cada unha das especies no equilibrio.

b) Os valores de K_c e K_p a devandita temperatura. (*Xull-22*)

R: a) $[\text{CO}_2] = 0,045 \text{ M}$; $[\text{H}_2\text{S}] = 0,145 \text{ M}$; $[\text{COS}] = [\text{H}_2\text{O}] = 0,005 \text{ M}$. b) $K_c = K_p = 3,7 \cdot 10^{-3}$.

- A 25 °C disólvense un máximo de 0,07 g de ioduro de chumbo(II) en 100 ml de auga. Calcula:

54

a) A concentración de ións chumbo(II) e ións ioduro nunha disolución acuosa saturada.

b) O produto de solubilidade (K_{ps}) do ioduro de chumbo(II) a 25 °C. (*Xull-22*)

R: a) $[\text{Pb}^{2+}] = 1,52 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; $[\text{I}^-] = 3,04 \cdot 10^{-3} \text{ M}$. b) $1,40 \cdot 10^{-8}$.

MAPA CONCEPTUAL DO TEMA 5

