

**Cinética. Equilibrios
(2021-2017)**

Problemas resueltos

(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: $n_{tot} = (0,1 - x) + 2x = 0,1 + x$

$$\left. \begin{aligned}
 K_p &= \frac{p_{NO_2}^2}{p_{N_2O_4}} \\
 p_{NO_2} &= x_{NO_2} P_{tot} = \frac{2x}{(0,1+x)} P_{tot} \\
 p_{N_2O_4} &= x_{N_2O_4} P_{tot} = \frac{(0,1-x)}{(0,1+x)} P_{tot}
 \end{aligned} \right\} K_p = \frac{p_{NO_2}^2}{p_{N_2O_4}} = \frac{(2x)^2}{(0,1-x)^2} \frac{P_{tot}^2}{P_{tot}} = \frac{4x^2}{(0,1^2 - x^2)} P_{tot}$$

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

En el equilibrio: $n_{NO_2} = 2 x = 2 \cdot 0,015 = 0,030$ moles

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

El estudio cinético de la reacción $2 ICl(g) + H_2(g) \longrightarrow I_2(g) + 2 HCl(g)$ proporcionó los siguientes datos de velocidades iniciales:

Experimento	$[ICl]_0$ (M)	$[H_2]_0$ (M)	Velocidad inicial (Ms^{-1})
1	$1,5 \times 10^{-3}$	$1,5 \times 10^{-3}$	$3,7 \times 10^{-7}$
2	$2,3 \times 10^{-3}$	$1,5 \times 10^{-3}$	$5,7 \times 10^{-7}$
3	$2,3 \times 10^{-3}$	$3,7 \times 10^{-3}$	$14,0 \times 10^{-7}$

Determine la ecuación de velocidad de la reacción, indicando el orden de reacción respecto de ICl y del H_2

Solución:

Si nos fijamos en las experiencias 1 y 2 observamos que la concentración de H_2 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_2 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_2 es 1**.

Ecuación de velocidad: $v = k [ICl] [H_2]$. Orden 1 respecto de ICl. Orden 1 respecto de H_2 .

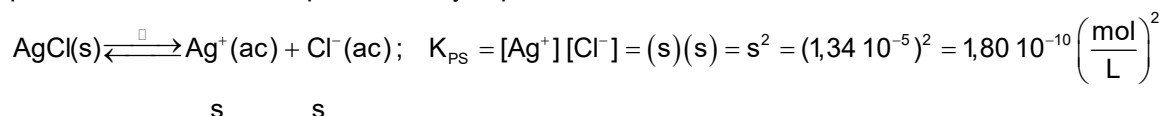
(Oviedo. 2020-2021/ Junio.2A)

La solubilidad en agua del cloruro de plata, AgCl, a 25 °C es $1,34 \times 10^{-5}$ moles L^{-1} . 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 $[Ag^+] = 3,33 \times 10^{-4}$ 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:



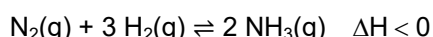
- La solubilidad es la cantidad máxima de sustancia que se puede disolver sin aparecer precipitado. Para ese valor la disolución estará saturada. El cloruro de sodio es una sal soluble que tiene un ion común con el cloruro de plata (Cl^-). Luego, la máxima concentración de ion cloruro vendrá dada por:

$$AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+(ac) + Cl^-(ac); \quad K_{PS} = [Ag^+][Cl^-]; \quad [Cl^-] = \frac{K_{PS}}{[Ag^+]} = \frac{1,80 \cdot 10^{-10} \left(\frac{mol}{L}\right)^2}{3,33 \cdot 10^{-4} \frac{mol}{L}} = 5,41 \cdot 10^{-7} \frac{mol}{L}$$

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

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

- A partir de los valores de las constantes de los productos de solubilidad a 25 °C de los compuestos que se indican, $K_{PS}(BaCO_3) = 8,1 \times 10^{-9}$ y $K_{PS}(CaSO_4) = 9,1 \times 10^{-6}$, calcule la solubilidad molar de cada uno de los compuestos e indique el compuesto que será más soluble en agua a 25 °C.
- La obtención industrial de amoníaco está basada en la reacción química:

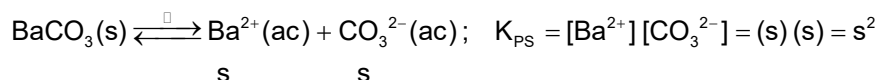


Indique, de forma razonada, la influencia que sobre el rendimiento en la obtención de amoníaco tendrá:

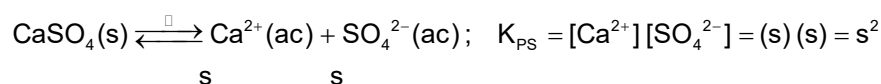
- realizar la reacción a temperaturas elevadas;
- realizar la reacción a bajas presiones.

