

**Cinética. Equilibrios**  
**(2024-2017)**

**Problemas resueltos**

(Oviedo. 2023-2024/ Junio.3)

Considere la reacción  $N_2(g) + 3 H_2(g) \rightleftharpoons 2 NH_3(g)$

A una T determinada, una mezcla gaseosa de  $N_2(g)$ ,  $H_2(g)$  y  $NH_3(g)$  se encuentra en un estado de equilibrio. Las cantidades de los tres componentes de la mezcla gaseosa en ese estado de equilibrio se muestran a continuación:

	$N_2(g)$	$H_2(g)$	$NH_3(g)$
$n_{eq}/mol$	3,00	1,00	1,00

La presión de la mezcla gaseosa en dicho estado es  $P = 1,00 \text{ atm}$ .

- Calcule el valor de  $K_p$
- Manteniendo la mezcla gaseosa a  $P = 1,00 \text{ atm}$  y T, se añaden 0,100 mol de  $N_2(g)$ . Calcule, en esta nueva situación, el valor del cociente de reacción,  $Q_p$ .
- Compare los valores de  $K_p$  y  $Q_p$  para predecir hacia dónde se desplazará la reacción.

**Solución:**

a)

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2 NH_3(g)$$

$$K_p = \frac{p_{NH_3}^2}{p_{N_2} p_{H_2}^3} = \frac{x_{NH_3}^2}{x_{N_2} x_{H_2}^3} P^{(2-4)} = \frac{x_{NH_3}^2}{x_{N_2} x_{H_2}^3} P^{(-2)}$$

$$x_{NH_3} = x_{H_2} = \frac{1}{5}; x_{N_2} = \frac{3}{5}$$

$$K_p = \frac{x_{NH_3}^2}{x_{N_2} x_{H_2}^3} P^{(-2)} = \frac{\left(\frac{1}{5}\right)^2}{\left(\frac{3}{5}\right)\left(\frac{1}{5}\right)^3} (1 \text{ atm})^{-2} = 8,33 \text{ atm}^{-2}$$

b)

$$x_{H_2} = \frac{4}{6}; x_{N_2} = \frac{1}{6}$$

$$x_{NH_3} = \frac{1}{6}$$

$$Q_p = \frac{(p_{NH_3})_0^2}{(p_{N_2})_0 (p_{H_2})_0^3} = \frac{x_{NH_3}^2}{x_{N_2} x_{H_2}^3} P^{(2-4)} = \frac{\left(\frac{1}{6}\right)^2}{\left(\frac{1}{6}\right)\left(\frac{4}{6}\right)^3} 1 \text{ atm}^{(-2)} = 9 \text{ atm}^{(-2)}$$

- c) Como  $Q_p > K_p$ , **el equilibrio se desplazará en el sentido que se produzca una disminución del valor de  $Q_p$  hasta que iguale al de  $K_p$ ; esto es, en la dirección de consumir amoníaco y dar nitrógeno e hidrógeno.**

(Oviedo. 2023-2024/ Junio.9.a)

La dependencia de las constantes cinéticas con la temperatura, en reacciones elementales, puede representarse mediante la ecuación de Arrhenius.

- Escriba la expresión matemática de la ecuación de Arrhenius.
- Explique cómo afecta un incremento de la temperatura a la constante cinética.
- Explique cómo afecta la presencia de un catalizador a la constante cinética.

**Solución:**

- La velocidad de las reacciones químicas aumenta considerablemente cuando lo hace la temperatura. (aproximadamente, y con carácter general, un aumento de diez grados implica doblar la velocidad). Se debe a Arrhenius (1899) la primera formulación cuantitativa de la influencia de la temperatura en la velocidad de la reacción. Experimentalmente observó que la constante de velocidad variaba al hacerlo la temperatura de acuerdo con la ecuación (ecuación de Arrhenius):

**Factor preexponencial o de frecuencia.**  
Sus unidades son las de k y dependen del orden de reacción.

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

**Energía de activación (J),**  
es siempre positiva, por tanto, k aumenta con T.

Constante de los gases  
R = 8,31 J/mol K

A y  $E_a$  son constantes características de cada proceso.

- La constante de velocidad, y por tanto la velocidad de la reacción, aumentará cuando lo hagan A y T y cuanto menor sea la energía de activación ( $E_a$ ).**
- Un catalizador suministra un camino de reacción alternativo, con la formación de un complejo activado **que tiene una energía de activación menor**, por lo que aumentará la velocidad de reacción.

(Oviedo. 2023-2024/ Julio.3)

Calcule la constante de equilibrio  $K_p$  de la reacción  $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ , a  $550^\circ\text{C}$ , sabiendo que, al mezclar en un recipiente a esa temperatura, 2,00 mol de  $\text{CO}_2(\text{g})$  y 2,00 mol de  $\text{H}_2(\text{g})$ , se forman, una vez alcanzado el equilibrio ( $P=1,00 \text{ atm}$ ), 0,540 mol de  $\text{CO}(\text{g})$  y 0,540 mol de  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ .

**Solución:**

	$\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$			
$n_{\text{ini}}$	2,00	2,00		
$n_{\text{r/f}}$	x	x	x	x
$n_{\text{eq}}$	2,00-x	2,00-x	0,540	0,540

$$n_{\text{CO}_2} = n_{\text{H}_2} = 2 - x = 2 - 0,540 = 1,460 \text{ moles}$$

$$n_{\text{CO}} = n_{\text{H}_2\text{O}} = x = 0,540$$

$$n_{\text{Tot}} = (2 \cdot 0,146 + 2 \cdot 0,540) \text{ moles} = 4,000 \text{ moles}$$

$$x_{\text{CO}_2} = x_{\text{H}_2} = \frac{n_{\text{CO}_2}}{n_{\text{Tot}}} = \frac{1,460 \text{ moles}}{4,000 \text{ moles}} = 0,365$$

$$x_{\text{CO}} = x_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{n_{\text{CO}}}{n_{\text{Tot}}} = \frac{0,540 \text{ moles}}{4,000 \text{ moles}} = 0,135$$

$$p_{\text{CO}_2} = p_{\text{H}_2} = x_{\text{CO}_2} P = 0,365 \cdot 1 \text{ atm} = 0,365 \text{ atm}; p_{\text{CO}} = p_{\text{H}_2\text{O}} = x_{\text{CO}} P = 0,135 \cdot 1 \text{ atm} = 0,135 \text{ atm}$$

$$K_p = \frac{p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2}} = \frac{0,135^2 \text{ atm}^2}{0,365^2 \text{ atm}^2} = 0,137$$

(Oviedo. 2023-2024/ Julio.4)

Se ha determinado, a la misma temperatura, pero en cuatro condiciones iniciales diferentes, la velocidad inicial,  $v_0$ , de la reacción  $\text{BrO}_3^- (\text{aq}) + 5 \text{Br}^- (\text{aq}) + 6 \text{H}_3\text{O}^+ (\text{aq}) \rightarrow 3 \text{Br}_2 (\text{aq}) + 9 \text{H}_2\text{O} (\text{l})$

Exp.	$[\text{BrO}_3^- (\text{aq})]_0 / (\text{mol L}^{-1})$	$[\text{Br}^- (\text{aq})]_0 / (\text{mol L}^{-1})$	$[\text{H}_3\text{O}^+ (\text{aq})]_0 / (\text{mol L}^{-1})$	$v_0 / (\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1})$
1	0,10	0,10	0,10	$1,2 \cdot 10^{-3}$
2	0,20	0,10	0,10	$2,4 \cdot 10^{-3}$
3	0,10	0,30	0,10	$3,5 \cdot 10^{-3}$
4	0,20	0,10	0,15	$5,5 \cdot 10^{-3}$

La expresión general de la ley de velocidad es  $v = k [\text{BrO}_3^- (\text{aq})]^\alpha [\text{Br}^- (\text{aq})]^\beta [\text{H}_3\text{O}^+ (\text{aq})]^\gamma$ .

- Calcule el orden de la reacción respecto al  $\text{BrO}_3^-$
- Calcule el orden de la reacción respecto al  $\text{Br}^-$
- Calcule el orden de la reacción respecto al  $\text{H}_3\text{O}^+$ .
- Calcule el orden total de la reacción.
- Calcule la constante cinética.
- Escriba la ley de velocidad.

**Solución:**

- Comparando la experiencia 1 con la 2** vemos que los valores del ion bromuro y del ion oxonio permanecen inalteradas, mientras que la del ion bromato ( $\text{BrO}_3^-$ ) se multiplica por 2. Como la velocidad se hace el doble deducimos que  $\alpha = 1$ .
- Comparando la experiencia 1 con la 3** vemos que los valores de los iones bromato y oxonio permanecen inalteradas, mientras que la del ion bromuro ( $\text{Br}^-$ ) se multiplica por 3. Como la velocidad se hace el triple deducimos que  $\beta = 1$ .
- Comparando la experiencia 2 con la 4** vemos que los valores de los iones bromato y bromuro permanecen inalteradas, mientras que la del ion oxonio ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) se multiplica por 1,5. Podemos por tanto plantear:

$$\frac{v_2}{v_4} = \frac{k [\text{BrO}_3^- (\text{aq})] [\text{Br}^- (\text{aq})] [\text{H}_3\text{O}^+ (\text{aq})]^\gamma}{k [\text{BrO}_3^- (\text{aq})] [\text{Br}^- (\text{aq})] [\text{H}_3\text{O}^+ (\text{aq})]^\gamma}$$

$$\frac{2,4 \cdot 10^{-3}}{5,5 \cdot 10^{-3}} = \left( \frac{0,10}{0,15} \right)^\gamma; (0,666)^\gamma = 0,4364; \gamma \log(0,666) = \log(0,4364); \gamma \simeq 2$$

Podemos por tanto escribir la ecuación de velocidad en la forma:

$$v = k [\text{BrO}_3^- (\text{aq})] [\text{Br}^- (\text{aq})] [\text{H}_3\text{O}^+ (\text{aq})]^2$$

d) **Orden 1, respecto de  $\text{BrO}_3^-$ ; orden 1 respecto de  $\text{Br}^-$ ; orden 2 respecto de  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Orden total: 4**

e) Para calcular el valor de la constante tomamos datos de una de las experiencias, por ejemplo, la 1:

$$v = k [\text{BrO}_3^- (\text{aq})] [\text{Br}^- (\text{aq})] [\text{H}_3\text{O}^+ (\text{aq})]^2$$

$$k = \frac{v}{[\text{BrO}_3^- (\text{aq})] [\text{Br}^- (\text{aq})] [\text{H}_3\text{O}^+ (\text{aq})]^2} = \frac{1,2 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{L}}}{0,10 \cdot 0,10 \cdot 0,10^2 \left(\frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)^4} = 12 \left(\frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)^{-3} \text{s}^{-1}$$

f) 
$$v = 12 [\text{BrO}_3^- (\text{aq})] [\text{Br}^- (\text{aq})] [\text{H}_3\text{O}^+ (\text{aq})]^2$$

(Oviedo. 2023-2024/ Julio.6)

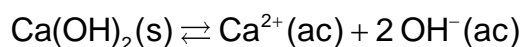
El hidróxido de calcio,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , es un sólido poco soluble en agua.

Calcule la energía de Gibbs estándar de reacción,  $\Delta G$ , a 298,15 K, correspondiente al equilibrio entre el hidróxido de calcio sólido y una disolución acuosa saturada de dicho compuesto.

Calcule, a 298,15 K, la constante de equilibrio,  $K_{\text{sol}}$  (producto de solubilidad), del proceso anterior. Datos:  $R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ .

	$\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s})$	$\text{Ca}^{2+}(\text{aq})$	$\text{OH}^-(\text{aq})$
$\Delta_f G^\ominus(298,15 \text{ K})/(\text{kJ mol}^{-1})$	-898,49	-553,58	-157,244

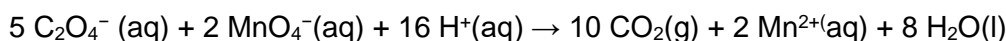
**Solución:**



$$\Delta G^0 = -RT \ln K_{\text{eq}}; K_{\text{eq}} = e^{-\frac{\Delta G^0}{RT}} = e^{-\frac{30,46 \text{ kJ mol}^{-1}}{8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 298,15 \text{ K}}} = 4,609 \cdot 10^{-6}$$

(Oviedo. 2023-2024/ Julio.9.a)

En un vaso de precipitados, a presión atmosférica y temperatura ambiente, se lleva a cabo la siguiente reacción:



El anión  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  y el catión  $\text{Mn}^{2+}$  son incoloros. Sin embargo, el anión  $\text{MnO}_4^-$  presenta un color violeta intenso. Al mezclar los reactivos, el color violeta persiste durante, aproximadamente, un par de minutos. Transcurrido ese tiempo, el color de la disolución empieza a perder intensidad y lo hace cada vez más deprisa, hasta que, finalmente, desaparece por completo. Si la reacción se repite, a presión atmosférica, pero a 60 °C, el color violeta inicial comienza a atenuarse al poco de mezclar los reactivos y la reacción termina muy rápidamente. Sabiendo que el catión  $\text{Mn}^{2+}$  es un catalizador de la reacción, utilice la ecuación de Arrhenius para explicar los fenómenos observados.

**Solución:**

La expresión general para la velocidad de una reacción en la que A y B son los reactivos, y donde  $\alpha$  y  $\beta$  son los órdenes de reacción respecto de A y B, se puede escribir como:

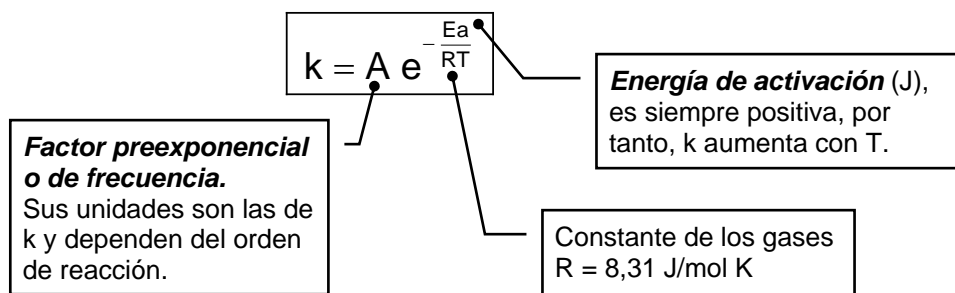
$$v = k [\text{A}]^\alpha [\text{B}]^\beta$$

Velocidad de reacción en (mol/L)/s

**Constante de velocidad.**

Es independiente de las concentraciones.  
Fuerte dependencia respecto de la temperatura.  
Sus unidades dependen del orden de reacción.

A su vez  $k$ , la constante de velocidad:



es muy dependiente de dos factores: la energía de activación,  $E_a$ , y la temperatura,  $T$ .

Los cambios que se describen en el enunciado pueden, por tanto, interpretarse de la manera siguiente:

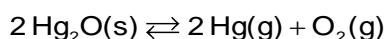
Al mezclar los reactivos comienza la reacción. Como el color depende del ion permanganato, **a medida que este vaya desapareciendo, el color se irá haciendo menos intenso**. Como el ion manganeso aparece como producto de la reacción y, al mismo tiempo, **actúa como catalizador, la velocidad de la reacción irá aumentando muy rápidamente, al disminuir la energía de activación,  $E_a$** , de ahí el rápido descenso de la intensidad del color violeta.

Cunado la reacción se repite, pero **aumentando la temperatura hasta  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ , la velocidad de la reacción se verá incrementada, ya que según la expresión de la constante de velocidad esta crece exponencialmente con la temperatura**. De ahí la rápida atenuación del color desde un principio.

(Oviedo. 2022-2023/ Junio.3)

La constante  $K_c$  para la reacción  $2 \text{ HgO}(s) \rightleftharpoons 2 \text{ Hg}(g) + \text{O}_2(g)$  a una temperatura  $T$ , es  $1,07 \cdot 10^{-7}$  (cuando las concentraciones se expresan en  $\text{mol L}^{-1}$ ). En un recipiente de volumen  $V$ , a una temperatura  $T$ , se introduce  $\text{HgO}(s)$  en exceso. Calcule las concentraciones de  $\text{Hg}(g)$  y  $\text{O}_2(g)$  cuando se alcanza el estado de equilibrio.

Mantener  $K_c$  adimensional y escribir "cuando las concentraciones se expresan en  $\text{mol L}^{-1}$ " equivale a escribir  $K_c = 1,07 \cdot 10^{-7} \text{ mol}^3 \text{ L}^{-3}$ .



**Solución:**

	$2 \text{ HgO}(s) \rightleftharpoons 2 \text{ Hg}(g) + \text{O}_2(g)$		
$n_{\text{ini}}$	$n$	$0$	$0$
$n_{\text{r/f}}$	$x$	$x$	$x/2$
$n_{\text{eq}}$	$n-x$	$x$	$x/2$

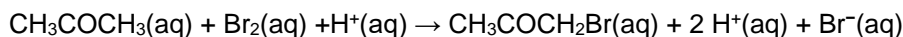
Puede observarse que la concentración de  $\text{O}_2(g)$  en el equilibrio va a ser la mitad de la de  $\text{Hg}(g)$ . Como el  $\text{HgO}$  es sólido no interviene en la expresión de la constante de equilibrio:

$$K_c = [\text{Hg}]^2 [\text{O}_2] = [\text{Hg}]^2 \frac{[\text{Hg}]}{2} = \frac{[\text{Hg}]^3}{2}$$

$$[\text{Hg}] = \sqrt[3]{2 K_c} = \sqrt[3]{2 \cdot 1,07 \cdot 10^{-7} \left(\frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)^3} = 5,98 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{L}}; [\text{O}_2] = \frac{[\text{Hg}]}{2} = \frac{5,98 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{L}}}{2} = 2,99 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

(Oviedo. 2022-2023/ Junio.4)

Se ha medido la velocidad inicial de la reacción:



siempre a la misma temperatura, pero en cuatro condiciones iniciales diferentes.

Exp.	$[\text{CH}_3\text{COCH}_3(\text{aq})]_0 / (\text{mol L}^{-1})$	$[\text{Br}_2(\text{aq})]_0 / (\text{mol L}^{-1})$	$[\text{H}^+(\text{aq})]_0 / (\text{mol L}^{-1})$	$v_0 / (\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1})$
1	1,00	1,00	1,00	$4,0 \cdot 10^{-3}$
2	2,00	1,00	1,00	$8,0 \cdot 10^{-3}$
3	2,00	2,00	1,00	$8,0 \cdot 10^{-3}$
4	1,00	1,00	2,00	$8,0 \cdot 10^{-3}$

- Calcule el orden de la reacción respecto al  $\text{CH}_3\text{COCH}_3(\text{aq})$ .
- Calcule el orden de la reacción respecto al  $\text{Br}_2(\text{aq})$ .
- Calcule el orden de la reacción respecto al  $\text{H}^+(\text{aq})$ .
- Calcule el orden total de la reacción.
- Calcule la constante cinética.
- Escriba la ley de velocidad.

NOTA: La expresión general de la ley de velocidad es  $v = k [\text{CH}_3\text{COCH}_3(\text{aq})]^\alpha [\text{Br}_2(\text{aq})]^\beta [\text{H}^+(\text{aq})]^\gamma$ **Solución:**

- Comparando las experiencias 1 y 2**, la  $[\text{CH}_3\text{COCH}_3]$  se dobla y permanecen invariables las de los otros reactivos. Con esto la velocidad de la reacción se multiplica por dos. **Por tanto:  $\alpha=1$ .**
- Si ahora comparamos 2 y 3**, observamos que la  $[\text{Br}_2]$  se dobla y las de los otros reactivos permanecen invariables. La velocidad de la experiencia 3 tiene el mismo valor que la 2, luego la  $[\text{Br}_2]$  no influye en la velocidad:  **$\beta = 0$ .**
- Comparamos 1 y 4**, vemos que la  $[\text{H}^+]$  se dobla y las de los otros reactivos permanecen invariables. La velocidad de la experiencia 4 se multiplica por 2, luego:  **$\gamma = 1$**
- Por tanto, el orden total de reacción será:  $1 + 1 = 2$**

$$v = k [\text{CH}_3\text{COCH}_3] [\text{H}^+]$$

$$e) \quad k = \frac{v}{[\text{CH}_3\text{COCH}_3] [\text{H}^+]} = \frac{4,03 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}}{1 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}} = 4,03 \cdot 10^{-3} (\text{mol / L})^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$f) \quad v = 4,03 \cdot 10^{-3} (\text{mol / L})^{-1} \text{ s}^{-1} [\text{CH}_3\text{COCH}_3] [\text{H}^+]$$

(Oviedo. 2022-2023/ Julio.3)

La constante de equilibrio  $K_p$  para la reacción  $\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$ , a  $250,00 \text{ }^\circ\text{C}$ , es 78,3 (cuando las presiones se expresan en atm). En un recipiente de 500 mL, a  $250,00 \text{ }^\circ\text{C}$ , se introducen 3,12 g de  $\text{PCl}_5(\text{g})$ . Calcule las presiones parciales del  $\text{PCl}_5(\text{g})$  y del  $\text{PCl}_3(\text{g})$  cuando se alcanza el estado de equilibrio.