Solución:

a)



$$s_{BaCO_3} = \sqrt{K_{PS}} = \sqrt{8,1 \cdot 10^{-9} \left(\frac{mol}{L}\right)^2} = 9,0 \cdot 10^{-5} \frac{mol}{L}$$



$$s_{CaSO_4} = \sqrt{K_{PS}} = \sqrt{9,1 \cdot 10^{-6} \left(\frac{mol}{L}\right)^2} = 3,0 \cdot 10^{-3} \frac{mol}{L}$$

Como puede verse: $S_{BaCO_3} < S_{CaSO_4}$, 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.**

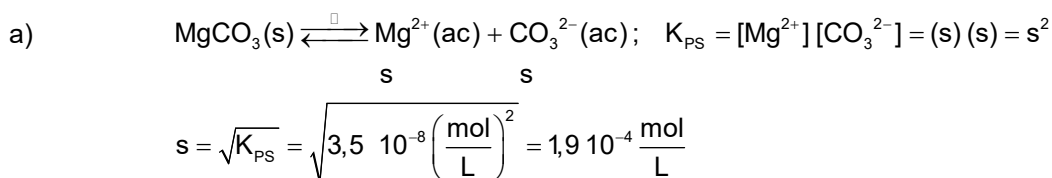
Una disminución de la presión desplazará el equilibrio en el sentido en el que se aumente el número de moles de gas (con lo que aumentará la presión). El equilibrio se desplazará, por tanto, hacia la izquierda disminuyendo la cantidad de amoníaco presente en el equilibrio.

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

El valor de la constante del producto de solubilidad a 25 °C del carbonato de magnesio, 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 MgCO_3 .

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

Solución:

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

(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] ₀ (M)	[B] ₀ (M)	Velocidad inicial (Ms ⁻¹)
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 = 2^2 (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 $C_5H_8(g)$ 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⁻¹

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:

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

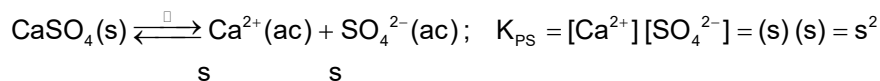
$$[PCl_3] = [Cl_2] = \frac{0,2-x}{V} = \frac{0,2-0,12}{3} = 0,027 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

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

En 500 mL de una disolución acuosa saturada de sulfato de calcio, CaSO_4 , a 25°C , hay 340 mg de CaSO_4 disueltos. Calcule el valor de la constante del producto de solubilidad del CaSO_4 en agua a 25°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:

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

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

(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°C :

Experimento	$[\text{O}_2]_0$ (M)	$[\text{NO}]_0$ (M)	Velocidad inicial (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 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 O_2 se divide por veinte. Como el valor de la velocidad también se divide por veinte, deducimos que **el orden respecto de 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 O_2 .

(Oviedo. 2019-2020/Julio 1B)

A 375 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 K . Calcule la presión parcial de cada uno de los componentes de la mezcla gaseosa en equilibrio a 375 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 SO_2Cl_2 :

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

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_{ini}	0,05	—	—
n_{rff}	x	x	x
n_{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°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 I_2 , 2,02 g de H_2 y 20,04 g de HI. La mezcla se calienta a 425°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 a 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 $Q < K_c$ el sistema evolucionará en el sentido que permita hacer $Q=K_c$. Esto es, aumentará el numerador y disminuirá el denominador, luego **se consumirá I_2 e H_2 y se formará HI**.

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

	$I_2(g) + H_2(g) \rightleftharpoons 2 HI(g)$		
n_{ini}	0,051	1,000	0,157
$n_{r/f}$	x	x	$2x$
n_{eq}	$0,051-x$	$1,000-x$	$0,157+2x$

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

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 $25^\circ C$. Determine:

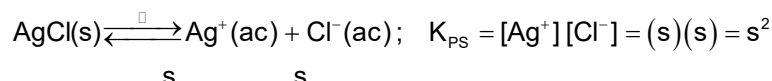
- Si se disolverá todo el sólido añadido.
- La $[Ag^+]$ en la disolución

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

Datos. Masas atómicas: $Ag= 107,9 \text{ u}$; $Cl=35,45 \text{ u}$. $K_{PS}(AgCl)= 1,8 \cdot 10^{-10}$

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: $[Ag^+]=s=1,34 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$

(Oviedo. 2018-2019/ 1.2)

Experimentalmente se determinó que en 250 mL de una disolución acuosa saturada de carbonato de calcio, CaCO_3 , a 25°C , hay 1,3 mg de sal disueltos.