Datos:  $A_r(\text{Cl}) = 35,45$ ,  $A_r(\text{P}) = 30,974$  y  $R = 0,08205746 \text{ atm L K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ .Mantener  $K_p$  adimensional y escribir "cuando las presiones se expresan en atm" equivale a escribir  $K_p = 78,3 \text{ atm}$ .**Solución:**

$$3,12 \text{ g } \cancel{\text{PCl}_5} \frac{1 \text{ mol PCl}_5}{208,224 \text{ g } \cancel{\text{PCl}_5}} = 1,50 \cdot 10^{-2} \text{ mol PCl}_5$$

	$\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$		
$n_{\text{ini}}$	0,0150	0	0
$n_{\text{r/f}}$	x	x	x
$n_{\text{eq}}$	(0,0150-x)	x	x

$$K_c = K_p (RT)^{-\Delta n} = K_p (RT)^{-(2-1)} = K_p (RT)^{-1} = 78,3 \frac{\text{atm}}{\text{K mol}} \frac{1}{0,08206 \frac{\text{atm L}}{\text{K mol}} 523 \text{ K}} = 1,83 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$K_c = \frac{[\text{Cl}_2][\text{PCl}_3]}{[\text{PCl}_5]} = \frac{\left(\frac{x}{V}\right)^2}{0,0150 - x}$$

$$1,83 = \frac{x^2}{(0,0150 - x) \cdot 0,5}; x^2 + 0,915x - 0,0137 = 0; x = 0,0147 \text{ mol}$$

Moles totales de gas en el equilibrio:

$$(0,0150-x) + x + x = 0,0150+x = 0,0150+0,0147 = 0,0297 \text{ mol}$$

Presión total en el equilibrio:

$$PV = nRT; P = \frac{nRT}{V} = \frac{0,0297 \text{ mol} \cdot 0,08206 \frac{\text{atm L}}{\text{K mol}} \cdot 523 \text{ K}}{0,5 \text{ L}} = 2,55 \text{ atm}$$

Cálculo de las fracciones molares en el equilibrio:

$$X_{\text{PCl}_3} = X_{\text{Cl}_2} = \frac{x}{n_{\text{tot}}} = \frac{0,0147}{0,0297} = 0,495$$

$$X_{\text{PCl}_5} = \frac{0,0150 - x}{n_{\text{tot}}} = \frac{0,0150 - 0,0147}{0,0297} = 1,01 \cdot 10^{-2}$$

Presiones parciales en el equilibrio:

$$p_{\text{PCl}_3} = p_{\text{Cl}_2} = x P = 0,495 \cdot 2,55 \text{ atm} = 1,262 \text{ atm}$$

$$p_{\text{PCl}_5} = x_{\text{PCl}_5} P = 1,01 \cdot 10^{-2} \cdot 2,55 \text{ atm} = 0,0258 \text{ atm}$$

(Oviedo. 2022-2023/ Julio.4)

La reacción  $\text{ICl}(\text{g}) + (1/2) \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow (1/2) \text{I}_2(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g})$  es de primer orden en ambos reactivos.

- Si  $[\text{ICl}(\text{g})] = 0,100 \text{ M}$  y  $[\text{H}_2(\text{g})] = 0,030 \text{ M}$ ,  $v = 4,89 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Calcule el valor de k.
- Calcule  $[\text{H}_2(\text{g})]$  cuando  $v = 5,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$  y  $[\text{ICl}(\text{g})] = 0,233 \text{ M}$ .
- Calcule  $[\text{ICl}(\text{g})]$  cuando  $v = 0,0934 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$  y la concentración de  $\text{H}_2(\text{g})$  es tres veces la de  $\text{ICl}(\text{g})$ .

**Solución:**

$$\text{a) } v = k [\text{ICl}] [\text{H}_2]; k = \frac{v}{[\text{ICl}] [\text{H}_2]} = \frac{4,89 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{s}}}{0,100 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 0,030 \frac{\text{mol}}{\text{L}}} = 0,0166 \left(\frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$v = k [\text{ICl}] [\text{H}_2]; [\text{H}_2] = \frac{v}{k [\text{ICl}]} = \frac{5,00 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{s}}}{0,0166 \frac{\text{L}}{\text{mol}} \cdot 1/0,233 \frac{\text{mol}}{\text{L}}} = 0,129 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$b) \quad v = k [\text{ICl}] [\text{H}_2]; [\text{ICl}] = \frac{v}{k 3[\text{ICl}]}; [\text{ICl}] = \sqrt{\frac{0,0934 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \frac{1}{\text{s}}}{3 \cdot 0,0166 \left(\frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)^{-1} \frac{1}{\text{s}}}} = 1,37 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

(Oviedo. 2021-2022/ Junio.1B)

Se introducen 0,7 moles de Br<sub>2</sub> en un recipiente de 0,5 L de capacidad y se eleva la temperatura a 873 K. Una vez establecido el equilibrio Br<sub>2</sub>(g) ⇌ 2 Br(g) en estas condiciones, el grado de disociación es 0,6.

- Calcule el valor de K<sub>c</sub> y K<sub>p</sub> a esa temperatura.
  - Determine las presiones parciales ejercidas por cada componente de la mezcla en el equilibrio.
  - Se observa que si se suministra calor al sistema aumenta la cantidad de Br<sub>2</sub>(g). Indique razonadamente si la reacción es endotérmica o exotérmica.
- Datos. R= 0,082 atm L K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>

**Solución:**

$$a) \quad c = \frac{0,7 \text{ mol}}{0,5 \text{ L}} = 1,4 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$\text{Br}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{Br}(\text{g}) \left\{ \begin{array}{l} K_c = \frac{[\text{Br}]^2}{[\text{Br}_2]} = \frac{(2c\alpha)^2}{c(1-\alpha)} = \frac{4c\alpha^2}{(1-\alpha)} = \frac{4 \cdot 1,4 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 0,6^2}{(1-0,6)} = 5,04 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \end{array} \right.$$

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n} = 5,04 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \left( 0,082 \frac{\text{atm L}}{\text{K mol}} \cdot 873 \text{ K} \right)^1 = 360,8 \text{ atm}$$

$$b) \quad \left. \begin{array}{l} p_{\text{Br}_2} = x_{\text{Br}_2} P \\ p_{\text{Br}} = x_{\text{Br}} P \end{array} \right\} P = \frac{n_{\text{Tot}} R T}{V}; x_{\text{Br}_2} = \frac{n_{\text{Br}_2}}{n_{\text{Tot}}}; x_{\text{Br}} = \frac{n_{\text{Br}}}{n_{\text{Tot}}}$$

$$\left. \begin{array}{l} n_{\text{Br}_2} = 2 c \alpha V \\ n_{\text{Br}} = c(1-\alpha)V \end{array} \right\} n_{\text{Tot}} = c(1-\alpha)V + 2 c \alpha V = c(1+\alpha)V$$

$$P = \frac{n_{\text{Tot}} R T}{V} = \frac{1,4 \frac{\text{mol}}{\text{L}} (1+0,6) \cancel{\text{L}} \cdot 0,082 \frac{\text{atm L}}{\text{K mol}} \cdot 873 \text{ K}}{\cancel{\text{L}}} = 160,4 \text{ atm}$$

$$x_{\text{Br}_2} = \frac{n_{\text{Br}_2}}{n_{\text{Tot}}} = \frac{2 \cancel{c} \alpha \cancel{V}}{\cancel{c} (1+\alpha) \cancel{V}} = \frac{2 \cdot 0,6}{(1+0,6)} = 0,75; x_{\text{Br}} = \frac{n_{\text{Br}}}{n_{\text{Tot}}} = \frac{\cancel{c} (1-\alpha) \cancel{V}}{\cancel{c} (1+\alpha) \cancel{V}} = \frac{(1-0,6)}{(1+0,6)} = 0,25$$

$$p_{\text{Br}_2} = x_{\text{Br}_2} P = 0,75 \cdot 160,4 \text{ atm} = 120,3 \text{ atm}; p_{\text{Br}} = x_{\text{Br}} P = 0,25 \cdot 160,4 \text{ atm} = 40,1 \text{ atm}$$

- Si al suministrar calor el equilibrio se desplaza en el sentido de aumentar la cantidad de Br<sub>2</sub>(g), esto indica (Le Chatelier) que la reacción es endotérmica en ese sentido, luego **será exotérmica en el sentido que está escrita.**

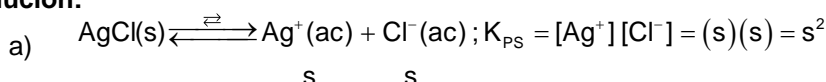
(Oviedo. 2021-2022/ Junio. 2A)

El valor de la constante del producto de solubilidad a 25 °C del cloruro de plata (AgCl) es de 1,7 · 10<sup>-10</sup>

- Calcular la solubilidad del cloruro de plata en g/L.
- Indicar, razonadamente, si se formará precipitado cuando añadamos 100 mL de una disolución 1 M de NaCl a 1 L de disolución 0,01 M de AgNO<sub>3</sub>.

Datos. Masas atómicas: Ag = 107,8 u; Cl = 35,5 u.

**Solución:**



$$s = \sqrt{K_{\text{PS}}} = \sqrt{1,7 \cdot 10^{-10} \left(\frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)^2} = 1,34 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{L}}; 1,34 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \frac{143,3 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 1,86 \cdot 10^{-3} \frac{\text{g}}{\text{L}}$$



- b) Para saber si se formará precipitado hemos de calcular el producto iónico, o producto de las concentraciones de los iones análogo al de la constante del producto de solubilidad pero con las concentraciones de la disolución (que notamos con el subíndice "0"), y lo comparamos con  $K_{PS}$

$$Q = [Cl^-]_0 [Ag^+]_0$$

$$\text{Moles de } Cl^-: 0,1 \text{ moles } \cancel{NaCl} \frac{1 \text{ mol } Cl^-}{1 \text{ mol } \cancel{NaCl}} = 0,1 \text{ moles } Cl^-$$

$$\text{Moles de } Ag^+: 0,01 \text{ moles } \cancel{AgNO_3} \frac{1 \text{ moles } Ag^+}{1 \text{ moles } \cancel{AgNO_3}} = 0,01 \text{ moles } Ag^+$$

$$\text{Concentración en moles/L de } Cl^-: [Cl^-] = \frac{0,1 \text{ moles}}{1,150 \text{ L disol}} = 9,1 \cdot 10^{-1} \frac{\text{moles}}{\text{L}}$$

$$\text{Concentración en moles/L } Ag^+: [Ag^+] = \frac{10^{-3} \text{ moles}}{1,1 \text{ L disol}} = 9,1 \cdot 10^{-4} \frac{\text{moles}}{\text{L}}$$

$$Q = [Cl^-]_0 [Ag^+]_0 = (9,1 \cdot 10^{-1}) \frac{\text{mol}}{\text{L}} (9,1 \cdot 10^{-4}) \frac{\text{mol}}{\text{L}} = 8,3 \cdot 10^{-4} \left( \frac{\text{mol}}{\text{L}} \right)^2$$

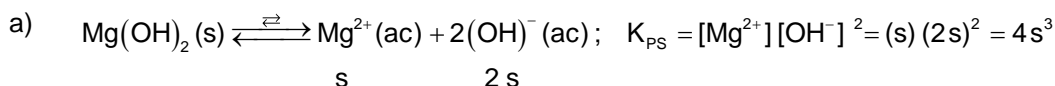
**Si comparamos Q con  $K_{PS}$  vemos que  $Q > K_{PS}$ . Por tanto, habrá precipitado**

(Oviedo. 2021-2022/ Julio.1A)

En 750 mL de una disolución acuosa saturada de hidróxido de magnesio,  $Mg(OH)_2$ , a 25 °C hay 9 mg de sal disueltos.

- a) Calcule el valor de la constante del producto de solubilidad del  $Mg(OH)_2$  en agua a 25°C.  
 b) Calcule la concentración máxima de  $Mg^{2+}$  que puede estar disuelto en una disolución acuosa que presenta un pH=12, a 25 °C.  
 Datos. Masas atómicas: Mg=24,3 u; H=1 u; O=16 u.

**Solución:**



$$s = \frac{9 \cdot 10^{-3} \cancel{g}}{750 \cancel{mL}} \frac{1 \text{ mol}}{58,3 \cancel{g}} \frac{1000 \cancel{mL}}{1 \text{ L}} = 2,1 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{L}}; K_{PS} = 4s^3 = 4(2,1 \cdot 10^{-4})^3 \left( \frac{\text{mol}}{\text{L}} \right)^3 = 3,5 \cdot 10^{-11} \left( \frac{\text{mol}}{\text{L}} \right)^3$$

b)

$$pH = 12$$

$$pH = -\log [H_3O^+]; [H_3O^+] = 10^{-12}; [OH^-] = 10^{-2}$$

Como debe cumplirse la relación establecida en el  $K_{PS}$ , la concentración máxima de ion magnesio será

$$K_{PS} = [Mg^{2+}][OH^-]^2$$

$$[Mg^{2+}] = \frac{K_{PS}}{[OH^-]^2} = \frac{3,5 \cdot 10^{-11} \left( \frac{\text{mol}}{\text{L}} \right)^3}{(10^{-2})^2 \left( \frac{\text{mol}}{\text{L}} \right)^2} = 3,5 \cdot 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

(Oviedo. 2021-2022/ Julio. 2A)

En un recipiente cerrado de 5 L, en el que inicialmente se ha realizado el vacío, se depositan 207 g de N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y se eleva la temperatura hasta 330 K. Sabiendo que la presión total en el interior del recipiente es de 14 atmósferas cuando se alcanza el equilibrio N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (g) ⇌ 2NO<sub>2</sub> (g)

- Calcule el valor de la presión parcial de NO<sub>2</sub> (g) en el equilibrio y el valor de las constantes K<sub>c</sub> y K<sub>p</sub> de la reacción.
- ¿Aumentará la concentración de NO<sub>2</sub> (g) si se reduce el volumen del recipiente a la mitad?

Datos: R= 0,082 atm L K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>; Masas atómicas: N=14 u; O=16 u

**Solución:**

- 207 g N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> = 2,25 moles N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

	N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (g) $\xrightleftharpoons{\quad}$ 2 NO <sub>2</sub> (g)	
n <sub>ini</sub>	2,25	—
n <sub>r/f</sub>	x	2x
n <sub>eq</sub>	2,25- x	2x

Moles totales en el equilibrio: n<sub>tot</sub> = (2,25- x) + 2x = 2,25 + x

$$PV = nRT; n = \frac{PV}{RT} = \frac{14 \text{ atm} \cdot 5 \text{ L}}{0,08206 \frac{\text{atm L}}{\text{K mol}} \cdot 330 \text{ K}} = 2,59 \text{ moles}$$

} 2,25+x= 2,59; x =0,34 moles

$$x_{\text{N}_2\text{O}_4} = \frac{(2,25 - x)}{(2,25 + x)} = \frac{(2,25 - 0,34)}{(2,25 + 0,34)} = 0,74; p_{\text{N}_2\text{O}_4} = x_{\text{N}_2\text{O}_4} P_{\text{tot}} = 0,74 \cdot 14 \text{ atm} = 10,36 \text{ atm}$$

$$x_{\text{NO}_2} = \frac{2x}{(2,25 + x)} = \frac{2 \cdot 0,34}{(2,25 + 0,34)} = 0,26; p_{\text{NO}_2} = x_{\text{NO}_2} P_{\text{tot}} = 0,26 \cdot 14 \text{ atm} = 3,64 \text{ atm}$$

$$K_p = \frac{p_{\text{NO}_2}^2}{p_{\text{N}_2\text{O}_4}} = \frac{3,64^2 \text{ atm}^2}{10,36 \text{ atm}} = 1,28 \text{ atm}$$

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n}; K_c = K_p (RT)^{-\Delta n} = 1,28 \text{ atm} \left( 0,082 \frac{\text{atm L}}{\text{K mol}} \cdot 330 \text{ K} \right)^{-1} = 0,047 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

- Reducir el volumen a la mitad equivale a aumentar la presión al doble. Si se aumenta la presión el equilibrio se desplazará en el sentido de amortiguar el cambio, lo que se consigue disminuyendo el número de moles gaseosos. Por tanto, se formará N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y se consumirá NO<sub>2</sub>. Luego la formación de NO<sub>2</sub> disminuye.

(Oviedo. 2021-2022/ Julio.2B)

Determine la ecuación de velocidad de reacción, calcule la constante de velocidad,  $k$ , e indique sus unidades para la reacción experimentada entre el flúor y el dióxido de cloro:  $F_2(g) + 2ClO_2(g) \rightarrow 2FCIO_2(g)$ , sabiendo que, a una temperatura determinada, la velocidad inicial de desaparición del flúor varía con las concentraciones iniciales de los reactivos en la forma que se indica en la tabla:

Experimento	$[F_2]_0 (M)$	$[ClO_2]_0 (M)$	Velocidad inicial ( $Ms^{-1}$ )
1	0,10	0,010	$1,2 \times 10^{-3}$
2	0,10	0,040	$4,8 \times 10^{-3}$
3	0,20	0,010	$2,4 \times 10^{-3}$

**Solución:**

Si nos fijamos en las experiencias 1 y 2 observamos que la concentración de  $F_2$  permanece invariable y la de  $ClO_2$  se multiplica por 4. Como el valor de la velocidad se multiplica también por cuatro, deducimos que **el orden respecto de  $ClO_2$  es 1**.

Si nos fijamos ahora en las experiencias 1 y 3 observamos que la concentración de  $ClO_2$  no se modifica y la de  $F_2$  se multiplica por 2. Como el valor de la velocidad también se multiplica por 2, deducimos que **el orden respecto de  $F_2$  es 1**.

**Ecuación de velocidad:**  $v = k [F_2] [ClO_2]$ . **Orden 1 respecto de  $F_2$ . Orden 1 respecto de  $ClO_2$ .**

Teniendo en cuenta la ecuación de velocidad las unidades de  $k$  serán:

$$v = k [F_2] [ClO_2]; k = \frac{v}{[F_2] [ClO_2]} = \frac{\frac{\text{mol}}{\text{L}} \text{s}^{-1}}{\left(\frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)^2} = \left(\frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)^{-1} \text{s}^{-1}$$

(Oviedo. 2020-2021/ Junio.1A)

Al elevar la temperatura de 0,1 moles de  $N_2O_4$  a 300 K se produce la disociación del compuesto de acuerdo con el equilibrio:  $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2 NO_2(g)$  con un valor de  $K_P = 0,0962$ , cuando las presiones se expresan en atmósferas. En el equilibrio la presión total de la mezcla gaseosa es de 1,1 atm. Calcule la cantidad, en moles, de  $NO_2(g)$  presente en el equilibrio a 300 K.

**Solución:**

	$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2 NO_2(g)$	
$n_{ini}$	0,1	—
$n_{r/f}$	x	2x
$n_{eq}$	0,1- x	2x

Moles totales en el equilibrio:  $n_{tot} = (0,1 - x) + 2x = 0,1 + x$

$$\left. \begin{aligned}
 K_p &= \frac{p_{\text{NO}_2}^2}{p_{\text{N}_2\text{O}_4}} \\
 p_{\text{NO}_2} &= x_{\text{NO}_2} P_{\text{tot}} = \frac{2x}{(0,1+x)} P_{\text{tot}} \\
 p_{\text{N}_2\text{O}_4} &= x_{\text{N}_2\text{O}_4} P_{\text{tot}} = \frac{(0,1-x)}{(0,1+x)} P_{\text{tot}}
 \end{aligned} \right\} K_p = \frac{p_{\text{NO}_2}^2}{p_{\text{N}_2\text{O}_4}} = \frac{(2x)^2}{(0,1+x)^2} \frac{P_{\text{tot}}^2}{(0,1-x) P_{\text{tot}}} = \frac{4x^2}{(0,1^2-x^2)} P_{\text{tot}}$$

$$K_p = \frac{4x^2}{(0,1^2-x^2)} P_{\text{tot}} ; \frac{K_p}{P_{\text{tot}}} = \frac{4x^2}{(0,1^2-x^2)} ; \frac{4x^2}{(0,1^2-x^2)} = 0,0875 ; x \approx 0,015$$

En el equilibrio:  $n_{\text{NO}_2} = 2x = 2 \cdot 0,015 = 0,030$  moles

(Oviedo. 2020-2021/ Junio.1B)

El estudio cinético de la reacción  $2 \text{ICl}(g) + \text{H}_2(g) \longrightarrow \text{I}_2(g) + 2 \text{HCl}(g)$  proporcionó los siguientes datos de velocidades iniciales:

Experimento	[ICl] <sub>0</sub> (M)	[H <sub>2</sub> ] <sub>0</sub> (M)	Velocidad inicial (Ms <sup>-1</sup> )
1	1,5 x 10 <sup>-3</sup>	1,5 x 10 <sup>-3</sup>	3,7 x 10 <sup>-7</sup>
2	2,3 x 10 <sup>-3</sup>	1,5 x 10 <sup>-3</sup>	5,7 x 10 <sup>-7</sup>
3	2,3 x 10 <sup>-3</sup>	3,7 x 10 <sup>-3</sup>	14,0 x 10 <sup>-7</sup>

Determine la ecuación de velocidad de la reacción, indicando el orden de reacción respecto de ICl y del H<sub>2</sub>

**Solución:**

Si nos fijamos en las experiencias 1 y 2 observamos que la concentración de H<sub>2</sub> permanece invariable y la de ICl se multiplica por 1,53 (dividir ambos valores para comprobarlo). Como el valor de la velocidad se multiplica también por 1,53, deducimos que **el orden respecto de ICl es 1**.

Si nos fijamos ahora en las experiencias 2 y 3 observamos que la concentración de ICl no se modifica y la de H<sub>2</sub> se multiplica por 2,46 (dividir para comprobarlo). Como el valor de la velocidad también se multiplica por 2,46, deducimos que **el orden respecto de H<sub>2</sub> es 1**.