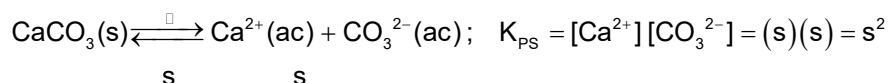
- Calcule el valor de la constante del producto de solubilidad del CaCO_3 en agua a 25°C .
- Calcule la concentración máxima de Ca^{2+} que puede estar disuelto en una disolución acuosa que presenta una $[\text{CO}_3^{2-}] = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ a 25°C .

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:

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

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

(Oviedo. 2017-2018/ 3.2)

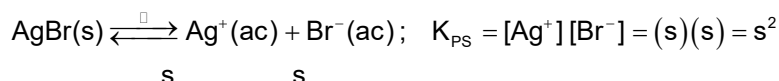
El valor de la constante del producto de solubilidad del bromuro de plata, AgBr , en agua a 25°C es $2,8 \cdot 10^{-9}$.

- Calcule la solubilidad del bromuro de plata en agua a 25°C .
- Si se añaden 5 mg de bromuro de plata a la cantidad de agua necesaria para completar 100 mL de disolución a 25°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 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

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

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

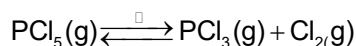
Para la reacción química general $A + B \rightarrow C + D$, la ley de velocidad está representada por la ecuación: $v = k [A] [B]^2$. Determine las unidades de la constante de velocidad para esta ley de velocidad.

Solución:

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

(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 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 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 PCl_5 , en el equilibrio tendríamos:

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

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

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

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

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

b)

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

(Oviedo. 2017-2018/ 1. 2)

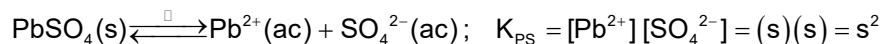
A 25 °C la constante del producto de solubilidad del sulfato de plomo(II), PbSO₄, es 16. 10⁻⁸. Calcule:

- La solubilidad del PbSO₄ 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 PbSO₄ 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:



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

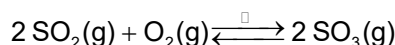
$$\frac{1,26 \cdot 10^{-4} \text{ mol PbSO}_4}{1000 \text{ mL}} \cdot \frac{303,2 \text{ g PbSO}_4}{1 \text{ mol PbSO}_4} \cdot \frac{100 \text{ mL}}{100 \text{ mL}} = 3,82 \cdot 10^{-3} \frac{\text{g PbSO}_4}{100 \text{ mL}} = 3,82 \frac{\text{mg PbSO}_4}{100 \text{ mL}} =$$

- 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 SO₂(g), 0,2 moles de O₂(g), y 0,5 moles de SO₃(g). La mezcla gaseosa se calientan a 1000 K, alcanzándose el equilibrio representado por la ecuación:



En el equilibrio la presión parcial del SO₂(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⁻¹ mol⁻¹

Solución:

- La presión parcial del SO₂ inicialmente sería:

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

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 SO₂. Por lo tanto, se consumirá SO₂ y O₂ y aumentará la cantidad de SO₃ hasta que se alcance el equilibrio.**

- Como el equilibrio se desplaza en el sentido de consumir SO₂, podremos escribir:

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

Para el equilibrio la presión parcial del SO₂ es 10 atm. Con este dato podemos calcular el número de moles de SO₂ 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 ₀] (M)	[B ₀] (M)	Veloc. Inicial (M s ⁻¹)
1	0,2	0,2	2,32 · 10 ⁻⁴
2	0,8	0,2	9,28 · 10 ⁻⁴
3	1,2	1,2	8,35 · 10 ⁻³

- 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:

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

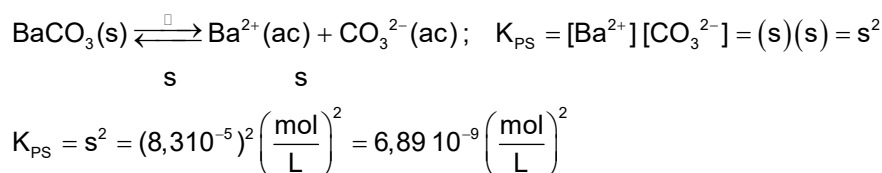
(Oviedo. 2016-2017/ 2.1)

En una disolución acuosa saturada de carbonato de bario, 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} M de nitrato de bario, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, y 20 mL de una disolución acuosa una 10^{-3} M de carbonato de sodio, Na_2CO_3 .

Solución:

- 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:



- 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}

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

Moles de 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 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 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 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_{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 Cl₂(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 Kc 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 Cl₂ y dar NOCl.

$2 \text{NOCl(g)} \rightleftharpoons 2 \text{NO(g)} + \text{Cl}_2\text{(g)}$			
n _{ini}	0,1	0,1	0,05
n _{r/f}	2 x	2 x	x
n _{eq}	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 Kc:

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