**Ecuación de velocidad:**  $v = k [\text{ICl}] [\text{H}_2]$  . **Orden 1 respecto de ICl. Orden 1 respecto de H<sub>2</sub>.**

(Oviedo. 2020-2021/ Julio.2A)

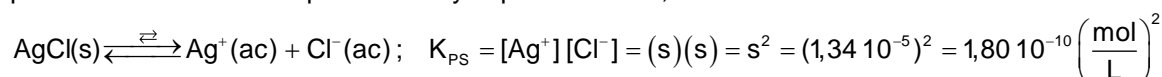
La solubilidad en agua del cloruro de plata, AgCl, a 25 °C es 1,34 x 10<sup>-5</sup> moles L<sup>-1</sup>. Calcule:

- El valor de la constante del producto de solubilidad del cloruro de plata a 25 °C.
- La cantidad máxima, en gramos, de cloruro de sodio sólido, NaCl(s), que se puede añadir a 150 mL de una disolución acuosa que contiene una concentración de iones plata [Ag<sup>+</sup>] = 3,33 x 10<sup>-4</sup> M sin que se forme precipitado de cloruro de plata. Suponga que no hay variación del volumen de la disolución al añadir el sólido.

**Datos.** Masas atómicas. Na = 23 u; Cl = 35,45 u.

**Solución:**

- Podemos calcular la constante del producto de solubilidad del cloruro de plata a partir del equilibrio que se establece entre la parte sólida y la parte disuelta, escindida en iones:



s s

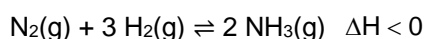
- b) La solubilidad es la cantidad máxima de sustancia que se puede disolver sin aparecer precipitado. Para ese valor la disolución estará saturada. El cloruro de sodio es una sal soluble que tiene un ion común con el cloruro de plata ( $\text{Cl}^-$ ). Luego, la máxima concentración de ion cloruro vendrá dada por:

$$\text{AgCl(s)} \rightleftharpoons \text{Ag}^+(\text{ac}) + \text{Cl}^-(\text{ac}); K_{\text{PS}} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]; [\text{Cl}^-] = \frac{K_{\text{PS}}}{[\text{Ag}^+]} = \frac{1,80 \cdot 10^{-10} \left(\frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)^2}{3,3310 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{L}}} = 5,41 \cdot 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$150 \text{ mL} \cdot \frac{5,41 \cdot 10^{-7} \frac{\text{moles NaCl}}{1000 \text{ mL}}}{1} \cdot \frac{58,45 \text{ g NaCl}}{1 \text{ mol NaCl}} = 4,74 \cdot 10^{-6} \text{ g NaCl}$$

(Oviedo. 2020-2021/ Julio.4B)

- a) A partir de los valores de las constantes de los productos de solubilidad a 25 °C de los compuestos que se indican,  $K_{\text{PS}}(\text{BaCO}_3) = 8,1 \times 10^{-9}$  y  $K_{\text{PS}}(\text{CaSO}_4) = 9,1 \times 10^{-6}$ , calcule la solubilidad molar de cada uno de los compuestos e indique el compuesto que será más soluble en agua a 25 °C.
- b) La obtención industrial de amoníaco está basada en la reacción química:

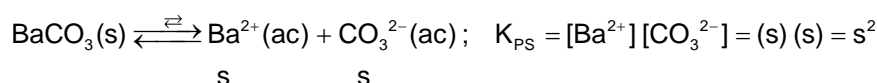


Indique, de forma razonada, la influencia que sobre el rendimiento en la obtención de amoníaco tendrá:

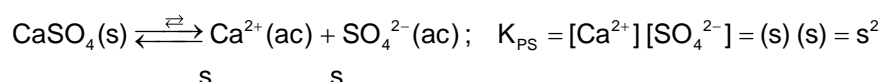
- i.- realizar la reacción a temperaturas elevadas;
- ii.- realizar la reacción a bajas presiones.

**Solución:**

a)



$$s_{\text{BaCO}_3} = \sqrt{K_{\text{PS}}} = \sqrt{8,1 \cdot 10^{-9} \left(\frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)^2} = 9,0 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$



$$s_{\text{CaSO}_4} = \sqrt{K_{\text{PS}}} = \sqrt{9,1 \cdot 10^{-6} \left(\frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)^2} = 3,0 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

Como puede verse:  $s_{\text{BaCO}_3} < s_{\text{CaSO}_4}$ , por tanto, **el sulfato será más soluble en agua**

b)

Como la reacción es exotérmica cuando va de izquierda a derecha, **si se aumenta la temperatura el equilibrio se desplazará en el sentido de disminuir la temperatura. Esto es, hacia la izquierda, disminuyendo la cantidad de amoníaco presente en el equilibrio.**

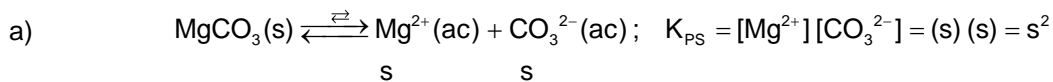
**Una disminución de la presión desplazará el equilibrio en el sentido en el que se aumente el número de moles de gas (con lo que aumentará la presión). El equilibrio se desplazará, por tanto, hacia la izquierda disminuyendo la cantidad de amoníaco presente en el equilibrio.**

(Oviedo. 2019-2020/ Julio.1B)

El valor de la constante del producto de solubilidad a 25 °C del carbonato de magnesio,  $\text{MgCO}_3$ , es de  $3,5 \times 10^{-8}$ . Calcule:

- La solubilidad molar del carbonato de magnesio, en agua a 25 °C
- La masa de carbonato de magnesio, expresada en gramos, necesaria para preparar 100 mL de una disolución saturada de  $\text{MgCO}_3$ .

**Datos.** Masas atómicas: C = 12 u; O = 16 u; Mg = 24,3 u

**Solución:**

$$\text{s} = \sqrt{K_{\text{PS}}} = \sqrt{3,5 \cdot 10^{-8} \left(\frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)^2} = 1,9 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$\text{b) } 100 \text{ mL} \cdot \frac{1,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol MgCO}_3}{1000 \text{ mL}} \cdot \frac{84,3 \text{ g MgCO}_3}{1 \text{ mol MgCO}_3} = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ g MgCO}_3 = 1,6 \text{ mg MgCO}_3$$

(Oviedo. 2020-2021/ Julio.2A)

Para la reacción química general  $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{productos}$ , a una temperatura determinada, se obtuvieron los valores de velocidades iniciales a 25 °C que se indican en la tabla:

Experimento	[A] <sub>0</sub> (M)	[B] <sub>0</sub> (M)	Velocidad inicial (Ms <sup>-1</sup> )
1	0,212	0,102	$3,60 \times 10^{-5}$
2	0,212	0,204	$1,45 \times 10^{-4}$
3	0,313	0,204	$2,14 \times 10^{-4}$

Determine la ecuación de velocidad para la reacción química, indicando el orden de reacción parcial respecto del reactivo A y del reactivo B.

**Solución:**

Si nos fijamos en las experiencias 1 y 2 observamos que la concentración de A permanece invariable y la de B se multiplica por 2. Como el valor de la velocidad se multiplica por 4 = 2<sup>2</sup> (dividir ambos valores para comprobarlo), deducimos que **el orden respecto de B es 2**.

Si nos fijamos ahora en las experiencias 2 y 3 observamos que la concentración de B no se modifica y la de A se multiplica por 1,5 (dividir para comprobarlo). Como el valor de la velocidad también se multiplica por 1,45, deducimos que **el orden respecto de A es 1**.

**Ecuación de velocidad:**  $v = k [\text{A}] [\text{B}]^2$  . Orden 1 respecto de A. Orden 2 respecto de B.

(Oviedo. 2020-2021/ Julio.4A. a)

Para la reacción:  $I_2(g) + C_5H_8(g) \rightarrow C_5H_6(g) + 2 HI(g)$   $\Delta H^0 = 92,5 \text{ KJ mol}^{-1}$ 

Explique el efecto de cada uno de los siguientes factores en la cantidad de HI(g) presente en el equilibrio:

- Elevar la temperatura de la mezcla.
- Introducir más  $C_5H_6(g)$  en el recipiente que contiene la mezcla.

**Solución:**

- Como la reacción es endotérmica cuando va de izquierda a derecha, **si se aumenta la temperatura el equilibrio se desplazará en el sentido de disminuir la temperatura. Esto es, hacia la derecha, produciendo  $C_5H_6$  y HI.**
- El equilibrio se desplazará en el sentido de disminuir la cantidad del producto introducido. Se desplazará, por tanto, hacia la izquierda disminuyendo la cantidad de HI.**

(Oviedo. 2019-2020/ Junio.1A)

En un recipiente cerrado de 3,0 L, en el que inicialmente se ha realizado el vacío, se introducen 0,1 moles de pentacloruro de fósforo,  $PCl_5(g)$ , 0,2 moles de tricloruro de fósforo,  $PCl_3(g)$ , y 0,2 moles de cloro,  $Cl_2(g)$ , y se eleva la temperatura de la mezcla gaseosa a 250 °C, alcanzándose el siguiente equilibrio:

- Indique, de forma razonada, el sentido en el que el sistema evolucionará de forma espontánea para alcanzar el estado de equilibrio.
- Calcule la concentración en el equilibrio del  $PCl_3(g)$ .

**Datos:**  $K_c = 9,0 \cdot 10^{-3}$  a 250 °C, cuando las concentraciones se expresan en mol L<sup>-1</sup>**Solución:**

- Para determinar el sentido en el que equilibrio evolucionará calculamos el cociente de reacción:

$$Q = \frac{[PCl_3]_0 [Cl_2]_0}{[PCl_5]_0} = \frac{\frac{0,2 \text{ mol}}{3 \text{ L}} \frac{0,2 \text{ mol}}{3 \text{ L}}}{\frac{0,1 \text{ mol}}{3 \text{ L}}} = 0,13 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

**Como  $Q > K_c$  el sistema evolucionará hasta que el valor de  $Q$  sea igual a  $K_c$ , por tanto se consumirá  $PCl_3$  y  $Cl_2$  y aumentará la concentración de  $PCl_5$** 

- Suponiendo que reaccionen x moles de cloro, en el equilibrio tendríamos:

$PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$			
$n_{ini}$	0,1	0,2	0,2
$n_{r/f}$	x	x	x
$n_{eq}$	0,1+x	0,2-x	0,2-x

En el equilibrio:

$$K_c = \frac{[PCl_3][Cl_2]}{[PCl_5]} = \frac{\left(\frac{0,2-x}{3}\right)^2}{\frac{0,1+x}{3}} = 9,0 \cdot 10^{-3}; x = 0,12$$

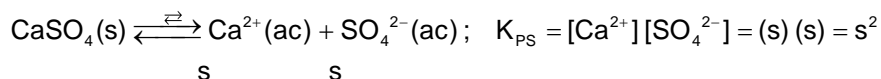
$$[PCl_3] = [Cl_2] = \frac{0,2-x}{V} = \frac{0,2-0,12}{3} = 0,027 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

(Oviedo. 2019-2020/ Junio.1B)

En 500 mL de una disolución acuosa saturada de sulfato de calcio,  $\text{CaSO}_4$ , a  $25^\circ\text{C}$ , hay 340 mg de  $\text{CaSO}_4$  disueltos. Calcule el valor de la constante del producto de solubilidad del  $\text{CaSO}_4$  en agua a  $25^\circ\text{C}$ .

**Datos.** Masas atómicas: Ca = 40 u; O = 16 u; S = 32 u.

**Solución:**



Podemos calcular la solubilidad a partir de los datos del enunciado:

$$s = [\text{CaSO}_4] = \frac{340 \text{ mg } \cancel{\text{CaSO}_4}}{0,5 \text{ L}} \cdot \frac{1 \text{ g}}{10^3 \text{ mg}} \cdot \frac{1 \text{ mol } \text{CaSO}_4}{136 \text{ g } \cancel{\text{CaSO}_4}} = 5,0 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol } \text{CaSO}_4}{\text{L}}$$

$$K_{\text{PS}} = [\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = (\text{s})(\text{s}) = \text{s}^2 = (5,0 \cdot 10^{-3})^2 \left(\frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)^2 = 2,5 \cdot 10^{-5} \left(\frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)^2$$

(Oviedo. 2019-2020/Julio 1A)

Para la reacción química en fase gaseosa  $2 \text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{NO}_2(\text{g})$ , se obtuvieron los siguientes valores de velocidades iniciales a  $25^\circ\text{C}$ :

Experimento	$[\text{O}_2]_0$ (M)	$[\text{NO}]_0$ (M)	Velocidad inicial ( $\text{Ms}^{-1}$ )
1	$1,44 \times 10^{-3}$	$2,59 \times 10^{-4}$	$5,9 \times 10^{-7}$
2	$1,44 \times 10^{-3}$	$2,61 \times 10^{-3}$	$6,0 \times 10^{-5}$
3	$7,0 \times 10^{-5}$	$2,61 \times 10^{-3}$	$3,0 \times 10^{-6}$

Determine la ecuación de velocidad, indicando el orden de reacción parcial respecto del  $\text{O}_2(\text{g})$ .

**Solución:**

Si nos fijamos en las experiencias 1 y 2 observamos que la concentración de  $\text{O}_2$  permanece invariable y la de NO se multiplica por diez. Como el valor de la velocidad se multiplica por cien, deducimos que **el orden respecto de NO es 2**

Si nos fijamos ahora en las experiencias 2 y 3 observamos que la concentración de NO no se modifica y la de  $\text{O}_2$  se divide por veinte. Como el valor de la velocidad también se divide por veinte, deducimos que **el orden respecto de  $\text{O}_2$  es 1**.

Por tanto:

**Ecuación de velocidad:**  $v = k [\text{NO}]^2 [\text{O}_2]$  . Orden 2 respecto de NO. Orden 1 respecto de  $\text{O}_2$ .

(Oviedo. 2019-2020/Julio 1B)

A  $375 \text{ K}$ , la constante de equilibrio,  $K_p$ , de la reacción  $\text{SO}_2 \text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{SO}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$  es 2,4, cuando las presiones se expresan en atmósferas. En un recipiente de 1 L, en el que inicialmente se ha realizado el vacío, se colocan 6,7 g de  $\text{SO}_2\text{Cl}_2(\text{g})$  y se eleva la temperatura a  $375 \text{ K}$ . Calcule la presión parcial de cada uno de los componentes de la mezcla gaseosa en equilibrio a  $375 \text{ K}$ .

**Datos.** Masas atómicas: S = 32 u; O = 16 u; Cl = 35,45 u.  $R = 0,082 \text{ atm L K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

**Solución:**

Cálculo de los moles de  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ :

$$6,7 \text{ g } \text{SO}_2\text{Cl}_2 \cdot \frac{1 \text{ mol } \text{SO}_2\text{Cl}_2}{134,9 \text{ g } \text{SO}_2\text{Cl}_2} = 0,05 \text{ mol } \text{SO}_2\text{Cl}_2$$



La reacción se iniciará hacia la derecha. Por tanto, podemos escribir:

$\text{SO}_2\text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{SO}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$			
$n_{\text{ini}}$	0,05	—	—
$n_{\text{r/f}}$	x	x	x
$n_{\text{eq}}$	0,05-x	x	x

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n}; K_c = K_p (RT)^{(-\Delta n)} = 2,4 \text{ atm} \left( 0,082 \frac{\text{atm L}}{\text{K mol}} 375 \text{ K} \right)^{-1} = 0,078 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$\left. \begin{aligned} [\text{SO}_2\text{Cl}_2] &= \frac{0,05 - x}{V} \\ [\text{SO}_2] &= [\text{Cl}_2] = \frac{x}{V} \end{aligned} \right\} K_c = \frac{[\text{SO}_2][\text{Cl}_2]}{[\text{SO}_2\text{Cl}_2]} = \frac{\left(\frac{x}{V}\right)^2}{\frac{0,05 - x}{V}} = \frac{x^2}{(0,05 - x)}; \frac{x^2}{(0,05 - x)} = 0,078; x = 0,035$$

Número de moles de gas en el equilibrio:  $(0,05 - x) + x + x = 0,05 + x = 0,05 + 0,035 = 0,085$  moles

Por tanto, la presión total en el equilibrio será:

$$P_{\text{Tot}} V = n_{\text{Tot}} RT; P_{\text{Tot}} = \frac{n_{\text{Tot}} RT}{V} = \frac{0,085 \text{ moles} \cdot 0,082 \frac{\text{atm L}}{\text{K mol}} \cdot 375 \text{ K}}{1 \text{ L}} = 2,6 \text{ atm}$$

Y las presiones parciales:

$$P_{\text{SO}_2} = x_{\text{SO}_2} P_{\text{Tot}} = \frac{n_{\text{SO}_2}}{n_{\text{Tot}}} P_{\text{Tot}} = \frac{0,035}{0,085} \cdot 2,6 \text{ atm} = 1,07 \text{ atm}$$

$$P_{\text{Cl}_2} = P_{\text{SO}_2} = 1,07 \text{ atm}$$

$$P_{\text{SO}_2\text{Cl}_2} = x_{\text{SO}_2\text{Cl}_2} P_{\text{Tot}} = \frac{n_{\text{SO}_2\text{Cl}_2}}{n_{\text{Tot}}} P_{\text{Tot}} = \frac{0,05 - 0,035}{0,085} \cdot 2,6 \text{ atm} = 0,47 \text{ atm}$$

(Oviedo. 2018-2019/ 4.1)

Para la reacción química a  $425^\circ\text{C}$   $\text{I}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{HI}(\text{g})$ ,  $K_c = 54,8$  cuando las concentraciones se expresan en mol/L. En un recipiente cerrado de 5 L, en el que previamente se ha hecho el vacío, se introducen 13 g de  $\text{I}_2$ , 2,02 g de  $\text{H}_2$  y 20,04 g de HI. La mezcla se calienta a  $425^\circ\text{C}$ .

- Indique, de forma razonada, el sentido en el que el sistema evolucionará espontáneamente para alcanzar el estado de equilibrio.
- Calcule el valor de la concentración en el equilibrio de cada una de las sustancias que intervienen en la reacción.

**Datos.** Masas atómicas: I= 126,9 u; H=1,01 u.

**Solución:**

- Cálculo de los moles para las sustancias:

$$13 \text{ g I}_2 \cdot \frac{1 \text{ mol I}_2}{253,8 \text{ g I}_2} = 0,051 \text{ mol I}_2$$

$$2,02 \text{ g H}_2 \cdot \frac{1 \text{ mol H}_2}{2,02 \text{ g H}_2} = 1,000 \text{ mol H}_2$$

$$20,04 \text{ g HI} \cdot \frac{1 \text{ mol HI}}{127,9 \text{ g HI}} = 0,157 \text{ mol HI}$$

El cociente de reacción (expresión idéntica la de la constante de equilibrio en la que se introducen concentraciones **que no son las de equilibrio**), será:

$$Q = \frac{[HI]_0^2}{[I_2]_0 [H_2]_0} = \frac{\left(\frac{0,0157}{\cancel{V}}\right)^2}{\frac{0,051}{\cancel{V}} \frac{1,000}{\cancel{V}}} = 0,48$$

Como **Q < Kc** el sistema evolucionará en el sentido que permita hacer Q=Kc. Esto es, aumentará el numerador y disminuirá el denominador, luego **se consumirá I<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> y se formará HI**.

b) Por lo tanto, suponiendo que reaccionen x moles de yodo, en el equilibrio tendríamos:

	I <sub>2</sub> (g) + H <sub>2</sub> (g) $\rightleftharpoons$ 2 HI(g)		
n <sub>ini</sub>	0,051	1,000	0,157
n <sub>r/f</sub>	x	x	2x
n <sub>eq</sub>	0,051-x	1,000-x	0,157+2x

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[I_2][H_2]} = \frac{\left(\frac{n_{HI}}{\cancel{V}}\right)^2}{\frac{n_{I_2}}{\cancel{V}} \frac{n_{H_2}}{\cancel{V}}} = \frac{n_{HI}^2}{n_{I_2} n_{H_2}} = \frac{(0,0157 + 2x)^2}{(0,051 - x)(1,000 - x)} = 54,8 ; x = 0,05$$

Concentraciones en el equilibrio:

$$[I_2] = \frac{0,051 - x}{V} = \frac{(0,051 - 0,05) \text{ mol}}{5 \text{ L}} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$[H_2] = \frac{1,000 - x}{V} = \frac{(1,000 - 0,05) \text{ mol}}{5 \text{ L}} = 0,19 \text{ M}$$

$$[HI] = \frac{0,157 + 2x}{V} = \frac{(0,157 + 2 \cdot 0,05) \text{ mol}}{5 \text{ L}} = 0,05 \text{ M}$$

(Oviedo. 2018-2019/ 3.1)

A 250 mL de agua se añade 1 mg de AgCl(s) a 25°C. Determine:

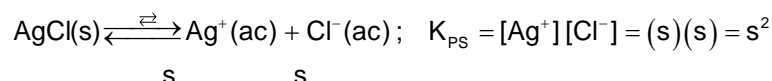
- Si se disolverá todo el sólido añadido.
- La [Ag+] en la disolución

Suponga que no se observa variación en el volumen al añadir el sólido al agua.

**Datos.** Masas atómicas: Ag= 107,9 u; Cl=35,45 u. K<sub>PS</sub>(AgCl)= 1,8 · 10<sup>-10</sup>

**Solución:**

- Podemos calcular la solubilidad del cloruro de plata (concentración máxima de sal disuelta) a partir del equilibrio que se establece entre la parte sólida y la parte disuelta, escindida en iones:



$$s = \sqrt{K_{PS}} = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-10} \left(\frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)^2} = 1,34 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

Por tanto, en 250 mL se pueden disolver, como máximo:

$$250 \text{ mL disol} \frac{1,34 \cdot 10^{-5} \text{ mol AgCl}}{1000 \text{ mL disol}} \frac{143,35 \text{ g AgCl}}{1 \text{ mol AgCl}} = 4,80 \cdot 10^{-4} \text{ g AgCl} = 0,48 \text{ mg AgCl}$$

$$\text{Quedarán sin disolver : } (1 - 0,48) \text{ mg} = 0,52 \text{ mg}$$

- La concentración de Ag+ coincidirá con la solubilidad, luego: [Ag+]=s=1,34 · 10<sup>-5</sup> mol/L

(Oviedo. 2018-2019/ 1.2)

Experimentalmente se determinó que, en 250 mL de una disolución acuosa saturada de carbonato de calcio,  $\text{CaCO}_3$ , a  $25^\circ\text{C}$ , hay 1,3 mg de sal disueltos.

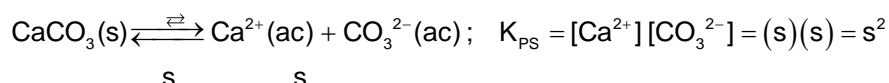
- Calcule el valor de la constante del producto de solubilidad del  $\text{CaCO}_3$  en agua a  $25^\circ\text{C}$ .
- Calcule la concentración máxima de  $\text{Ca}^{2+}$  que puede estar disuelto en una disolución acuosa que presenta una  $[\text{CO}_3^{2-}] = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  a  $25^\circ\text{C}$ .

Suponga que no se observa variación en el volumen al añadir el sólido al agua.

**Datos.** Masas atómicas: Ca= 40 u; C=12 u; O=16 u

**Solución:**

- Equilibrio entre la parte sólida y la parte disuelta y constante del producto de solubilidad:



La solubilidad del carbonato lo podemos calcular a partir de los datos suministrados en el enunciado:

$$s = \frac{1,3 \cdot 10^{-3} \text{ g CaCO}_3}{250 \text{ mL disol}} \cdot \frac{1 \text{ mol CaCO}_3}{100 \text{ g CaCO}_3} \cdot \frac{1000 \text{ mL disol}}{1 \text{ L disol}} = 5,2 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

Por tanto:

$$K_{\text{PS}} = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = (\text{s})(\text{s}) = \text{s}^2 = (5,2 \cdot 10^{-5})^2 \left( \frac{\text{mol}}{\text{L}} \right)^2 = 2,7 \cdot 10^{-9} \left( \frac{\text{mol}}{\text{L}} \right)^2$$

$$\text{b) } K_{\text{PS}} = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]; [\text{Ca}^{2+}] = \frac{K_{\text{PS}}}{[\text{CO}_3^{2-}]} = \frac{2,7 \cdot 10^{-9} \left( \frac{\text{mol}}{\text{L}} \right)^2}{1,5 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{L}}} = 1,8 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

(Oviedo. 2017-2018/ 3.2)

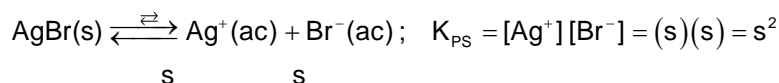
El valor de la constante del producto de solubilidad del bromuro de plata,  $\text{AgBr}$ , en agua a  $25^\circ\text{C}$  es  $2,8 \cdot 10^{-9}$ .

- Calcule la solubilidad del bromuro de plata en agua a  $25^\circ\text{C}$ .
- Si se añaden 5 mg de bromuro de plata a la cantidad de agua necesaria para completar 100 mL de disolución a  $25^\circ\text{C}$  ¿se disolverá todo el bromuro de plata añadido? Si la respuesta es negativa ¿qué porcentaje de bromuro de plata añadido quedará sin disolver?

**Datos.** Masas atómicas: Ag= 107,9 u; Br=79,9 u.

**Solución:**

- Podemos calcular la solubilidad a partir de la expresión de la constante del producto de solubilidad:



$$s = \sqrt{K_{\text{PS}}} = \sqrt{2,8 \cdot 10^{-9} \left( \frac{\text{mol}}{\text{L}} \right)^2} = 5,3 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

- Para calcular la cantidad máxima de  $\text{AgBr}$  que se puede disolver, partimos de la solubilidad de la sal:

$$100 \text{ mL disol} \cdot \frac{5,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol AgBr}}{1000 \text{ mL disol}} \cdot \frac{187,8 \text{ g AgBr}}{1 \text{ mol AgBr}} = 10^{-3} \text{ g AgBr} = 1 \text{ mg AgBr}$$

Quedarán sin disolver : 4 mg

$$\frac{4 \text{ mg sin } 100 \text{ mg tot}}{5 \text{ mg tot}} = 80 \frac{\text{mg sin}}{100 \text{ mg tot}} = 80\%$$

(Oviedo. 2017-2018/ 3. 5A)

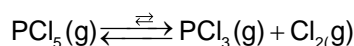
Para la reacción química general  $A + B \rightarrow C + D$ , la ley de velocidad está representada por la ecuación:  $v = k [A] [B]^2$ . Determine las unidades de la constante de velocidad para esta ley de velocidad.

**Solución:**

$$v = k [A] [B]^2; k = \frac{v}{[A] [B]^2} = \frac{\frac{\text{mol/L}}{\text{s}}}{\left(\frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)^3} = \left(\frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)^{-2} \text{s}^{-1}$$

(Oviedo. 2017-2018/ 2. 1)

En un recipiente de 20 L en el que se ha hecho el vacío se introducen 0,85 moles de  $\text{PCl}_5$  y se calientan a 200 °C. A esta temperatura se alcanza el equilibrio:



En el equilibrio a 200 °C la presión total de la mezcla es de 2,5 atm. Calcule:

- El grado de disociación del  $\text{PCl}_5$  a 200 °C.
- El valor de  $K_p$  a 200 °C.

**Dato:**  $R = 0,082 \text{ atm L K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

**Solución:**

- Suponiendo que reaccionen  $x$  moles de  $\text{PCl}_5$ , en el equilibrio tendríamos:

	$\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$		
$n_{\text{ini}}$	0,85	—	—
$n_{\text{r/f}}$	$x$	$x$	$x$
$n_{\text{eq}}$	$0,85-x$	$x$	$x$

Número de moles de gas en el equilibrio:  $0,85 - x + x + x = 0,85 + x$

El número de moles gaseosos lo podemos obtener a partir del dato de presión total en el equilibrio:

$$P_{\text{Tot}} V = n_{\text{Tot}} RT; n_{\text{Tot}} = \frac{P_{\text{Tot}} V}{RT} = \frac{2,5 \text{ atm } 20 \text{ L}}{0,082 \frac{\text{atm L}}{\text{mol}} 473 \text{ K}} = 1,29 \text{ moles}$$

Luego:  $0,85 + x = 1,29$ ;  $x = 0,44$  moles .

Cálculo del grado de disociación (moles disociados/mol presente):

$$\frac{0,44 \text{ mol dis}}{0,85 \text{ moles}} \frac{100 \text{ moles}}{100 \text{ moles}} = 52\%; \alpha = 0,52 \text{ (tanto por uno)}$$

b)

$$\left. \begin{aligned} P_{\text{PCl}_5} &= x_{\text{PCl}_5} P_{\text{Tot}} = \frac{0,85 - x}{0,85 + x} P_{\text{Tot}} = \frac{0,85 - 0,44}{0,85 + 0,44} 2,5 \text{ atm} = 0,79 \text{ atm} \\ P_{\text{PCl}_3} &= x_{\text{PCl}_3} P_{\text{Tot}} = \frac{x}{0,85 + x} P_{\text{Tot}} = \frac{0,44}{0,85 + 0,44} 2,5 \text{ atm} = 0,85 \text{ atm} \\ P_{\text{Cl}_2} &= P_{\text{PCl}_3} = 0,85 \text{ atm} \end{aligned} \right\} K_p = \frac{P_{\text{PCl}_3} P_{\text{Cl}_2}}{P_{\text{PCl}_5}} = \frac{0,85^2 \text{ atm}^2}{0,79 \text{ atm}} = 0,91 \text{ atm}$$

(Oviedo. 2017-2018/ 1. 2)

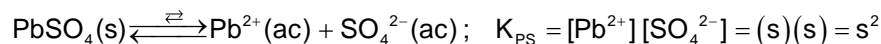
A 25 °C la constante del producto de solubilidad del sulfato de plomo(II), PbSO<sub>4</sub>, es 16. 10<sup>-8</sup>. Calcule:

- La solubilidad del PbSO<sub>4</sub> en agua a 25 °C, expresada en g de soluto/100 mL de disolución.
- El volumen mínimo de disolución acuosa en que se disuelven completamente 10 mg de PbSO<sub>4</sub> a 25 °C.

**Datos.** Masas atómicas: Pb= 207,2 u; S=32 u; O=16 u.

**Solución:**

- Podemos calcular la solubilidad a partir de la expresión de la constante del producto de solubilidad:



$$s = \sqrt{K_{\text{PS}}} = \sqrt{1,6 \cdot 10^{-8} \left(\frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)^2} = 1,26 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

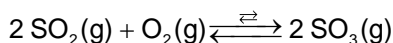
$$\frac{1,26 \cdot 10^{-4} \text{ mol PbSO}_4}{1000 \text{ mL}} \cdot \frac{303,2 \text{ g PbSO}_4}{1 \text{ mol PbSO}_4} \cdot \frac{100 \text{ mL}}{100 \text{ mL}} = 3,82 \cdot 10^{-3} \frac{\text{g PbSO}_4}{100 \text{ mL}} = 3,82 \frac{\text{mg PbSO}_4}{100 \text{ mL}} =$$

- Para calcular el volumen mínimo de disolución necesario para disolver 10 mg hacemos uso de la solubilidad:

$$10 \cdot 10^{-3} \text{ g PbSO}_4 \cdot \frac{1 \text{ mol PbSO}_4}{303,2 \text{ g PbSO}_4} \cdot \frac{1000 \text{ mL disol}}{1,26 \cdot 10^{-4} \text{ mol PbSO}_4} = 261,8 \text{ mL disol} \approx 262 \text{ mL disol}$$

(Oviedo. 2016-2017/ 4. 1)

En un recipiente cerrado de 2 L en el que previamente se ha hecho el vacío se introducen 0,5 moles de SO<sub>2</sub>(g), 0,2 moles de O<sub>2</sub>(g), y 0,5 moles de SO<sub>3</sub>(g). La mezcla gaseosa se calienta a 1000 K, alcanzándose el equilibrio representado por la ecuación:



En el equilibrio la presión parcial del SO<sub>2</sub>(g). es de 10 atm.

- Indique, de foma razonada, cómo evolucionará el sistema para alcanzar el equilibrio.
- Calcule el valor de Kc para la reacción en equilibrio a 1000 K, tal y como está escrita.

Dato: R= 0,082 atm L K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>

**Solución:**

- La presión parcial del SO<sub>2</sub> inicialmente sería:

$$P_{\text{SO}_2} V = n_{\text{SO}_2} R T; \quad P_{\text{SO}_2} = \frac{n_{\text{SO}_2} R T}{V} = \frac{0,5 \text{ mol} \cdot 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \cancel{\text{L}}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 1000 \text{ K}}{2 \cancel{\text{L}}} = 20,5 \text{ atm}$$

Como la presión parcial es mayor que la correspondiente al equilibrio **el sistema evolucionará en el sentido de disminuir esta presión, lo que se logrará disminuyendo el número de moles de SO<sub>2</sub>. Por lo tanto, se consumirá SO<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> y aumentará la cantidad de SO<sub>3</sub> hasta que se alcance el equilibrio.**

- Como el equilibrio se desplaza en el sentido de consumir SO<sub>2</sub>, podremos escribir:

$2 \text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{SO}_3(\text{g})$			
n <sub>ini</sub>	0,5	0,2	0,5
n <sub>r/f</sub>	2x	x	2x
n <sub>eq</sub>	0,5 - 2x	0,2 - x	0,5 + 2x

Para el equilibrio la presión parcial del SO<sub>2</sub> es 10 atm. Con este dato podemos calcular el número de moles de SO<sub>2</sub> en el equilibrio, y a partir de ahí, obtener el valor de x

$$P_{\text{SO}_2} V = n_{\text{SO}_2} R T; n_{\text{SO}_2} = \frac{P_{\text{SO}_2} V}{R T} = \frac{10 \text{ atm} \cdot 2 \text{ L}}{0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 1000 \text{ K}} = 0,244 \text{ mol}$$

$$n_{\text{SO}_2} = 0,5 - 2x = 0,244; x = 0,128 \text{ mol}$$

Una vez determinado el valor de x podemos saber las concentraciones en el equilibrio y, a partir de ellas, el valor de Kc:

$$\left. \begin{aligned} [\text{SO}_3] &= \frac{0,5 + 2x}{V} = \frac{0,5 + 2(0,128) \text{ mol}}{2 \text{ L}} = 0,378 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \\ [\text{SO}_2] &= \frac{0,5 - 2x}{V} = \frac{0,5 - 2(0,128) \text{ mol}}{2 \text{ L}} = 0,122 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \\ [\text{O}_2] &= \frac{0,2 - x}{V} = \frac{0,2 - (0,128) \text{ mol}}{2 \text{ L}} = 0,036 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \end{aligned} \right\} K_c = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2 [\text{O}_2]} = \frac{0,378^2}{0,122^2 \cdot 0,036} \left(\frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)^{-1} = 266,7 \left(\frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)^{-1}$$

(Oviedo. 2016-2017/ 3. 1)

Para la reacción química general: A + B → C + D, a una temperatura determinada, la velocidad inicial de desaparición de A varía con las concentraciones iniciales de los reactivos en la forma que se indica en la tabla:

Experimento	[A <sub>0</sub> ] (M)	[B <sub>0</sub> ] (M)	Veloc. Inicial (M s <sup>-1</sup> )
1	0,2	0,2	2,32 · 10 <sup>-4</sup>
2	0,8	0,2	9,28 · 10 <sup>-4</sup>
3	1,2	1,2	8,35 · 10 <sup>-3</sup>

- Determine la ecuación de velocidad para la reacción, indicando el orden de reacción parcial respecto del reactivo A y del reactivo B.
- Calcule el valor de la constante de velocidad, k, e indique sus unidades.

**Solución:**

Si nos fijamos en las experiencias 1 y 2 observamos que la concentración de B no se modifica y la de A se multiplica por cuatro. Como el valor de la velocidad también queda multiplicado por cuatro, deducimos que **el orden respecto de A es 1**.

Si nos fijamos ahora en las experiencias 1 y 3 observamos que la concentración de A se multiplica por seis y la de B, también. El valor de la velocidad en la experiencia tres es treinta y seis veces el de la experiencia 1. Por tanto:

$$\left. \begin{aligned} v_1 &= k [A] [B]^\beta \\ v_3 &= k [6 A] [6 B]^\beta \end{aligned} \right\} \frac{v_3}{v_1} = \frac{36}{1} = \frac{k [6 A] [6 B]^\beta}{k [A] [B]^\beta} = \frac{1 [A] 1 [B]^\beta}{6 [A] 6^\beta [B]^\beta} = \frac{1}{6^{\beta+1}}; \frac{1}{36} = \frac{1}{6^{\beta+1}}; 6^{\beta+1} = 36; \beta = 1$$

**Ecuación de velocidad:** v = k [A] [B] . Orden 1 respecto de A. Orden 1 respecto de B.

- v = k [A] [B] Tomando, los datos de las experiencias 1 y 2, por ejemplo, tenemos:

$$k = \frac{v}{[A] [B]} = \frac{2,32 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot \text{s}}{0,2 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 0,2 \frac{\text{mol}}{\text{L}}} = 5,8 \cdot 10^{-3} \left(\frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)^{-1} \text{ s}^{-1}$$

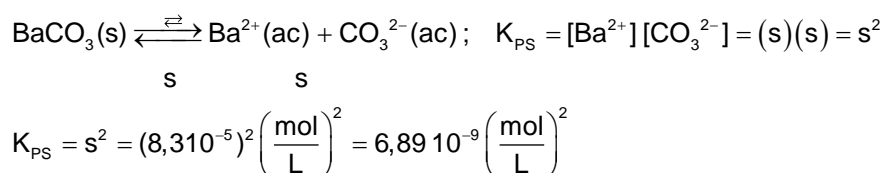
(Oviedo. 2016-2017/ 2.1)

En una disolución acuosa saturada de carbonato de bario,  $\text{BaCO}_3$ , la concentración del anión carbonato es  $8,3 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ .

- Calcule la constante del producto de solubilidad del carbonato de bario.
- Determine si se formará un precipitado de carbonato de bario al añadir a 100 mL de agua 30 mL de una disolución acuosa  $10^{-3} \text{ M}$  de nitrato de bario,  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ , y 20 mL de una disolución acuosa una  $10^{-3} \text{ M}$  de carbonato de sodio,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

**Solución:**

- c) La **concentración del anión carbonato en una disolución saturada será la solubilidad de la sal**. Conocida la solubilidad podemos calcular la constante del producto de solubilidad:



- d) Para saber si se formará precipitado hemos de calcular el producto iónico, o producto de las concentraciones de los iones análogo al de la constante del producto de solubilidad, pero con las concentraciones de la disolución (que notamos con el subíndice "0"), y lo comparamos con  $K_{\text{PS}}$

$$Q = [\text{Ba}^{2+}]_0 [\text{CO}_3^{2-}]_0$$

Moles de  $\text{Ba}^{2+}$ 

$$30 \text{ mL disol} \cdot \frac{10^{-3} \text{ moles Ba}(\text{NO}_3)_2}{1000 \text{ mL disol}} \cdot \frac{1 \text{ mol Ba}^{2+}}{1 \text{ mol Ba}(\text{NO}_3)_2} = 3 \cdot 10^{-5} \text{ moles Ba}^{2+}$$

Moles de  $\text{CO}_3^{2-}$ 

$$20 \text{ mL disol} \cdot \frac{10^{-3} \text{ moles Na}_2\text{CO}_3}{1000 \text{ mL disol}} \cdot \frac{1 \text{ mol CO}_3^{2-}}{1 \text{ mol Na}_2\text{CO}_3} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ moles CO}_3^{2-}$$

Concentración en moles/L de  $\text{Ba}^{2+}$ :

$$[\text{Ba}^{2+}] = \frac{3,5 \cdot 10^{-5} \text{ moles}}{150 \text{ mL disol}} \cdot \frac{1000 \text{ mL disol}}{1 \text{ L disol}} = 2,33 \cdot 10^{-4} \frac{\text{moles}}{\text{L}}$$

Concentración en moles/L de  $\text{CO}_3^{2-}$ 

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{2,0 \cdot 10^{-5} \text{ moles}}{150 \text{ mL disol}} \cdot \frac{1000 \text{ mL disol}}{1 \text{ L disol}} = 1,33 \cdot 10^{-4} \frac{\text{moles}}{\text{L}}$$

$$Q = [\text{Ba}^{2+}]_0 [\text{CO}_3^{2-}]_0 = (2,33 \cdot 10^{-4}) \frac{\text{mol}}{\text{L}} (1,33 \cdot 10^{-4}) \frac{\text{mol}}{\text{L}} = 3,11 \cdot 10^{-8} \left( \frac{\text{mol}}{\text{L}} \right)^2$$

**Si comparamos Q con  $K_{\text{PS}}$  vemos que  $Q > K_{\text{PS}}$ . Por tanto, habrá precipitado**

(Oviedo. 2016-2017/ 1. 2)

En un recipiente cerrado de 2 L en el que se ha hecho el vacío se introducen 0,1 moles de NOCl(g), 0,1 moles de NO(g), y 0,05 moles de Cl<sub>2</sub>(g). La mezcla gaseosa se calienta a 300 °C, alcanzándose el equilibrio:

$$2 \text{NOCl(g)} \rightleftharpoons 2 \text{NO(g)} + \text{Cl}_2\text{(g)}$$

En el equilibrio el número total de moles gaseosos ha disminuido un 7,2%. Calcule el valor de K<sub>c</sub> para la reacción en equilibrio a 300°C tal y como está escrita.

**Solución:**

El número de moles iniciales es: (0,1+0,1+0,05) moles = 0,25 moles.

En el equilibrio el número de moles gaseosos ha disminuido un 7,2%. Es decir, quedará un 92,8% de los moles iniciales. Esto es: 0,25 moles · 0,928 = 0,232 moles.

El hecho de que nos digan que disminuye el número de moles gaseosos es suficiente para darnos cuenta de que la reacción, para alcanzar el equilibrio, se desplaza en el sentido de disminuir el número de moles gaseosos. Esto es, en el sentido de consumir NO y Cl<sub>2</sub> y dar NOCl.

$2 \text{NOCl(g)} \rightleftharpoons 2 \text{NO(g)} + \text{Cl}_2\text{(g)}$			
n <sub>ini</sub>	0,1	0,1	0,05
n <sub>r/f</sub>	2 x	2 x	x
n <sub>eq</sub>	0,1+ 2 x	0,1 – 2 x	0,05 - x

Como sabemos el número de moles de gas que hay en el equilibrio, podemos calcular la “x”:

Moles totales en el equilibrio: (0,1+2x) + (0,1-2x) + (0,05-x) = 0,25 - x

Por tanto: 0,25 - x = 0,232; x = 0,018 moles.

Cálculo de las concentraciones en el equilibrio y K<sub>c</sub>:

$$\left. \begin{aligned} [\text{NOCl}] &= \frac{0,1+2x}{V} = \frac{0,1+2(0,018) \text{ mol}}{2 \text{ L}} = 0,068 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \\ [\text{NO}] &= \frac{0,1-2x}{V} = \frac{0,1-2(0,018) \text{ mol}}{2 \text{ L}} = 0,032 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \\ [\text{Cl}_2] &= \frac{0,05-x}{V} = \frac{0,05-(0,018) \text{ mol}}{2 \text{ L}} = 0,016 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \end{aligned} \right\} K_c = \frac{[\text{NO}]^2[\text{Cl}_2]}{[\text{NOCl}]^2} = \frac{0,032^2 \cdot 0,016 \text{ mol}}{0,068^2 \text{ L}} = 3,5 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$